



## WYDZIAŁ FIZYKI I ASTRONOMII

INSTYTUT FIZYKI DOŚWIADCZALNEJ

pl. Maxa Borna 9  
50-204 Wrocław

tel. +48 71 375 93 02  
fax +48 71 328 73 65

sekr@ifd.uni.wroc.pl | www.ifd.uni.wroc.pl

POLITECHNIKA POZNAŃSKA		
WYDZIAŁ INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ I FIZYKI TECHNICZNEJ		
DNIA	08-01-2024	DNIA
WPŁYNEŁO		

DF-63/2/2024

Wrocław, 30 grudnia 2023

Dr hab. Grażyna Antczak, prof. UW  
Instytut Fizyki Doświadczalnej  
Wydział Fizyki i Astronomii  
Uniwersytet Wrocławski  
Pl. Maksa Borna 9  
50-204 Wrocław

### RECENZJA PRACY DOKTORSKIEJ

**mgr Marty Izabeli Przychodniej**

pt. „Preparation and characterization of two-dimensional surface alloys of rare earth metals on Pt(111)”

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska mgr Marty Izabeli Przychodniej dotyczy badań własności stopów powierzchniowych metali ziem rzadkich (gadolinu i dysprozu) wytworzonych na powierzchni platyny (111). Celem postawionym w pracy jest scharakteryzowanie własności strukturalnych, elektronowych oraz magnetycznych tych stopów. Do wytworzenia stopu powierzchniowego Doktorantka używa tzw. reaktywnej depozycji, czyli adsorpcji w podwyższonej temperaturze. Tematyka pracy wpisuje się w nurt poszukiwań nowych materiałów funkcjonalnych, tak potrzebnych do rozwoju nowych technologii.

Praca doktorska napisana jest w języku angielskim, liczy 127 stron, nie uwzględniając streszczenia, listy skrótów, spisu treści oraz podziękowań. W pracy zacytowano 162 pozycje literaturowe, z czego jedna pozycja jest publikacją Doktorantki. W tym miejscu należy zauważyć, że wg Web of Science z dnia 29.12.2023, Doktorantka jest współautorką siedmiu publikacji, z czego w przypadku dwóch z nich jest pierwszym, czyli wiodącym, autorem. Tylko jedna publikacja dotyczy tematyki pracy doktorskiej. Pokazuje to zaangażowanie mgr Marty Przychodniej w badania prowadzone w jednostce badawczej, w której realizuje pracę doktorską

Praca rozpoczyna się wstępem oznaczonym jako rozdział pierwszy. W rozdziale drugim zostały przedstawione koncepcje teoretyczne, które Doktorantka zawężyła do dwóch tematów: oddziaływań magnetycznych i wzrostu cienkich warstw. Ten drugi temat jest omówiony dość pobieżnie. Zdanie, które wzbudziło moje wątpliwości brzmi: „The growth may be controlled by deposition rate or substrate temperature”. Jest to dość duże uproszczenie sytuacji, ponieważ wzrost zawsze jest kontrolowany poprzez zależności między oddziaływaniami adsorbat-substrat i adsorbat-adsorbat. Temperatura oraz tempo adsorpcji może tylko zmodyfikować wypracowany przez te wielkości kompromis. W kolejnym podrozdziale omówiony został obecny stan wiedzy dotyczący stopów metali ziem rzadkich (REM) z metalami szlachetnymi. Następnie przystąpiono do obszernego opisu zastosowanych metod badawczych. W moim odczuciu opis stanu wiedzy oraz technik eksperymentalnych jest zrobiony poprawnie. Szczegółowość opisu zastosowanych metod jest adekwatna do dużej liczby zastosowanych technik badawczych.

