

dr hab. Nika Spiridis, prof. IKiFP PAN
Instytut Katalizy i Fizykochemii Powierzchni
im. Jerzego Habera Polskiej Akademii Nauk
ul. Niezapominajek 8, Kraków

Kraków, 13 marca 2017 r.

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 jest pracą eksperymentalną z zakresu fizyki powierzchni i poświęcona jest badaniom właściwości strukturalnych bardzo cienkich, epitaksjalnych warstw holmu wytwarzanych na monokryształach molibdenu o różnej orientacji oraz na powierzchni molibdenu o orientacji (211) zmodyfikowanej cienką warstwą srebra.

Rozprawa liczy stron 100 i jest podzielona na 9 rozdziałów, w tym Wstęp i Bibliografia. Rozprawa zawiera też spis publikacji z udziałem jej Autora. Mgr. Jakub Śliwiński jest współautorem 5 publikacji wydanych drukiem w czasopiśmie z listy filadelfijskiej, z czego 3 są związane z tematyką rozprawy doktorskiej.

We Wstępie znajdują się podstawowe informacje na temat historii odkrycia metali ziem rzadkich (REM), ich właściwości fizykochemicznych oraz stosowanego nazewnictwa. Opisano wykorzystanie poszczególnych ziem rzadkich w różnych gałęziach przemysłu. Podkreślono rosnące zapotrzebowanie na ziemie rzadkie w nowych technologiach, zwrócono uwagę na kłopoty w badaniu właściwości czystych ziem rzadkich, ze względu na trudności w hodowli monokryształów oraz na fakt, że dopiero technologie cienkowarstwowe pozwoliły uzyskać czyste powierzchnie o różnych orientacjach. Nie znalazłam informacji na temat wykorzystania holmu.

W Rozdziale 2, poświęconym przeglądowi właściwości cienkich warstw REM, zawarty jest opis teorii, zaproponowanej w publikacji Brauna i Medvedeva [9 pozycja bibliografii], opisującej oddziaływanie między atomami REM zaadsorbowanymi chemicznie na zorientowanych powierzchniach monokryształów metali. Wprowadzono terminy oddziaływania bezpośredniego, pośredniego i elektrostatycznego. Za najbardziej interesujące oddziaływanie pomiędzy atomami REM, Autor rozprawy uznaje oddziaływanie pośrednie, które zachodzi za pośrednictwem elektronów pasma przewodnictwa podłoża, ponieważ może ono prowadzić do dalekozasięgowego uporządkowania adsorbentu i tworzenia rzadkich struktur adsorbentu. W rozprawie napisano, że metale REM szczególnie chętnie tworzą takie struktury na powierzchniach metali trudno topliwych takich jak Nb, Mo, Ta i W oraz że najlepsze dla tworzenia rzadkich struktur adsorbentu są powierzchnie o orientacji (110) i (211). Brakuje tutaj odniesienia do literatury popierającego to stwierdzenie oraz wyjaśnienia, chociażby poprzez odnośnik literaturowy, ważnego dla tej pracy pojęcia „rzadkie struktury”.

W rozdziale tym wyróżniono też dwa podrozdziały zawierające przegląd literaturowy badań wzrostu ziem rzadkich na powierzchniach wolframu i molibdenu o orientacji (110) i (211). Badania w ultrawysokiej próżni dla orientacji (110) zapoczątkowane zostały w latach 80-tych i początkowo prowadzone były głównie za pomocą dyfrakcji elektronów niskoenergetycznych (LEED). Dla pokryć poniżej monowarstwy obrazy LEED ujawniły występowanie wielu struktur adsorpcyjnych typu (nx2), dla których proponowano różne modele uporządkowania atomów, wszystkie oparte o struktury liniowe w postaci jednoatomowych łańcuchów ułożonych wzdłuż kierunku [1-10] wolframu bądź

molibdenu. Wskazywano na niezgodności w pokryciach powierzchni wyliczonych w oparciu o zaproponowane modele struktur adsorpcyjnych i pokryciach określonych eksperymentalnie (np. przy użyciu spektroskopii elektronów Auger'a - AES). Wyjaśnienie problemu zaproponowane zostało dopiero w 2008 roku, w pracy dotyczącej adsorpcji gadolinu na Mo(110) [34 pozycja bibliografii]. Jest to praca, która powstała w grupie prof. Jana Kołaczkiewicza we współpracy z grupami teoretycznymi. Zaproponowano zupełnie nowy model, który jako elementarną cegiełkę tworzącą struktury adsorpcyjne, zamiast liniowych jednoatomowych łańcuchów proponuje łańcuchy zygzakowate. Zobrazowanie takich łańcuchów z rozdzielczością atomową, za pomocą skaningowej mikroskopii tunelowej (STM), dla układu Ho/Mo(110), stało się jednym z celów rozprawy doktorskiej Pana mgr. Jakuba Śliwińskiego.

