

Kraków, 11 marca 2022 r.

Prof. dr hab. Nika Spiridis
Instytut Katalizy i Fizykochemii Powierzchni
im. Jerzego Habera Polskiej Akademii Nauk
ul. Niezapominajek 8, 30-239 Kraków

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Ying Wang
pt.: „Growth, structure and physicochemical properties of ultrathin iron and vanadium oxide films”

Niniejsza recenzja została opracowana w odpowiedzi na pismo BOW/007/01/2022/KP z dnia 13 stycznia 2022 roku w związku z postępowaniem w sprawie nadania mgr Ying Wang stopnia naukowego doktora nauk fizycznych przez Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu.

Rozprawa doktorska jest pracą eksperymentalną z zakresu fizyki powierzchni i poświęcona jest badaniom wzrostu, struktury i właściwości fizykochemicznych ultracienkich warstw tlenków żelaza i tlenków wanadu na monokrystalicznych powierzchniach metali. Badania były realizowane w warunkach ultra-wysokiej próżni (UHV) z wykorzystaniem skaningowej mikroskopii tunelowej (STM), skaningowej spektroskopii tunelowej (STS), dyfrakcji elektronów niskoenergetycznych (LEED) oraz rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronów (XPS) jako narzędzi badawczych.

Promotorem rozprawy jest dr. hab. Mikołaj Lewandowski, promotorem pomocniczym prof. dr. Niklas Nilius z Uniwersytetu Oldenburgskiego (Niemcy). Badania dotyczące warstw tlenków żelaza zrealizowano w Laboratorium UHV/STM w Centrum NanoBioMedycznym Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu. Badania dotyczące warstw tlenków wanadu zrealizowano na Wydziale Fizyki Uniwersytetu Oldenburgskiego w laboratorium prof. dr. Niklasa Niliusa.

Rozprawa napisana jest w języku angielskim, liczy 142 strony jest poprzedzona streszczeniem w języku angielskim i streszczeniem w języku polskim. Układ pracy jest w zasadzie standardowy, Wyodrębniono w niej 7 Rozdziałów, Wykaz skrótów, Wykaz publikacji Autorki oraz Bibliografię zawierającą 332 pozycje.

W Rozdziale 1 pod ogólnym tytułem „Wprowadzenie” wyróżniono podrozdział poświęcony motywacji badań. Pozostałe podrozdziały poświęcone są przeglądowi literaturowemu. Rozdział 2 to rozdział aparaturowy. W Rozdziałach 3 do 6 przedstawiono wyniki badań, w każdym zamieszczono podrozdział podsumowujący omawiane zagadnienie. W Rozdziale 7 krótko podsumowano całość badań.

Warstwy tlenków metali wytworzone na monokrystalicznych podłożach to aktualna tematyka, nie tylko ze względu na powszechność zastosowań, ale również z punktu widzenia badań podstawowych, w których wykorzystuje się je jako modelowe układy w eksperymentalnych badaniach w skali atomowej mechanizmów reakcji chemicznych. Podstawą takich badań jest zawsze wiedza o strukturze krystalicznej i elektronowej, a w szczególności o strukturze powierzchni w skali atomowej. Technologia cienkowarstwowa umożliwia badania powierzchni wielu tlenków, które ze względu na izolacyjny charakter są niedostępne dla badań standardowymi metodami fizyki powierzchni wykorzystującymi elektrony.

Rozprawa mgr Ying Wang dotyczy wytworzenia i charakteryzacji cienkich warstw tlenków żelaza (FeO_x) na monokryształach Ru(0001) i Ag(111) oraz warstw tlenków wanadu na monokryształach Ru(0001).

W 30-stronicowym przeglądzie literaturowym omówiono literaturę dotyczącą warstw tlenku żelaza o stechiometrii FeO na powierzchniach monokryształów Pt(111) i Ru(0001), transformacji monowarstwy FeO w bogatą w tlen fazę FeO₂ i jej znaczenie dla niskotemperaturowego utleniania CO, wzrost FeO na Ag(001) i Ag(111), a także wzrost całego szeregu faz tlenków wanadu na rozmaitych metalicznych podłożach monokrystalicznych [Pt(111), Pd(111) i Rh(111)], ponieważ do tej pory nie było badań warstw tlenków wanadu na Ru(0001), których dotyczy rozprawa. Szczególną uwagę poświęcono relacjom geometrycznym warstwa-podłoże, nie poruszając ważnego zagadnienia jakim jest polarność powierzchni wustytu FeO(111) i sposób jej kompensacji w badanych układach. Na stronie 4, podano złą wartość stałej sieci litego wustytu cytując przy tym publikację niezwiązaną tematycznie. Autorce chodziło zapewne o parametr powierzchniowej komórki elementarnej dla orientacji (111).

