

Prof. dr hab. Nika Spiridis
Instytut Katalizy i Fizykochemii Powierzchni
im. Jerzego Habera Polskiej Akademii Nauk
ul. Niezapominajek 8, 30-239 Kraków

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr inż. Lucyny Żurawek-Wyczęsany
pt.: „Struktura krystalograficzna i elektronowa antymonenu na powierzchni W(110)”

Rozprawa doktorska mgr inż. Lucyny Żurawek-Wyczęsany jest pracą eksperymentalną z zakresu fizyki powierzchni i poświęcona jest badaniom właściwości monowarstw i wielowarstw antymonu (Sb) na powierzchni W(110) oraz możliwości modyfikowania tych właściwości za pomocą adsorpcji atomów ołowiu (Pb).

Badania były realizowane w warunkach ultra-wysokiej próżni (UHV). Do określenia właściwości strukturalnych warstw Sb wykorzystywano odbiciową dyfrakcję wysokoenergetycznych elektronów (RHEED) oraz dyfrakcję niskoenergetycznych elektronów (LEED), natomiast właściwości elektronowe powierzchni analizowano za pomocą kątownorozdzielczej spektroskopii fotoelektronów (ARPES).

Promotorem rozprawy jest prof. dr hab. Ryszard Zdyb z Katedry Fizyki Powierzchni i Nanostruktur Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej.

W rozprawie liczącej 113 strony, napisanej w języku polskim wyodrębniono Przedmowę, cztery rozdziały, Podsumowanie, bibliografię zawierającą 65 pozycji oraz listę publikacji Autorki.

W rozdziale pierwszym wprowadzone zostały zagadnienia będące przedmiotem pracy, podkreślono aktualność tematyki rozprawy dotyczącej badań nowych dwuwymiarowych materiałów o potencjalnym znaczeniu dla rozwoju elektroniki. Antymonen, dwuwymiarowy materiał zbudowany z atomów antymonu (Sb), spełnia szereg wymogów stawianych takim materiałom, czyli posiada sterowalną przerwę energetyczną, dużą ruchliwość nośników ładunku oraz jest stabilny chemicznie. Przedstawiono stan wiedzy na temat tego materiału, którego istnienie zostało przewidziane teoretycznie w 2014 roku. Omówiono właściwości dwóch obserwowanych eksperymentalnie faz antymonenu (α , β) oraz dokonano przeglądu literaturowego badań nad antymonem na różnego typu podłożach, koncentrując się na właściwościach elektronowych oraz na możliwościach funkcjonalizowania antymonenu w celu dostrajania jego właściwości elektronowych do wymagań nowoczesnej elektroniki i optoelektroniki. Ostatni podrozdział tego rozdziału definiuje cel rozprawy, którym jest wyznaczenie struktury krystalograficznej i elektronowej pojedynczej warstwy antymonenu na powierzchni W(110) oraz określenie możliwości modyfikowania tych właściwości za pomocą tworzenia wielowarstwowych układów i adsorpcji atomów ołowiu jako metalu ciężkiego.

Rozdział drugi, dotyczący aparatury pomiarowej, jest rozbudowany i bardzo dobrze napisany, zawiera zarówno informacje na temat budowy urządzeń jak i podstawy teoretyczne zjawisk na których oparte jest ich działanie.

Rozdziały trzeci i czwarty poświęcone są opisowi wyników eksperymentalnych i ich analizie.

W pierwszej części rozdziału 3 opisano sposób przygotowywania monowarstwy lub wielokrotnych warstw antymonenu osadzanego na powierzchni W(110), co było realizowane w dwóch niezależnych systemach próżniowych. Oczyszczanie kryształu W(110) odbywało się w systemie wyposażonym w LEED/LEEM i tam też nanoszono kilkumonowarstwową warstwę Sb stanowiącą ochronę dla wolframu przy przenoszeniu go przez powietrze do systemu pomiarowego wyposażonego w spektrometr ARPES i dyfraktometr RHEED. Ten pierwszy etap wykonywany był przez

dr. inż. Tomasza Jarocha w Katedrze Fizyki Powierzchni i Nanostruktur UMCS. Po przeniesieniu próbki warstwę ochronną usuwano przez wygrzewanie w 470 K, pozostawiając na powierzchni monokryształu wolframu jedynie tzw. warstwę zwilżającą zbudowaną z atomów Sb, która też może być usunięta z powierzchni, ale dopiero po podgrzaniu do 1000 K. Porównując obrazy dyfrakcyjne LEED warstwy zwilżającej Sb oraz po kontakcie próbki z powietrzem – techniką RHEED, stwierdzono, że warstwa zwilżająca oczyszczana poprzez wygrzewanie zachowuje swoją strukturę atomową i może służyć jako gotowe podłoże dla dalszych badań.