Dla drugiej z omawianych w Rozdziale 2 orientacji podłoży trudnotopliwych, powierzchni (211), mimo niewielkich różnic w strukturze krystalicznej i elektronowej między W i Mo, ujawniły się różnice w adsorpcji REM w pokojowej temperaturze. Dodatkowo, dla układu Dy/Mo(211) [51 pozycja bibliografii], w pewnym zakresie pokryć i temperatur podłoża zaobserwowano nieuporządkowany, amorficzny stan nazwany stanem dwuwymiarowego szkła powierzchniowego, który zinterpretowano poprzez tworzenie się stopu powierzchniowego.

Ostatni, dwustronicowy podrozdział to „Motywacja i cel pracy”. Motywacją jest różnorodność zaobserwowanych do tej pory struktur REM i niejednoznaczność ich interpretacji oraz, wspomniane wcześniej, wyraźne różnice w adsorpcji ziem rzadkich na powierzchniach (110) i (211) W i Mo, które sugerują istnienie silnego oddziaływania pośredniego. Na powierzchni (110) obserwowane są różne gęstości rzadkich struktur, natomiast dla orientacji (211) charakterystyczny jest brak rzadkich struktur dla Mo, obserwowanych dla wolframu.

Mgr Jakub Śliwiński postawił sobie w rozprawie doktorskiej następujące cele:

- 1) zbadanie za pomocą STM adsorpcji Ho/Mo(110) i potwierdzenie przewidywań o tworzeniu się rzadkich struktur na tej powierzchni oraz skonstruowanie wykresu fazowego dla tego układu;
- 2) Zobrazowanie z rozdzielczością atomową struktur liniowych dla układu Ho/Mo(110);
- 3) zbadanie adsorpcji Ho na powierzchni Mo(211) i wyjaśnienie istniejących w literaturze rozbieżności na temat przebiegu adsorpcji REM, w tym zweryfikowanie koncepcji szkła powierzchniowego;
- 4) odpowiedź na pytanie, jak zachowa się holm, gdy powierzchnia molibdenu pokryta zostanie pseudomorficzną warstwą srebra, która zmieni strukturę elektronową podłoża przy zachowanej strukturze geometrycznej.

Rozdział 3 zatytułowany „Eksperyment” zawiera podstawowe informacje o wykorzystywanych w pracy technikach pomiarowych, opis dwóch układów ultra wysokiej próżni, w których wykonano pomiary oraz opis nowego stanowiska pomiarowego, w którego budowie Mgr Jakub Śliwiński brał aktywny udział, a które ma zapewnić możliwość kompleksowego badania powierzchni w jednym systemie próżniowym, w tym badanie składu chemicznego i struktury elektronowej za pomocą spektroskopii fotoelektronów wzbudzanych promieniowaniem X lub promieniowaniem ultrafioletowym (XPS/UPS). Niestety, ze względu na awarię analizatora hemisferycznego, pomiary (XPS/UPS) nie zostały wykonane w ramach tej rozprawy, a mogłyby być znakomitym uzupełnieniem badań.

W opisie skaningowej mikroskopii tunelowej (STM) znajdują błędne stwierdzenie. Obraz STM w modzie topograficznym, czyli zbierany przy stałym prądzie tunelowania jest to mapa stałej gęstości

stanów elektronowych, a nie jak napisano "odzwierciedlenie ... rozkładu gęstości stanów elektronowych".

Kolejne cztery rozdziały to część eksperymentalna pracy. Rozdział 4 poświęcony jest adsorpcji Ho/Mo(110). Na początku podrozdziału 4.2 Pan mgr Jakub Śliwiński wyjaśnia, że w badaniach tego układu odpowiedzialny był za pomiary STM, ale dalsza lektura rozprawy sugeruje, że odpowiedzialny był za całość prac prowadzonych na stanowisku pomiarowym STM/LEED/AES, czyli również za preparatykę warstw Ho. Prezentowany jest szereg bardzo dobrej jakości obrazów STM dla różnej ilości zaadsorbowanego Ho oraz obraz STM wysokiej rozdzielczości, który wskazuje, że liniowe struktury to w istocie zygzakowate łańcuchy. Autor rozprawy przyznaje jednak, że uzyskał takie obrazy zbyt małą liczbą razy, by uznać ten wynik za pewny.

Dla każdego z badanych pokryć przygotowywano nową próbkę. Nominalne pokrycie holmem wyznaczone było na podstawie czasu nanoszenia adsorbentu, przy założeniu stałej szybkości parowania. Czas nanoszenia pierwszej fizycznej monowarstwy wynosił 25 minut i został określony na podstawie pomiarów LEED.

