



Prof. dr hab. Marek Nowicki, tel: (+48) 71 375 94 54
e-mail: marek.nowicki@uwr.edu.pl, www.wfa.uwr.edu.pl

Wrocław, 15.09.2023

Recenzja pracy doktorskiej mgr Lucyny Żurawek-Wyczęsany zatytułowanej
„Struktura krystalograficzna i elektronowa antymonenu na powierzchni W(110)”

Praca doktorska mgr Lucyny Żurawek-Wyczęsany poświęcona jest badaniom antymonenu utworzonego na powierzchni (110) monokryształu wolframu oraz osadzonym warstwom ołowiu. W szczególności celem badań jest wyznaczenie struktury krystalograficznej i elektronowej antymonenu na powierzchni W(110) oraz modyfikowanie właściwości tego układu adsorpcyjnego pod wpływem atomów Pb. Realizacja postawionych celów obejmuje następujące po sobie etapy badań dotyczące: właściwości warstwy zwilżającej Sb; określenia warunków wzrostu antymonenu na tej warstwie, w szczególności określenia warunków termicznych tego wzrostu; struktury krystalograficznej i elektronowej zarówno pojedynczej, jak i wielokrotnej warstwy antymonenu oraz wpływu adsorpcji ołowiu na właściwości antymonenu. Badania przeprowadzono w Katedrze Fizyki Powierzchni i Nanostruktur Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie przy zastosowaniu dyfrakcji niskoenergetycznych elektronów (LEED), odbiciowej dyfrakcji wysokoenergetycznych elektronów (RHEED) oraz kątowno-rozdzielczej spektroskopii fotoelektronów (ARPES). W badaniach doktorantka posiłkowała się również wynikami teoretycznymi otrzymanymi na drodze obliczeń z pierwszych zasad przeprowadzonymi przy zastosowaniu teorii funkcjonału gęstości (DFT).

Rozprawa doktorska składa się z czterech głównych rozdziałów zawierających: przegląd literatury, opis aparatury zastosowanej w badaniach, opis właściwości antymonenu oraz wpływ adsorpcji ołowiu na właściwości antymonenu. W podrozdziałach poszczególnych rozdziałów zawarte są szczegółowe informacje dotyczące znaczenia dwuwymiarowych materiałów, właściwości α - i β -antymonenu, przemiany fazowej antymonenu, ultrawysokiej próżni, zastosowanych metod doświadczalnych i zjawisk fizycznych im towarzyszących, preparatyki próbki oraz uzyskanych wyników. Ponadto, praca zawiera podsumowanie, wykaz literatury przedmiotu oraz listę publikacji autorki.

Materiały dwuwymiarowe do których zalicza się między innymi grafen, sylicen, czy też będący przedmiotem tej rozprawy doktorskiej antymonen stanowią interesujący obiekt badań ważny zarówno z poznawczego, jak i aplikacyjnego punktu widzenia. Fizykochemiczne właściwości tych materiałów związane z ich strukturą krystalograficzną i elektronową, możliwość ich funkcjonalizacji poprzez adsorpcję zarówno atomów metali, jak i molekuł powodują rosnące zainteresowanie badaniami w tym zakresie. Możliwość zastosowania tych materiałów m.in. w nanotechnologii, nanoelektronice, optoelektronice, spintronice czy też sensoryce wymaga opracowania technologii wytwarzania jak największych powierzchni tych materiałów w skali makroskopowej. To z kolei wymaga szeroko zakrojonych badań dotyczących ich syntezy na różnych podłożach z zastosowaniem możliwie wielu metod doświadczalnych w celu ich dogłębnego scharakteryzowania. Zrozumienie procesów zachodzących na powierzchniach ciał stałych i ich wykorzystanie do formowania wysoce uporządkowanych warstw adsorbentu, heterostruktur oraz układów niskowymiarowych o specyficznych właściwościach leży bowiem u podstaw technologii opartej na wiedzy. Dlatego badania podstawowe przedstawione w przedłożonej do recenzji rozprawie doktorskiej są w pełni uzasadnione.