W Rozdziale 2 opisano systemy UHV, z użyciem których przeprowadzone zostały wszystkie badania, a także wykorzystane techniki eksperymentalne, czyli STM, (LEED używanych do określenia morfologii i struktury powierzchniowej, STS oraz XPS do określania struktury elektronowej i stanu chemicznego warstw. Przedstawiony opis świadczy o dobrej znajomości podstaw fizycznych stosowanych metod doświadczalnych. Pewien niedosyt budzi bardzo podstawowy opis STM i brak krytycznego nawiązania do aspektów związanych z wyznaczaniem wysokości z obrazów STM, zwłaszcza gdy powierzchnia składa się z materiałów o zdecydowanie różnych właściwościach elektrycznych, co ma miejsce w badanych układach.

W Rozdziale 3 zaprezentowano i omówiono wzrost i struktury mono i dwuwarstwy FeO na Ru(0001) oraz zbadano wpływ atomowego tlenu na zachowanie się układu FeO/Ru(0001) w temperaturze pokojowej i w 700 K w celu zasymulowania silnie utleniających warunków panujących w trakcie katalitycznych reakcji utleniania. Zauważono, że w jednym z trzech głównych kierunków krystalograficznych w płaszczyźnie podłoża, warstwy charakteryzują się nieco innymi odległościami międzyatomowymi, co powiązano ze skróceniem komórki elementarnej warstw o niewielki kąt względem podłoża Ru(0001), różny dla mono- i dwuwarstwy. Zaproponowano nowe powierzchniowe komórki nadstruktury moiré. Analizę oparto głównie na pomiarach STM, które dają lokalną informację. W tym kontekście nasuwa się pytanie czy kierunek, w którym odległości są inne jest jednakowy dla całej próbki, czy też jest przypadkowy lub różny (o charakterze domen strukturalnych) na sąsiadujących tarasach, a także czy proponowana asymetryczna nadstruktura była, lub ma szansę być, widoczna za pomocą dyfrakcji elektronów niskoenergetycznych?

Materiał eksperymentalny opisany w tym rozdziale został częściowo opublikowany w dwóch publikacjach:

- 1) T. Ossowski, Y. Wang, G. Carraro, A. Kiejna, M. Lewandowski, Structure of mono and bilayer FeO on Ru(0001): STM and DFT study, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* (2021), DOI: 10.1016/j.jmmm.2021.168832
- 2) Y. Wang, G. Carraro, H. Dawczak-Dębicki, K. Synoradzki, L. Savio, M. Lewandowski, Reversible and irreversible structural changes in FeO/Ru(0001) model catalyst subjected to atomic oxygen, *Applied Surface Science* 528 (2020) 1460

Dodatkowo na początku Bibliografii zamieszczona jest uwaga, że badania dotyczące wpływu atomowego tlenu na zachowanie się układu FeO/Ru(0001) były częściowo zaprezentowane w rozprawie doktorskiej Pana Huberta Dawczaka-Dębowskiego. Czy doktorantka mogłaby wskazać swój wkład w te badania?

Badania Rozdziału 4 poświęcone są aktywności chemicznej fazy FeO i bogatej w tlen fazy FeO_x na Ru(0001). Przedstawiono w nim zmiany morfologii i stanu chemicznego układu poddanego w pokojowej temperaturze lub w temperaturze 600 K działaniu tlenku węgla (II) (CO), tlenu molekularnego (O₂) oraz naprzemiennej ekspozycji powierzchni na te gazy. Badania XPS wykazały, że po ekspozycji na gazy prawie 30% tlenu w układzie pochodzi z grup OH lub wody (Rysunek 4.4.4 d). Czy jest możliwe, że efekty przypisane w rozprawie utleniającemu działaniu CO są związane z oddziaływaniem powierzchni z wodą stanowiącą zanieczyszczenie linii dozowania gazów?

