

Dr hab. Ryszard Zdyb, prof. UMCS
Instytut Fizyki
Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej
Pl. M. Curie-Skłodowskiej 1
20-031 Lublin

**Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Magdaleny Szczepanik-Ciby
pt. "Struktura i stechiometria metalicznych i tlenkowych warstw manganu
na podłożach monokrystalicznych"**

Rozprawa doktorska mgr Magdaleny Szczepanik-Ciby pt. „Struktura i stechiometria metalicznych i tlenkowych warstw manganu na podłożach monokrystalicznych” dotyczy badań zależności pomiędzy składem chemicznym i strukturą krystalograficzną wskazanych warstwowych układów. Poruszana tematyka jest istotna z poznawczego punktu widzenia ze względu na występowanie wielofazowych układów, a także bardzo aktualna ze względu na zastosowania badanych materiałów między innymi w procesach katalizy. Większość badań (LEED, STM, AES, XPS) została wykonana w Instytucie Katalizy i Fizykochemii Powierzchni im. Jerzego Habera Polskiej Akademii Nauk. Część (XRD) przeprowadzono na Wydziale Informatyki, Elektroniki i Telekomunikacji Akademii Górniczo-Hutniczej, pomiary CEMS - na Wydziale Fizyki i Informatyki Stosowanej AGH, a pozostałe (LEEM, XPEEM, XAS, μ -XAS, μ -LEED) - na linii NanoXas synchrotronu Swiss Light Source w Szwajcarii. Promotorem rozprawy jest prof. dr hab. Józef Korecki.

Zastosowanie tak licznych metod badawczych świadczy o bardzo szerokiej, wielostronnej charakteryzacji studiowanych układów i już na wstępie sugeruje bardzo dużą ilość informacji zawartych w rozprawie.

Napisana w języku polskim praca liczy 172 strony, składa się ze streszczenia, pięciu rozdziałów i bibliografii zawierającej 181 pozycji.

We wprowadzeniu do pierwszego rozdziału autorka w klarowny sposób przedstawia przedmiot i metodykę badań oraz definiuje cele pracy. Głównym celem rozprawy jest określenie zależności pomiędzy składem chemicznym badanych układów a ich strukturą krystalograficzną. W dalszej części rozdział zawiera podstawowe informacje strukturalne dotyczące litych tlenków manganu, katalizy heterogenicznej, technik pomiarowych wykorzystywanych w przeprowadzonych eksperymentach oraz metodyki przygotowania podłoży i syntezy badanych układów. Rozdziały drugi, trzeci i czwarty stanowią zasadniczą część rozprawy, w której w systematyczny sposób zaprezentowane są wyniki pomiarów metalicznych i tlenkowych warstw Mn na podłożu MgO(001), stopów

i mieszanych tlenków na MgO(001) oraz metalicznych i tlenkowych nanostruktur wytwarzanych na powierzchniach W(001) i W(110). Rezultaty badań zawarte w każdym z tych rozdziałów poprzedzone są przeglądem literatury. Podsumowanie rozprawy zawarte jest w rozdziale piątym.

Ze względu na wielofazowość zarówno metalicznych warstw manganu, jak i jego tlenków postawiony cel rozprawy wydaje się być bardzo ambitny. Zastosowanie tak wielu technik pomiarowych umożliwiło autorce uzyskanie komplementarnych informacji, ułatwiło interpretację wyników i przyczyniło się do pełniejszego zrozumienia badanych układów sprawiając, że cel rozprawy został osiągnięty. Różnorodność zastosowanych technik badawczych jest z pewnością ogromną zaletą niniejszej rozprawy.

Pośród wielu interesujących wyników na szczególne podkreślenie zasługuje opracowanie technologii wytwarzania strukturalnie jednorodnych, metalicznych warstw α -Mn i δ -Mn na powierzchni monokryształów MgO(001) i W(001). Systematyczne badania przeprowadzone dla warstw Mn o różnych grubościach, przy różnych temperaturach podłoża i temperaturach wygrzewania oraz przy różnym ciśnieniu tlenu doprowadziły autorkę do otrzymania jednofazowych tlenkowych warstw Mn₃O₄ na powierzchni MgO. Równie ciekawe jest otrzymanie wielofazowego układu tlenków manganu z jednorodną fazą MnO znajdującą się na powierzchni warstwy. Tego typu układ został przygotowany po wygrzaniu w temperaturze 673 K wcześniej przygotowanej utlenionej warstwy manganu. Innym przykładem wytwarzania MnO jest utlenianie ultracienkich warstw Mn osadzanych na powierzchni W(110). W tych badaniach stosowano zarówno warstwy schodkowe, jak i takie o jednorodnej grubości. Przy odpowiedniej temperaturze podłoża (nie wyższej niż 523 K i ciśnieniu tlenu nie wyższym niż $6.5 \cdot 10^{-8}$ mbara) powstaje jednofazowy MnO. Wyższe temperatury podłoża i wyższe ciśnienia tlenu prowadzą do powstawania innych faz tlenku manganu.

Wytworzenie jednorodnych strukturalnie metalicznych i tlenkowych warstw ma duże znaczenie w badaniach takich układów innymi, uśredniającymi technikami ułatwiając interpretację otrzymanych wyników. Tego typu jednofazowe układy mogą też służyć jako podłoża do wzrostu innych nanostruktur.

