

prof. dr hab. inż. Antoni Bukaluk
Politechnika Bydgoska
im. J. J. Śniadeckich w Bydgoszczy
Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej
al. Prof. S. Kaliskiego 7
85-796 Bydgoszcz

Bydgoszcz, 18.02.2022 r.

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

Przedstawiona do oceny rozprawa doktorska mgr Ying Wang została wykonana w Centrum NanoBioMedycznym Uniwersytetu Adama Mickiewicza w Poznaniu pod kierunkiem dr hab. Mikołaja Lewandowskiego, prof. uczelni. Recenzowana praca liczy 142 strony i składa się z siedmiu rozdziałów, poprzedzonych streszczeniem w języku polskim i angielskim, a zakończonych podsumowaniem, spisem publikacji autorki i spisem literatury. Struktura pracy posiada układ stosowany w tego rodzaju rozprawach i zapewnia właściwy sposób prezentacji omawianych zjawisk, opis wykorzystywanych metod eksperymentalnych i układów pomiarowych, jak też przedstawienie krytycznej analizy uzyskanych wyników oraz ich dyskusję. Sformułowano trzy obszary zagadnień, które w dalszej części pracy poddano analizie, określając warunki ich eksperymentalnego zbadania, znalezienia jednoznacznej interpretacji otrzymanych wyników oraz sformułowania wniosków wynikających z przeprowadzonych badań.

Jako podstawowy cel pracy doktorantka wskazuje zbadanie mechanizmów wzrostu, określenie struktury oraz właściwości fizykochemicznych ultracienkich wysp i warstw tlenków FeO_x i VO_x naniesionych na podłoża metaliczne Ru(0001) oraz Ag(111). Cel pracy, przedstawiony w jej streszczeniu, został zaprezentowany w sposób jasny i jednoznaczny.

Rozdział pierwszy stanowi wstęp. Autorka przedstawia w nim motywację i zakres przeprowadzonych badań, a także dokonuje przeglądu literatury z zakresu zagadnień związanych z celem rozprawy. Analizę rozpoczyna od omówienia właściwości strukturalnych ultracienkich warstw tlenków żelaza FeO , Fe_3O_4 i Fe_2O_3 na powierzchni Ru(0001). Z kolei w oparciu o analizę danych literaturowych przedstawia proces transformacji tlenku FeO w FeO_2 na powierzchni Pt(111). Kolejnym zagadnieniem zaprezentowanym w rozdziale jest przegląd literaturowy badań związanych z utlenianiem CO na powierzchniach monokrystalicznych Pt(111), Au(111), Rh(111) i Ru(0001). Zagadnienie to zostaje w kolejnym podrozdziale

uzupełnione o omówienie wyników uzyskanych podczas utleniania CO na powierzchniach, na których naniesiono wyspy lub cienkie warstwy tlenków żelaza. Kolejne podrozdziały dotyczą analizy cienkich warstw tlenków żelaza na powierzchni srebra oraz właściwości cienkich warstw tlenku wanadu. W ostatniej części wstępu autorka prezentuje omówienie metody stymulowanej elektronowo desorpcji (ESD).

Przyjęta przez autorkę koncepcja zaprezentowania danych literaturowych dotyczących zagadnień prezentowanych w dalszej części rozprawy wydaje się właściwa i logiczna. Pozwala zapoznać się z dotychczasowymi wynikami badań z tego zakresu oraz umożliwia porównanie danych literaturowych z wynikami uzyskanymi w rozprawie. Natomiast obecność podrozdziału opisującego metodę ESD w rozdziale uważam za sztuczną. Lepiej byłoby, gdyby ta część pracy znalazła się w opisie metod doświadczalnych zaprezentowanych w rozdziale 2.

Rozdział drugi pracy zawiera opis wykorzystywanych w pracy stanowisk pomiarowych, a także metod pomiarowych, takich jak skaningowa mikroskopia tunelowa (STM), skaningowa spektroskopia tunelowa (STS), dyfrakcja elektronów niskoenergetycznych (LEED) i spektroskopia fotoelektronów generowanych promieniowaniem rentgenowskim (XPS). Opis stanowisk badawczych w Poznaniu i Oldenbourg, a także stosowanych metod pomiarowych jest zwięzły i kompletny. W końcowym podrozdziale jest on uzupełniony o opis przygotowania próbek stosowanych w zaprezentowanych pomiarach.