W rozdziale piątym opisane zostały techniczne ustawienia aparatury, przy pomocy której wykonane zostały pomiary. Zamieszczony tutaj opis jest bardzo szczegółowy, zbyt szczegółowy w stosunku do potrzeb tej pracy. Dla zrozumienia przedstawionych wyników, nie istotna jest – na przykład – informacja że w aparaturze badawczej w Hamburgu zastosowano duży zawór szufladowy do oddzielenia komór badawczych. Równie dobrze mógłby być to mały zawór, jeśli pozwoliłby na efektywny transfer próbki pomiędzy komorami. Takich drobiazgowych opisów aparaturowych jest tutaj więcej, co niestety skutecznie rozprasza uwagę czytelnika od istoty problemu. Warto jednak zauważyć, że taki szczegółowy opis prawdopodobnie wynika z dużego zaangażowania mgr Marty Przychodniej w techniczną stronę przygotowania eksperymentu.

W rozdziale szóstym Doktorantka zamieściła wyniki swojej pracy badawczej. Pierwszy i drugi podrozdział poświęcone są procesowi przygotowania powierzchni platyny do badań oraz procedury wytworzenia konkretnego stopu powierzchniowego. Doktorantka niefortunnie określa jednostką „L” zarówno liczbę warstw konkretnego stopu powierzchniowego (1L GdPt<sub>2</sub>, 1L GdPt<sub>5</sub>), jak i ilość materiału zdeponowanego na próbce. Jako pokrycie odpowiadające „1L” w pracy założono, że jest to ilość REM potrzebnego do utworzenia pojedynczej warstwy stopu 1L-REM-Pt<sub>2</sub> na całej powierzchni. Liczba warstw wytworzonego stopu jest tylko pośrednio skorelowana z ilością materiału

zdeponowanego na próbce w danej temperaturze. Zadaniem diagramu fazowego (rysunki 6.9 i 6.19) jest wykazanie tej zależności. Zastosowanie tej samej jednostki dla obu tych wielkości dezorientuje więc czytelnika. Sytuacja wyjaśnia się, po lekturze publikacji Doktorantki (Phys Rev B **105** 2022 035416), gdzie słusznie te dwie wielkości są wyraźnie rozróżnione. Pokrycie jest wyrażone w monowarstwach (ML), a liczba warstw konkretnego stopu poprzez notację 1L oraz 2L.

Na rysunku 6.3 przedstawiono obrazy STM ilustrujące zależności temperaturowe tworzenia się stopu 1L DyPt<sub>2</sub>. Brak kompletnego uporządkowania strukturalnego, widoczny na obrazie z skaningowej mikroskopii tunelowej (STM) po depozycji 1L Dy w temperaturze 1155K, Doktorantka przypisała tworzeniu się „overlayer” z platyny. Zastanawia fakt, czy Doktorantka w tym miejscu rozważyła możliwość zmiany współczynnika przylegania Dy lub transformacje powierzchni typu porządek-nieporządek w tej temperaturze. W pierwszym przypadku oznaczałoby to niedobór dysprozu do utworzenia stopu 1L DyPt<sub>2</sub>, a w drugim zaburzenie porządku przez czynnik entropowy. Czy prowadzone zostały jakieś badania sprawdzające takie możliwości?

W kolejnych dwóch podrozdziałach opisane zostały własności wytworzonych stopów powierzchniowych. Do określenia własności strukturalnych Doktorantka użyła kombinacji STM z dyfrakcją niskoenergetycznych elektronów (LEED). Na podstawie analizy obrazów STM o wysokiej rozdzielczości, zidentyfikowane zostały trzy rodzaje stopów powierzchniowych gadolinu z platyną: 1L GdPt<sub>2</sub>, 1L GdPt<sub>5</sub>, 2L GdPt<sub>5</sub> oraz dwa rodzaje dla stopu dysproz-platyna: 1L DyPt<sub>2</sub>, 3L DyPt<sub>2</sub>. Obrazy STM o wysokiej rozdzielczości są bardzo czytelne i łatwo tutaj dostrzec wzory Moré powstałe w wyniku niedopasowania struktury stopu powierzchniowego do struktury podłoża. Jednakże na rysunkach 6.4 oraz 6.14 nie zaznaczono kierunków krystalograficznych, dlatego utrudnione jest skorelowanie utworzonych superstruktur z odwzorowaniem powierzchni w sieci odwrotnej uzyskanej przy pomocy LEED-u. Rodzi się więc pytanie, czy wektory bazowe warstwy kagomé dla 1L GdPt<sub>5</sub> skierowane są w innym kierunku, niż wektory tej warstwy dla 2L GdPt<sub>5</sub>? Czytelnik zyskałby także, gdyby rysunki te były większe, ponieważ schematy umieszczone na obrazach STM są w obecnej wizualizacji słabo widoczne. W przypadku rysunku 6.4, recenzent skorzystał z publikacji Doktorantki (Phys Rev B **105** 2022 035416), gdzie wstawki te są czytelniejsze.

