

**Recenzja osiągnięć naukowych i aktywności naukowej
dr Edyty Piskorskiej-Hommel
w postępowaniu o nadanie stopnia doktora habilitowanego**

Dr inż. Edyta Piskorska-Hommel odbyła studia na Wydziale Matematyczno-Fizycznym Uniwersytetu Szczecińskiego, gdzie w 1997 roku uzyskała tytuł zawodowy licencjata, a następnie, w 1999 roku, tytuł magistra inżyniera na Wydziale Elektrycznym Politechniki Szczecińskiej. W 2005 roku uzyskała stopień doktora nauk fizycznych w Instytucie Fizyki Polskiej Akademii nauk w Warszawie. Badania strukturalne metodą rentgenowskiej spektroskopii absorpcyjnej, które były podstawą pracy doktorskiej, są podstawowym narzędziem stosowanym w cyklu dziewięciu publikacji przedstawionych w postępowaniu o nadanie stopnia doktora habilitowanego. W przedstawionym do oceny cyklu dziewięciu publikacji zastosowano metody badawcze, takie jak rozciągnięta subtelna struktura rentgenowskiej krawędzi absorpcji (EXAFS), blisko krawędziowa struktura absorpcji rentgenowskiej (XANES) oraz subtelna struktura anomalnej dyfrakcji (DAFS). Otrzymanie dobrej jakości danych doświadczalnych, które jest warunkiem wiarygodnej analizy wyników i ich interpretacji, wymaga zastosowania synchrotronowych źródeł promieniowania rentgenowskiego. Takie pomiary zostały przeprowadzone w European Synchrotron Radiation Facility (ESRF) w Grenoble, w Deutsches Elektronen-Synchrotron (DESY) w Hamburgu oraz w SOLEIL w Saint-Aubin. Wymienione ośrodki dysponują najbardziej zaawansowanymi źródłami promieniowania i zapewniają najlepsze, obecnie dostępne warunki pomiarowe.

W pracy H1 przedstawiono wyniki badań lokalnej struktury kropek kwantowych CdSe/ZnSe metodami EXAFS dla krawędzi K kadmu i DAFS dla krawędzi K selenu. Kropki kwantowe otrzymano metodą osadzania cynku, kadmu i selenu z wiązek molekularnych na podłożu arsenku galu. W celu zredukowania wkładu pochodzącego od podłoża pomiary dyfrakcyjne przeprowadzono metodą, w której padająca wiązka promieniowania rentgenowskiego pada na próbkę pod małym kątem. Takie rozwiązanie zapewnia, że mierzony sygnał pochodzi głównie z warstwy powierzchniowej o grubości kilku nanometrów. Wyniki

pomiarów były analizowane przy użyciu programów ATHENA i ARTEMIS, a efekty wielokrotnego rozpraszania zostały uwzględnione przy zastosowaniu kodu FEEF8 do generacji ścieżek rozpraszania. W wyniku przeprowadzonej analizy uzyskanych danych wyznaczono odległości pomiędzy najbliższymi sąsiadami Cd-Se i Se-Zn. Wynoszą one 2.61 Å i 2.45 Å. Dla drugich sąsiadów Cd-Cd i Cd-Zn otrzymano wartości 4.37 Å i 4.18 Å. Te odległości międzyatomowe wyraźnie sugerują, że przybliżenie kryształu wirtualnego zakładające zajmowanie przez atomy średnich pozycji w sieci krystalicznej zdefiniowanych przez parametry sieciowe spełniające prawo Vegarda nie jest spełnione w skali atomowej. W tej skali struktura kropek kwantowych CdSe/ZnSe charakteryzuje się bimodalnym rozkładem długości wiązań. Ponadto zawartość kadmu w kropkach zmienia się w zakresie od 40% do 70%. Obliczenia teoretyczne metodą dynamiki molekularnej, wykorzystującej pełne pole sił walencyjnych (full valence-force field) z periodycznymi warunkami brzegowymi wykazały różnice w długości wiązań Cd-Se i Zn-Se oraz ich słabą zależność od składu.