Czynniki, które decydują o wzroście adsorbentu na podłożu dotyczą wzajemnego oddziaływania między atomami adsorbentu i podłoża, oddziaływania między zaadsorbowanymi atomami, morfologii powierzchni, barier energetycznych oraz relacji między wartościami energii swobodnych składników układu fazowego. Możliwy transfer ładunku pomiędzy adsorbentem i podłożem wpływa na stopień utlenienia adwarstwy i formowanie wiązań. Charakter oddziaływania np. typu van der Waalsa, formowanie wiązań kowalencyjnych, metalicznych czy też jonowych może wymusić określone uporządkowanie w adwarstwie. Dlatego, użycie w pracy doktorskiej spektroskopowych metod eksperymentalnych ujawniających zarówno uporządkowanie dalekiego zasięgu (LEED, RHEED) atomów powierzchniowych, jak i strukturę elektronową (ARPES) jest konieczne.

Doktorantka realizuje sformułowane w pierwszym rozdziale rozprawy doktorskiej cele badawcze poprzez przeprowadzenie eksperymentów oraz jakościową i ilościową analizę otrzymanych wyników, które prowadzą do wniosków dotyczących struktury krystalograficznej i elektronowej antymonenu. W rozdziale 3 poświęconym właściwościom antymonenu na uwagę zasługuje m.in. szczegółowy opis preparatyki próbki z opisem skalowania wagi kwarcowej, które jest niezbędne do określenia prędkości adsorpcji oraz pokrycia podłoża adsorbentem. Na podstawie

zarejestrowanych obrazów dyfrakcyjnych Autorka pracy określa strukturę adsorbatu względem krystalicznego podłoża W(110), identyfikuje położenie wiązek dyfrakcyjnych w obrazach RHEED dla różnych kierunków padania wiązki elektronów i porównuje je z wynikami LEED dla warstwy zwilżającej Sb oraz antymonenu uzyskując ten sam rozkład prążków dyfrakcyjnych. W dalszej części rozprawy Doktorantka identyfikuje domeny adsorbatu i przypisuje im strukturę $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$, wyznacza stałe sieci α -antymonenu na podstawie wyników LEED i RHEED, analizuje intensywności wiązek dyfrakcyjnych podczas ciągłego osadzania Sb, bada wpływ warunków termicznych na warstwę adsorbatu i określa temperaturę podłoża równą 370 K jako optymalną dla wzrostu antymonenu na powierzchni W(110). W podrozdziale 3.3 dotyczącym warstwy zwilżającej Sb na podstawie periodyczności obserwowanych wiązek dyfrakcyjnych RHEED Doktorantka określa odległości w warstwie adsorbatu. Wzdłuż kierunku [001] odległości między rzędami atomów Sb są takie same jak dla podłoża, natomiast wzdłuż kierunku [1-10] periodyczność wynosi 8,1 Å, co świadczy o niewspółmierności struktury tej warstwy w stosunku do W(110). Istotnym wynikiem dotyczącym preparatyki próbki jest pokazanie, że Sb zabezpiecza warstwę zwilżającą przed degradacją i utlenianiem podczas ekspozycji w powietrzu. Autorka pracy pokazała, że po desorpcji antymonenu warstwa zwilżająca zachowuje swoją strukturę. Umożliwia to przenoszenie próbki w warunkach atmosferycznych i ponowną syntezę antymonenu na warstwie zwilżającej, co ma istotne znaczenie w przypadku transferu próbek poza środowisko wysokiej próżni.

