

Dr hab. Ryszard Zdyb, prof. nadzw.  
Zakład Fizyki Powierzchni i Nanostruktur  
Instytut Fizyki  
Pl. M. Curie-Skłodowskiej 1  
20-031 Lublin

**Recenzja rozprawy doktorskiej mgr. Jakuba Śliwińskiego  
pt. "Badania adsorpcji holmu na ścianach Mo(110) oraz Mo(211) czystej  
i modyfikowanej warstwami Ag o różnej grubości"**

Rozprawa doktorska mgr. Jakuba Śliwińskiego zatytułowana „Badania adsorpcji holmu na ścianach Mo(110) oraz Mo(211) czystej i modyfikowanej warstwami Ag o różnej grubości” dotyczy badań pierwszych etapów adsorpcji ultracienkich warstw holmu na powierzchni molibdenu. Praca została wykonana w Zakładzie Fizyki Nanostruktur Instytutu Fizyki Doświadczalnej Uniwersytetu Wrocławskiego. Promotorem rozprawy jest prof. dr hab. Jan Kołaczkiewicz. Rozprawa jest napisana w języku polskim i liczy 101 stron. Składa się ze wstępu, sześciu rozdziałów, podsumowania i bibliografii.

Tematyka poruszana w rozprawie doktorskiej związana jest z bardzo aktualnymi badaniami nanostruktur metali ziem rzadkich. Metale ziem rzadkich znane są od ponad 100 lat. W ostatnich latach stały się coraz bardziej pożądanym, strategicznym surowcem wykorzystywanym w produkcji licznych, powszechnie używanych urządzeń lub ich elementów składowych np. katalizatorów, akumulatorów, magnesów, wyświetlaczy ciekłokrystalicznych, laserów i wielu innych. Ze względu na rosnące zapotrzebowanie na te pierwiastki coraz większego znaczenia nabiera opracowanie nowych technologii mających na celu zmniejszenie ich zużycia. Jednym ze sposobów jest stosowanie tych materiałów w postaci nanostruktur.

W swojej pracy doktorskiej mgr Jakub Śliwiński zajmuje się wytwarzaniem uporządkowanych nanostruktur holmu i określa ich podstawowe właściwości strukturalne. Autor koncentruje się na określeniu struktury krystalograficznej adsorbentu oraz morfologii powierzchni w zależności od pokrycia holmem i temperatury wygrzewania.



Głównymi technikami eksperymentalnymi używanymi przez Autora są dyfrakcja niskoenergetycznych elektronów LEED oraz skaningowa mikroskopia tunelowa STM. Mgr Jakub Śliwiński korzysta również z pomiarów spektroskopii elektronów Augera, pracy wyjścia metodą Andersona oraz temperaturowo programowanej desorpcji.

Cele rozprawy doktorskiej zostały zdefiniowane w rozdziale drugim pracy. Pierwszym celem jest weryfikacja przewidywań teoretycznych dotyczących tworzenia się „rzadkich struktur łańcuchowych” holmu na powierzchni Mo(110). Podobne układy utworzone z łańcuchów Gd i Nd na powierzchni Mo(110) były wcześniej badane w Zakładzie Fizyki Nanostruktur w grupie prof. Kołaczkiewicza. Wyniki tych badań, między innymi precyzyjne pomiary i analiza krzywych I(V), pozwoliły stwierdzić, że struktury te tworzą łańcuchy typu zygzak. Kontrola warunków technologicznych, przede wszystkim poziomu próżni z ciśnieniem nie wyższym niż  $1 \cdot 10^{-10}$  Torra, umożliwiła mgr. Jakubowi Śliwińskiemu otrzymanie szeregu struktur łańcuchowych Ho na powierzchni Mo(110) tworzących rekonstrukcje (18x2), (14x2), (10x2), współlistniejące (9x2) i (7x2) oraz (6x2). Obrazy dyfrakcyjne LEED i obrazy topografii powierzchni otrzymane mikroskopem STM umożliwiły identyfikację poszczególnych nadstruktur. Autorowi nie udało się otrzymać obrazów STM łańcuchów z rozdzielczością atomową, co było jednym z dodatkowych celów tej części badań. Nie jest to jednak niespodzianka, ponieważ obrazowanie metalicznych nanostruktur na metalicznym podłożu, w tym przypadku łańcuchów Ho na powierzchni Mo, z rozdzielczością atomową za pomocą STM zazwyczaj jest albo niemożliwe albo bardzo trudne. Z pewnością jednak za duże osiągnięcie tej części rozprawy można uznać przygotowany na podstawie systematycznej analizy obrazów STM diagram fazowy przedstawiający ewolucję różnych nanostruktur holmu na powierzchni Mo(110) w zależności od ilości osadzonego materiału i temperatury podłoża. Bardziej szczegółowy opis diagramu (podpis rysunku), jak chociażby podanie jednostek pokrycia i temperatury, sprawiłby, że diagram byłby bardziej czytelny.