Rozdział trzeci stanowi opis badań struktury ultracienkich warstw FeO_x naniesionych próżniowo na powierzchnię Ru(0001). Badania przeprowadzono na naparowanych w ultrawysokiej próżni warstwach żelaza, które poddano procesowi utleniania. Obserwacja obrazów LEED i STM wskazuje, że przy stosowaniu wyższych ciśnień tlenu utworzone warstwy FeO tworzą przede wszystkim biwarstwy o wysokości ok. 0.5 nm, w otoczeniu których pojawiają się pojedyncze warstwy FeO. Zaobserwowano, że zarówno biwarstwy, jak też monowarstwy FeO tworzą nadstruktury Moirè. W jednym z trzech głównych kierunków krystalograficznych w płaszczyźnie podłoża warstwy posiadają różniące się stałe sieci i stałe periodyczności nadstruktur Moirè. W rezultacie warstwy tworzą niewielki kąt w stosunku do podłoża Ru(0001).

W oparciu o otrzymane wyniki stworzono modele pierwszej i drugiej warstwy FeO. Stwierdzono, że pierwszej warstwie można przypisać strukturę $(6.5 \times 6)\text{FeO}$ na powierzchni $(8 \times 7.33)\text{Ru}$, natomiast drugiej strukturę $(7 \times 6)\text{FeO}$ na powierzchni $(8 \times 7)\text{Ru}$. Ten wynik jest oryginalnym wkładem doktorantki w badania strukturalne tlenku żelaza, gdyż do tej pory w literaturze z tego zakresu brak było zgodności co do wartości stałych sieciowych pierwszej i drugiej warstwy FeO na Ru, jak również stałych periodyczności nadstruktur Moirè.

Kolejnym etapem badań było utlenianie FeO na powierzchni Ru(0001) w komorze UHV. W pierwszej fazie tych badań podczas procesu utleniania struktur FeO/Ru(0001) atomowym tlenem w temperaturze pokojowej (RT) obserwowano zachodzące zmiany strukturalne za pomocą LEED i STM oraz zmiany składu za pomocą XPS.

Obserwacje obrazów LEED i STM wskazują, że podczas utleniania warstwy FeO o grubości 0.5 ML powierzchnia pokrywa się klastrami, które znacznie zwiększają chropowatość powierzchni, a wysokość wysp tlenku żelaza wzrasta o ok. 0.2 nm. Badania XPS przeprowadzone z wykorzystaniem linii Fe 2p, Fe 3p, O 1s oraz Ru 3d pozwoliły stwierdzić, że podczas utleniania w temperaturze pokojowej stosunek koncentracji jonów Fe³⁺/Fe²⁺ wzrasta z wartości 1 dla warstwy 0.5 ML FeO do wartości ok. 5.25 dla warstwy utlenionej. Jednocześnie daje się zaobserwować zwiększoną koncentrację słabo związanego tlenu (WBO) na powierzchni. Na podstawie tych wyników doktorantka wnioskuje, że nastąpiła transformacja FeO we wzbogaconą tlenem fazę FeO_x oraz utlenienie podłoża Ru(0001).

Wygrzewanie utlenionych struktur w 600 K i 800 K stopniowo zwiększa koncentrację jonów Fe²⁺, a kolejne wygrzanie do 1000 K prowadzi z powrotem do obecności fazy FeO na powierzchni. Obserwowana odwracalność przemiany FeO do fazy bogatej w tlen świadczy o tym, iż układ posiada właściwości katalityczne.

Podobne badania przeprowadzone podczas utleniania FeO atomowym tlenem w temperaturze 700 K wykazały, że stosunek koncentracji jonów Fe³⁺/Fe²⁺ osiąga wartość 4.0. Z badań LEED wynika, że najniższe wyspy obecne na powierzchni posiadają strukturę zbliżoną do struktury Fe₂O₃. Struktura ta pozostaje termicznie stabilna do 800 K. Wygrzanie struktury do 1000 K prowadzi do całkowitego nieuporządkowania powierzchni.

