

Prof. dr hab. Jacek Szade,  
Zakład Fizyki Ciała Stałego  
Instytut Fizyki im A. Chełkowskiego  
Uniwersytet Śląski

Katowice, 31.08.2016 r.

Opinia o rozprawie doktorskiej mgr inż. Magdaleny Szczepanik-Ciby

pod tytułem:

**„Struktura i stechiometria metalicznych i tlenkowych warstw manganu  
na podłożach monokrystalicznych”**

Rozprawa doktorska Magdaleny Szczepanik-Ciby poświęcona jest badaniu cienkowarstwowych układów manganu i manganu z żelazem osadzanych epitaksjalnie na podłożach MgO i wolframu. Jako główny jej cel zostało podane określenie korelacji składu chemicznego i struktury w metalicznych i tlenkowych nanostrukturach manganu i mieszanych układach z żelazem. Warstwy były osadzane metodą epitaksji z wiązek molekularnych (MBE), a scharakteryzowano je przy użyciu kilku metod badawczych *in-situ*, jak i poza układem ultra-wysokiej próżni, gdzie następował wzrost. Dla większości próbek zastosowano metody dyfrakcji elektronów i spektroskopii fotoelektronów *in-situ*, a także spektroskopii mössbauerowskiej elektronów konwersji oraz dyfrakcji promieni rentgenowskich *ex-situ*. Dla warstw na wolframie została wykorzystany inny zestaw metod zawierający mikroskopię niskoenergetycznych elektronów i fotoelektronów (LEEM/PEEM) oraz mikroskopię STM, co wynikało z metalicznego charakteru podłoża.

Można stwierdzić, że cel rozprawy został osiągnięty. Doktorantka przekonuje o tym na ponad 170 stronach, z których zdecydowana większość poświęcona została na przedstawienie wyników swoich badań. Rozprawa składa się z pięciu rozdziałów i bogatego spisu literatury. Przedmiot i metodyka badań zostały przedstawione w pierwszym z nich, gdzie można znaleźć też uzasadnienie wyboru materiału badań związane z modelowym podejściem do katalizy. Opis technik badawczych jest zwięzły i rzeczowy. Doktorantka przedstawiła badania nad procesem katalizy jako jedną z głównych motywacji pracy. Badania procesu katalizy z pewnością weszły w fazę, w której wytwarzanie i badania w ultra-wysokiej próżni i na poziomie nanostrukturalnym mogą dostarczyć istotnych informacji umożliwiających zrozumienie bardzo złożonych procesów fizyko-chemicznych związanych z tym zjawiskiem. Rozprawa mgr inż. Szczepanik-Ciby na

pewno wzbogaca tę wiedzę. Wzbogacona została też wiedza o podstawowych procesach wzrostu cienkich warstw i reakcji chemicznych w układach cienko-warstwowych.

Przedstawienie stanu wiedzy na podstawie analizy literatury naukowej zostało wykonane przez Doktorantkę dość nietypowo. Stan wiedzy na temat układów cienkowarstwowych jest umieszczony na wstępie do poszczególnych rozdziałów opisujących wyniki badań. Osobno potraktowano opis litych tlenków manganu. Mimo, że jest to nietypowe dla rozpraw doktorskich, to w sumie ułatwia czytanie opisu doświadczeń dotyczących poszczególnych grup próbek.

Bardzo dużo badań zostało przeprowadzonych w układzie ultra-wysoko próżniowego klastra, gdzie osadzano warstwy, utleniano je w kontrolowany sposób, wygrzewano oraz badano metodami dyfrakcji elektronów i spektroskopii fotoelektronów i elektronów Auger. Jest to znakomity sposób badania zjawisk na powierzchni ciał stałych, który pozwolił na wyciągnięcie ciekawych wniosków. W pracy podana jest informacja o zabezpieczeniu próbek badanych poza tym klastrem przed reakcją z powietrzem poprzez pokrycie warstwą złota. Brakuje jednak informacji czy wszystkie były tak zabezpieczone i czy nie zaszła reakcja złota z podłożem co zdarza się w niektórych układach.

Ważnym elementem analizy wyników badań była procedura dopasowania widm fotoemisyjnych, zwłaszcza linii 2p manganu i żelaza. Analiza tych linii nie jest łatwa i od lat można spotkać w literaturze różne dopasowania i interpretacje komponentów takich dopasowań. Dla pracy mgr inż. Sochanik-Ciży analiza ta ma kluczowe znaczenie, gdyż wskazuje na stopień utlenienia atomów manganu i żelaza oraz pozwala na analizę struktury chemicznej warstw powierzchniowych. Doktorantka dobrze zapoznała się z istniejącą literaturą i zastosowała jednorodną procedurę dopasowania składowych i tła dla multipletów 2p. Jest w większości przypadków konsekwentna w opisie poszczególnych składowych. Trzeba jednak wspomnieć, że obserwowany kształt linii – dodatkowo asymetrycznych dla przewodzących składowych, umożliwia również dobre dopasowanie innym zestawem linii i inną funkcją tła. Dobór tej funkcji – bardzo istotny dla takich szerokich, w skali energii, multipletów może znacznie zmodyfikować zestaw dopasowanych linii. Doktorantka zastosowała funkcję Shirleya, używaną dość powszechnie, ale czasem zawodzącą dla szerokich struktur w skali energii. Mimo tych wątpliwości uważam, że dopasowania linii XPS są wykonane i interpretowane rozsądnie, o czym świadczyć może zgodność z wynikami analizy metodami dyfrakcyjnymi czy spektroskopii móssbauerowskiej CEMS. Pewien problem stanowi interpretacja linii dla energii wiązania 639,8 eV dla czystego Mn w multipiecie 2p (str.61), gdzie przypisuje się ją magnetycznym atomom Mn. W innym miejscu rozprawy ta składowa jest interpretowana jako pochodząca od interfejsu metal/tlenek czy stanów  $MnO_{1-x}$  (str. 98).