W tej samej części, na str. 46, Autor m.in. stwierdza, że: „Na podstawie obrazów LEED, określono czas powstawania pierwszej monowarstwy fizycznej (1 ML) przypadający na 25 minut naporowania”. Wydaje się, że w tym miejscu powinna zostać podana ta cecha obrazu LEED, która ulega zmianie po osadzeniu pierwszej monowarstwy fizycznej i wyjaśnienie dlaczego świadczy o wypełnieniu pierwszej monowarstwy.

Również w tej części, w podpisach rysunków przedstawiających obrazy STM struktur łańcuchowych (rys. 4.9, 4.10 i inne), znajdują się stwierdzenia dotyczące występowania rekonstrukcji np. (14x2), (10x2). Czytelnikowi brakuje w tych miejscach odpowiednich profili, na podstawie których zostałyby podane wartości wyznaczonych odległości i ich niepewności pomiarowe. Co prawda takie profile pojawiają się na str. 52 w kolejnym podrozdziale dotyczącym interpretacji wyników, jednak Autor korzysta z tych wyników we wcześniejszym miejscu, gdzie prezentuje obrazy STM.

Kolejnym celem postawionym przez Autora była próba wytworzenia rzadkich struktur łańcuchowych na powierzchni (211) molibdenu. Powierzchnia ta nie jest gładka w skali atomowej tak jak powierzchnia (110). Tworzy układ rowków równoległych do kierunku [-111]. Tak silnie anizotropowy układ sugeruje możliwość wytworzenia łańcuchów z zaadsorbowanych atomów holmu. Przeprowadzone przez Autora rozprawy badania wskazują



na to, że rzadkie struktury łańcuchowe nie tworzą się na tej powierzchni. Na podstawie analizy obrazów LEED, na których widoczne są silnie rozmyte plamki dyfrakcyjne, Autor wysuwa hipotezę, że w temperaturze pokojowej na powierzchni powstaje złożenie nadstruktur typu  $(3 \times 1)$  i  $(3 \times 2)$ , i dodatkowo na obszarach, na których się one nie rozwinęły, nadstruktury  $(5 \times 1)$  i  $(6 \times 1)$ . Obserwacje te są poparte wynikami obliczeń z pierwszych zasad przewidującymi istnienie takich struktur na powierzchni Mo(211). W temperaturach powyżej 450 K powstają również nadstruktury typu  $(4 \times 1)$  i  $(5 \times 1)$ . Ze względu na większą dyfuzję atomów w podwyższonych temperaturach tworzące się domeny mają już większe rozmiary dając w rezultacie obraz dyfrakcyjny o dobrze rozdzielonych i „ostrych” plamkach dyfrakcyjnych. Otrzymane wyniki dla układu Ho/Mo(211) wskazują, że stosowane wcześniej interpretacje mówiące o tworzeniu się powierzchniowego stopu lub „szkła powierzchniowego” nie są właściwe, co jest również ważnym osiągnięciem rozprawy.

W części tej, na str. 58, Autor stwierdza, że „Następnie, przy dozie 7,5 min Ho (Rys. 5.3g) centrująca plamka znika i obraz przechodzi w strukturę heksagonalną gęsto upakowaną...”. Na wskazanym obrazie dyfrakcyjnym znajdują się również inne plamki dyfrakcyjne. Z jaką strukturą są one związane? Struktura heksagonalna mogłaby być zaznaczona na obrazie, co ułatwiłoby identyfikację pozostałych plamek dyfrakcyjnych.

Na str. 60 Autor wnioskuje o „drobnym wypłaszczeniu w okolicy 4 min” na podstawie przesunięcia jednego punktu pomiarowego. Tego typu konkluzja wydaje się być zbyt daleko idąca.

