

Autoreferat

1. Imię i Nazwisko.

Mikołaj Lewandowski

2. Posiadane dyplomy, stopnie naukowe/artystyczne – z podaniem nazwy, miejsca i roku ich uzyskania oraz tytułu rozprawy doktorskiej.

- **Doktor nauk inżynieryjnych** (niem. Doktor der Ingenieurwissenschaften – Dr.-Ing.), 04.10.2011, Fakultät III Prozesswissenschaften, Technische Universität Berlin (TU), Berlin, Niemcy. Tytuł rozprawy doktorskiej: *Scanning Tunneling Microscopy study of iron oxide based model catalysts* (w języku angielskim). Praca zrealizowana we Fritz Haber Institute of the Max Planck Society w Berlinie (FHI). Promotorzy: Prof. Hans-Joachim Freund (FHI) / Prof. Helmut Schubert (TU);
- **Magister Inżynierii materiałowej (specjalność: Nanotechnologia)**, 05.06.2007, Wydział Fizyki, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza (UAM) w Poznaniu. Tytuł pracy magisterskiej: *Zastosowanie mikroskopu AFM do oceny jakości płytek epoksydowych do mikromacierzy DNA/RNA*. Praca zrealizowana we współpracy z Instytutem Chemii Bioorganicznej (ICHB) Polskiej Akademii Nauk (PAN) w Poznaniu. Promotorzy: Prof. dr hab. Bogusław Mróz (UAM) / Prof. dr hab. Wojciech T. Markiewicz (ICHB);
- **Dyplom studiów podyplomowych** „Menedżer projektu badawczo-rozwojowego”, 2013, Wyższa Szkoła Bankowa w Poznaniu;
- **Dyplom studiów podyplomowych** „Przetwórstwo tworzyw sztucznych i gumy”, 2011, Wydział Budowy Maszyn i Zarządzania, Politechnika Poznańska.

3. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych/artystycznych.

- **od 07.2017 do chwili obecnej: Kierownik projektu badawczego** Fundacji na rzecz Nauki Polskiej „First TEAM” (First TEAM/2016-2/14 / POIR.04.04.00-00-28CE/16), Centrum NanoBioMedyczne UAM w Poznaniu (umowa o pracę – w ramach stanowiska Adiunkta);
- **od 10.2015 do chwili obecnej: Adiunkt**, Centrum NanoBioMedyczne UAM w Poznaniu (umowa o pracę);
- **od 09.2015 do 03.2019: Wykonawca projektu badawczego** Narodowego Centrum Nauki „OPUS” (OPUS 8 2014/15/B/ST3/02927), Centrum NanoBioMedyczne UAM w Poznaniu (w ramach umów o dzieło);

- **od 11.2013 do 09.2015: Specjalista – stażysta podoktorski** w projekcie finansowanym z Programu Operacyjnego Kapitał Ludzki Unii Europejskiej (POKL.04.03.00-00-015/12), Centrum NanoBioMedyczne UAM w Poznaniu (umowa o pracę);
- **od 03.2013 do 02.2017: Kierownik i Główny wykonawca projektu badawczego** Narodowego Centrum Nauki „SONATA” (SONATA 3 2012/05/D/ST3/02855), Instytut Fizyki Molekularnej PAN w Poznaniu (w ramach umów o dzieło);
- **od 04.2012 do 03.2015: Kierownik i Główny wykonawca projektu badawczego** Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego „luventus Plus” (IP2011 030071), Instytut Fizyki Molekularnej PAN w Poznaniu (w ramach umów o dzieło);
- **od 01.2012 do 10.2013: Adiunkt**, Instytut Fizyki Molekularnej PAN w Poznaniu (umowa o pracę);
- **od 05.2011 do 12.2011: Fizyk**, Instytut Fizyki Molekularnej PAN w Poznaniu (w ramach umów o dzieło).

4. Wskazanie osiągnięcia wynikającego z art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. 2017 r. poz. 1789):

a) tytuł osiągnięcia naukowego/artystycznego, cykl publikacji pt.

