

Jacek A. Majewski

+48-22-5532924; [jacek.majewski@fuw.edu.pl](mailto:jacek.majewski@fuw.edu.pl)

ul. L. Pasteura 5, 02-093 Warszawa

Warszawa, 18 maja 2023

### **Recenzja pracy doktorskiej pana mgr inż. Pawła Wojciechowskiego**

Rozprawa doktorska pana mgr inż. Pawła Wojciechowskiego zatytułowana "Opracowanie nowego modelu strukturalnego ultracienkiej warstwy azotku żelaza na Cu(001) z wykorzystaniem lokalnych pomiarów pracy wyjścia, analizy wzorów dyfrakcyjnych i oddziaływań z tlenem molekularnym" przedstawia wyniki prac doświadczalnych mających na celu określenie własności fizykochemicznych ultracienkich warstw azotków żelaza na powierzchni monokrystalicznej miedzi. Stosowane w laboratorium techniki wytwarzania układów FeN/Cu pozwalały na jednorodne pokrycie powierzchni miedzi warstwą azotku żelaza lub wytworzenie wysp FeN na powierzchni Cu(001). W pracy zbadano również możliwość wytworzenia azotku żelaza na wycinalnej powierzchni (410), gdzie tarasowa struktura takiej powierzchni generalnie sprzyja tworzeniu się struktur jednowymiarowych, a w szczególności daje możliwość otrzymania unikalnych jednowymiarowych struktur azotku żelaza. W rozprawie zbadano również efekty oddziaływania ultracienkich warstw FeN na Cu(001) z molekularnym tlenem oraz parą wodną. Otrzymane struktury zostały poddane bardzo starannej i wnikliwej charakteryzacji, stosując wiele *state-of-the-art* technik eksperymentalnych, takich jak STM, STS, LEED, XPS, czy QMS. Wyniki pomiarów pozwoliły na wskazanie istnienia pewnych cech układu nieobserwowanych we wcześniej przeprowadzonych eksperymentach (jak na przykład pewne pofalowanie w obrębie podsięci żelaza), i stworzenie, razem z wynikami obliczeń wykonanych w ramach teorii funkcjonału gęstości (DFT) na Politechnice Wrocławskiej, nowego modelu strukturalnego dla układu FeN/Cu(001).

Wykonane w *Rozprawie* prace badawcze definitywnie wzbogacają wiedzę na temat interesującego układu FeN/Cu z warstwami FeN nanometrowej grubości, również ogólnie rozumianych zjawisk powierzchniowych. Zanim przedstawię szczegółową analizę *Rozprawy*, chciałbym podkreślić, że jest to bardzo dobra, solidna, praca doktorska zawierająca nowe i interesujące wyniki oraz wnosząca znaczący wkład do fizyki powierzchni, nauki o nano-materiałach, oraz fizyki materii skondensowanej.

*Rozprawa* została napisana w języku polskim, jest bardzo starannie zredagowana, zawiera bardzo dobre ilustracje i bogatą bibliografię. Na początku pracy doktorskiej zostało umieszczone streszczenie rozprawy w języku polskim i angielskim, oświadczenie doktoranta o samodzielny stworzeniu rozprawy, lista używanych skrótów, oraz spis treści. W tym miejscu wyrażę tylko opinię, że równie chętnie widziałbym tutaj listę rysunków i ilustracji oraz tabel. Wprowadzenie do tematyki badawczej oraz opis stosowanych technik eksperymentalnych zostały przedstawione w rozdziałach 1 & 2, zatytułowanych odpowiednio „1. Wstęp”. i „2. Materiały i aparatura badawcza”. Wyniki badań zostały przedstawione w rozdziałach 3-5, a ich podsumowanie w rozdziale 6. Rozprawę uzupełnia obszerna bibliografia zawierająca 289 pozycji w bardzo wygodnym dla czytelnika formacie, a mianowicie z podaniem tytułów cytowanych prac, oraz CV doktoranta. Oceniając redakcyjną stronę pracy, to muszę przyznać, że rzadko kiedy miałem do czynienia z pracą zawierającą tak małą liczbą literówek. Również wszystkie wywody Doktoranta dotyczące w końcu skomplikowanej materii są sformułowane bardzo jasno i zrozumiale, co powoduje, że *Rozprawę* czytałem z dużą przyjemnością.

