

dr hab. Bartosz Such, prof. UJ
Wydział Fizyki, Astronomii i Informatyki Stosowanej
Uniwersytet Jagielloński
ul. Prof. St. Łojasiewicza
30-348 Kraków

Kraków, 27.07.2023



UNIWERSYTET
JAGIELLOŃSKI
W KRAKOWIE

Instytut Fizyki

im.

Mariana Smoluchowskiego

RECENZJA PRACY DOKTORSKIEJ

Mgr. Andrzeja Miszczuka

z tytułu

„Właściwości układów adsorpcyjnych Cu/Pt(111) i Pt/Cu(111)”

Przedstawiona mi do recenzji praca doktorska mgr. Andrzeja Miszczuka dotyczy eksperymentalnych badań mechanizmu wzrostu cienkich warstw miedzi na powierzchni (111) platyny oraz platyny na powierzchni (111) miedzi. Wyniki te są uzupełnione o badania relaksacji wierzchniej warstwy atomów powierzchni Pt(111) oraz pseudomorficzej monowarstwy atomów miedzi na Pt(111). Badania prowadzone przez Doktoranta dotyczą istotnych, tak technologicznie jak i naukowo, układów metalicznych. Szczególną wartością pracy dodaje zastosowanie do tych badań kierunkowej spektroskopii pików elastycznego (DEPES) – metody, która jest czuła na lokalne otoczenie atomów, a co za tym idzie, pozwala na określenie takich cech adsorbatów jak miejsca adsorpcyjne oraz relaksacja atomów.

Rozprawa składa się z pięciu zasadniczych rozdziałów. Pierwszy rozdział jest wstępem, opisującym sens podejmowanych badań, uzasadniającym wybór technik badawczych użytych przez Doktoranta jak również definiującym cele, które postawił przed sobą mgr Andrzej Miszczuk. Krótki rozdział drugi, zatytułowany „Przegląd literatury”, podaje najistotniejsze informacje opisane w literaturze naukowej dotyczące relaksacji kryształów, właściwości platyny i miedzi oraz struktury warstw miedzi na platynie (111), platynie na miedzi (111) oraz struktury stopu powierzchniowego tych materiałów.

Znacznie obszerniejszy i bardziej dogłębny jest rozdział trzeci, w którym doktorant charakteryzuje metody badawcze, których używał w swych badaniach. Są to spektroskopia elektronów Augera (AES), dyfrakcja niskoenergetycznych elektronów (LEED) oraz kierunkowa spektroskopia pików elastycznego (DEPES). W przypadku dwóch pierwszych, szeroko stosowanych w wielu badaniach technik podane są najistotniejsze informacje, natomiast szczególnie dużo miejsca i uwagi jest

ul. St. Łojasiewicza 11

PL 30-348 Kraków

tel. +48(12) 664-47-03

fax +48(12) 664-49-06

e-mail: fizyka@uj.edu.pl

poświęcone na wprowadzenie metody DEPES, będącej istotnym i oryginalnym wkładem ośrodka wrocławskiego do metod badania powierzchni. Jest to zaawansowana metoda bazująca na zjawisku ogniskowania postępowego elektronów na atomach kryształu, po którym nastąpić może elastyczne rozproszenie elektronów. Prawdopodobieństwo tego zjawiska zależne jest od wzajemnego położenia atomów, na których nastąpiło ogniskowanie i rozproszenie i dzięki temu może ono dostarczyć informacji o lokalnej strukturze materiału. W rozdziale przedstawiono aparaturę i procedurę eksperymentalną stosowaną w eksperymentach. Interpretacja otrzymanych wyników wymaga zasymulowania otrzymanych wzorów, nie dziwi zatem, że Doktorant poświęcił w rozprawie dużo uwagi mechanizmowi i teorii rozpraszania, których opanowanie było niezbędne do prawidłowego zrozumienia wyników.

Kolejny rozdział, zatytułowany „Wyniki i interpretacja” opisuje rezultaty uzyskane przez Doktoranta. Podzielony on został na trzy podrozdziały, dotyczące trzech zasadniczych problemów, których dotyczyły badania: wzrostu platyny na miedzi (111), miedzi na platynie (111) oraz relaksacji wierzchnich warstw platyny oraz pseudomorficznej warstwy miedzi. Po opisie wyników następuje rozdział piąty: „Wnioski”, zwięźle podsumowujący najistotniejsze rezultaty badań trzech wymienionych wcześniej systemów. Praca zakończona jest szeroką bibliografią oraz spisem prac, których Doktorant był autorem.