Wzrost i struktura cienkich warstw tlenków żelaza na wybranych podłożach monokrystalicznych

b) (autor/autorzy, tytuł/tytuły publikacji, rok wydania, nazwa wydawnictwa, recenzenci wydawniczy),

[H1] Lewandowski M.*, Pabisiak T., Michalak N., Miłoś Z., Babačić V., Wang Y., Hermanowicz M., Palotás K., Jurga S., Kiejna A., 2018, On the Structure of Ultrathin FeO Films on Ag(111), **Nanomaterials** (wyd. Multidisciplinary Digital Publishing Institute (MDPI)), 8, 828.

[H2] Michalak N., Miłoś Z., Peschel G., Prieto M., Xiong F., Wojciechowski P., Schmidt Th., **Lewandowski M.***, 2018, Symmetry-Induced Structuring of Ultrathin FeO and Fe₃O₄ Films on Pt(111) and Ru(0001), **Nanomaterials** (wyd. Multidisciplinary Digital Publishing Institute (MDPI)), 8, 719.

[H3] Lewandowski M., Groot I. M. N., Qin Z.-H., Ossowski T., Pabisiak T., Kiejna A., Pavlovska A., Shaikhutdinov S., Freund H.-J., Bauer E., 2016, Nanoscale Patterns on Polar Oxide Surfaces, **Chemistry of Materials** (wyd. American Chemical Society (ACS)), 28, 7433–7443.

[H4] Lewandowski M.*, Miłoś Z., Michalak N., Ranecki R., Sveklo I., Kurant Z., Maziewski A., Mielcarek S., Luciński T., Jurga S., 2015, Room temperature magnetism of few-nanometers-thick Fe₃O₄(111) films on Pt(111) and Ru(0001) studied in ambient conditions, **Thin Solid Films** (wyd. Elsevier), 591, 285–288.

[H5] Lewandowski M., Scheibe B., Vasileiadis Th., Michalak N., Miłosz Z., Ranecki R., Mielcarek S., Luciński T., Jurga S., 2015, Raman spectroscopy indications of the Verwey transition in epitaxial $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ films on Pt(111) and Ru(0001), **Surface & Coatings Technology** (wyd. Elsevier), 271, 87–91.

[H6] Trzaskowska A., Mielcarek S., Lewandowski M.*, Miłosz Z., Michalak N., Ranecki R., Coy L. E., Jarek M., Luciński T., Jurga S., Brillouin spectroscopy study of surface acoustic waves propagation in clean and $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ covered Pt(111) and Ru(0001) single crystals, **Surface & Coatings Technology** (wyd. Elsevier), 271, 13–17.

c) omówienie celu naukowego/artystycznego ww. pracy/prac i osiągniętych wyników wraz z omówieniem ich ewentualnego wykorzystania.

4.1. Wprowadzenie

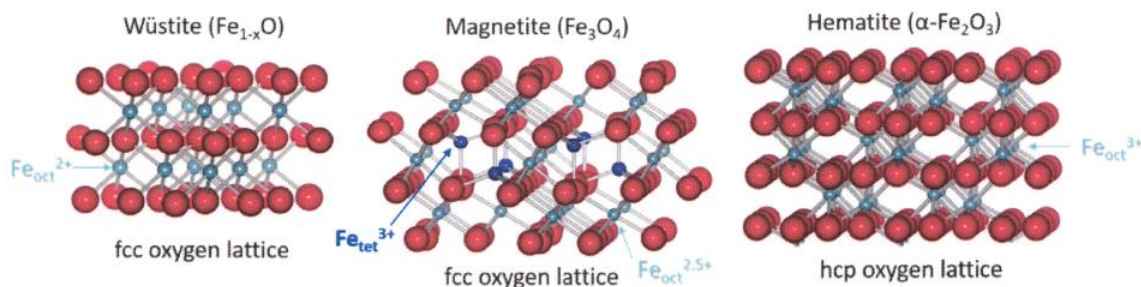
Cykl prac H1-H6 (łączny współczynnik wpływu: 22.513; MNiSW: 215 pkt.) stanowiący moje **osiągnięcie naukowe** jest poświęcony wzrostowi i strukturze cienkich warstw tlenków żelaza FeO , Fe_3O_4 i $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ na wybranych podłożach monokrystalicznych: Ag(111) (tylko FeO), Pt(111) (FeO , Fe_3O_4 i $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) oraz Ru(0001) (FeO i Fe_3O_4). Badania do prac były realizowane w ramach kierowanych przeze mnie projektów badawczych: Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego (MNiSW) „Juventus Plus”, Narodowego Centrum Nauki (NCN) „SONATA” (oba realizowane w Instytucie Fizyki Molekularnej PAN w Poznaniu) oraz Fundacji na rzecz Nauki Polskiej (FNP) „First TEAM” (realizowanego w Centrum NanoBioMedycznym Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu). Dlatego też w pracach tych występowałem w roli **Głównego wykonawcy** lub **Wykonawcy**, ale częściowo także **Kierownika grupy projektowej**.

