



UMCS
INSTYTUT FIZYKI

UNIwersYTET MARIi CURIE-SKŁODOWSKIEJ W LUBLINIE
Wydział Matematyki, Fizyki i Informatyki

Instytut Fizyki

pl. Marii Curie-Skłodowskiej 1, 20-031 Lublin; tel. (081) 537 61 43; fax (081) 537 61 91
e-mail: fizyka@umcs.lublin.pl; www.fizyka.umcs.lublin.pl

Prof. dr hab. Ryszard Zdyb
Katedra Fizyki Powierzchni i Nanostruktur
Instytut Fizyki UMCS
e-mail: ryszard.zdyb@umcs.pl

**Recenzja rozprawy doktorskiej mgr. Andrzeja Miszczuka
pt. Właściwości układów adsorpcyjnych Cu/Pt(111) i Pt/Cu(111)**

Rozprawa doktorska mgr. Andrzeja Miszczuka poświęcona jest badaniom podstawowych właściwości fizycznych metalicznych układów adsorpcyjnych Cu-Pt. Motywacją do podjęcia badań są katalityczne właściwości badanych struktur i potrzeba szczegółowego zrozumienia ich budowy w skali atomowej. Do realizacji postawionych w rozprawie zadań mgr A. Miszczuk używa powierzchniowo czułych metod eksperymentalnych: spektroskopii elektronów Augera (AES), dyfrakcji niskoenergetycznych elektronów (LEED) oraz kierunkowej spektroskopii piku elastycznego (DEPES). Wyniki badań doświadczalnych zostały wsparte teoretycznymi obliczeniami bazującymi na formalizmie wielokrotnego rozpraszania elektronów z zastosowaniem analizy *R-factor*.

Praca doktorska została wykonana na Wydziale Fizyki i Astronomii Uniwersytetu Wrocławskiego. Promotorem rozprawy jest prof. dr hab. Marek Nowicki. Rozprawa składa się z siedmiu rozdziałów: na pierwszy składają się cele rozprawy i wstęp, rozdział drugi zawiera przegląd literatury, w trzecim znajduje się opis metod badawczych. Wyniki oraz wnioski płynące z badań zawarte są w rozdziale czwartym i piątym. Rozdział szósty i siódmy to odpowiednio spis literatury zawierający 86 pozycji i lista ośmiu publikacji, których Doktorant jest autorem/współautorem. Trzy spośród ośmiu autorskich artykułów zawierają wyniki przedstawione w dysertacji. Mgr Andrzej Miszczuk jest ich pierwszym autorem, a w przypadku dwóch, opublikowanych w Applied Surface Science, autorem korespondencyjnym. Rozprawa jest napisana w języku polskim, liczy 127 stron.

Rozprawa doktorska zaczyna się od zdefiniowania szczegółowych celów badawczych. Jest to określenie składu chemicznego badanych próbek, sposobu wzrostu ultracienkich warstw Pt i Cu, ich struktury krystalograficznej, morfologii powierzchni oraz relaksacji warstw. Następnie we Wstępie Autor wprowadza czytelnika w skondensowany sposób w tematykę rozprawy oraz metodologię badań ze szczególnym wyróżnieniem techniki kierunkowej spektroskopii piku elastycznego. Rozdział drugi dotyczy przeglądu literatury i zawiera najważniejsze pozycje z punktu widzenia tematyki podejmowanej w rozprawie.

W następnej części rozprawy Autor omawia techniki eksperymentalne używane do realizacji zadań badawczych oraz stosowaną aparaturę pomiarową. W kolejności przedstawia: spektroskopię elektronów Augera, dyfrakcję niskoenergetycznych elektronów oraz kierunkową spektroskopię piku elastycznego. Przy opisie poszczególnych technik pomiarowych przedstawione są najważniejsze schematy, połączenia oraz podstawy teoretyczne wraz z odpowiednimi formułami. W większości przypadków wprowadzane opisy teoretyczne technik zrobione są w sposób systematyczny i przejrzysty. Wyjątkowo w równaniu (47) pojawiają się wielkości, które nie zostały zdefiniowane.