Ciekawym pomysłem w badaniach procesu utleniania Mn na MgO jest zastosowanie atomowego tlenu, który okazał się skuteczny w uzyskiwaniu wyższych tlenków. Interesujące

wyniki uzyskano też z połączenia analizy linii fotoemisyjnej Mn 2p, linii Auger i rozszczepienia wymiennego linii Mn 3s, mimo, że jednoznaczne określenie rodzaju tlenków obecnych w warstwach nie zawsze jest możliwe. Z kolei połączona analiza XPS i XRD pozwoliła na oszacowanie grubości tlenków Mn. W tej części pracy brakuje trochę informacji o poziomie próżni i jej składzie w trakcie osadzania warstw i ich wygrzewania bez dodatku tlenu.

Jednym z celów rozprawy było tworzenie tlenków mieszanych manganu i żelaza. Zastosowano dwa różne podejścia dla osiągnięcia celu i jedno z nich okazało się skuteczne. Oprócz technik powierzchniowo czułych zastosowano metody bardziej objętościowe jak dyfrakcja promieni rentgenowskich i spektroskopia mössbauerowska elektronów konwersji CEMS. Połączenie wyników tych różnych technik pozwoliło na rozpoznanie nanostruktury wyjściowych i utlenionych warstw. W rozprawie brakuje trochę informacji o pokryciu próbek złotem (poza próbką Fe/MnO<sub>x</sub>/MgO) i dyskusji ewentualnej chemicznej modyfikacji warstw na powietrzu przed wykonaniem badań *ex-situ*. Zdaję sobie jednak sprawę, że musiałyby to znacznie poszerzyć i tak obszerny zakres badań w ramach rozprawy.

Za najciekawszy wynik w tych badaniach trzeba uznać uzyskanie mieszanego tlenku Fe<sub>3-x</sub>Mn<sub>x</sub>O<sub>4</sub> dla osadzania Mn na podłożu epitaksjalnej warstwy magnetytu oraz obserwację przejścia Verwey'a i wzrost jego temperatury poprzez domieszkowanie manganem.

Badania osadzania Mn na podłożu W(001) i W(110) przy użyciu promieniowania synchrotronowego stanowią trochę odrębny temat nie tylko ze względu na inne podłoże, ale również inny zestaw technik badawczych. Wyniki uzyskane metodami LEEM, XPEEM, mikro-LEED, a także częściowo mikroskopii STM są bardzo ciekawe, gdyż pozwoliły na rozpoznanie procesu tworzenia i ewolucji warstw Mn w funkcji takich parametrów jak grubość warstwy czy temperatura wygrzewania. Dokładnie został przeanalizowany proces odwilżania i jest to ważne osiągnięcie rozprawy. Dla tych warstw proces utleniania został opisany skrótowo i tylko na bazie wyników LEEM i XAS na krawędzi L Mn. Ciekawe byłoby porównanie tej analizy z tą zastosowaną dla warstw na podłożu MgO. Brak wyników uzyskanych przy użyciu innych technik, jak XPS czy XRD dla tych warstw trochę utrudnia bezpośrednie porównanie próbek osadzanych na MgO i W pod względem procesu utleniania. Może to być jednak tematem dalszych badań.

Rozprawa doktorska mgr inż. Sochanik-Ciby zawiera bardzo dużo wartościowych wyników naukowych. Na uznanie zasługuje fakt zastosowania przez Doktorantkę dużej ilości komplementarnych technik badawczych co pozwoliło na wyciągnięcie ciekawych i istotnych wniosków. Opanowała ona technikę wytwarzania cienkich warstw i potrafiła je precyzyjnie scharakteryzować strukturalnie i chemicznie.

Uważam, że rozprawa wnosi istotny wkład w poszerzenie wiedzy o procesach zachodzących w trakcie osadzania i późniejszej obróbki warstw manganu i manganu z żelazem.

Rozprawa jest przygotowana w przejrzysty sposób, rysunki i tabelki są czytelne, dobrze się czyta tekst. W czasie lektury dostrzegłem tylko kilka drobnych błędów, które wymienię z obowiązku recenzenta:

Na str. 42 użyto słowa „adsorpcja” zamiast „absorpcja”.

Na str. 54 wspomniana jest tlenkowa faza F, ale brak jej w opisie tlenków manganu – pewnie chodzi o fazę  $\lambda$ -MnO<sub>2</sub>?

Na str. 77 w podpisie rysunku II.19 jest niezgodność indeksów Millera z tymi na rysunku.

Zawarte w mojej recenzji uwagi nie zmniejszają mojej wysokiej oceny rozprawy.

Stwierdzam, że rozprawa mgr inż. Sochanik-Ciby spełnia wymogi stawiane rozprawom doktorskim i wnioskuję o dopuszczenie Doktorantki do dalszych etapów przewodu doktorskiego