Kolejne prace: H2, H3 i H4 dotyczą badań struktury i jej korelacji ze strukturą elektronową i z właściwościami magnetycznymi epitaksjalnych warstw (Ga,Mn)N. Tego typu materiały zaliczane są do grupy rozcieńczonych półprzewodników magnetycznych, w których jony metali przejściowych wbudowują się w pozycje atomów metali, co prowadzi do lokalizacji spinów w sieci krystalicznej i modyfikacji struktury elektronowej tych substancji. Podstawową metodą badawczą były, podobnie jak w przypadku pracy H1, była absorpcja promieniowania rentgenowskiego. W pracy H2 przedstawiono wyniki badań warstw (Ga,Mn)N o zawartości manganu do 10 atomowych procent, które zostały otrzymane metodą epitaksji z wiązek molekularnych ze źródeł plazmowych o częstościach radiowych na podłożach szafirowych pokrytych warstwą GaN o grubości kilku µm. Pomiar absorpcyjny zostały przeprowadzone dla krawędzi K manganu i analizowane analogicznie jak w przypadku pracy H1. Widma XANES dla zawartości manganu 5%, 7% i 10% są praktycznie identyczne, co świadczy o tym, że stopień utlenienia manganu we wszystkich próbkach jest taki sam i nie zależy od zawartości manganu. Kolejny problem dotyczył określenia czy atomy manganu zajmują pozycje międzywęzłowe czy podstawieniowe. Obliczenia teoretyczne przy użyciu kodu FEEF sugerują, że atomy manganu zajmują pozycje galu. Natomiast bazując na wynikach pomiarów XANES dla MnO (drugi stopień utlenienia) i Mn₂O₃ (trzeci stopień utlenienia) nie można w jednoznaczny sposób określić stopnia utlenienia manganu. Obliczenia teoretyczne widma XANES dla krawędzi K manganu metodą funkcjonału gęstości elektronowej dla kierunków spinu w górę i w dół wykazują ich dobrą zgodność z widmem doświadczalnym. Obliczenia gęstości stanów i analiza gęstości ładunku pozwoliły określić stan walencyjny jonów manganu

na 2.4+. Wyniki EXAFS i anomalnej dyfrakcji wykazały, że atomy manganu zajmują pozycje galu w strukturze epitaksjalnych warstw (Ga,Mn)N, jej wysoki stopień uporządkowania oraz obecność wakansów azotowych, co tłumaczy mieszany stopień utlenienia jonów manganu. Nie stwierdzono obecności innych faz w badanych warstwach, co było zaobserwowane w innych półprzewodnikach magnetycznych.

W pracy H3, jako kontynuacja badań przedstawionych w pracy H2, pomiary epitaksjalnych warstw otrzymanych metodą osadzania z wiązek molekularnych były przeprowadzone metodą fluorescencyjną EXAFS dla krawędzi K manganu i dwóch kierunków polaryzacji wiązki promieniowania użytego do pomiarów oraz dla promieniowania niespolaryzowanego. Liniowo spolaryzowane promieniowanie synchrotronowe umożliwia rozseparowanie wkładów do mierzonego sygnału EXAFS pochodzących od różnie zorientowanych wiązań chemicznych. Wybrano dwie orientacje warstw względem kierunku wektora pola elektrycznego promieniowania, jedna dla której pole elektryczne jest prawie równoległe do osi c i druga, gdy jest prostopadłe. Analiza otrzymanych widm wykazała anizotropię wiązań pomiędzy atomami manganu i azotu w zależności od polaryzacji. Obliczenia metodą funkcjonału gęstości elektronowej potwierdziły obecność wakansów azotowych w badanych warstwach. Ponadto w warstwach powierzchniowych stwierdzono obecność zanieczyszczeń w postaci atomów tlenu manganu.

