



prof. dr hab. Ryszard Czajka
e-mail: ryszard.czajka@put.poznan.pl
tel.: 61-6653234

Poznań, 26 kwietnia 2023 r.

RECENZJA PRACY DOKTORSKIEJ

magistra inżyniera Pawła Wojciechowskiego

pt. „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”

Przedstawiona do recenzji praca doktorska mgr. inż. Pawła Wojciechowskiego dotyczy inżynierii materiałowej realizowanej w skali nanometrowej, określanej często jako nanoinżynieria materiałowa, która m.in. zajmuje się badaniami materiałów wytwarzanych w tzw. strategii „od dołu do góry” (ang. określenie „bottom-up”). W ramach tej strategii wytwarza się materiały i urządzenia funkcjonalne, np. w formie ultra cienkich warstw i nanostruktur, poprzez kontrolowane osadzanie atomów lub cząsteczek. Najczęściej, pod pojęciem nanostruktur rozumiemy układy o tzw. zredukowanej rozmiarowości, których rozmiary, przynajmniej w jednym kierunku, są zredukowane do takiego stopnia, że materiał(y) wykazują inne właściwości niż odpowiednie materiały lite. Jednocześnie, raportowane w tej pracy badania wykorzystują wiedzę i techniki stosowane w fizyce powierzchni, w szczególności do charakteryzowania właściwości strukturalnych i elektronowych ultracienkich warstw azotku żelaza wytwarzanych na powierzchni Cu(001). Badania tego typu układów są istotne w związku z osiągnięciem limitu miniaturyzacji układów elektronicznych bazujących na krzemie, realizowanych w ramach tzw. strategii „More-Moore”. Pojawiła się nowa strategia badawcza, określona jako „More-than-Moore”, polegająca na poszukiwaniu nowych materiałów, najczęściej w formie układów o ograniczonej wymiarowości reprezentujących nowe właściwości, różne od objętościowych odpowiedników. W tym kontekście, podjętą przez Doktoranta tematykę badawczą należy uznać za bardzo aktualną, ciekawą z poznawczego, jak i aplikacyjnego punktu widzenia.

Praca doktorska została przygotowana w tradycyjnej formie rozprawy, składającej się z sześciu rozdziałów, bibliografii zawierającej aż 289 odnośników literaturowych oraz *Curriculum Vitae*. Bardzo duża, jak na typową pracę doktorską, liczba referencji wynika prawdopodobnie z bardzo dobrej pracy w zakresie sprawdzenia stanu wiedzy związanej z pracą doktorską. Praca ta zaowocowała artykułem przeglądowym opublikowanym w *Crystal Growth & Design* **22** (2022), na podstawie którego powstał dość obszerny rozdział 1. Wydaje się, że rozdział ten obejmuje najbardziej aktualną wiedzę, istotną z punktu widzenia tematyki recenzowanej pracy doktorskiej.