Trzecim i ostatnim celem rozprawy jest porównanie opisanych wyżej rezultatów z wynikami adsorpcji holmu na powierzchni Mo(211) zmodyfikowanej obecnością atomów Ag. Okazuje się, że pierwsza i druga warstwa Ag jest pseudomorficzna z podłożem, czyli odtwarza strukturę powierzchni molibdenu. Ze względu na różnice w strukturze elektronowej takiej warstwy w porównaniu z czystym podłożem należy spodziewać się różnic w adsorpcji atomów holmu na obu powierzchniach. Jednak również w tym przypadku Autor identyfikuje kwazi-jednowymiarowe nadstruktury  $(6 \times 1)$  i  $(4 \times 1)$ . Znajduje także izotropową rekonstrukcję  $p(2 \times 2)$ . Na podstawie znajomości pokrycia powierzchni holmem Autor proponuje modele powierzchni nadstruktur  $p(2 \times 2)$  i  $(3 \times 1)$  Ho/Ag/Mo(211). Jednak ze względu na wyniki obliczeń z pierwszych zasad przeprowadzonych przez współpracowników i świadczących o wnikaniu atomów Ho w warstwę Ag, Autor krytycznie podchodzi do przedstawionego modelu.

W tej części, przy opisie stabilności termicznej warstw Ag pojawia się stwierdzenie, że 20 s wystarcza do stabilizacji temperatury próbki (str. 78). W jaki sposób stwierdzono, że taki czas jest wystarczający?

Na stronach 87/88 Autor omawia wyznaczanie energii desorpcji Ag z powierzchni Mo(211) z dopasowania krzywej teoretycznej do danych eksperymentalnych. Chociaż nie są to dane bardzo istotne dla całości rozprawy, dobrze byłoby zamieścić odpowiednie wykresy.

Poza wyżej wymienionymi uwagami Autor nie uniknął drobnych pomyłek, niedociągnięć i żargonu:

- pomyłka w wartość stałej Plancka (str. 22);
- nieprawidłowa definicja kąta theta w prawie Bragga (str. 23);



- nieprawidłowy słowny zapis zależności (18): „Prąd ten jest proporcjonalny do napięcia pomiędzy ostrzem a próbką –  $V$ , odległości pomiędzy nimi –  $d$ , oraz wysokości bariery potencjału  $U$ :”...(str. 29);
- opis osi rzędnych na rys. 5.4: „położenie smugi względem stałej sieci molibdenu w kierunku  $\langle 0-1 \rangle$ ”. Położenie smug jest określone w przestrzeni odwrotnej, a stała sieci – w rzeczywistej;
- „Praca wyjścia początkowo rośnie – aż do pięciu minut naparowania osiągając wartość blisko  $0.09\text{eV}$ ” (str. 79). Mowa jest o zmianie pracy wyjścia;
- podpisy rysunków z obrazami STM powinny zawierać parametry skanowania;
- „Smugi, w zależności od energii wiązki pierwotnej widoczne są zarówno w linii pomiędzy plamkami głównymi, jak i w położeniach centrujących.” (str. 57);
- „...aby zweryfikować warstwę...”, „... z zasilacza sterowanego sterownikiem PID z rampą...” (str. 67);
- „Podobną kinetykę wykonano...” (str. 78);
- „...krzywa jest zbyt szeroka.” (str. 87);

Rozprawa doktorska zawiera dość obszerny materiał, a zaprezentowane rezultaty wskazują na systematycznie przeprowadzone badania. Otrzymane wyniki dostarczają nowej wiedzy na temat adsorpcji atomów holmu na czystej i modyfikowanej obecnością warstw srebra powierzchni molibdenu. Za szczególnie cenne uważam określenie diagramu fazowego w przypadku układu Ho/Mo(110) i weryfikacji hipotez dotyczących adsorpcji metali ziem rzadkich na powierzchni Mo(211). Wymienione powyżej uwagi i komentarze dotyczą pewnych szczegółów rozprawy i z pewnością nie umniejszają naukowej wartości przedstawionych wyników. Należy również podkreślić, że część zaprezentowanych rezultatów została już opublikowana w trzech publikacjach w Applied Surface Science i Surface Science, a część albo jest w recenzji albo w przygotowaniu do publikacji.

Podsumowując stwierdzam, że przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska stanowi systematyczny opis struktur indukowanych adsorpcją holmu na powierzchni molibdenu. Tym samym jest istotnym wkładem w zrozumienie procesów adsorpcji metali ziem rzadkich na metalicznych powierzchniach i stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego. Rozprawa doktorska mgr. Jakuba Śliwińskiego spełnia wymagania ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym stawiane rozprawom doktorskim i może być dopuszczona do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Lublin, 29.03.2017