Podjęta przeze mnie tematyka cienkich warstw tlenków żelaza na podłożach monokrystalicznych jest realizowana w wielu wiodących ośrodkach badawczych na całym świecie. O aktualności tego tematu świadczą liczne artykuły naukowe opublikowane w ostatnich trzech latach w czasopismach o wysokim współczynniku wpływu (np. prace [1–4]). Doniesienia te skupiają się głównie na metodach wytwarzania warstw, badaniu ich właściwości magnetycznych, a także analizie oddziaływań warstw z molekułami gazów istotnych z punktu widzenia katalizy heterogenicznej. W moich badaniach koncentrowałem się natomiast przede wszystkim na wpływie różnych podłoży na strukturę warstw oraz ich właściwości.

Prowadzone przeze mnie i grupę badania są realizowane głównie w warunkach ultra-wysokiej próżni (ang. ultra-high vacuum – UHV) przy użyciu metod skaningowej mikroskopii tunelowej (ang. scanning tunneling microscopy – STM), dyfrakcji elektronów niskiej energii (ang. low energy electron diffraction – LEED), spektroskopii fotoelektronów wzbudzonych za pomocą promieniowania rentgenowskiego (X-ray photoelectron spectroscopy – XPS) oraz mikroskopii elektronów niskiej energii (ang. low energy electron microscopy – LEEM). Jednakże część badań prezentowanych w osiągnięciu była prowadzona we współpracy z innymi grupami badawczymi, w warunkach normalnych, na warstwach tlenków zabezpieczonych cienką powłoką ochronną. Do tych badań wykorzystywano takie metody, jak np. mikroskopia sił atomowych (ang. atomic force microscopy – AFM), mikroskopia sił magnetycznych (ang. magnetic force microscopy – MFM), magnetoptyczny efekt Kerra (ang. magneto-optical Kerr effect – MOKE), spektroskopia Ramana czy spektroskopia Brillouina. Dodatkowo część wyników eksperymentalnych wsparta została obliczeniami teoretycznymi wykonywanymi przez

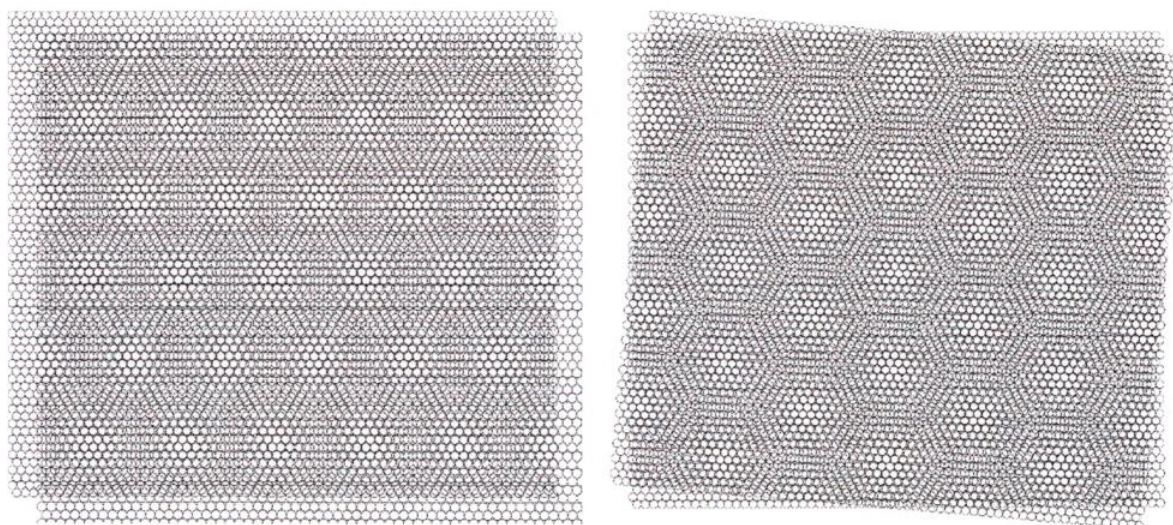
naszych współpracowników metodą teorii funkcjonału gęstości (ang. density functional theory – DFT) lub elementów skończonych (ang. finite elements method – FEM).