Rozdział 2 jest poświęcony „materiałom” i aparaturze badawczej. „Materiały” ująłem w cudzysłów, ponieważ ich opis jest ograniczony do niecałych ośmiu linii, a dotyczy danych z zamówień na podstawie katalogów handlowych. Pozostałe 99% treści tego rozdziału jest poświęcone technikom badawczym wykorzystywanym w trakcie realizacji pracy doktorskiej. Doktorant opisał techniki skaningowej mikroskopii i spektroskopii tunelowej (ang. skróty: STM/STS), rezonans emisji polowej (FER), dyfrakcji elektronów o niskiej energii (LEED), rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronów (XPS) oraz kwadropolowej spektrometrii mas (QMS). Opisy zawierają podstawy teoretyczne oraz podstawowe elementy konstrukcji poszczególnych przyrządów pomiarowych. Jest to skondensowany materiał przydatny dla przyszłych użytkowników tych technik pomiarowych, ale mam kilka uwag krytycznych dotyczących treści niektórych opisów. W opisie STM powołano się na patent z 1982 r., podczas, gdy pierwsza publikacja dotycząca STM ukazała się w *Helvetica Physica Acta* w roku 1982 (G. Binnig and H. Rohrer, "Scanning Tunneling Microscopy," *Helv. Phys. Acta* 55, 726 (1982)). Określenie, że STM jest pierwszym mikroskopem z rodziny „tw. mikroskopii z sonda skanująca (SPM) ...” jest niezgodne z oficjalnym słownikiem terminów fizycznych Komisji PTF ds. nazewnictwa fizycznego, gdzie angielskie określenie „scanning probe microscopy” jest przetłumaczone jako „skaningowa mikroskopia próbnikowa”. Proszę o komentarz do rys. 2.2 - dlaczego na rys. szerokość bariery to „W”, a nie po prostu „s”, proszę o wyjaśnienie, co jest graficznym przekłamaniem na tym rysunku (brakuje wyjaśnienia tego „przekłamania” w tekście!). Dlaczego we wzorze 2.11 pojawił się współczynnik „1,025”? Uważam, że słowny opis tego wzoru: „Oznacza to, że natężenie prądu tunelowego jest proporcjonalne zarówno do LDOS w okolicy poziomu Fermiego E_f , odległości próbka-sonda W, a także wartości prac wyjścia ostrza i próbki.”, poza proporcjonalnością do LDOS, jest błędny.

Podobnie, nieprawdziwe jest sformułowanie sugerujące, że zawsze „sonda jest przymocowana do głowicy skanującej”, ponieważ są rozwiązania konstrukcyjne, w których próbka jest przymocowana do skanera. Ponadto pierwszy raz spotkałem się z pojęciem „w temperaturach nadprzewodzących” oraz faktem pominięcia nazwiska pierwszego autora, odnosząc się do artykułu wymienionego w Bibliografii [200].

W podrozdziale 2.3 Doktorant opisał system pomiarowy, znajdujący się w CNBM UAM, z którego korzystał realizując swoje badania raportowane w recenzowanej pracy doktorskiej. Jak na warunki krajowe, to bardzo dobrze zaprojektowany system badawczy, wyposażony we wszystkie techniki opisane w podrozdziale 2.2., bardzo dobrze opanowane i efektywnie wykorzystane przez Doktoranta. Szkoda, że Doktorant nie wspomniał w dwóch zdaniach o historii powstania i twórcach projektu, biorących także udział w instalacji tego bardzo skomplikowanego systemu pomiarowego.

Najważniejszymi rozdziałami w każdej eksperymentalnej pracy doktorskiej są te, relacjonujące wyniki własnych pomiarów, zawierające ich analizę (zwaną często - dyskusją wyników), interpretację oraz wyciągnięte wnioski końcowe. Ten rdzeń recenzowanej pracy stanowią trzy rozdziały (3, 4 i 5) opisujące odpowiednio:

- wytworzenie i charakteryzację modelu strukturalnego dwu-wymiarowych struktur azotku żelaza na powierzchni Cu(001)
- opracowanie modelu utleniania ww. warstw azotku żelaza
- wzrost związków żelaza na wycinalnej powierzchni Cu(410) od tlenków do azotków żelaza.

Jak wynika z treści tych rozdziałów, w każdym z ww. problemów badawczych, Doktorant uzyskał oryginalne wyniki, wprowadzające nowe elementy do wiedzy nt. niskowymiarowych struktur azotku(ów) żelaza, ich utleniania oraz wymuszania ich kierunkowego wzrostu w przypadku użycia podłoża Cu(410).