Nie rozumiem powodu, dla którego od momentu podania tej informacji jednostką pokrycia przestaje być ML, a zaczyna minuta. I tak na str. 49 czytamy: "Obraz pełnej warstwy, otrzymano przy pokryciu 25 minut naparowywania". Problem ten niestety dotyczy całej pracy.

W początkowym etapie badań adsorpcji holmu nie obserwowano struktur liniowych, dopiero zapewnienie w czasie naparowywania Ho próżni na poziomie 5×10^{-11} Tr umożliwiło zaobserwowanie szeregu stabilnych w czasie struktur. Na stabilność struktur miało również wpływ skanowanie. W opisie procesu optymalizacji parametrów skanowania nie znajduję informacji na temat napięcia przykładanego do próbki. Czy ten parametr był zmieniany?

Rozdział 5 dotyczy adsorpcji Ho na powierzchni Mo (211). Badania prowadzono w dwóch układach próżniowych, a ich opis rozpoczęto od badań adsorpcji w pokojowej temperaturze w systemie LEED/AES/TDS/ $\Delta\phi$. Badania przeprowadzono wszystkim dostępnymi w tym systemie UHV technikami pomiarowymi. W ich wyniku ustalono między innymi, że heksagonalna monowarstwa Ho o odległościach międzyatomowych zbliżonych do tych dla powierzchni Ho(0001) powstaje po 7,5 min naparowywania oraz określono typ wzrostu Ho/Mo(211) jako warstwa po warstwie.

Zbadano także adsorpcję w podwyższonych temperaturach przypisując pokrycie do obserwowanych w obrazach dyfrakcyjnych struktur. Szkoda, że wyniki tych badań nie zostały zebrane w formie diagramu fazowego, podobnie jak to miało miejsce dla układu Ho/ Mo(110).

Pomiary STM przeprowadzane były w innym układzie pomiarowym i wymagały kalibracji szybkości nanoszenia holmu. Tym razem jednej monowarstwie odpowiadał 25-minutowy czas nanoszenia adsorbentu. Ponieważ w tym rozdziale pokrycie Ho podawane jest w ML, brakuje informacji na jakiej podstawie dokonano kalibracji szybkości nanoszenia adsorbentu, zwłaszcza, że moje wątpliwości budzą wartości pokrycia podane w opisie obrazów STM na Rys. 5.16. Pokrycie 1 ML zdefiniowano jako odpowiadające warstwie o gęstości atomowej powierzchni Mo(112), czyli 8.2×10^{14} at/cm². Natomiast obraz STM na Rys.5.16k, przypisany pokryciu 0.8 ML, wygląda tak jakby odpowiadał gęsto upakowanej heksagonalnej warstwie (0001)Ho. O tworzeniu takiej warstwy jest mowa na stronie 60 w rozdziale opisującym badania LEED/AES adsorpcji Ho w temperaturze pokojowej oraz na stronie 74 w części dotyczącej interpretacji wyników. Taka warstwa ma większą gęstość atomową niż ściana (211) Mo i w związku z tym, pokrycie przypisane obrazowi z Rys.5.16k powinno być większe od 1ML.

Pomiary STM pokazały, że w początkowych etapach wzrostu Ho, formują się struktury liniowe w kierunku gęstego upakowania atomów molibdenu. Struktury te zinterpretowano jako tworzenie się

w obszarach bruzd atomowych podłoża struktur 3x2 i 3x1 o pokryciu 2/3 na komórkę elementarną. Brak korelacji między rodzajem struktury w sąsiednich bruzdach atomowych podłoża powoduje, że nie obserwuje się wyraźnego obrazu dyfrakcyjnego od tych struktur. Wzrost pokrycia prowadzi początkowo do powstawania większych obszarów tych struktur, wydłużonych w kierunku [-111], a następnie tworzenia między tymi obszarami rzadkich struktur 5x1 i 6x1, które przy dalszym wzroście pokrycia zagęszczają się, tworząc warstwę heksagonalną. Taką interpretację w pełni popierają, opublikowane w 2015 roku w Applied Surface Science, obliczenia DFT wykonane przez mgr. Michała Szcześniaka z grupy prof. Czesława Oleksego. Mgr Jakub Śliwiński jest współautorem tej publikacji.

Dla adsorpcji Ho w temperaturze pokojowej wykonano również pomiary krzywych termodesorpcji. Krzywe rejestrowano w funkcji czasu nanoszenia Ho, weryfikując strukturę warstwy przed desorpcją pomiarem obrazu dyfrakcyjnego. Dla pokryć do około 0.5 ML obserwowano tylko jeden pik desorpcji, co potwierdza, że struktury 3x1 i 3x2 mają zbliżoną stabilność.