Tlenki żelaza z uwagi na swoje unikatowe właściwości fizykochemiczne, np. magnetyczne czy katalityczne, wykorzystywane są w wielu dziedzinach przemysłu. W przyrodzie obserwuje się naturalne występowanie trzech faz: tlenku żelaza(II) (FeO), tlenku żelaza(II) diżelaza(III) (Fe₃O₄) i tlenku żelaza(III) (α-Fe₂O₃). Różnią się one przede wszystkim stopniem utlenienia żelaza, strukturą krystalograficzną oraz – w konsekwencji – właściwościami fizykochemicznymi [5]. Tlenek żelaza **FeO (wustyt)** krystalizuje w strukturze soli kuchennej. Wzdłuż kierunku krystalograficznego [111] składa się on z naprzemiennie ułożonych gęsto-upakowanych warstw jonów żelaza Fe²⁺ i jonów tlenu O²⁻, przy czym jony żelaza znajdują się w pozycjach międzywęzłowych sieci jonów tlenu. Tlenek żelaza **Fe₃O₄ (magnetyt)** krystalizuje z kolei w strukturze odwróconego spinelu. W kierunku [111] składa się on z warstw jonów żelaza Fe²⁺ i Fe³⁺ ułożonych naprzemiennie z warstwami jonów tlenu O²⁻, przy czym warstwy jonów tlenu są gęsto-upakowane, a jony żelaza tworzą warstwy trygonalne lub sieci typu Kagomé. Wspomniane ułożenie jonów żelaza skutkuje tym, iż część z nich znajduje się w koordynacji tetraedrycznej (jony Fe³⁺), a część w koordynacji oktaedrycznej (jony Fe²⁺ i Fe³⁺). Tlenek żelaza **α-Fe₂O₃ (hematyt)** krystalizuje natomiast w strukturze korundu. W kierunku [0001] składa się on z dwuwarstw jonów żelaza Fe³⁺ tworzących strukturę plastra miodu i przedzielonych gęsto-upakowanymi warstwami jonów tlenu O²⁻. Wszystkie jony żelaza w tym tlenku znajdują się w koordynacji oktaedrycznej. Struktura tlenków żelaza FeO, Fe₃O₄ i α-Fe₂O₃ w omówionych kierunkach wzrostu została schematycznie przedstawiona na Rysunku 1.



Rys. 1. Struktura tlenków żelaza FeO i Fe₃O₄ w kierunku wzrostu [111] oraz tlenku żelaza α-Fe₂O₃ w kierunku [0001] (rysunek pochodzi z pracy [5]).

Cienkie warstwy tlenków żelaza stanowią jedną z wielu nanometrycznych form geometrycznych, w jakich mogą one zostać wytworzone. Forma ta wpływa na właściwości fizykochemiczne tlenków, co jest związane z (i) ograniczoną wymiarowością w kierunku wzrostu i (ii) oddziaływaniem warstwy tlenku z podłożem. Oddziaływanie to uwidacznia się przede wszystkim w powstających **nadstrukturach typu Moiré**, wynikających z niedopasowania stałych sieci tlenku i podłoża oraz lokalnego charakteru wzajemnych oddziaływań [6]. Jest to szczególnie istotne w przypadku warstw ultracienkich, tj. takich, których grubość wynosi od jednej do kilkunastu stałych sieci atomowych. Periodek nadstruktury Moiré zależy zarówno od różnicy odległości międzyatomowych (a) w warstwie i podłożu, jak i od kąta (α) pomiędzy warstwą i podłożem. Dwa przypadki nadstruktury Moiré – dla $a_{\text{warstwy}} > a_{\text{podłoża}}$ i $\alpha=0^\circ$ oraz dla $a_{\text{warstwy}} = a_{\text{podłoża}}$ i $\alpha=5^\circ$ – przedstawia schematycznie Rysunek 2.