Rozdział 3 jest oparty o materiał przygotowany do druku w Journal of Physical Chemistry C. Sformułowanie, że manuskrypt jest „po recenzjach” nie świadczy, że zostanie na pewno opublikowany, ale sądząc po treści tego rozdziału zakładam, że ma duże szanse na publikację. Po krótkim, dość ogólnym wstępie, w podrozdziale 3.1 Doktorant przedstawił szczegóły procedury wytwarzania ultra-cienkiej warstwy azotku żelaza oraz metodyki pomiarów za pomocą wszystkich wymienionych poprzednio technik pomiarowych będących na wyposażeniu układu UHV STM w CNBM UAM. Na końcu

podrozdziału pojawił się bardzo ważny element, mianowicie opis obliczeń metodą funkcyjności gęstości (DFT), zrealizowanych przy współpracy z doświadczonym (jak się wydaje) teoretykiem – dr. Tomaszem Ossowskim z Uniwersytetu Wrocławskiego. Zaprezentowane obrazy STM monowarstwy azotku żelaza na powierzchni Cu(001) są wysokiej jakości, jednak mam pytanie o kalibrację skanera mikroskopu STM w kierunku „z”? O ile modulacja profilu powierzchniowego i jej wyjaśnienie jest jak najbardziej prawdopodobne, to zmienność w zakresie 2 pikometrów, czyli rozdzielczość w zakresie femtometrów, budzi moje wątpliwości! Wyniki z pozostałych technik badawczych, np. LEED, w połączeniu z analizą FFT obrazu STM, wyniki STS i STS-FER, wyznaczone prace wyjścia, widma XPS zostały szczegółowo przedyskutowane i skorelowane z wynikami DFT oraz wartościami współczynników Pendry'ego. W rezultacie umożliwiło to ustalenie najbardziej prawdopodobnego modelu charakteryzowanej struktury krystalograficznej azotku żelaza, jako $\text{Fe}_{1,33}\text{N}$ (z dodatkowym atomem azotu nad atomem Fe).

W rozdziale 4 Doktorant przeprowadził badania dotyczące utleniania warstwy azotku żelaza na powierzchni Cu(001), które porównał z procesem utleniania monowarstwy żelaza na tym samym podłożu Cu(001). W trakcie tych badań skorelował obrazy STM z wzorami dyfrakcyjnymi LEED. W przypadku utleniania warstwy żelaza wykazał, że w kolejnych etapach utleniania powstają różne fazy tlenku żelaza, odpowiednio FeO i Fe_2O_3 . Fazy te zostały zobrazowane za pomocą STM, jako zespoły cieńszych (3,8 nm) i szerszych (6,8 nm) pasków, powstałych w wyniku relaksacji naprężeń wywołanych niedopasowaniem stałych sieciowych tlenków i podłoża. Podobne struktury powstały w przypadku utleniania azotków żelaza, chociaż droga ewolucji była inna - poprzez zanikanie refleksów od azotku żelaza na rzecz pasmowych struktur tlenków. Proces utleniania azotku żelaza został dokładnie przeanalizowany na podstawie ewolucji widm XPS. Widma udało się dopasować czterema komponentami, pochodzącymi od tlenku azotu, azototlenku żelaza, azotku żelaza i nisko-skoordynowanych atomów azotu. W regionie O1s widma XPS Doktorant zidentyfikował składowe pochodzące od tlenu w strukturze krystalicznej, grupy OH^- , molekuł CO oraz H_2O . Doktorant włączył dodatkowo pomiary spektrometrii masowej (QMS) analizując molekuły desorbujące z powierzchni próbek w trakcie reakcji utleniania. Wszystkie te informacje wskazują na złożoność procesów utleniania, które trudno byłoby rozwikłać bez użycia wszystkich technik analitycznych obecnych w systemie pomiarowym. Ostatecznie w podrozdziale

4.4 Doktorant zaproponował możliwe mechanizmy reakcji utleniania azotku żelaza na powierzchni Cu(001), nie wykluczając bezpośredniego utlenienia azotku żelaza do tlenku żelaza.