W dalszej części tego rozdziału Doktorantka szczegółowo analizuje wyniki pomiarów dyfrakcyjnych LEED i RHEED dla jednej i dwóch warstw α -antymonenu. Trochę mylącym jest nazwanie struktury antymonenu (1×1) na Rysunku 3.10 formowanej na warstwie zwilżającej Sb. Taka struktura świadczyłaby bowiem o wzroście warstwy pseudomorficznej. Podobnie Autorka przypisuje strukturę $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ domenom utworzonego α -antymonenu. W mojej ocenie obraz dyfrakcyjny ujawnia jednak trochę inną periodyczność w tej warstwie w stosunku do podłoża W(110). Dlatego bardziej właściwym byłby opis macierzowy obserwowanych struktur. Na podstawie analizy obrazu LEED Autorka określa stałe sieciowe α -antymonenu. Analiza przeprowadzona dla dyfraktogramów RHEED ujawnia podobny rozkład wiązek dyfrakcyjnych jak w obrazach LEED w obrębie zerowej strefy Lauego. Na podstawie rozkładu wiązek dyfrakcyjnych w dyfraktogramach RHEED wyznaczono stałe sieci krystalograficznej antymonenu, których wartości są zgodne wartościami otrzymanymi przy zastosowaniu LEED. Strukturę elektronową warstwy zwilżającej oraz antymonenu badano przy użyciu ARPES. Wyniki przedstawiono w

postaci map fotoemisji zarejestrowanych dla różnych kierunków podłoża W(110) zdefiniowanych w obrębie pierwszej strefy Brillouina. Dla warstwy zwilżającej zidentyfikowano pasma elektronowe pochodzące od podłoża oraz warstwy zwilżającej, określono ich przebieg w przestrzeni wektora falowego oraz wartości energii wiązania. Zaobserwowano równoległość tych pasm niezależnie od kierunku krystalograficznego. Podobieństwo przebiegu pasm powierzchniowych upatruje się w silnym oddziaływaniu warstwy zwilżającej z podłożem i hybrydyzacji stanów atomów wolframu i antymonu. Badania ARPES przeprowadzone dla pojedynczej warstwy α -antymonenu ujawniają pasma charakteryzujące się liniową zależnością dyspersyjną tworzącą tzw. stożek Diraca, który sugeruje obecność bezmasowych elektronów. Doktorantka wyznaczyła dyspersję tych pasm wzdłuż różnych kierunków pierwszej strefy Brillouina oraz maksymalną prędkość grupową elektronów w antymonenu otrzymując wartości zbliżone do przewidzianych teoretycznie. W pracy przedstawiono również mapę powierzchni Fermiego antymonenu, która ujawnia obecność stożka Diraca poza punktami wysokiej symetrii, co różni ten dwuwymiarowy materiał od np. grafenu. Dyskusję dotyczącą pojedynczej warstwy antymonenu kończy analiza wyników teoretycznych DFT struktury elektronowej odizolowanej warstwy Sb, które odwzorowują liniowy charakter pasm antymonenu zlokalizowanych wokół punktu Diraca. Konieczność przesunięcia wyników teoretycznych na skali energii w celu ich dopasowania do danych doświadczalnych tłumaczona jest możliwością transferu ładunku z antymonenu do podłoża i powstaniu stanów dziurowych w warstwie antymonenu.

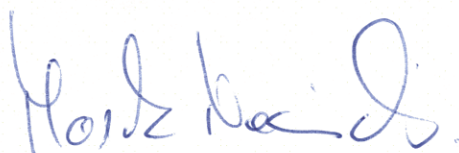
Dalsza dyskusja dotyczy pokryć od jednej do trzech warstw antymonenu. Plamki dyfrakcyjne zarejestrowane dla dwóch i trzech warstw atomów Sb potwierdzają obecność dwuwymiarowego antymonenu w poszczególnych warstwach, którego stała sieci i struktura pozostają niezmiennie z zachowaniem jej dwudomenowego charakteru. Podczas adsorpcji Sb zaobserwowano jednak zmianę charakteru wzrostu antymonenu z dwuwymiarowego na wyspowy. Mapy fotoemisyjne zarejestrowane dla rosnącego pokrycia zachowują taki sam charakter odzwierciedlając liniową dyspersję w pobliżu granicy strefy. Wzrost pokrycia prowadzi jednak do zmniejszenia zakresu składowej wektora falowego, dla którego dochodzi do przecięcia liniowego pasma antymonenu z poziomem Fermiego. Zmiany położenia pasm w strukturze elektronowej sugerują hybrydyzację stanów elektronowych antymonenu i warstwy zwilżającej w wyniku oddziaływania adsorbentu z podłożem i wspomnianego wcześniej transferu ładunku do podłoża.