Rys. 2. Schematyczne przedstawienie nadstruktur Moiré powstałych wskutek niedopasowania stałych sieci warstwy i podłoża ($a_{\text{warstwa}} > a_{\text{podłoża}}$, $\alpha=0^\circ$) (z lewej) oraz wskutek wzajemnego obrotu sieci ($a_{\text{warstwa}} = a_{\text{podłoża}}$, $\alpha=5^\circ$) (z prawej).

Podłoża wybrane do badań, tj. monokryształ srebra o orientacji krystalograficznej powierzchni (111) (Ag(111)), monokryształ platyny o orientacji krystalograficznej powierzchni (111) (Pt(111)) i monokryształ rutenu o orientacji krystalograficznej powierzchni (0001) (Ru(0001)), charakteryzują się gęstym upakowaniem atomów w warstwie powierzchniowej, co jest związane z ich strukturą objętościową (kubicznie ściennie centrowana (ang. face-centered cubic – fcc) w przypadku Ag(111) i Pt(111) oraz heksagonalna gęsto-upakowana (ang. hexagonal close-packed – hcp) w przypadku Ru(0001)), a także określoną płaszczyzną przecięcia ((111) lub (0001)). Powierzchniowe stałe sieci tych podłoży wykazują stosunkowo niewielkie niedopasowanie do powierzchniowej stałej sieci litego tlenku żelaza FeO rosnącego w kierunku [111] (3.04 Å) – odpowiadającej odległościom pomiędzy atomami żelaza i tlenu w obrębie gęsto-upakowanych sieci atomowych – a także odległości międzyatomowych w gęsto-upakowanych płaszczyznach atomów tlenu w tlenkach Fe₃O₄ i α -Fe₂O₃ (ok. 3 Å). Podłoża te różnią się z kolei znacząco parametrami fizykochemicznymi, takimi jak praca wyjścia czy energia powierzchniowa, które mogą wpływać na typ wzrostu warstw na tych podłożach oraz na ich właściwości. Podstawowe parametry wybranych podłoży zostały zestawione w Tabeli 1.

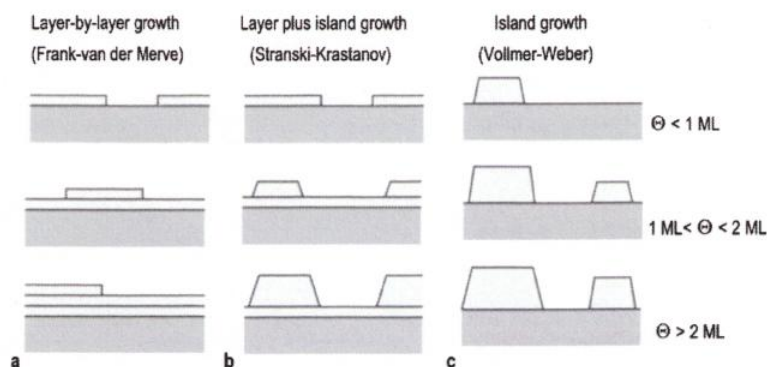
Tabela 1. Porównanie struktur objętościowych, powierzchniowych stałych sieci, wartości pracy wyjścia i energii powierzchniowych podłoży Ag(111), Pt(111) i Ru(0001), a także procentowego niedopasowania ich powierzchniowych stałych sieci do stałej sieci litego tlenku żelaza FeO(111).

Podłoże	Struktura objętościowa	Powierzchniowa stała sieci	Praca wyjścia	Energia powierzchniowa	Niedopasowanie do FeO(111)
Ag(111)	kubiczna ściennie centrowana (fcc)	2.89 Å	4.46 eV [7]	ok. 1.25 J/m ² [8]	5%
Pt(111)	kubiczna ściennie centrowana (fcc)	2.78 Å	6.10 eV [9]	ok. 2.5 J/m ² [8]	9%
Ru(0001)	heksagonalna gęsto-upakowana (hcp)	2.70 Å	5.52 eV [10]	ok. 3.0 J/m ² [8]	12%