Przedstawione w rozdziale trzecim zagadnienia zostały przez autorkę omówione w sposób jasny, zwięzły i konkretny. Doktorantka swobodnie analizuje obrazy LEED i STM, powiązując je z odpowiednimi wynikami XPS. Jej wywody są logiczne, a wnioski przemawiające do wyobraźni czytelnika. Prezentuje je z dużą znajomością tematu, starając się równocześnie o zachowanie logicznej ciągłości prezentowanych zagadnień. Dobrze dobrana sekwencja rysunków ułatwia właściwe zrozumienie omawianych procesów.

W rozdziale czwartym doktorantka koncentruje swoją uwagę na aktywności chemicznej FeO oraz FeO_x na powierzchni Ru(0001) w stosunku do tlenku węgla w temperaturze pokojowej oraz w 600 K. W obu przypadkach morfologię i strukturę powierzchni badano metodami LEED i STM, a zmiany koncentracji składników powierzchni analizowano w oparciu o rejestrowane widma XPS.

Zaobserwowano, że faza FeO reaguje z CO już w temperaturze pokojowej, o czym świadczy pojawienie się dodatkowych refleksów w obrazie LEED, a także obecność atomów O i klastrow C w obrazach STM. Towarzyszy im zmiana kształtu linii Fe 2p i O 1s. Powierzchnię można następnie ponownie utlenić poddając ekspozycji O₂. Proces utleniania i redukcji w temperaturze pokojowej można powtarzać wielokrotnie uzyskując powtarzalne zmiany obrazów STM i LEED i podobne zmiany kształtu linii Fe 2p i O 1s.

Nieco inne zachowanie zaobserwowano dla fazy wzbogaconej w tlen FeO_x na powierzchni Ru(0001). W temperaturze pokojowej nie zaobserwowano istotnych zmian podczas ekspozycji fazy FeO_x na CO. Reakcja FeO_x z CO daje się zaobserwować od temperatury 600 K i skutkuje ona powstaniem mniej utlenionej powierzchni. Obrazy STM otrzymane w temperaturze 600 K wskazują na obecność nowej, mniej uporządkowanej nadstruktury, uformowanej na krawędziach wysp tlenku żelaza, o okresowości 2.08÷2.38 nm i wysokości 0.58÷0.65 nm. Autorka wskazuje, że prawdopodobnie jest to warstwa FeO z jedną monowarstwą tlenu na niej.

Doktorantka w tej części pracy podkreśla, że przeprowadzone badania mają charakter badań wstępnych. Sugeruje, że podjęta w tej części problematyka badawcza wymaga rozszerzenia zakresu o inne techniki badawcze, np. programowaną temperaturowo desorpcję. Nie umniejsza to jednak wartości osiągniętych wyników.

Sposób zaplanowania przeprowadzonych prac eksperymentalnych w badanym układzie FeO/Ru(0001), a potem ich konsekwentna realizacja wskazują na znakomite przygotowanie merytoryczne doktorantki. Ze swobodą i dużą intuicją realizuje zaplanowane badania, a następnie w sposób przekonujący i logiczny interpretuje uzyskane rezultaty. Potrafi w odpowiednim momencie posłużyć się wynikami otrzymanymi za pomocą komplementarnych metod badawczych, by interpretacja stworzonego modelu stała się pełniejsza i przez to bardziej wiarygodna.

W rozdziale piątym autorka prezentuje wyniki badań dotyczących właściwości FeO na powierzchni Ag(111), przy wykorzystaniu dyfrakcji elektronów niskoenergetycznych, skaningowej mikroskopii tunelowej i spektroskopii fotoelektronowej. Wybór podłoża nie jest przypadkowy. Stałe sieciowe FeO(111) oraz Ag(111) różnią się zaledwie o 5%, a powierzchnia Ag(111) jest dość odporna na utlenianie. Badaniom poddano próbki przygotowane w dwojaki sposób. Pierwszą grupę RT-FeO/Ag(111) otrzymano przez naparowanie żelaza w warunkach UHV w temperaturze pokojowej na podłożu Ag(111) i następnie utlenienie w temperaturze 700 K przy ciśnieniu 1×10^{-6} mbar O₂. Z kolei próbki HT-FeO/Ag(111) uzyskano przez naparowania próżniowe Fe w temperaturach z zakresu 550÷600 K oraz utlenienie w tych samych warunkach, co próbki grupy pierwszej.