Wpływ temperatury podłoża na właściwości magnetyczne epitaksjalnych warstw (Ga,Mn)N o zawartości manganu od 02% do 10% był badany w pracy H4. Pomiary subtelnej struktury rentgenowskiej krawędzi absorpcji dla krawędzi K manganu zostały przeprowadzone metodą fluorescencyjną przez dr Piskorską-Hommel. Dlatego oceniając osiągnięcie Habilitantki ograniczę się do tej części pracy. Oprócz warstw, które są głównym przedmiotem badań, przeprowadzono uzupełniające pomiary referencyjne dla tlenków manganu: MnO, Mn₂O₃ i MnO₂, w których jony manganu występują odpowiednio na drugim, trzecim i czwartym stopniu utlenienia. Z prostego porównania widm wynika, że krawędź absorpcji dla warstw (Ga,Mn)N leży pomiędzy krawędziami dla MnO i Mn₂O₃, co odpowiada stopniom utlenienia Mn²⁺ i Mn³⁺. Ponadto bliższe widmu dla (Ga,Mn)N jest to, odpowiadające stanowi Mn³⁺. Pierwsze maksimum dla warstw (Ga,Mn)N jest wyraźnie asymetryczne i składa się w dwóch składowych, których pozycje różnią się o około 1.6 eV. Obliczenia widm teoretycznych przy użyciu programu Wien2k dla składu Ga₁₅MnN₁₆, dla którego jeden z szesnastu atomów galu został zastąpiony przez atom manganu, dość dobrze odtwarzają szczegóły widma doświadczalnego. W konkluzji stwierdzono, że atom manganu w badanych warstwach

występuje w stanie mieszanym +3 i +2, z przewagą tego pierwszego. To tłumaczy ferromagnetyczny charakter warstw.

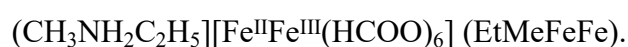
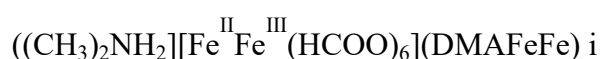
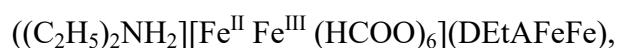
W kolejnych pracach dr Piskorska-Hommel brała aktywny udział, koncentrując się na pomiarach absorpcyjnych. W pracy H5 badała nanocząsteczki Fe_3O_4 i $\text{Pd}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ o właściwościach katalitycznych otrzymane metodą płomieniowej pirolizy natryskowej w procesie syntezy Fischera-Tropscha. Przeprowadziła pomiary subtelnej struktury rentgenowskiej krawędzi absorpcji dla tlenku żelaza domieszkowanego palladem w ilości od 1% do 10% Pd dla krawędzi K Pd i Fe. Aby określić wpływ reakcji Fischera-Tropscha oraz domieszki Pd na lokalną strukturę nanocząsteczek przeprowadzono pomiary dla zawartości palladu 1% i 10%, przed i po procesie katalizy. Zaobserwowano wyraźne zmiany w przebiegu transformacji Fouriera, zarówno dla większej zawartości palladu jak i po reakcji. Drugie maksimum, odpowiadające odległości Fe-Fe ma większą amplitudę po reakcji, co sugeruje bardziej metaliczny charakter nanocząsteczek. Pierwsze maksimum odpowiadające odległości pomiędzy atomami żelaza i tlenu po reakcji jest nadal widoczne, co świadczy, że nanocząsteczki zawierają tlenek żelaza w postaci niekryształicznej, ponieważ był niewykrywalny metodami dyfrakcyjnymi. Metalizacja nanocząsteczek zachodzi również w przypadku próbek o większej zawartości palladu.

