

Dr hab. Lesław Smardz  
Instytut Fizyki Molekularnej  
Polska Akademia Nauk  
Ul. Smoluchowskiego 17  
60-179 Poznań

Poznań, 7-04-2022

## RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr Ying Wang

pt.: „**Growth, structure and physicochemical properties of ultrathin iron and vanadium oxide films**” napisanej pod kierunkiem dr hab. Mikołaja Lewandowskiego, prof. UAM

(wykonana na zlecenie Rady Naukowej Dyscyplin Nauki Fizyczne i Astronomia Wydziału Fizyki UAM, zgodnie z rozporządzeniem Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego z dnia 1 września 2011 oraz ustawy z dnia 20 lipca 2018 w sprawie kryteriów oceny osiągnięć osoby ubiegającej się o stopień doktora)

Praca doktorska mgr Ying Wang wykonana została w głównej mierze w Centrum NanoBioMedycznym UAM pod kierunkiem dr hab. Mikołaja Lewandowskiego w ramach kierowanego przez niego projektu Fundacji na rzecz Nauki Polskiej „First TEAM”. Badania Pani Wang dotyczyły struktury oraz właściwości fizykochemicznych ultracienkich warstw tlenków żelaza naniesionych na podłożach monokrystalicznych Ru(0001) i Ag(111). Doktorantka prowadziła również badania ultracienkich warstw tlenków wanadu na monokrystalicznym podłożu Ru(0001) w ramach stażu badawczego na Uniwersytecie w Oldenburgu (Niemcy) w zespole Prof. Niklasa Niliusa.

Praca doktorska ma formę manuskryptu napisanego w języku angielskim i zawiera 142 strony, na które składa się 7 rozdziałów, 332 pozycje literaturowe, lista publikacji własnych i używanych skrótów. Dodatkowo zamieszczono streszczenie w języku polskim i angielskim.

W pierwszym rozdziale zatytułowanym „Wstęp” przedstawiono motywację i cel pracy oraz dostępne w literaturze informacje na temat struktury i właściwości ultra cienkich tlenków żelaza i wanadu wytworzonych na różnych podłożach monokrystalicznych. Celem pracy było zbadanie zależności między warunkami nanoszenia ultracienkich (< 1 nm) warstw tlenków

żelaza i wanadu, strukturą powierzchni oraz ich właściwościami katalitycznymi i elektronowymi.

Ultracienkie warstwy tlenków metali przejściowych na monokrystalicznych podłożach metalicznych wykazują bardzo interesujące właściwości fizyczne i chemiczne wynikające z głównej mierze z ich ograniczonej wymiarowości. Istotne znaczenie ma również oddziaływanie z monokrystalicznym podłożem. Generalnie, ultracienkie materiały cienkowarstwowe na bazie tlenków metali przejściowych wykazują również zależne od grubości właściwości elektronowe, magnetyczne i katalityczne co czyni je perspektywicznymi materiałami wielofunkcyjnymi.

W rozdziale drugim mgr Wang opisuje dość szczegółowo zastosowane metody eksperymentalne oraz użytą aparaturę pomiarową. Charakteryzacja wytworzonych tlenków wykonywana była *in-situ* przy pomocy skaningowej mikroskopii i spektroskopii tunelowej (STM/STS), dyfrakcji elektronów niskiej energii (LEED) oraz rentgenowskiej spektroskopii elektronów (XPS).

Uzyskane wyniki badań własnych zostały przedstawione w rozdziałach 3, 4, 5 i 6. W rozdziale siódmym przedstawiono najważniejsze wnioski i rysujące się perspektywy wynikające z przeprowadzonych badań.