W opisie uzyskanych danych z dwóch wiodących technik (STM i LEED), brakuje bezpośredniego porównania rozmiarów komórki elementarnej otrzymanej z LEED z komórką elementarną wyznaczoną z STM. W pracy został umieszczony komentarz, że takie porównanie było utrudnione z powodu naprężenia występującego w warstwie oraz licznych dyslokacji. Jednakże, gdy porówna się macierz transformacji otrzymaną z obrazów LEED z odległościami międzyatomowymi zmierzonymi z obrazów STM, to ich korelacja jest całkiem dobra. Zestawienie w tabeli wielkości otrzymanych z analizy obrazów LEED z wielkościami wyznaczonymi z obrazów STM oraz obliczeń DFT, znacząco wzbogaciłoby prezentację wyników. Zastanawia też przedstawienie macierzy transformacji z dokładnością do czwartego miejsca po przecinku. Przy zastosowaniu zapisu o takiej dokładności, niezbędna jest analiza wspierająca stwierdzenie, że liczby na czwartym miejscu po przecinku są znaczące. W pracy nie został zamieszczony opis procedur, które pozwoliłyby jej wyznaczyć macierz transformacji z taką precyzją. Czy jakaś dodatkowa analiza została przeprowadzona?

Dla stopu powierzchniowego 2L GdPts Doktorantka stwierdziła występowanie na powierzchni domen rotacyjnych z obrotem ok. 30 stopni bazując na analizie obrazów LEED. Obserwacja ta została podsumowana uwagą: „The exact determination of rotational domains requires more statistics from LEED experiments on numerous samples”. Zastanawiam się, czego Doktorantka oczekuje po takich badaniach. Standardowy LEED uśrednia sytuację z obszaru dużo większego od pola obrazowania dostępnego dla STM. Dlatego to w przypadku STM konieczne jest obrazowanie różnych obszarów dla próbki zobrazowanej przez LEED. Otrzymanie tego samego zestawu refleksów na innej próbce potwierdzi jedynie powtarzalność procedury powstawania danego stopu, nie dostarczy natomiast dodatkowego dowodu na występowanie domen rotacyjnych. Jeśli porównamy obrazy przedstawione na rysunkach 6.4f i 6.4g to zaobserwujemy obrót w strukturze kagomé. Jak już wspomniałam, na tych obrazach STM nie zostały zaznaczone kierunki krystalograficzne. Jednakże zakładając, że gęsto upakowany kierunek powierzchni Pt(111) jest taki sam dla obu tych obrazów, to mamy na rysunku 6.4g zobrazowaną domenę obróconą właśnie o ok. 30 stopni względem domeny przedstawionej na rysunku 6.4f. Należałoby się więc zastanowić, czy zarejestrowany sygnał LEED częściowo nie pochodzi od warstwy drugiej GdPts? Oznaczałoby to, że druga warstwa stopu powierzchniowego jest obrócona o ok. 30 stopni względem warstwy pierwszej. Czy rozważona została taka możliwość?