Opis techniki DEPES jest najbardziej rozbudowany. Składa się z siedmiu podrozdziałów, umożliwiających czytelnikowi szczegółowe zapoznanie się z podstawami teoretycznymi, budową aparatury, sposobem zbierania danych oraz ich analizą. Rozdział jest niewątpliwie wartościowy – pomiary DEPES i wynikające z nich wnioski stanowią trzon rozprawy doktorskiej. Niewielkim mankamentem tej części jest brak wstępnego komentarza umożliwiającego zrozumienie zasadności wprowadzania kolejnych podrozdziałów. Z tego powodu poszczególne części sprawiają wrażenie przypadkowo umieszczonych.

Ostatnia część rozdziału opisującego metody badawcze dotyczy opisu aparatury. Autor rozprawy przedstawia najistotniejsze informacje o aparaturze ilustrując je dwiema fotografiami. W mojej opinii w tym podrozdziale brakuje szczegółów dotyczących procedury czyszczenia i przygotowania próbek do pomiarów. Procedura ta częściowo została omówiona w rozdziale z wynikami (str. 73). W tym samym miejscu mogłyby się także znaleźć dodatkowe informacje dotyczące weryfikacji czystości podłoża, źródeł, osadzania warstw, szczegółowych warunków, w których były prowadzone eksperymenty itp.

Rozdział piąty stanowi zasadniczą część rozprawy, w której przedstawione zostały wyniki pomiarów. Pierwsze dwie części dotyczą osadzania miedzi i platyny odpowiednio na powierzchni Pt(111) i Cu(111). Doktorant opisuje wzrost warstw w zależności od temperatury podłoża w trakcie osadzania. Na podstawie wyników AES wnioskuje o charakterze (warstwowy lub nie) i tempie wzrostu warstw. Z pomiarów LEED mgr A. Miszczuk otrzymuje informacje o wzroście pierwszej pseudomorficznnej warstwy Cu na Pt(111) w temperaturze 450 K i utworzeniu komórki Cu(13x13) podczas depozycji prowadzonej w temperaturze pokojowej. W przypadku wzrostu Pt na Cu(111) w temperaturze pokojowej mamy do czynienia z warstwowym wzrostem Pt, przynajmniej trzech pierwszych warstw.

O ile pomiary AES i LEED należą do standardowych technik, Doktorant stosując metodę DEPES otrzymuje wyniki, które dostarczają nowych, nietypowych informacji na temat badanych układów. Przede wszystkim mgr A. Miszczuk z powodzeniem wykorzystuje technikę DEPES do opisu sekwencji położenia warstwy adsorbentu Cu na powierzchni Pt(111) oraz Pt na Cu(111). W tym celu Doktorant wspiera się obliczeniami bazującymi na formalizmie wielokrotnego rozpraszania elektronów z zastosowaniem analizy *R-factor* (nie jest jasne, czy Doktorant wykonywał obliczenia samodzielnie). Technika DEPES umożliwiła również Doktorantowi identyfikację domenowego wzrostu warstwy platyny na miedzi. Porównanie z wynikami obliczeń teoretycznych dało także możliwość określenia populacji poszczególnych domen. Bardzo ważnym wnioskiem płynącym z analizy wyników DEPES jest wskazanie na tworzenie się powierzchniowego stopu Cu₃Pt nawet w temperaturze pokojowej. Poza wartością naukową zaprezentowane wyniki w jasny sposób przedstawiają szerokie możliwości techniki DEPES.

Komentarze i pytania do części z wynikami:

1. Rys. 30 przedstawia wyniki pomiarów AES. Oś rzędnych opisana jest jako „Intensywność” natomiast kształt widm AES wskazuje na drugą pochodną. Jeżeli jest to druga pochodna, to dlaczego jako charakterystyczne pozycje wskazane są minima? Według części wprowadzającej do techniki AES, Rys. 7, powinien to być punkt przegięcia (energia, przy której druga pochodna osiąga wartość równą zero).