Rozdział 3 został poświęcony badaniom struktury ultracienkich wysp i warstw tlenków żelaza na podłożu monokrystalicznym Ru(0001). W przypadku ultracienkich wysp i warstw FeO przeprowadzone badania pozwoliły na szczegółowe określenie struktury tlenku o grubości jednej i dwóch warstw atomowych (odpowiednio Fe-O i Fe-O-Fe-O) oraz podanie odpowiednich modeli strukturalnych. Określono, że w jednym z trzech głównych kierunków krystalograficznych w płaszczyźnie podłoża tlenki mają nieco inne odległości międzyatomowe i periody nadstruktury Moiré niż w pozostałych dwóch kierunkach, co objawia się ich obrotem o niewielki kąt względem podłoża. W następnym kroku układy dwuwarstwowe wystawiono na ekspozycję atomowego tlenu w temperaturze pokojowej i w 700 K celem zasymulowania warunków w czasie katalitycznego utleniania. Ekspozycja w temperaturze pokojowej prowadziła do powstania bogatej w tlen fazy  $\text{FeO}_x$  ( $1 < X < 2$ ). Proces ten można odwrócić poprzez wygrzanie w warunkach UHV w temperaturze 800 K. Natomiast, ekspozycja w temperaturze 700 K prowadzi do nieodwracalnego przejścia do fazy zbliżonej do  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

W rozdziale 4 przedstawiono wyniki badań oddziaływania tlenu węgla z powierzchnią Ru(0001) i FeO<sub>x</sub>/Ru(0001). Zgodnie z wcześniejszymi doniesieniami literaturowymi pokazano, że CO i O<sub>2</sub> może adsorbować na powierzchni Ru(0001) w temperaturze pokojowej. Ekspozycja CO na FeO/Ru(0001) w temperaturze pokojowej wskazuje na występowanie składników CO-Ru i Co-FeO w widmie XPS O1s, natomiast Fe było trochę bardziej utlenione. Badania STM potwierdziły tworzenie się jasnych występow, które prawdopodobnie są skompresowanymi cząstkami CO lub rozmytymi klastrami węgla. Powtórne utlenianie tej próbki częściowo redukuje CO i powoduje wzrost stosunku Fe<sup>3+</sup> : Fe<sup>2+</sup>. Powtarzając cykle w temperaturze pokojowej otrzymujemy próbkę bardziej utlenioną po ekspozycji na O<sub>2</sub> i zredukowaną po ekspozycji na CO.

Ponadto, próbki 0.5 ML i 1 ML FeO<sub>x</sub>/Ru(0001) wytworzone poprzez utlenianie fazy FeO poprzez ekspozycję na O<sub>at</sub> w temperaturze pokojowej, poddano również działaniu CO w temperaturze 600 K. Obydwie próbki przed ekspozycją na CO miały skład zbliżony do Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Wyniki pokazały, że próbka o grubości 0.5 ML po ekspozycji na tlenek węgla w temperaturze 600 K została zredukowana do wyjściowej fazy FeO. Natomiast stechiometria próbki o grubości 1 ML-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ru(0001) po ekspozycji na CO w tych samych warunkach prawie się nie zmieniła. Taki efekt wskazuje na istotną rolę krawędzi wysp i/lub odsłoniętych powierzchni monokrystalicznego podłoża Ru(0001). Ekspozycja FeO<sub>x</sub>/Ru(0001) na CO w temperaturze pokojowej pokazują również niewielkie zmiany w widmach XPS i obrazach STM. Uzyskane rezultaty stanowią podstawę do zrozumienia aktywności katalitycznej wytworzonych tlenków.

Rozdział 5 przedstawia wyniki badań ultracienkich warstw tlenków żelaza wytworzonych na monokrystalicznych podłożach Ag(111). Dla ultracienkich warstw RT-FeO/Ag(111) otrzymanych w temperaturze pokojowej zaobserwowano źle zdefiniowane wyspy FeO o różnych grubościach oraz nadstruktury Moiré o okresie 4.5 nm zlokalizowane na krawędziach tarasów. Średni skład atomowy na podstawie analizy widm XPS Fe : O = 1 : 1. Natomiast, badania LEED i STM wskazywały na niską koncentrację regularnego FeO i nadstruktur Moiré.