W Rozdziale 5 zaprezentowane zostały badania nad tlenkami żelaza na Ag(111). Omówiono dwa układy: w pierwszym warstwa tlenku wytworzona była w wyniku utleniania w podwyższonej temperaturze żelaza naparowanego w pokojowej temperaturze w ilości odpowiadającej 0.5 ML, w drugim warstwę żelaza o grubości odpowiadającej 1ML Fe naparowaną w temperaturze ok 600 K utleniano w różnych temperaturach, zaczynając od 600 K. Zaobserwowano wzrost wysp i na podstawie pomiarów STM zidentyfikowano kilka typów nanostruktur: wyspy Fe₃O₄, wyspy FeO ze strukturą moiré o periodyczności 45 Å, wyspy FeO bez struktury moiré. Dla identyfikacji wysp FeO bez struktury moiré wykorzystano pomiary STS, które porównano z symulacjami komputerowymi wykonanymi przez dr. Tomasza Pabisiaka i prof. dr. hab. Adama Kiejnę z Uniwersytetu Wrocławskiego. Badania opisane w tym rozdziale zostały opublikowane w całości, w pracy:

- 3) M. Lewandowski, T. Pabisiak, N. Michalak, Z. Miłosz, V. Babacic, Y. Wang, M. Hermanowicz, K. Palotás, S. Jurga, A. Kiejna, "On the Structure of Ultrathin FeO Films on Ag(111)," *Nanomaterials*, vol. 8, no. 10, p. 828, 2018.

Ostatni rozdział eksperymentalny (Rozdział 6) poświęcony jest badaniom tlenków wanadu na Ru(0001). Badania przeprowadzono dla submonowarstwowych warstw tlenku wanadu. Uzyskano jednorodne fazowo wyspy o strukturze powierzchniowej nieopisanej do tej pory w literaturze, stabilne do temperatury wygrzewania wynoszącej 773 K. Stwierdzono, że powierzchnia wysp jest zakończona grupami wanadylowymi (V=O), które mogą być usunięte z powierzchni z wykorzystaniem elektronowo stymulowanej desorpcji. W badaniach modelowych związanych z katalizą heterogeniczną ważne jest również uzyskanie jednorodnej fazowo warstwy tlenku pokrywającej całkowicie powierzchnię podłoża i w związku z tym ciekawa jestem, czy podjęte były próby uzyskania grubszych warstw?

Badania opisane w tym rozdziale zostały częściowo opublikowane w pracy:

- 4) Y. Wang*, P. I. Wemhoff*, M. Lewandowski, and N. Nilus, "Electron stimulated desorption of vanadyl-groups from vanadium oxide thin films on Ru(0001) probed with STM" *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 23, p. 8439–84445.

Rozprawę zamyka Rozdział 7 podsumowujący najważniejsze wyniki badań i wnioski.

Praca doktorska jest napisana jasno, układ pracy jest przejrzysty, imponująca jest ilość pozycji w Bibliografii. Trudo jednak ocenić, czy wszystkie zostały wykorzystane w rozprawie ponieważ kolejność ich pojawiania się w tekście nie jest zgodna z numeracją.

Przedłożoną rozprawę oceniam wysoko. Tematyka podjęta w pracy jest aktualna i ważna. Otrzymano szereg ciekawych i wartościowych wyników naukowych. Zebrano wysokiej jakości materiał eksperymentalny, który świadczy o dużej biegłości w stosowaniu zaawansowanych technik doświadczalnych fizyki powierzchni, a na szczególne podkreślenie zasługuje zwłaszcza doskonała jakość obrazów STM. Wyniki eksperymentalne zostały w przekonujący sposób zanalizowane oraz zaprezentowane i stanowią istotny wkład do badań wzrostu warstw tlenkowych na monokrystalicznych podłożach metalicznych.

Podsumowując, uważam, że przedstawiona mi do recenzji rozprawa doktorska spełnia wymagania art. 187 Ustawy Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce z dnia 20 lipca 2018 r. i wnoszę o dopuszczenie mgr Ying Wang do dalszych etapów postępowania doktorskiego prowadzonego przez Radę Naukową Dyscyplin Nauki Fizyczne i Astronomia Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w dyscyplinie nauki fizyczne.

Nela Mielich