W rozdziale pierwszym rozprawy przedstawiono bogatą rodzinę związków FeN i historię ich badań. Przedstawiono podsumowanie wiedzy na temat struktury krystalograficznej i własności magnetycznych różnych faz azotków żelaza, jak również sposobów otrzymywania cienkich i ultracienkich warstw azotków żelaza na powierzchniach metali i półprzewodników, oraz przegląd struktur tworzonych na powierzchni miedzi przez tlen i azot. W rozdziale drugim opisano podstawowe techniki badawcze w sposób bardzo szczegółowy, przedstawiając również podstawy teoretyczne danej techniki pomiarowej. W sumie dwa rozdziały mające charakter przeglądu literatury zajmują 52 strony *Rozprawy*, przewyższając objętościowo opis oryginalnych wyników badawczych zawartych na 48 stronach w rozdziałach 3-6. Niemniej widzę plusy takiego podejścia czyniącego *Rozprawę* 'self-contained', i jako fizyk teoretyk z przyjemnością przeczytałem tak kompletny opis powszechnie stosowanych technik eksperymentalnych. Ta przeglądowa część *Rozprawy* może mieć także znaczenie dla młodych adeptów nauki (licencjaci, magistranci, nowi doktoranci) zaczynających prowadzenie badań w grupie badawczej promotora *Rozprawy*, jakkolwiek materiał przedstawiony w rozdziale 1 mogliby znaleźć w cytowanej przez Doktoranta w rozdziale 6 pracy przeglądowej w czasopiśmie *Crystal Growth & Design*.

Zasadniczą część *Rozprawy* stanowią rozdziały 3-6 zawierające wyniki przeprowadzonych prac badawczych oraz ich podsumowanie. Pozwolę sobie tutaj na zwięzłe omówienie i ocenę przedstawionych wyników.

W **Rozdziale 3** przedstawiono wyniki prac badawczych prowadzących do opracowania nowego modelu strukturalnego ultracienkich wysp i warstw azotku żelaza na powierzchni Cu(001). W rozdziale przedstawiono: (i) szczegóły eksperymentu (metody preparacji struktury i metodologii pomiarowej), (ii) wyniki eksperymentalne i ich analizę wskazującą na

rozbieżności z dotychczas przyjętym modelem struktury  $\text{Fe}_2\text{N}/\text{Cu}(001)$ , (iii) proces modelowania nowej struktury na podstawie metod LEED-IV oraz obliczeń DFT, oraz (IV) nowy model strukturalny mono-warstwy azotku żelaza na powierzchni  $\text{Cu}(001)$  zgodny z otrzymanymi wynikami doświadczalnymi. Nowy model o stechiometrii  $\text{Fe}_{1.33}\text{N}$  uwzględnia dodatkowe atomy azotu na atomach żelaza struktury  $\text{Fe}_2\text{N}$ . Jakkolwiek nowy model stanowi raczej uszczegółowienie dotychczasowej wiedzy na temat badanej struktury, w opinii recenzenta stanowi duże osiągnięcie badawcze. Osiągnięte wyniki będą raportowane w publikacji, gdzie Doktorant jest pierwszym autorem.