W rozdziale 5 Doktorant podjął bardzo ciekawy temat „kierunkowego wzrostu związków żelaza na wicynalnej powierzchni miedzi”. Temat ciekawy, ponieważ przemysł półprzewodnikowy poszukuje technologii wytwarzania powtarzalnych, co do kierunku wzrostu (orientacji), kształtu i wielkości nanostruktur. Wysokoindeksowane powierzchnie różnych materiałów są często wykorzystywane do wytwarzania nanodrutów innych materiałów osadzanych na „wicynalnych” powierzchniach podłoży z dużą ilością wąskich tarasów o wysokości monowarstwy lub kilku monowarstw. Wykorzystując kombinacje dostępnych w komorze UHV technik badawczych (STM, LEED, XPS), Doktorant ustalił kierunek wzrostu nanostruktur tlenku żelaza, uzyskał strukturę atomową na pojedynczych wypach oraz ostatecznie ustalił, że dominującą strukturę tlenku żelaza stanowi faza Fe_3O_4 .

Pracę doktorską kończy 3-stronicowe podsumowanie, które przypomina układ i treść streszczenia pracy, zamieszczonego na początku rozprawy. Na szczęście, w Podsumowaniu znalazły się też konkretne, wyznaczone przez Doktoranta, parametry nanostruktur, wyznaczone wartości prac wyjścia, etc. Osobiście, zamiast Podsumowania preferuję Wnioski z najważniejszymi uzyskanymi wynikami, szczególnie, gdy te wyniki lub interpretacje wyników mają charakter nowości naukowej.

W pracy doktorskiej pojawiło się także zestawienie wszystkich osiągnięć naukowych Doktoranta w formie krótkiego CV. Z tego zestawienia wynika, że Doktorant jest pierwszym współautorem 1 opublikowanego artykułu w *Crystal Growth&Design* i manuskryptu innego artykułu wysłanego do *JPhys-Chem C* oraz drugim współautorem manuskryptu trzeciego artykułu związanego ściśle z tematyką pracy doktorskiej. Ponadto Doktorant jest współautorem trzech innych opublikowanych artykułów z innej, niż praca doktorska, tematyki. Ponadto prezentował komunikaty naukowe w formie plakatów oraz wystąpień ustnych podczas konferencji krajowych i zagranicznych (10). Był także realizatorem 3 grantów zewnętrznych FNP i dwóch NCN. Uważam, że ten dorobek jest znaczący i charakteryzuje Doktoranta, jako aktywnego i systematycznie rozwijającego się młodego naukowca. Uważam, że Doktorant znakomicie wykorzystał warunki stworzone w NCBM UAM i doświadczenie Promotora, prof. UAM, dr. hab. Mikołaja Lewandowskiego oraz Jego międzynarodową i krajową współpracę. W mojej ocenie oraz

z punktu widzenia nowych uregulowań prawnych dotyczących przewodów doktorskich, uważam ocenianą pracę doktorską za bardzo dobrą.

Podsumowując stwierdzam, że przedstawiona do recenzji praca doktorska spełnia wymogi Ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz.U. z 2018 poz. 1668 z późn. zm.), reprezentuje merytorycznie wysoki poziom zarówno w zakresie przedstawionych wyników eksperymentalnych, jak i dyskusji wyników. Praca zawiera oryginalne rozwiązania zagadnienia naukowego, jest dobrze zredagowana, a treści w niej zawarte wskazują, że Doktorant jest bardzo dobrym eksperymentatorem, który opanował kilka, wzajemnie się uzupełniających technik badawczych oraz potrafi przeprowadzić wnikliwą dyskusję wyników korzystając z obliczeń i modeli teoretycznych.

Wnioskuje o dopuszczenie mgr. inż. Pawła Wojciechowskiego do publicznej obrony pracy doktorskiej przed Radą Naukową IFM PAN w dziedzinie nauk ścisłych i przyrodniczych, w dyscyplinie nauki fizyczne.

/podpisał: prof. dr hab. Ryszard Czajka/