Przedstawiono dwa sposoby kalibracji wagi kwarcowej służącej do określania ilości naniesionego materiału. Oba sposoby oparte są o pomiary dyfrakcyjne RHEED w trakcie nanoszenia Sb. Pierwszy bierze pod uwagę charakterystyczne przemiany fazowe w trakcie wzrostu Sb na Si(111) z rekonstrukcją (6x6) złota, drugi wykorzystuje informacje o wzroście Sb na W(110). Uznano, że osadzenie pojedynczej warstwy atomowej tego materiału odpowiada zmianie częstości drgań kwarcu o około 20,5 Hz. Stwierdzono również, że optymalną temperaturą preparatyki dla wzrostu α -antymonenu na warstwie zwilżającej Sb na W(110) jest 370 K.

W kolejnej części rozdziału 3 przeprowadzono szczegółową analizę obrazów dyfrakcyjnych LEED oraz RHEED uzyskanych w dwóch niezależnych systemach próżniowych, która pokazała spójność wyznaczonych parametrów komórki elementarnej dla α -antymonenu przygotowanego poprzez osadzanie Sb na oczyszczonym kryształ wolframu na podstawie obrazów LEED oraz z obrazów RHEED zarejestrowanych dla antymonenu powstałego na warstwie zwilżającej Sb utworzonej na powierzchni W(110) po kontakcie powierzchni wolframu pokrytej warstwą Sb z powietrzem. Stwierdzono, że komórka elementarna α -antymonenu w sieci rzeczywistej jest zbliżona do prostokątnej centrowanej (kąt odchylenia od sieci prostokątnej oszacowano na $4-5^\circ$) o wymiarach około $a = 4,7\text{\AA}$, $b = 4,3\text{\AA}$, jednak na powierzchni tworzą się dwie równoważne domeny obrócone względem siebie o kąt $94, 5^\circ \pm 0, 5^\circ$. Badania te jeszcze raz potwierdziły, że kilkuatomowa warstwa antymonu doskonale chroni powierzchnię monokryształu wolframu przed degradacją wywołaną kontaktem z powietrzem. Po desorpcji Sb w temperaturze ok. 480 K na powierzchni monokryształu W(110) przeniesionego do niezależnego układu pomiarowego pozostaje bardzo dobrej jakości warstwa zwilżająca, która zachowuje swoją strukturę atomową i może służyć jako gotowe podłoże do wzrostu antymonenu.

Końcowa część rozdziału poświęcona jest badaniom struktury elektronowej warstw określonej za pomocą techniki ARPES. Zmierzone widma fotoemisyjne warstwy zwilżającej utworzonej przez atomy antymonu na powierzchni W(110) porównano z danymi literaturowymi dla powierzchni W(110). Układ pasm elektronowych jest zbliżony, jednak zaobserwowano różnice w ich intensywności oraz dwa dodatkowe pasma. Interpretacja zmian będzie możliwa po porównaniu danych eksperymentalnych z obliczeniami, które są w toku.

W dalszej części rozdziału 3 zaprezentowano badania struktury elektronowej α -antymonenu uformowanego na oczyszczonej warstwie zwilżającej Sb po kontakcie próbki z powietrzem. W opisie i analizie starano się wziąć pod uwagę dwudomenową strukturę warstwy antymonenu i napisano, że mapa fotoemisji „stanowi złożenie struktury elektronowej wzdłuż dwóch kierunków krystalograficznych obróconych względem siebie o kąt ok. 95° ”. Nie jest to jednak precyzyjny opis. Mapa eksperymentalna jest złożeniem mapy fotoemisji zmierzonej dokładnie wzdłuż wybranego kierunku jednej domeny antymonenu, w szczególności wzdłuż kierunku wysokiej symetrii $\bar{\Gamma}\bar{Y}$ domeny zaznaczonej na czarno na rys. 3.15b oraz mapy wzdłuż kierunku tworzącego kąt 5° z kierunkiem wysokiej symetrii $\bar{\Gamma}\bar{X}$ drugiej domeny (zaznaczonej na czerwono). Mylące są też oznaczenia punktów wysokiej symetrii na rys. 3.15a w zestawieniu z oznaczeniami na rys. 3.15b. Myślę, że w rozprawie należałoby nieco dokładniej objaśnić przyjęte przybliżenia.

Zaobserwowano pasma o liniowej dyspersji charakterystyczne dla α -antymonenu, których układ i nachylenie w zależności od kierunku krystalograficznego sugerują istnienie pasma elektronowego w kształcie anizotropowego „stożka”.