Wzrost warstw użytych do badań, których wyniki opisano w pracach **H1-H6**, był prowadzony w warunkach UHV (ciśnienie w zakresie 10^{-10} mbar) według następujących procedur (opartych na procedurach opisanych w pracach [11] i [12]): Podłoża były oczyszczane poprzez bombardowanie jonami argonu (Ar^+) o energii 0.6 keV ($\text{Ag}(111)$) lub 1 keV ($\text{Pt}(111)$ i $\text{Ru}(0001)$) w temperaturze pokojowej (RT), wygrzewanie w tlenie molekularnym (O_2) o ciśnieniu parcjnym $p_{\text{O}_2}=1 \times 10^{-6}$ mbar w temperaturze 700 K ($\text{Ag}(111)$) lub 1000 K ($\text{Pt}(111)$ i $\text{Ru}(0001)$) (w celu usunięcia węgla z powierzchni) oraz wygrzewanie w warunkach UHV w temperaturze 700 K ($\text{Ag}(111)$), 1300 K ($\text{Pt}(111)$) lub 1450 K ($\text{Ru}(0001)$) (w celu uzyskania wysokiego uporządkowania strukturalnego powierzchni). Warstwy tlenków żelaza FeO były wytwarzane poprzez naparowanie 1÷2 monowarstw (ang. monolayers – MLs) żelaza (Fe) z prętą o średnicy 2 mm na podłoże znajdujące się w RT lub w ok. 550 K (tylko w przypadku eksperymentów na $\text{Ag}(111)$) oraz utlenianie w $p_{\text{O}_2}=1 \times 10^{-6}$ mbar O_2 w temperaturze 700 K ($\text{Ag}(111)$) lub 900-1000 K ($\text{Pt}(111)$ i $\text{Ru}(0001)$). W przypadku warstw Fe_3O_4 i $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ wykonywano dodatkowe cykle naparowywania 4÷8 MLs Fe i utleniania, przy czym utlenianie warstw $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ było prowadzone przy ciśnieniu parcjnym tlenu $p_{\text{O}_2}=1 \div 5 \times 10^{-5}$ mbar. Przed wyciągnięciem próbek z próżni w celu przeprowadzenia pomiarów w warunkach normalnych, warstwy były zabezpieczane 2-nanometrową warstwą złota (Au) naparowywanego z tygla.

Czystość podłoży oraz struktura wytworzonych warstw tlenków żelaza były badane *in situ* metodami STM, LEED oraz XPS. Część badań była również prowadzona z wykorzystaniem metody LEEM. Metody te dostarczają informacji o topografii powierzchni (STM, LEEM), uporządkowaniu krystalicznym (STM, LEED) i strukturze chemicznej (XPS). Wykorzystanie mikroskopu STM do pomiarów spektroskopowych (ang. scanning tunneling spectroscopy – STS) w trybie dI/dV lub dI/dz , pozwala na uzyskanie informacji o właściwościach elektronowych badanych układów. Zastosowanie metody LEEM pozwala z kolei na obserwowanie w czasie rzeczywistym procesów nukleacji i wzrostu warstw, a także kinetycznych i termodynamicznych transformacji zachodzących wskutek wygrzewania próbek w warunkach UHV lub atmosferze gazów.

Typ wzrostu i struktura cienkich warstw zależą od użytego podłoża i parametrów wzrostu warstwy. Różnica energii powierzchniowych podłoża i warstwy może determinować typ wzrostu (warstwowy, warstwowo-wyspowy, wyspowy – schematycznie przedstawione na Rysunkach 3(a-c) [13]). Kluczowe w przypadku wzrostu tlenków parametry wzrostu to ciśnienie tlenu i temperatura podłoża. Na $\text{Pt}(111)$ cienkie warstwy tlenków żelaza wytworzone poprzez naparowanie Fe na podłoże znajdujące się w RT i utlenienie w O_2 rosną zgodnie z tzw. typem wzrostu Stranskiego–Krastanova (warstwowo-wyspowy) [11]. W tym typie wzrostu na podłożu najpierw tworzy się ciągła warstwa, na której następnie nukleują wyspy (Rysunek 3(b)). Tworząca się na $\text{Pt}(111)$ w bezpośrednim kontakcie z podłożem ciągła warstwa tlenku odpowiada fazie FeO rosnącej w kierunku krystalograficznym [111]. Przy większym pokryciu, na tak powstałej warstwie obserwuje się nukleację trójwymiarowych wysp tlenku Fe_3O_4 , rosnących również w kierunku [111]. Wyspy te mogą ulec koalescencji, o ile grubość warstwy przekroczy 100 Å. Na $\text{Ru}(0001)$ zastosowanie opisanej powyżej procedury wytwarzania skutkuje, w pierwszym etapie, wzrostem ciągłej warstwy tlenku $\text{FeO}(111)$ – podobnie jak w przypadku $\text{FeO}(111)$ na $\text{Pt}(111)$ – jednakże przy większym pokryciu warstwa $\text{FeO}(111)$ ulega transformacji do fazy $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$, tak że tlenek Fe_3O_4 rośnie bezpośrednio na podłożu $\text{Ru}(0001)$ [14]. Różnice we wzroście tlenków na obu podłożach są również odzwierciedlone w tym, iż tlenek $\text{FeO}(111)$ na $\text{Pt}(111)$ preferuje wzrost w formie monowarstwy (O-Fe-Pt), a $\text{FeO}(111)$ na $\text{Ru}(0001)$ w formie dwuwarstwy (O-Fe-O-Fe-Ru).