Praca H6 dotyczy badań silnie redukowalnych mieszanych tlenkowych katalizatorów $\text{Ce}_{0.9}\text{Pd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ i $\text{Ce}_{0.7}\text{Yb}_{0.2}\text{Pd}_{0.11}\text{O}_{2-\delta}$. Przeprowadzono pomiary EXAFS i XANES dla krawędzi palladu metodą transmisyjną dla sproszkowanych próbek, umieszczonych w mikroreaktorze o średnicy 1-1.5 mm. To umożliwiło pomiary w różnych temperaturach podczas procesów redukcji i utleniania. Obie próbki mają strukturę typu fluorytu z uporządkowanymi wakansami tlenowymi. Wprowadzenie domieszek w postaci tlenku iterbu nie prowadzi do zmian typu struktury. Analiza widm wykazała, że wprowadzenie iterbu skutkuje silniejszą redukcją palladu. Oba katalizatory są stabilne do temperatury 80°C. W wyższych temperaturach aktywności redukcyjno-utleniające są różne. Dla katalizatora zawierającego iterb reakcje redukcji i utleniania zaczynają się w niższych temperaturach. Bardziej wydajnym i samoregenerującym się katalizatorem jest $\text{Ce}_{0.7}\text{Yb}_{0.2}\text{Pd}_{0.11}\text{O}_{2-\delta}$.

W pracy H7 kontynuowano badania przedstawione w pracy H6. Przeprowadzono pomiary XANES dla nanokrystalitów $\text{Ce}_{0.7}\text{Yb}_{0.2}\text{Pd}_{0.11}\text{O}_{2-\delta}$ podczas procesu redukcji w zakresie od temperatury pokojowej do 500°C dla krawędzi L_3 ceru. Ponadto w celu porównania przeprowadzono analogiczne pomiary dla CeO_2 i CeAlO_3 , w których atomy ceru wykazują różne stopnie utlenienia, mianowicie Ce^{4+} i Ce^{3+} , odpowiednio. Analiza porównawcza widm XANES przeprowadzona metodą liniowej kombinacji widm odniesienia wykazała, że w

temperaturze 70°C w zredukowanej próbce wkład Ce^{3+} wynosi 13%. W temperaturze 80°C wkład Ce^{3+} zwiększa się do 24% i ten wzrost zostaje zatrzymany w temperaturze 200°C przy zawartości Ce^{4+} 74%.

W pracy H8 przedstawione są badania lokalnej struktury i przemian fazowych w metalo-organicznych związkach zawierających jony żelaza o mieszanym stopniu utlenienia Fe^{2+} i Fe^{3+} :



Dla tych związków przeprowadzono pomiary XANES i EXAFS metodą fluorescencyjną dla krawędzi K żelaza w temperaturze pokojowej oraz temperaturach od 140K do 250 K. Jako materiały referencyjne zostały również zmierzone widma dla tlenków żelaza FeO i Fe₂O₃, w których jony Fe występują na drugim i trzecim stopniu utlenienia. Widma dla wszystkich trzech związków są praktycznie identyczne, co oznacza taki sam stopień utlenienia żelaza. Pomiary przeprowadzone dla (DMAFeFe) w temperaturach 140K i 150K oraz dla (DEtAFeFe) w temperaturach 240K i 250 K wskazują na mieszaną wartościowość żelaza, jak również na transfer elektronów pomiędzy sąsiadującymi jonami. W tych związkach w temperaturach 155K i 240K zachodzą przemiany fazowe typu porządek-nieporządek. Natomiast w (EtMeFeFe), dla którego nie zachodzi przemiana fazowa, jony Fe^{3+} są w większości. To sugeruje, że przemiany fazowe zachodzące w (DMAFeFe) i (DEtAFeFe) są związane z stosunkiem ilości jonów żelaza na drugim i trzecim stopniu utlenienia.

Praca H9 dotyczy badania przemiany fazowej w monokryształach RbNbWO₆, należących do grupy zdefektowanych pirochlorów. RbNbWO₆ w niskich temperaturach ma uporządkowaną strukturę tetragonalną o symetrii $I\bar{4}2d$ i w temperaturze 395K zmienia strukturę na regularną o symetrii $Fd\bar{3}m$ ze skorelowanym nieporządkiem. Badania metodami dyfrakcyjnymi dostarczają informacji o średniej strukturze. Skorelowany nieporządek ma charakter krótko zasięgowy i prowadzi do rozpraszania dyfuzyjnego, którego analiza może dostarczyć informacji o uporządkowaniu bliskiego zasięgu. Taka procedura ma jednak charakter jakościowy. Aby otrzymać dokładniejsze dane o lokalnej strukturze tego typu materiałów przeprowadzono pomiary EXAFS metodą transmisyjną dla krawędzi L₃ wolframu.