Zmierzoną strukturę elektronową porównano z obliczeniami dla swobodnej monowarstwy antymonenu wykonanymi przez prof. dr. hab. Mariusza Krawca z Katedry Fizyki Powierzchni i Nanostruktur UMCS. Zaobserwowano jedynie częściową zgodność, jednak obliczenia potwierdziły, że eksperymentalnie zmierzone pasma o liniowej dyspersji pochodzą od struktury antymonenu.

Wykonano także badania dla podwójnych i potrójnych warstw antymonenu osadzonych na warstwie zwilżającej Sb. Badania dyfrakcyjne wskazały na wzrost typu warstwa po warstwie oraz na zachowanie struktury krystalograficznej i stałej sieci w badanym obszarze grubości warstwy. Struktura elektronowa dla warstw wielokrotnych, zmierzona przy jednakowym ustawieniu układu badawczego świadczy o obecności antymonenu w kolejnych warstwach. Zaobserwowano wzrost intensywności liniowych pasm elektronowych charakterystycznych dla antymonenu i zmniejszający się wkład od pasm przypisanych warstwie zwilżającej Sb. Zaobserwowano również przesuwanie się punktu Diraca, co powiązano z ograniczeniem wpływu podłoża wraz ze wzrostem liczby warstw antymonenu i zmniejszającym się transferem ładunku do podłoża lub zmieniającą się wartością przerwy energetycznej.

Rozdział czwarty poświęcono wpływowi adsorpcji ołowiu na właściwości antymonenu. Zaobserwowano, że ołów zaadsorbowany w pokojowej temperaturze na powierzchni α -antymonenu indukuje częściową przemianę antymonenu z fazy α do fazy β , która tworzy trzy domeny oraz sprzyja formowaniu się dodatkowych domen α -antymonenu. Pomiarów fotoemisji wykazały, że struktura elektronowa warstwy modyfikowanej Pb z widoczną w RHEED fazą β -antymonenu jest zdominowana przez wkład pochodzący od α -antymonenu, co oznacza stosunkowo niewielki udział obszarów fazy β -antymonenu.

Rozdział ostatni zawiera szczegółowe podsumowanie wyników badań w odniesieniu do postawionego celu rozprawy. Dodatkowo, podsumowując badania dyfrakcyjne mające na celu wyznaczenie struktury krystalograficznej antymonenu wytwarzanego metodą epitaksji z wiązki molekularnej na warstwie zwilżającej Sb na W(110) zaproponowano, że obserwowane eksperymentalnie odejście od prostokątnej komórki elementarnej α -antymonenu może być związane z naprężeniami epitaksjalnymi pomiędzy warstwą a podłożem.

Rozprawa doktorska jest napisana bardzo starannie i mam jedynie kilka uwag krytycznych:

- w 12- stronicowym podrozdziale 2.3 dotyczącym fotoemisji nie zacytowano ani jednej pozycji literaturowej;
- na str. 26, w podrozdziale 2.1 poświęconym ultrawysokiej próżni znalazło się nie do końca prawdziwe stwierdzenie na temat drogi swobodnej elektronów w ciele stałym, która nie zawsze wynosi zaledwie kilka angströmów;
- w podrozdziale 2.2 na temat wytwarzania próżni na rys 2.1 pułapka olejowa zaznaczona jest na wylocie pompy rotacyjnej a z opisu układu pompującego wynika, że powinna znajdować się na wlocie do pompy olejowej;
- w rozprawie wymiennie stosowane są pojęcia substratu i podłoża, jednak ze względu powszechne używanie pojęcia „substrat” jako „substancji wyjściowej biorącej udział w reakcji chemicznej” uważam, że pojęcie to należałoby pozostawić naukom chemicznym;

Praca doktorska jest napisana przejrzysto, a przedstawiony opis zagadnień związanych ze stosowanymi technikami badawczymi świadczy o dobrej znajomości podstaw fizycznych stosowanych

metod doświadczalnych. Równie jasno i wyczerpująco przedstawiono dotychczasowy stan wiedzy na temat zagadnień będących przedmiotem rozprawy i sprecyzowano problem naukowy, do którego rozwiązania zastosowano zaawansowane metody eksperymentalne. Zgromadzony materiał eksperymentalny został w odpowiedni sposób zaprezentowany w rozprawie. Wysoki poziom analizy i dyskusji wyników wskazuje na dobre przygotowanie merytoryczne pani Lucyny Żurawek-Wyczęsany i umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej.

Podsumowując, uważam, że przedstawiona mi do recenzji rozprawa doktorska pani Lucyny Żurawek-Wyczęsany spełnia wymagania art. 187 ust. 1, 2 i 3 Ustawy Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce z dnia 20 lipca 2018 r.

Nikola Spinich's