W rozdziale czwartym Doktorantka przedstawia wyniki badań LEED, RHEED i ARPES dotyczące funkcjonalizowania antymonenu poprzez adsorpcję ołowiu, które ujawniają nowe struktury już dla subatomowych pokryć Pb oraz wpływ temperatury na te struktury. Różne warunki termiczne oraz adsorpcja Pb mogą bowiem prowadzić do strukturalnych przemian fazowych. Analiza dyfraktogramów LEED i RHEED, profili intensywności obrazów oraz natężenia wybranych wiązek dyfrakcyjnych w funkcji pokrycia ołowiem ujawniają zmiany strukturalne powierzchni. Analiza porównawcza dyfraktogramów po adsorpcji ołowiu w temperaturze pokojowej i po wygrzaniu pokazuje pełną zbieżność wyników. Autorka przypisuje obserwowany obraz dyfrakcyjny strukturze $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ antymonenu i warstwy Pb oraz zauważa, że podobne struktury otrzymano dla różnych pokryć Pb w różnych warunkach eksperymentu. Dodatkowe plamki dyfrakcyjne świadczące o współistniejącej z α -antymonem strukturze Doktorantka przypisuje obecności domen o strukturze heksagonalnej. Analiza otrzymanych wartości stałej sieci, kątów między nawzajem obróconymi domenami oraz doświadczalnych i teoretycznych danych literaturowych prowadzi do wniosku o indukowanie przez zaadsorbowany ołów fazy β -antymonenu o strukturze heksagonalnej oraz dodatkowych domen α -antymonenu, przy czym sam ołów nie tworzy regularnej struktury. Badania struktury elektronowej antymonenu modyfikowanego przez zaadsorbowany Pb wykazują dominującą obecność stanów elektronowych charakterystycznych dla α -antymonenu, co objawia się przez brak charakterystycznego dla β -antymonenu stanu w okolicach punktu Γ . Podobną dominującą obecność fazy α -antymonenu ujawniają dyfraktogramy RHEED.

W tekście pracy zauważyłem nieliczne literówki, niedociągnięcia językowe, skróty myślowe, czy też pewne nieścisłości we wzorach, które zaznaczyłem w tekście pracy doktorskiej. Zauważalna jest również niewłaściwa kolejność cytowanej literatury. Ułatwieniem dla czytelnika byłoby umieszczenie modeli kulowych obserwowanych struktur w sieci rzeczywistej, które przedstawiałyby geometrię atomów Sb w poszczególnych warstwach. Moje krytyczne uwagi wynikają z obowiązków recenzenta i niczym nie umniejszają walorom naukowym przedstawionej do recenzji pracy doktorskiej, która jest przykładem zastosowania elektronowych metod spektroskopowych czułych na strukturę krystalograficzną i elektronową powierzchni i warstw przypowierzchniowych ciał stałych. Z przedstawionego materiału badawczego wynika, że doktorantka posługuje się metodami doświadczalnymi, przeprowadza jakościową i ilościową analizę uzyskanych wyników, wspomaga się wynikami teoretycznymi DFT oraz literaturą

naukową. Doktorantka jest współautorką sześciu opublikowanych już prac w renomowanych czasopismach naukowych i manuskrypcie będącego w przygotowaniu.

Po zapoznaniu się z materiałem badawczym w rozprawie doktorskiej stwierdzam, że doktorantka zrealizowała cele badawcze. Jestem przekonany, że przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska spełnia kryteria określone w art. 187 ust. 1, 2, 3 ustawy Prawo o szkolnictwie wyższym z dnia 20 lipca 2018 roku stawiane pracom doktorskim. Dlatego wnioskuję o dopuszczenie Pani mgr Lucyny Żurawek-Wyczęsany do dalszych etapów przewodu doktorskiego.



Prof. dr hab. Marek Nowicki