Analiza danych EXAFS potwierdziła istnienie modalnego nieuporządkowania w fazie o strukturze regularnej oraz dostarczyła ilościowych informacji o odległościach międzyatomowych i liczbach koordynacyjnych dla najbliższych sąsiadów. Zaproponowany model struktury potwierdza proponowany wcześniej schemat przesunięć atomów.

Odpowiadając na pytanie, czy osiągnięcie udokumentowane cyklem dziewięciu publikacji w renomowanych czasopismach naukowych o zasięgu międzynarodowym wnosi istotny wkład w rozwój szeroko rozumianej fizyki fazy skondensowanej, a dokładniej w jej aspekt strukturalny, stwierdzam co następuje. Dr Edyta Piskorska-Hommel przeprowadziła badania strukturalne materiałów, które charakteryzują się różnym stopniem nieuporządkowania. Nieuporządkowanie w rozkładzie atomów zawsze prowadzi do problemów z precyzyjnym określeniem struktury. Metody klasycznej krystalografii pozwalają na określenie struktury w pełni uporządkowanych krystalicznych ciał stałych. Z drugiej strony opracowano metody pozwalające na statystyczny opis struktury cieczy, szkieł i innych substancji amorficznych. Istnieje jednak potrzeba rozwoju metod badawczych dla przypadków pośrednich, krystalicznych ciał stałych z wewnętrznym zaburzeniem w skali atomowej i nanometrycznej. Głównym celem badań prowadzonych przez Habilitantkę jest wykorzystanie szeroko rozumianej metody absorpcji promieniowania rentgenowskiego oraz zjawiska anomalnej dyfrakcji do wypełnienia tej luki przy użyciu nowoczesnych metod pomiarowych i zaawansowanych narzędzi numerycznych do analizy i interpretacji wyników. Chociaż temat ten może się wydawać dość wąski, faktem jest, że dzisiaj problem ten napotyka się w charakterystyce strukturalnej zaskakująco szerokiej gamy materiałów interesujących współczesną technologię i staje się coraz bardziej istotny (T. Egami i S.J.L. Billinge, *Underneath the Bragg Peaks – Structural Analysis of Complex Materials*). Z oświadczeń współautorów publikacji wynika dominujący wkład Habilitantki w prace będące podstawą dziewięciu artykułów, w szczególności ich część strukturalną i interpretacyjną. Biorąc pod uwagę powyższe, moja odpowiedź na postawione pytanie jest tak.

Dr Edyta Piskorska-Hommel prowadziła intensywną aktywność naukową, realizowaną w Uniwersytecie w Bremie, w Niemczech. W latach 2007-2010 była stypendystką Deutsche Forschungsgemeinschaft. Następnie w latach 2010-2012 odbyła staż podoktorski na tej uczelni, prowadziła seminaria dla doktorantów z tematyki „Func-Band-Functionalized wide band-gap semiconductors” oraz była opiekunem naukowym jednej pracy magisterskiej i dwóch prac

licencjackich. W latach 2013-2015 była zapraszana jako gość naukowy przez uniwersytet w Bremie. Efektem tej aktywności były wspólne publikacje z naukowcami tej uczelni.

Podsumowując stwierdzam, że przedłożone mi do oceny osiągnięcia dr Edyty Piskorskiej-Hommel „Wyznaczenie struktury lokalnej oraz elektronowej materiałów funkcjonalnych za pomocą spektroskopii absorpcyjnej” oraz aktywność naukowa, realizowana w więcej niż jednej uczelni lub instytucji naukowej, w szczególności zagranicznej spełniają wymagania określone w art. 219, ust. 1 i następne ustawy z dnia 20 lipca 2018 roku i w pełni popieram wniosek dr Edyty Piskorskiej-Hommel o nadanie stopnia doktora habilitowanego.

Andrzej Burian