Podsumowując, w Rozdziale 5 przeprowadzono kompleksową analizę przebiegu adsorpcji Ho/Mo(211). Wyniki pomiarów zostały w sposób spójny zinterpretowane bez odwoływania się do koncepcji tworzenia stopu powierzchniowego. Wyjaśniono, dlaczego obrazy dyfrakcyjne dla adsorpcji Ho na powierzchni Mo(211) nie wskazują na tworzenie się rzadkich struktur łańcuchowych. Zaproponowany opis adsorpcji Ho na ścianie Mo(211) można z dużym prawdopodobieństwem zastosować do opisu adsorpcji innych metali ziem rzadkich, co oznacza, że proponowana w pracach dotyczących adsorpcji Dy/Mo(211) koncepcja tworzenia szkła powierzchniowego jest błędna.

Dwa pozostałe rozdziały części eksperymentalnej rozprawy poświęcone są badaniom z udziałem srebra. W Rozdziale 6 przeanalizowano przebieg adsorpcji Ag na Mo(211) wskazując, że mechanizm adsorpcji jest niemal taki sam jak dla układu Ag/W(211). Monowarstwę srebra zdefiniowano jako warstwę o gęstości atomów równej gęstości atomów powierzchni Mo(211). Zgodnie z oczekiwaniami warstwa o grubości 2ML Ag odwzorowuje geometryczną strukturę podłoża modyfikując jednocześnie strukturę elektronową powierzchni i spełnia w ten sposób wymagania postawione warstwie buforowej.

Ostatni, eksperymentalny rozdział, Rozdział 7, dotyczy adsorpcji Ho na buforowych warstwach srebra. Uzyskane wyniki LEED i STM zgodnie wskazują, że dla warstwy buforowej o grubości 2ML, w przeciwieństwie do czystej powierzchni Mo(211), holm tworzy rzadkie struktury łańcuchowe. Jednak nieopublikowane jeszcze obliczenia z pierwszych zasad wykonane przez Prof. Czesława Oleksego i mgr. Michała Szcześniaka wskazują na niezgodności między przewidywanymi teoretycznie a zaobserwowanymi rzadkimi strukturami. Przyczyną takiego zachowania może być mieszanie się atomów Ho i Ag, co oznacza, że warstwa srebra nie stanowi stabilnej strukturalnie warstwy buforowej, czego się spodziewano.

Rozprawa ma pewne uchybienia redakcyjne, których listę zamieszczam poniżej. Nie są one na tyle istotne, aby w jakikolwiek sposób wpłynąć na moją pozytywną ocenę rozprawy.

Uwagi redakcyjne:

Str. 10

„Japonie”- Japonię

Str. 11 i dalsze

Rozważyłabym używanie słowa właściwości zamiast własności.

Str. 14

„Oznacza to, że na ekranie kamery LEED pojawiły się ... plamki pochodzące od adsorbentu...”

Rozumiem, że chodzi o plamki dyfrakcyjne na obrazie LEED, a nie zabrudzenie powierzchni ekranu adsorbentem.

Str. 18

„odległości między atomowych” raczej międzyatomowych

Str 19

Brak odwołania do rys 2.3

Str 23

„Schemat kamery LEED” raczej optyki LEED

Kamera wg słownika języka polskiego to urządzenie rejestrujące obrazy.

Str 26 i dalsze

elektronów Augerowskich – elektronów augerowskich lub Auger’a

Str. 33 i dalsze

„Narost” - kojarzy mi się z narością, czymś co narosło, a nie narastaniem sygnału

Str. 43 i następne

Jednostka Torr w języku polskim to Tor lub Tr

Str. 46

„Czas powstawania pierwszej monowarstwy ... przypadający na 25 minut naporowywania” na 25 minutę naporowywania

Str. 51

„Różnice w gęstości stanów elektronowych”-różnice gęstości...

Str. 52

„podobny do tego dla Gadolinu” - podobny do zaobserwowanego dla gadolinu

Str. 67 i dalsze

„Przebieg rampy temperaturowej” - przebieg zmian temperatury

Str. 85

„Ze względu na wielkość atomów Ag (2.889Å)” – może raczej - ze względu na odległości międzyatomowe w płaszczyźnie Ag(111)?

Str. 88

Niejasne zdanie: „Jest to wynikiem oddziaływania atomów znajdujących się w rowach z powierzchnią.”

Str. 97

kalkulacji z pierwszych zasad - ?

Pragnę wyraźnie podkreślić, że przedstawiona do recenzji rozprawa zawiera wartościowe i oryginalne wyniki eksperymentalne, poprawnie opracowane i zanalizowane oraz w przekonujący sposób zinterpretowane, co stanowi istotny wkład do badań cienkowarstwowych układów z udziałem metali ziem rzadkich.

Podsumowując uważam, że przedstawiona mi do recenzji rozprawa doktorska spełnia ustawowe wymagania i wnoszę o dopuszczenie mgr. Jakuba Śliwińskiego do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Jakub Śliwiński