W części dotyczącej badań dotyczących wzrostu Cu/Pt(111) oraz Pt/Cu(111) Doktorant wykorzystał ten sam schemat eksperymentu. Czystość podkładu została zweryfikowana przy pomocy spektroskopii elektronów Augera. Grubość powstałej warstwy adsorbentu również była monitorowana przez obserwację zmiany intensywności wybranej linii materiału podkładu. Dzięki temu, mgr. Andrzej Miszczuk był w stanie zidentyfikować moment, kiedy na powierzchni powstawała pierwsza i kolejne monowarstwy nanoszonego materiału. Jednocześnie dalekozasięgowy porządek na powierzchni sprawdzany był w wybranych momentach za pomocą niskoenergetycznej dyfrakcji elektronów. Po zidentyfikowaniu kluczowych dla zrozumienia procesu grubości naniesionej warstwy, przeprowadzone zostały dla nich pomiary kierunkowej spektroskopii piku elastycznego.

W przypadku wzrostu miedzi na platynie, badania prowadzono w dwóch temperaturach wzrostu: 330K oraz 450K. W temperaturze 330K, pierwsza warstwa miedzi zachowywała 8% niedopasowywanie stałej sieci w stosunku do stałej podkładu. Świadczyły o tym zarówno pojawiające się plamki satelitarne wokół plamek odpowiadających strukturze podkładu na obrazach LEED jak i analiza obrazów DEPES. W przypadku obrazów DEPES, niezbędne jest założenie pewnej struktury a następnie przeprowadzenie symulacji numerycznych zgodnie z metodologią przedstawioną w rozdziale trzecim. Zgodność pomiędzy obrazami eksperymentalnym i teoretycznym była określana przez R-factor, bazujący na czynniku korelacji Pearsona. Obliczenia te pokazały, że najniższą wielkość współczynnika R-factor ma bez wątpienia układ, w którym komórka adsorbentu Cu(13x13) odpowiada komórce podkładu Pt(12x12). Choć ciekawe jest, że dla miejsc adsorpcyjnych A/CBA i

wierzchołkowych również uzyskano dodatnie korelacje. W przypadku grubszej warstwy – 5ML obraz DEPES jest niemal identyczny z tym uzyskanym dla monokryształu miedzi. Szkoda, że nie obliczono tu R-factora, gdyż ciekawe by było zobaczenie jak bliski zeru może on być przy tak dobrym dopasowaniu. W przypadku wzrostu w 450K, pierwsza warstwa miedzi tworzy warstwę pseudomorficzną – i tu uwidacznia się przewaga DEPES nad np. LEED – możliwe okazało się zidentyfikowanie miejsca adsorpcyjnego atomów miedzi.

W przypadku układu Pt/Cu(111) schemat myślowy eksperymentów był podobny, jednak stopień skomplikowania interpretacji wyników istotnie większy, gdyż oprócz różnych możliwych miejsc adsorpcyjnych wzięto pod uwagę możliwość powstawania stopu powierzchniowego Cu_3Pt o znanej strukturze, jak również istnienie domen na powierzchni układu. Otrzymane wyniki wskazują, że przy wzroście układu w 330K, warstwa jest skompresowana i obserwowany jest wzrost stałej sieci w miarę wzrostu grubości warstwy. Udało się również pokazać fakt formowania się domen platyny rosnących w sekwencjach A/CBA i B/CBA w proporcjach 58%-42% w przypadku monowarstwy, jak i wynikające z tego domeny na grubszej warstwie (6ML) w proporcji 2/3-1/3. Tu pojawiają się pytania – od czego te proporcje są zależne? Czy dla kilkakrotnie przeprowadzonego wzrostu na tym samym kryształcie dostaniemy podobne wartości? Czy struktura podłoża gra tu rolę (gęstość defektów, powierzchnia wycinalna)? Czy wzrost populacji domeny nieodwróconej w miarę wzrostu grubości warstwy jest tu indywidualnym przypadkiem czy też regułą? Czy zatem dla odpowiednio grubej warstwy zostanie ona całkowicie „wyleczona”?