Stwierdzono, że wzrost atomów żelaza na powierzchni srebra dla próbek RT-FeO/Ag(111) odbywał się głównie w pobliżu brzegów tarasów Ag(111) i miał charakter mechanizmu Volmera-Webera. Na tarasach Ag(111) zaobserwowano niewielkie ilości atomów Fe. Wygrzewanie próbki spowodowało transformację klastrów z okolicy brzegów tarasów w nadstrukturę Moirè o periodyczności 4.5 nm. Tego rodzaju struktura o stałej sieci FeO równej 0.32 nm i komórce elementarnej 14×14 FeO na powierzchni $9\sqrt{3} \times 9\sqrt{3}$ Ag, z kątem przesunięcia 30° , została zaobserwowana po raz pierwszy w niniejszej pracy. Na powierzchni tarasów Ag(111) stwierdzono z kolei obecność równomiernie rozmieszczonych wysp o strukturze heksagonalnej. Analiza XPS pozwoliła stwierdzić, że proporcja atomów Fe:O jest równa 1:1, co wskazuje na obecność FeO na utlenionej powierzchni Ag(111).

Na powierzchni próbek HT-FeO/Ag(111) zaobserwowano obecność nadstruktury Moirè tlenku FeO, która jednak w odróżnieniu od próbek naniesionych w RT występuje nie tylko w pobliżu stopni monokryształu Ag(111), ale rozciąga się również na jego tarasy. Na tarasach Ag potwierdzono także obecność wysp o budowie heksagonalnej i stałej sieci ok. 0.6 nm. Bazując na danych literaturowych doktorantka dowodzi, że tworzą one fazę $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$. Trzeci rodzaj struktur występujących w próbkach HT-FeO/Ag(111) to wyspy tlenku żelaza o stałej sieci 0.32 nm z defektami liniowymi spowodowanymi naprężeniem powierzchni. Czwarta grupa nie wykazująca rekonstrukcji powierzchniowej wysp to tzw. „reconstruction-free islands”. Wyspy te obecne są zarówno na krawędzi Ag(111), jak też na tarasach pomiędzy nanowyspami o budowie heksagonalnej. Dla zbadania natury tej ostatniej grupy wysp doktorantka włączyła metodę spektroskopii prądu tunelowego, a także grupę teoretyków prowadzących obliczenia przy wykorzystaniu teorii funkcjonałów gęstości DFT. Pozwoliło to na stwierdzenie, iż „reconstruction-free islands” stanowią 2 monowarstwy FeO/Ag(111), z których pierwsza ma wysokość 0.35 nm, a druga 0.23 nm.

Doktorantka w tej części pracy wykazała, że w wysokim stopniu opanowała sposób planowania eksperymentów, łączenia różnych metod badawczych i wyprowadzania wniosków z danych doświadczalnych. Dodatkowo potrafiła włączyć do interpretacji wyników metody teoretyczne, które pozwoliły na potwierdzenie przyjętych hipotez.

Rozdział szósty zawiera prezentację badań wysp VO_x utworzonych na podłożu rutenu Ru(0001), przeprowadzonych na Uniwersytecie w Oldenbourg. Najlepiej uporządkowane wyspy udało się autorce uzyskać przez wprowadzenie tlenu o ciśnieniu 1×10^{-7} mbar na podłożu Ru(0001) utrzymywane w temperaturze 573 K. Analiza obrazów STM pozwoliła na przyjęcie wniosku, iż otrzymana struktura składa się z dwóch warstw - dolną warstwę tworzą pierścienie sześciocłonowe V_6O_{12} otoczone sześcioma pierścieniami trójczłonowymi V_3O_{12} . Na każdym

pierścieniu trójczłonowym ulokowana jest grupa wanadylowa $V=O$ tworząc kompletną strukturę $V_3O_{12}V=O$. Tego rodzaju struktura nie była do tej pory obserwowana w badaniach innych autorów.