Rys. 3. Typy wzrostu cienkich warstw: (a) warstwowy, (b) warstwowo-wyspowy i (c) wyspowy (rysunek pochodzi z pracy [13]).

Wskutek niedopasowania powierzchniowych stałych sieci tlenku FeO i Pt(111) oraz Ru(0001), dla obu układów obserwuje się powstawanie nadstruktur typu Moiré, których periody wynoszą 25 Å i 21.6 Å, odpowiednio dla FeO/Pt(111) i FeO/Ru(0001). Nadstruktury te są widoczne zarówno na obrazach STM, jak i LEED. Stała sieci tlenku ulega również rozszerzeniu z obserwowanej dla kryształów litych wartości 3.04 Å do wartości ok. 3.1 Å. Na obrazach STM uzyskanych dla tlenku żelaza Fe₃O₄(111) można z kolei zaobserwować gęsto-upakowane sieci atomów o okresie 6 Å. Period ten (dokładnie 5.94 Å) jest obecny w strukturze tlenku zarówno w warstwie trygonalnej (odległości między atomami żelaza), jak i warstwie Kagomé (odległości pomiędzy nieobsadzonymi miejscami w sieci). Obraz LEED tego tlenku charakteryzuje się refleksami w układzie (2×2) względem refleksów pochodzących od podłoża, co jest związane z około dwukrotną różnicą stałych sieci. Tlenek żelaza α-Fe₂O₃, z uwagi na inną strukturę objętościową, rośnie w kierunku krystalograficznym [0001]. Obserwowany w STM period atomowy ok. 5 Å odpowiada odległościom pomiędzy atomami w pojedynczej warstwie żelaza lub pomiędzy nieobsadzonymi miejscami w sieci plastra miodu dwuwarstwy. Obserwowany obraz LEED jest wypadkową wspomnianego periodu oraz rotacji sieci względem podłoża, co skutkuje ułożeniem refleksów dyfrakcyjnych w układzie ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°. O ile w literaturze istnieje wiele doniesień na temat wzrostu cienkich warstw tlenku żelaza FeO na Pt(111) i Ru(0001), niewiele jest doniesień na temat wzrostu tego tlenku na Ag(111). Część autorów obserwowała dla tego układu występowanie nadstruktury Moiré [16], inni wskazywali na całkowite dopasowanie stałej sieci tlenku do podłoża [17]. Grubsze warstwy tlenków (Fe₃O₄ lub α-Fe₂O₃) charakteryzują się obrazem dyfrakcyjnym podobnym do odpowiadających im warstw na Pt(111) [15].