Trzecim zasadniczym tematem rozprawy mgr Andrzeja Miszczuka jest badanie relaksacji wierzchnich warstw kryształu platyny oraz opisywanej wcześniej pseudomorficznej warstwy Cu na platynie. Metoda DEPES, ze względu na to, że wykorzystuje ogniskowanie postępowe, jest czuła na zmianę odległości pomiędzy warstwami atomowymi tworzącymi kryształ. Zatem dzięki porównaniu otrzymanych widm z widmami teoretycznymi obliczonymi dla różnych położeń wierzchniej możliwe było wyznaczenie relaksacji zarówno wierzchniej warstwy platyny (jest ona ok 0,7% dalej niż wynikałoby to z modelu idealnego kryształu) jak i pseudomorficznej warstwy miedzi (jest ona ok 6,9% bliżej niż byłyby idealnie położone atomy platyny).

Badania prowadzone przez mgr Andrzeja Miszczuka są częścią bardzo aktualnej tematyki dotyczącej struktury powierzchni kryształów metali. Metale takie jak miedź i platyna mają kolosalne znaczenie np. w katalizie, a ich struktura, relaksacje powierzchni czy mechanizmy wzrostu mają kapitalne znaczenie dla prawidłowego i wydajnego ich zastosowania. Nic zatem dziwnego, że materiał zebrany przez Doktoranta stał się kanwą trzech artykułów w bardzo dobrych czasopismach naukowych: dwóch w Applied Surface Science oraz jednego w Journal of Electron Spectroscopy. Oprócz tych trzech prac, w których mgr Andrzej Miszczuk jest pierwszym autorem, współpracował on również przy powstaniu kolejnych pięciu publikacji. Podczas przygotowania pracy wykazał on że jest w stanie przeprowadzić kompletne badania eksperymentalne przy użyciu bardzo skomplikowanych technik pracujących w warunkach ultrawysokiej próżni. Jednocześnie był w stanie

przeprowadzić wyrafinowane symulacje, które pomogły mu w interpretacji otrzymanych wyników. Co warto zauważyć, badania układów opisane są chronologicznie (jeśli wierzyć datom publikacji odpowiednich artykułów) i moim zdaniem jakość pracy Doktoranta – i tak wysoka na początku – rosła z każdym nowym zagadnieniem. Świadczy to o znakomitym rozwoju umiejętności i zrozumienia problemu przez mgr Andrzeja Miszczuka.

Oczywiście, w pracy można znaleźć pewne niedociągnięcia. Rozdział zatytułowany „Przegląd literatury” jest troszkę rozczarowujący – jestem pewien, że mogło się tam znaleźć dużo więcej informacji, zwłaszcza jeśli porównamy to z pieczołowitością z jaką Doktorant opisuje metodę DEPES. Również opis badań poszczególnych układów mógłby być nieco rozszerzony, gdyż teraz bardzo wiernie podąża za treścią opublikowanych artykułów, a na pewno jest wiele interesujących szczegółów, które pominięte z braku miejsca w czasopiśmie, mogłyby się znaleźć w Rozprawie – np. dodatkowe informacje o obliczeniach DFT wspomnianych na stronie 107. Zdarza się również że oznaczenia użyte w tekście, rysunkach czy tabelach nie są konsystentne (np. rysunek 17 i tekst na stronie 48; rysunek 46 i tabela 1), bądź na rysunkach pojawiają się symbole nieopisane w tekście (rysunek 6).

Niemniej praca jest dobrze i czytelnie skonstruowana. Nie ma kłopotu by podążać za tokiem rozumowania Autora, ilustracje są czytelne i dobrze ilustrują rozumowanie i otrzymane przez Doktoranta wyniki. Prezentuje ona cenny wkład do wiedzy o układach metalicznych i prezentuje wysoki poziom i samodzielność naukową mgr Andrzeja Miszczuka. W związku z tym, jestem pewien że spełnia ona wszystkie wymogi stawiane pracom doktorskim przez „Ustawę o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule naukowym w zakresie sztuki” (Dz. U. z 2016 r. poz.882) i wnioskuję o dopuszczenie mgr Andrzeja Miszczuka do dalszych etapów przewodu doktorskiego.



dr hab. Bartosz Such