2. Na Rys. 31 i Rys. 41 przedstawione są teoretyczne wartości względnego natężenia sygnału pochodzącego od podłoża dla różnych pokryć adsorbentu. W mojej opinii warto było przytoczyć odpowiednią formułę, na podstawie której wartości zostały otrzymane i podać wartości parametrów, które zostały użyte w obliczeniach: grubość warstwy adsorbentu, kąt padania wiązki elektronów, kąt akceptacji kolektora RFA, wartość średniej drogi swobodnej dla nieelastycznego rozpraszania elektronów.
3. Na Rys. 32b trudno jest dostrzec satelitarne plamki dyfrakcyjne, o których Autor pisze w tekście.
4. „Po 3000 s adsorpcji odpowiadających ok. 3 ML...” - według wcześniej przedstawionego skalowania 3000 s odpowiada pokryciu równemu 3,75 ML.
5. W podpisie Rys. 36 znajduje się informacja dotycząca „tabeli ilustrującej zasadność utworzenia klastra zawierającego 12x12 atomów platyny w warstwie...”. W tekście brakuje komentarza na ten temat i wyjaśnienia mówiącego wprost o takim wyborze.

W osobnym podrozdziale Doktorant zawarł wyniki pomiarów relaksacji wierzchniej warstwy monokryształu podłoża i adsorbentu. Technika DEPES doskonale nadaje się do określania zmian wartości odległości międzypłaszczyznowej wierzchniej warstwy atomów w kryształach. Doktorant z powodzeniem wykorzystał ten fakt i określił wartość relaksacji pierwszej warstwy płaszczyzny (111) monokryształu platyny oraz odległość monowarstwy miedzi od powierzchni Pt(111). Warto podkreślić, że były to pierwsze tego typu eksperymenty z wykorzystaniem techniki DEPES, co z pewnością należy zaliczyć jako istotne osiągnięcie mgr. A. Miszczuka. W związku z wagą zagadnienia w części tej brakuje dyskusji na temat zalet i ewentualnych wad metody oraz dyskusji i określenia wartości niepewności pomiarowej otrzymanych wyników. Biorąc pod uwagę nieliczne techniki eksperymentalne umożliwiające bezpośredni pomiar relaksacji warstw byłaby to cenne, dodatkowe informacje.

Omówione wyniki doświadczalne zostały podsumowane w rozdziale piątym, w którym mgr Andrzej Miszczuk przedstawia najważniejsze wnioski płynące z przeprowadzonych badań naukowych.

Układ rozprawy nieznacznie odbiega od typowego ale jest czytelny. Całość napisana jest w zrozumiałym sposobie. W mojej opinii niektóre części rozprawy mogłyby być rozszerzone. Poza drobnymi błędami edytorskimi Autor nie ustrzegł się kilku innych niedociągnięć:

- w pracy znajdują się rysunki, które są dość skomplikowane a ich opis w tekście jest lakoniczny, np. Rys. 24, Rys. 25;
- powtórzenie oznaczenia B: jest to „...waga pojedynczego emitera w funkcji odległości od powierzchni r_z ...” (str. 58) oraz parametr B w równaniu opisującym „tło mapy DEPES” (str. 64);
- żargon i brak precyzji, np. tendencja do minimalizacji energii powierzchniowej, waga pojedynczego emitera, tło mapy DEPES może być przybliżone funkcją kosinus kąta polarnego, kryształ o strukturze fcc charakteryzuje się kolejnością ułożenia atomów ABC, sygnał od platyny.

Przedstawione w niniejszej recenzji pytania i uwagi dotyczą w znacznej części technicznej strony rozprawy. Nieliczne merytoryczne pytania wynikają głównie z częściowo lakonicznego charakteru przedstawionych informacji. Rozprawa dostarcza szereg nowych informacji na temat badanych układów, które zostały opublikowane w uznanych, międzynarodowych periodykach. Ponadto zaprezentowane wyniki



badan pokazujac bardzo duzy potencjal techniki DEPES w uzyskiwaniu podstawowych informacji dotyczacych krystalografii czystych i modyfikowanych obecnościa adsorbentu powierzchni kryształów.

Podsumowujac, przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska stanowi jednolity opis podstawowych wlasności strukturalnych i morfologii w skali atomowej układow Cu-Pt. Tym samym stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego. Stwierdzam, że rozprawa doktorska mgr. Andrzeja Miszczuka spełnia wymagania ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym stawiane rozprawom doktorskim i może być dopuszczona do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Ryszard Zdeł