Kolejne niefortunne sformułowanie, które wkradło się do pracy brzmi: „A more accurate angle is not possible to determine due to resolution of LEED images”. Nie jest jasne dla mnie, co Doktorantka ma na myśli pisząc „rozdzielczość obrazów LEED”. Wielkość refleksów obserwowanych w optyce LEED-owskiej zależy od ilości danej struktury obecnej na powierzchni. Dlatego refleksy będą ostrzejsze, gdy powierzchnia jest pokryta w całości danym ułożeniem strukturalnym, a bardziej rozmyte, jeśli będziemy mieć domeny, które częściowo pokrywają powierzchnie. To stan powierzchni, a nie rozdzielczość LEED-u decyduje o ostrości uzyskanych refleksów, a więc precyzji wyznaczenia macierzy transformacji.

W przypadku stopów powierzchniowych dla Dy-Pt, czytelnik zastanawia się, w jaki sposób zdefiniowana została multiwarstwa stopu powierzchniowego i dlaczego 3L DyPt<sub>2</sub> nie należy do tej grupy? Wg diagramu fazowego, nie zaobserwowano powstania na powierzchni 2L DyPt<sub>2</sub> czy 4L DyPt<sub>2</sub>. Skąd to wiadomo? Przydałoby się wyjaśnienie, czy mamy do czynienia z zakazanymi grubościami stopu, co byłoby bardzo ciekawym wynikiem. Rozróżnienie między stopem powierzchniowym 1L DyPt<sub>2</sub> i 3LDyPt<sub>2</sub> jest dość słabe. Opiera się ono na zmniejszonej „apparent corrugation”, nieznacznie różniącym się wzorem Moré, obniżoną liczbą dyslokacji liniowych oraz relaksacją strukturalną. Brakuje tutaj uzasadnienia, dlaczego tych wszystkich warunków nie mógłby spełnić np. stop powierzchniowy 2L DyPt<sub>2</sub> lub 4L DyPt<sub>2</sub>? W pracy nie jest dokładnie sprecyzowane, skąd wiadomo, że dla 3LDyPt<sub>2</sub> mamy trzy warstwy stopu powierzchniowego.

Do wyznaczenia własności elektronowych Doktorantka użyła skaningową mikroskopię tunelową w modzie spektroskopowym. Otrzymane wyniki dla stopów powierzchniowych Gd-Pt porównała z obliczeniami DFT. Wykazała, że stopy powierzchniowe 1LGdPt<sub>2</sub> oraz 1LGdPt<sub>5</sub> znacznie różnią się elektronicznie. W przypadku 1LGdPt<sub>2</sub>, w gęstości stanów obserwuje się głównie stany po stronie stanów nieobsadzonych, podczas gdy dla stopu 1LGdPt<sub>5</sub> po stronie stanów obsadzonych. Obserwacja ta została potwierdzona poprzez obliczenia DFT. Spowodowane jest to obecnością warstwy kagomé, ekranującej atomy Gd na powierzchni i w ten sposób wpływające na reaktywność tej powierzchni. Na podstawie porównania wyników eksperymentalnych z obliczeniami DFT, Doktorantka pokazała, że za stany nieobsadzone w stopie 1LGdPt<sub>2</sub> odpowiedzialne są głównie stany pochodzące od atomów Gd, podczas gdy dla 1LGdPt<sub>5</sub> oraz 2LGdPt<sub>5</sub> stany pochodzące głównie od atomów platyny ułożonych w strukturę kagomé. Sytuacja zmienia się w przypadku utworzenia stopu

powierzchniowego Dy-Pt. Obraz elektroniczny stopu 1L DyPt<sub>2</sub> – z powodu braku warstwy kagomé w tych stopach – jest podobny do obrazu elektronicznego stopu 3L DyPt<sub>2</sub>. Obserwuje się jednak przesunięcie charakterystycznych pików w stanach obsadzonych i nieobsadzonych – wystarczające, aby rozróżnić te dwa rodzaje stopów powierzchniowych elektronicznie. Dla stopu 1L DyPt<sub>2</sub> wyznaczone zostały także lokalne zmiany pracy wyjścia, które wskazują na przepływ ładunku między atomami platyny oraz dysprozu, powodując redukcję pracy wyjścia układu względem pracy wyjścia samej powierzchni platyny.