Dla próbek otrzymanych w wysokich temperaturach HT-FeO/Ag(111) obserwowano podobnie jak dla RT-FeO/Ag(111) źle zdefiniowane wyspy FeO oraz nadstruktury Moiré o okresie 4.5 nm. Oprócz tego występowały wielowarstwowe nanowyspy o strukturze

heksagonalnej, niektóre zbliżone do  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Badania STS potwierdzają, że niezrekonstruowane wyspy różnią się od monokrystalicznego podłoża Ag.

Utlenianie w temperaturze 700 K żelaza naniesionego w temperaturze pokojowej na monokrystaliczne podłoże Ag(111) prowadzi do powstania:

- źle zdefiniowanych wysp wielowarstwowego tlenku żelaza,
- takiego samego typu nadstruktur Moiré o okresie 4.5 nm zlokalizowanych zarówno na tarasach jak i krawędziach podłoża,
- osadzonych na powierzchni Ag(111) niezrekonstruowanych wysp z podobną stałą sieci (0.32 nm),
- niezrekonstruowanych wysp o grubości 0.24 – 0.25 nm i stałej sieci 0.294 nm.

Ponadto, wyniki badań pokazały, że właściwości strukturalne tlenków żelaza na podłożu Ag(111) zależą od ich grubości. Daje to potencjalną możliwość funkcjonalizacji w zależności od pożądanego właściwości elektronowych, magnetycznych lub katalitycznych.

W rozdziale 6 Doktorantka przedstawiła wyniki uzyskane podczas pobytu badawczego na Uniwersytecie w Oldenburgu dotyczące właściwości ultracienkich tlenków wanadu wytworzonych na monokrystalicznym podłożu Ru(0001). Najlepiej uporządkowane wyspy tlenków wanadu otrzymano nanosząc V na podłoże Ru(0001) w temperaturze 573 K przy ciśnieniu parcjnym tlenu  $5 \times 10^{-7}$  mbar oraz prowadząc dodatkowe utlenianie przez okres 5 min w tych samych warunkach. Ostatnim etapem było wygrzewanie w warunkach ultrawysokiej próżni w temperaturze 673 K przez okres 5 min. Na podstawie obrazów STM o rozdzielczości atomowej i danych literaturowych zaproponowano model strukturalny otrzymanych wysp tlenków wanadu. Zaproponowany model strukturalny zawiera dwie warstwy. Dolna warstwa składa się z sześćo-członowych pierścieni ( $\text{V}_6\text{O}_{12}$ ) otoczonych sześcioma trój-członowymi pierścieniami ( $\text{V}_3\text{O}_{12}$ ). Na każdym trój-członowym pierścieniu umieszczona jest grupa wanadylowa  $\text{V}=\text{O}$  tworząc kompletną komórkę  $\text{V}_3\text{O}_{12}\text{V}=\text{O}$ . Tlenki wanadu są stabilne termicznie do temperatury 773 K. Nowe fazy mogą powstawać w zakresie temperatur 800 – 1000 K. Grupy wanadylowe mogły być preferencyjnie usuwane z powierzchni tlenku korzystając z desorpcji stymulowanej elektronami (ESD). Desorpcję realizowano poprzez zastosowanie impulsów napięcia przy użyciu ostrza niskotemperaturowego mikroskopu STM. W oparciu o szczegółową analizę statystyczną wykazano, że usunięcie jednej grupy wanadylowej wymaga przepływu dwóch lub trzech elektronów między ostrzem a próbką. Ponadto, zaproponowano mechanizm, który uwzględnia rezonansowe tunelowanie do wiążących/antywiązących stanów w  $\text{V}=\text{O}$ , po

którym następowałyby stopniowe aktywowanie stanów wibracyjnych w potencjale wiążącym grup wanadylowych. W przypadku ultracienkich tlenków wanadu na Ru(0001) metoda ESD pozwala na kontrolowaną konwersję tlenków z grupami wanadylowymi do wysoko reaktywnych powierzchni otwierając nowe możliwości badań fizykochemicznych. Preferencyjne usuwanie pojedynczych grup atomów daje możliwość precyzyjnej modyfikacji powierzchni za pomocą metody ESD oraz przeprowadzenia reakcji katalitycznych z wykorzystaniem pojedynczych molekuł.