**Rozdział 4** zawiera wyniki badań dotyczące utleniania (z wykorzystaniem molekularnego tlenu i pary wodnej) cienkich warstw azotku żelaza na powierzchni  $\text{Cu}(001)$ , jak również porównanie procesu utleniania warstwy azotku żelaza z analogicznym procesem utleniania cienkiej warstwy żelaza na powierzchni miedzi. W rozdziale 4 przedstawiono szczegóły eksperymentu oraz analizę strukturalną (przeprowadzoną metodami STM oraz LEED) utlenionych warstw metalicznego żelaza oraz warstw azotku żelaza na powierzchni  $\text{Cu}(001)$ . Następnie przeprowadzono analizę chemiczną utlenionych warstw (stosując metodę XPS), co pozwoliło na określenie możliwego mechanizmu, raczej skomplikowanych, reakcji chemicznych w procesie utleniania azotku żelaza na  $\text{Cu}(001)$ . W opinii recenzenta, rozdział przedstawia interesujące wyniki procesów utleniania, wskazując na przykład, że struktura tlenku powstałego w trakcie utleniania  $\text{FeN}$  charakteryzuje się identyczną strukturą krystalograficzną jak tlenek żelaza powstały w procesie utleniania monokrystalicznego żelaza. Przeprowadzone badania rzucają światło na mechanizmy prowadzące do tworzenia się tlenku w układzie  $\text{FeN}/\text{Cu}(001)$ , oraz roli czynników utleniających ( $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ) w tych procesach. Za szczególnie wartościowe uważam wyniki pozwalające na określenie mechanizmów przejścia od azotku do tlenku.

W **Rozdziale 5** Doktorant badał kierunkowy wzrost związków żelaza na podłożu monokrystalicznym  $\text{Cu}(410)$ , w celu znalezienia możliwości wytworzenia jednowymiarowych struktur azotku żelaza na tarasowej powierzchni  $\text{Cu}(410)$ . W pierwszym etapie badań obserwowano wzrost tlenku żelaza w postaci rozłożonych na tarasach wysp  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Proces wzrostu tlenku żelaza w badanym tutaj układzie różni się wyraźnie od procesu wzrostu tlenku na warstwie żelaza na powierzchni  $\text{Cu}(001)$ . Jakkolwiek badania przedstawione w rozdziale 5 nie prowadzą do tak wyraźnych konkluzji jak wyniki badań przedstawionych w rozdziałach 3 i 4, są zdaniem recenzenta dość interesujące i mają niewątpliwie duży potencjał rozwojowy.

W **Rozdziale 6** przedstawiono podsumowanie rozprawy wskazując zdaniem Doktoranta jej największe dokonania oraz wskazujące na publikacje w czasopismach, które zawierają wyniki przedstawionych w rozprawie badań. Rozdział pokazuje wyraźnie, że Doktorantowi nie jest obca umiejętność krytycznej oceny uzyskanych wyników prac badawczych oraz wskazania nowych możliwych kierunków badań.

Generalnie uważam, że Doktorant opanował bardzo dobrze techniki pomiarowe, wykazuje się rozległą wiedzą dotyczącą fizyki powierzchni i jest w stanie przedstawić dojrzały teoretyczny opis szerokiego zakresu zjawisk obserwowanych doświadczalnie. Bardzo pozytywnie oceniam również ścisłą współpracę z grupą teoretyczną przy tworzeniu modelu struktury FeN/Cu(001), która z pewnością jest wartością dodaną dla obu stron. Doktorant wykazuje się dużą aktywnością naukową, o czym świadczy współautorstwo publikacji w dobrych czasopismach o zasięgu międzynarodowym, wystąpienia konferencyjne, oraz udział w projektach badawczych, a prace Doktoranta prowadzą do pogłębienia zrozumienia fizyko-chemii nanostruktur powierzchniowych.

Ogólnie, oceniam *Rozprawę* jako bardzo dobrą. W opinii recenzenta, przedstawiona *Rozprawa* stanowi duże osiągnięcie badawcze Doktoranta, który wykazał się umiejętnością sprawnego posługiwania się różnymi metodami eksperymentalnymi, umiejętnością krytycznej oceny otrzymanych wyników, dobrą znajomością badanego zagadnienia, i jest w stanie wskazać nowe perspektywy badań. *Rozprawa* zawiera nowe wartościowe wyniki i pogłębia znacząco znajomość mechanizmów tworzenia się nanostruktur powierzchniowych. Zdaniem recenzenta przedstawiona *Rozprawa* całkowicie spełnia wymagania ustawy i jednoznacznie kwalifikuje Doktoranta do otrzymania stopnia doktora. W związku z tym **wnoszę o dopuszczenie pana mgr inż. Pawła Wojciechowskiego do dalszych etapów przewodu doktorskiego.**

*/podpisał: prof. dr hab. Jacek Majewski/*