W celu określenia właściwości grup wanadylowych $V=O$ zastosowano metodę stymulowanej elektronami desorpcji ESD. Wykorzystując niskotemperaturowe ostrze mikroskopu STM przykładano do niego impulsy napięcia. Stwierdzono, że usunięcie pojedynczej grupy wanadylowej wymaga przepływu dwóch do trzech elektronów pomiędzy ostrzem i próbką. Doktorantka formułuje hipotezę, że proces polega na rezonansowym tunelowaniu do wiążących/antyiwiących stanów w grupie wanadylowej $V=O$, po którym następuje stopniowe aktywowanie stanów wibracyjnych w potencjale wiążącym grup wanadylowych.

Kolejne rozdziały rozprawy doktorskiej stanowią podsumowanie przeprowadzonych badań, prezentację publikacji autorki oraz bibliografię. W spisie literatury autorka zebrała olbrzymi zbiór danych bibliograficznych, umiejętnie je cytując w rozprawie. Literatura cytowana w pracy jest dobrze dobrana zarówno pod względem tematycznym, jak też chronologicznym.

Autorka w swojej rozprawie doktorskiej podjęła się bardzo ambitnego i niełatwego zadania przeprowadzenia analizy mechanizmów wzrostu, określenia struktury i zbadania właściwości cienkich warstw interesujących struktur tlenku żelaza oraz tlenku wanadu na podłożach $Ru(0001)$ i $Ag(111)$. Badania te, realizowane w warunkach UHV są niezwykle żmudne i czasochłonne, ze względu na wielość występujących struktur powierzchniowych oraz czynników wpływających na obserwowane procesy fizykochemiczne. Przeprowadzenie badań LEED, STM, STS, XPS i ESD wymaga precyzji, cierpliwości oraz odpowiednich zdolności manualnych. Doktorantka w swojej pracy wykazała, że posiada wymienione cechy charakteru. Z kolei interpretacja wyników otrzymanych za pomocą analitycznych metod analizy powierzchni wymaga zarówno wiedzy i jak wyobraźni. Doktorantka wykazała, że dysponuje wszelkimi atutami niezbędnymi do prowadzenia badań w zakresie fizykochemii powierzchni na wysokim poziomie naukowym. Jedynym niedociągnięciem w analizie wyników jest w moim przekonaniu brak bardziej szczegółowych informacji dotyczących sposobu analizy XPS (jaki model linii przyjęto, jakie metody zastosowano do rozkładu linii XPS na składowe?).

Mgr Ying Wang w wysokim stopniu opanowała sztukę posługiwania się technikami analizy powierzchni. Z kolei sposób interpretacji uzyskanych wyników, ich krytyczna analiza oraz wyprowadzanie wniosków na podstawie rezultatów prowadzonych badań świadczą z jednej strony o dużej wiedzy, a z drugiej o wysokich predyspozycjach intelektualnych autorki. Jej

sposób wnioskowania, oparty na logicznych przesłankach, popartych wynikami eksperymentalnymi i danymi literaturowymi, jest jasny i sugestywny, przemawiający do czytelnika. Bardzo dobrze opracowana jest strona graficzna pracy. Przy bardziej skomplikowanych wywodach prezentowane są modelowe rysunki omawianych struktur, które bardzo ułatwiają czytelnikowi śledzenie intencji autora.

Rozprawa doktorska mgr. Ying Wang jest obszerną i wartościową pracą naukową. Większość wyników zaprezentowanych w rozprawie została wcześniej przedstawiona w publikacjach wymienionych w końcowej części pracy. Świadczy to bardzo dobrze o doktorantce, która w krótkim okresie czasu uzyskała wartościowe wyniki akceptowane przez cenięne w świecie czasopisma naukowe. Również jej udział w projekcie TEAM/2016-2/14 świadczy o wyróżniających predyspozycjach naukowych.

Autorka pracy udowodniła, że jest utalentowaną adeptką nauki, potrafiącą w sposób fachowy przeprowadzić trudne badania naukowe i podać właściwą interpretację uzyskanych wyników. Z pełnym przekonaniem stwierdzam, że rozprawa „Growth, structure and physicochemical properties of ultrathin iron and vanadium oxide films” spełnia wymagania Ustawy z dnia 21.04.2017 r. o zmianie Ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki oraz niektórych innych ustaw (DZ. U. poz. 859). Wnoszę o dopuszczenie mgr Ying Wang do obrony pracy doktorskiej.