Jeszcze innym interesującym rezultatem jest obserwacja przejścia Verwey'a w mieszanych tlenkach Mn i Fe w temperaturach wyższych o kilkadziesiąt stopni niż przejście obserwowane dla czystego Fe₃O₄. Samo wytworzenie jednorodnego, mieszanego tlenku Fe i Mn było dużym wyzwaniem i jest niewątpliwie sukcesem autorki. Zaobserwowane przejście Verwey'a jest bardzo szerokie, wynosi kilkadziesiąt stopni. Autorka sugeruje, że jest to związane z epitaksjalnym wzrostem warstwy, np. występującymi naprężeniami. Nie ma jednak żadnych danych, które mogłyby tę tezę potwierdzić. Oczywiście tego rodzaju badania wykraczałyby poza tematykę rozprawy niemniej jednak z pewnością warto je przeprowadzić.

Układ całej pracy i poszczególnych rozdziałów stanowi logiczny ciąg. Rozprawa napisana jest w staranny sposób, zwięzłym i zrozumiałym językiem. Praca nie zawiera błędów mających istotny wpływ na moją pozytywną ocenę rozprawy. Jednakże autorka nie uniknęła pewnych niedociągnięć, nie wszystkie poruszane zagadnienia zostały wystarczająco precyzyjnie wyjaśnione. Poniżej wymienione są te najistotniejsze.

- Opisując preparatykę warstw Mn autorka stwierdza, że były one wygrzewane przez 30 minut w różnych temperaturach (str. 58). Nie jest oczywiste, czy raz przygotowana warstwa była wygrzewana przez 30 minut w każdej z tych temperatur, czy 30 minut tylko w jednej, a następnie przygotowano nową warstwę i wygrzewano przez 30 minut w wyższej temperaturze.
- Na stronie 59 przedstawiony jest obraz LEED z zaznaczonymi komórkami powierzchniowymi Mn i MgO rys.II.5(e). Tak zaznaczone komórki wskazują, że kierunek [001] w warstwie Mn jest równoległy do kierunku [001] podłoża MgO. Jednak skany „phi” przedstawione na rys.II.13 wskazują na inną relację krystalograficzną warstwy i podłoża.
- Dlaczego brak innych niż (220) refleksów pochodzących od fazy Mn_3O_4 miałyby wskazywać na uporządkowany wzrost? Co oznacza wzrost w kierunku (220)? (str. 75)
- Na rys.II.18 (str.76) widoczny jest wierzchołek przy około 41° . Czy to nie jest wierzchołek α -Mn(004) (tak jak na rys.II.12) wskazujący na istnienie fazy metalicznej? Jego wysokość jest porównywalna z wysokością wierzchołka $Mn_3O_4(220)$. Niewielka szerokość wskazywałaby na stosunkowo duże kryształy metalicznego Mn.
- Według rys.II.19(b) przy 180° widoczny jest wierzchołek od MgO(200). Według rys.II.13 przy 180° widoczny jest refleks od Mn(330). Skąd wynika ta rozbieżność?

Drobne uwagi dotyczące rozprawy

- Prąd żarzenia katody 17 mA (str. 26) – przypuszczam, że to jest wartość prądu emisji.
- Pomyłka w podpisie rysunku II.5 w opisie komórek powierzchniowych Mn i MgO w stosunku do rysunku (str.59).
- Na stronie 96 autorka twierdzi, że „łączna ilość obszarów bogatych w Fe odpowiada efektywnie ok. 3 \AA ”.
- Na stronie 101 wskazany jest niewielki udział (11,5%) składowej pochodzącej od atomów Fe w koordynacji z tlenem. Taka składowa nie jest ujęta w Tabeli III.7.
- Trudno jest dostrzec heksagonalną symetrię w obrazach LEED prezentowanych na str. 140 i opisywaną w tekście.

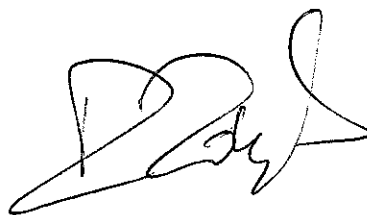
- Odpowiednie znormalizowanie, o którym autorka wspomina na stronie 149 powinno być opisane.

Podsumowując recenzję należy podkreślić skomplikowaną naturę studiowanych obiektów, zebrany bogaty materiał badawczy, jego skrupulatną analizę i uzyskane interesujące wyniki. Oceniana rozprawa doktorska stanowi ważny wkład w zrozumienie formowania się metalicznych i tlenkowych warstw i nanostruktur manganu na krystalicznych podłożach. W szczególności wytworzenie strukturalnie jednorodnych metalicznych i tlenkowych warstw manganu oraz określenie warunków eksperymentalnych (temperatury podłoża, wygrzewania i ciśnienia tlenu), przy których możliwe jest wytworzenie jednofazowych układów jest niewątpliwie istotnym osiągnięciem rozprawy.

Autorka poznała wiele technik badania powierzchni, a także wykazała się bardzo dobrą znajomością zagadnień związanych z analizą i prezentacją uzyskanych wyników. Wspomniane powyżej komentarze i pytania nie umniejszają naukowej wartości rozprawy.

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego. Tym samym stwierdzam, że rozprawa doktorska mgr Magdaleny Szczepanik-Ciby spełnia wymagania ustawy o stopniach naukowych i tytułach naukowych stawiane rozprawom doktorskim i może być dopuszczona do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Lublin, 04.08.2016

A handwritten signature in black ink, appearing to be 'P. Dy', written in a cursive style.