

## Streszczenie

Ultracienkie warstwy tlenków metali przejściowych wytworzone na monokrystalicznych podłożach metali szlachetnych wykazują unikatowe właściwości elektronowe, magnetyczne i katalityczne. Właściwości te wynikają głównie z ograniczonej wymiarowości warstw, jak również oddziaływania z podłożem, na którym zostały wytworzone. Dla przykładu, pokazano, że ultracienkie warstwy tlenku żelaza FeO wykazują wysoką aktywność katalityczną w reakcjach utleniania, co jest związane z elastycznością strukturalną ich sieci krystalicznej, jak również transferem ładunku elektrycznego wynikającym bezpośrednio z oddziaływania z podłożem. Warstwy te mogą również wykazywać zależne od grubości właściwości elektronowe i magnetyczne, co czyni je obiecującymi materiałami wielofunkcyjnymi.

Celem niniejszej pracy było zbadanie wzrostu, struktury i właściwości fizykochemicznych ultracienkich wysp i warstw tlenków żelaza oraz wanadu (odpowiednio FeO<sub>x</sub> i VO<sub>x</sub>) wytworzonych na wybranych monokrystalicznych podłożach metalicznych: Ru(0001) (FeO<sub>x</sub> i VO<sub>x</sub>) oraz Ag(111) (tylko FeO<sub>x</sub>). Badania były realizowane w wyidealizowanych warunkach ultra-wysokiej próżni (UHV) z wykorzystaniem skaningowej mikroskopii tunelowej (STM), skaningowej spektroskopii tunelowej (STS), dyfrakcji elektronów niskiej energii (LEED) oraz rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronów (XPS) jako narzędzi badawczych.

Badania przeprowadzone dla ultracienkich wysp i warstw tlenku żelaza FeO na Ru(0001) pozwoliły na szczegółowe określenie struktury tlenku o grubości jednej i dwóch warstw (odpowiednio Fe-O i Fe-O-Fe-O) oraz stworzenie odpowiadających im modeli strukturalnych. Zauważono, że w jednym z trzech głównych kierunków krystalograficznych w płaszczyźnie podłoża, warstwy charakteryzują się nieco innymi odległościami międzyatomowymi i periodami nadstruktury Moiré w porównaniu z dwoma pozostałymi kierunkami, co skutkuje obrotem warstw o niewielki kąt względem podłoża Ru(0001). Układy dwuwarstwowe poddano następnie działaniu atomowego tlenu w temperaturze pokojowej (RT) i w 700 K w celu zasymulowania warunków panujących w trakcie katalitycznych reakcji utleniania. Ekspozycja w RT prowadziła do powstawania bogatej w tlen fazy FeO<sub>x</sub> ( $1 < x < 2$ ), przy czym proces ten mógł zostać odwrócony poprzez wygrzanie układu w temperaturze 800 K w warunkach UHV. Z kolei ekspozycja w 700 K skutkowała nieodwracalną transformacją warstw do fazy zbliżonej do tlenku żelaza Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Badano również aktywność chemiczną fazy FeO oraz bogatej w tlen fazy FeO<sub>x</sub> (otrzymanej w RT) względem molekuł tlenku węgla (CO) w RT i 600 K. Uzyskane w wyniku tych badań rezultaty stanowią podstawę do zrozumienia aktywności katalitycznej wytworzonych układów.

Ultracienkie warstwy FeO były także wytwarzane na podłożu Ag(111). Ag(111) jest obiecującym podłożem dla wzrostu FeO, ponieważ charakteryzują się jedynie 5% niedopasowaniem stałej sieci krystalicznej względem FeO(111) i jest generalnie uważane za słabo oddziałujące podłoże. Co więcej, podłoże to jest odporne na utlenianie, co redukuje stopień skomplikowania układu FeO/Ag(111). Doniesienia literaturowe na temat struktury FeO/Ag(111) stoją jednak często w sprzeczności względem siebie. W ramach prowadzonych badań, wykorzystano dwie metody wytwarzania warstw, uwzględniające naparowanie Fe w temperaturze pokojowej lub w 500–600 K oraz następną utlenianie. Zaobserwowano kilka różnych struktur

tlenków żelaza, w tym wcześniej nie opisaną w literaturze nadstrukturę Moiré o okresie 45 Å, dla której zaproponowano model strukturalny. Lokalne pomiary pracy wyjścia pozwoliły z kolei na zidentyfikowanie wysp tlenku żelaza nie wykazujących żadnej nadstruktury czy rekonstrukcji powierzchniowej.

Wyspy VO<sub>x</sub> wytworzone na podłożu Ru(0001) były badane podczas pobytu badawczego na Uniwersytecie w Oldenburgu w Niemczech. Przeprowadzone badania skutkowały wytworzeniem wysoce-zorganizowanych wysp tlenku wanadu. Jest to pierwszy tego typu przypadek na tym konkretnym podłożu. Zaobserwowano, że tlenek ten jest pokryty periodycznie ułożonymi obiektami, które przypisano do grup wanadylowych (V=O). Grupy te mogły być preferencyjnie usuwane z powierzchni z wykorzystaniem desorpcji stymulowanej elektronami (ESD), co było realizowane poprzez aplikowanie pulsów napięcia przy użyciu ostrza niskotemperaturowego mikroskopu STM. W oparciu o analizę statystyczną wykazano, że usunięcie jednej grupy V=O wymaga przepływu dwóch lub trzech elektronów pomiędzy ostrzem i próbką. Prawdopodobny mechanizm uwzględniałby rezonansowe tunelowanie do wiążących/antyiwiących stanów w V=O, po którym następowałoby stopniowe aktywowanie stanów wibracyjnych w potencjale wiążącym grup wanadylowych. Tego typu podejście otwiera drogą do precyzyjnej modyfikacji powierzchni przy użyciu ESD oraz przeprowadzania reakcji katalitycznych z wykorzystaniem pojedynczych molekuł.

Podsumowując, praca poszerza obecny stan wiedzy na temat ultracienkich wysp i warstw tlenków metali przejściowych wytworzonych na monokrystalicznych podłożach metali szlachetnych, w szczególności tlenków żelaza na podłożach Ru(0001) i Ag(111) oraz tlenków wanadu na Ru(0001). Otrzymane wyniki stanowią podstawę do dalszych badań podstawowych, szczególnie w dziedzinie katalizy heterogenicznej. Badania te mogą uwzględniać, między innymi, ocenę aktywności katalitycznej ultracienkich wysp i warstw FeO na Ru(0001) w reakcjach utleniania, ponieważ – jak wykazano – struktury te poddane naprzemiennemu działaniu warunków utleniających i redukujących, charakteryzują się wyjątkową elastycznością strukturalną.