Rozprawa doktorska Pani mgr Wang zawiera bardzo interesujące wyniki, które poszerzają stan wiedzy na temat właściwości fizykochemicznych ultracienkich wysp i warstw tlenków żelaza i wanadu. Korzystając jednak z prawa recenzenta do skomentowania niedociągnięć pracy pozwalam sobie na poniższe uwagi, głównie dotyczące strony redakcyjnej:

1. W wersji polskiej i angielskiej streszczenia dla fazy bogatej w tlen  $\text{FeO}_x$  w nawiasie podano ( $1 > X > 2$ ). Powinno być ( $1 < X < 2$ ).
2. W pracy nie podano ani metody użytej do naporowania ultracienkich warstw żelaza, ani istotnych parametrów nanoszenia takich jak szybkość nanoszenia, odległość podłoża od źródła, itp. Parametry te mogą okazać się istotne w celu powtórzenia eksperymentu w innych laboratoriach.
3. W pracy nie podano energii użytego promieniowania rentgenowskiego, zastosowanego kroku oraz  $E_{\text{pass}}$  w pomiarach widm XPS.
4. W analizie widm XPS nie wyjaśniono w jaki sposób odejmowano tło. Nie podano również błędów w wyznaczaniu procentowej zawartości poszczególnych faz.
5. Na podstawie wyników badań XPS przedstawionych na rysunku 3.2.7.a Doktorantka stwierdza, że po wygrzewaniu próbki w temperaturze 1000 K pojawia się sygnał XPS od czystego żelaza (około 27%). Problem w tym, że na rysunku 3.2.7.a nie widać wyraźnego sygnału XPS pochodzącego od  $\text{Fe-2p}_{3/2}$  (706.8 eV) dla próbki wygrzewanej w temperaturze 1000 K.
6. Opisy osi X i Y na rysunkach 4.1.6. i 5.1.4.a są nieczytelne.

Pomimo wymienionych wyżej niejasności i redakcyjnych niedociągnięć należy stwierdzić, że rozprawa przedstawia wartościowe i oryginalne wyniki, a cel postawiony sobie przez Doktorantkę został osiągnięty. Praca poszerza znacznie obecny stan wiedzy dotyczący właściwości ultracienkich wysp i warstw tlenków metali przejściowych na metalicznych podłożach monokrystalicznych, ze szczególnym uwzględnieniem tlenków żelaza na Ru(0001)

i Ag(111) oraz tlenków wanadu na Ru(0001). Uzyskane wyniki mogą stanowić podstawę do prowadzenia dalszych badań podstawowych w dziedzinie fizyki i chemii powierzchni. Dokonania Pani mgr Wang spełniają również wymogi ustawowe (ustawa z 20 lipca 2018), niezbędne do uzyskania stopnia doktora. Jest współautorką 5 publikacji naukowych zamieszczonych w recenzowanych czasopismach naukowych, z czego w trzech jest pierwszym autorem. Wyniki swoich prac prezentowała również na krajowych i międzynarodowych konferencjach naukowych.

W moim przekonaniu przedstawiona do oceny praca spełnia warunki stawiane dysertacjom doktorskim, dlatego wnioskuję o dopuszczenie Pani Ying Wang do kolejnych etapów postępowania w celu nadania jej stopnia doktora.

*Henryk Gwardz*