Do wyznaczenia własności magnetycznych Doktorantka użyła pomiarów magnetycznego dichroizmu kołowego promieniowania rentgenowskiego (XMCD) oraz spektroskopię absorpcyjną promieniowania rentgenowskiego (XAS), które przeprowadziła dla stopów powierzchniowych Gd-Pt w ALBA Synchrotron Light Facility oraz dla Dy-Pt w X-Treme Synchrotron Facility. Na podstawie tych pomiarów został wyznaczony moment magnetyczny danego stopu powierzchniowego oraz temperatura Curie. Temperatury Curie stopów powierzchniowych badanych przez Doktorantkę są niższe od temperatur Curie odpowiadających ich objętościowym odpowiednikom. Uzyskane wartości orbitalnych i spinowych momentów magnetycznych zostały porównane do literaturowych wielkości charakteryzujących czysty Gd oraz jon Gd<sup>3+</sup> oraz wartości uzyskanych przy użyciu DFT. Na podstawie tych pomiarów Doktorantka wyciągnęła wniosek, że stopy powierzchniowe zarówno Gd-Pt oraz Dy-Pt są materiałami ferromagnetycznymi o niskiej temperaturze Curie. Dla stopów powierzchniowych Dy-Pt Doktorantka przypisała różnicę między pozycjami pików M<sub>5</sub> i M<sub>4</sub> in XAS względem wartości tablicowych jonizacji atomów Dy. W tym miejscu rodzi się pytanie, czy Doktorantka ma jakiś dodatkowy argument na występowanie jonizacji Dy w stopie powierzchniowym Dy-Pt? Wartości wyznaczonych momentów magnetycznych znacząco różnią się od tych dla jonu Dy<sup>3+</sup>, co może oznaczać, że w stopie nie zachodzi jonizacja atomów Dy, a jedynie przesunięcie chemiczne, analogicznie do stopu powierzchniowego Gd-Pt.

W podsumowaniu trochę chaotycznie dokonano porównania wyników dla dwóch badanych układów. Zaniepokoiło mnie tutaj sformułowanie: „The correlation between the growth parameters and the fraction of surface occupied by each structure combined with their structural and electronic properties confirmed their identification”. Jakie parametry wzrostu miała na myśli Doktorantka? W jaki sposób nastąpiła

identyfikacja? W pracy rodzaje stopów powierzchniowych są bardzo ładnie scharakteryzowane, jednakże sposób identyfikacji występowania poszczególnych typów stopów jest nie dość dobrze opisany. Informacja ta jest rozproszona w różnych częściach pracy. Brakuje syntetycznego przedstawienia parametrów, które identyfikują dany typ stopu powierzchniowego. Widać jednak, że Doktorantka panuje nad identyfikacją typu stopu, jedynie nie podaje czytelnikowi recepty, jak dokonać tej identyfikacji.

Podsumowując – w pracy scharakteryzowano własności fizykochemiczne stopów powierzchniowych Gd-Pt oraz Dy-Pt. Wyniki te są wartościowe i oryginalne. Analiza wyników została wykonana rzetelnie. Zaobserwować można drobne potknięcia w opisie uzyskanych wyników oraz w precyzji przedstawianych wartości, jednakże nie umniejsza to wysokiej wartości otrzymanych wyników. Stwierdzam więc, że przedstawiona do recenzji praca doktorska spełnia wymogi ustawy z dnia 20 lipca 2018 r Prawo o Szkolnictwie Wyższym i Nauce, art. 186 (Dz. U. 2018 poz 1668) w związku z tym wnioskuje o jej przyjęcie i dopuszczenie mgr Martę Izabelę Przychodnię do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Równocześnie, z uwagi na wysoką wartość naukową przedstawionych wyników badań naukowych, wnioskuje o **wyróżnienie** pracy doktorskiej mgr Marty Izabeli Przychodniej.

Dr hab. Grażyna Antczak, prof. UW