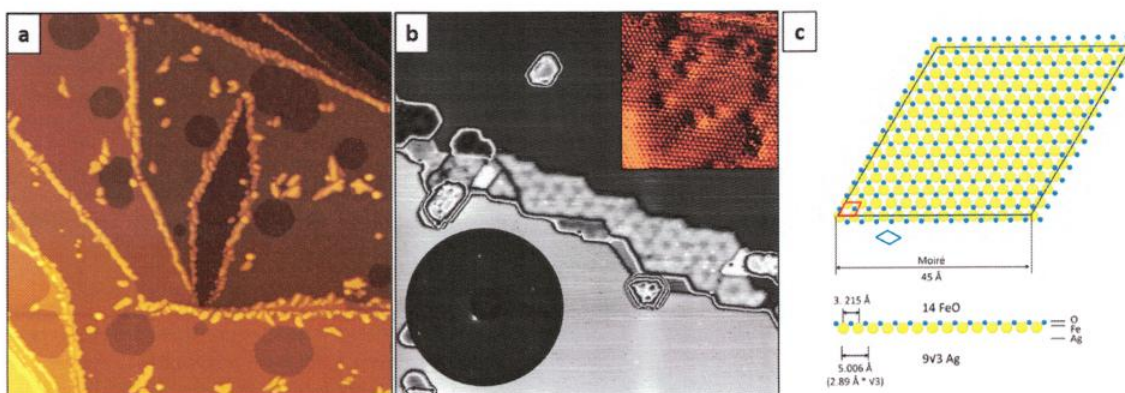
4.2. Wzrost i struktura ultracienkich warstw tlenku żelaza FeO na Ag(111) [H1]

Badania do pracy **H1** w założeniu miały na celu opracowanie metody wytworzenia ultracienkiej warstwy tlenku żelaza FeO(111), która nie wykazywałaby nadstruktury Moiré. Tego typu warstwa mogłaby stanowić idealny układ modelowy do badań katalitycznych i magnetycznych. Autorem pomysłu był Prof. Roland Wiesendanger z Uniwersytetu w Hamburgu. Badania były prowadzone w ramach kierowanych przeze mnie projektów NCN „SONATA” oraz FNP „First TEAM”. W pracach brali również udział teoretycy, których zadaniem było wsparcie wyników eksperymentalnych obliczeniami numerycznymi.

Jako podłoże do wzrostu warstwy wybrałem Ag(111), co było podyktowane stosunkowo niewielkim stopniem niedopasowania powierzchniowej stałej sieci krystalicznej tego podłoża do litego

tlenku FeO(111) (ok. 5% – patrz Tabela 1 w Rozdziale 4.1. niniejszego Autoreferatu). Dodatkowo istniejące w chwili podjęcia badań doniesienia literaturowe wskazywały na możliwość wytworzenia na tym podłożu warstwy tlenku żelaza charakteryzującej się brakiem widocznej w obrazie LEED nadstruktury Moiré [17]. W badaniach zastosowałem dwie procedury wytwarzania warstw: Pierwsza, powszechnie stosowana przy wytwarzaniu warstw tlenku żelaza FeO na innych podłożach, uwzględniała naparowanie Fe na podłoże znajdujące się w RT i utlenienie w 1×10^{-6} mbar O_2 . Druga, autorska, uwzględniała naparowanie żelaza na podłoże znajdujące się w temperaturze ok. 550 K i utlenienie.

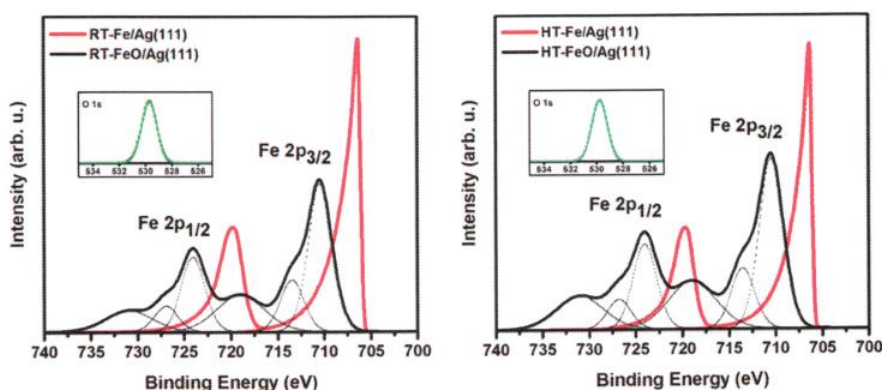
Naparowanie Fe na podłoże Ag(111) znajdujące się w RT prowadzi do dyfuzji naparowanego materiału do krawędzi tarasów monoatomowych podłoża i dekoracji krawędzi w formie nanodrutów o bliżej niezdefiniowanej strukturze (Rysunek 4(a)) [18]. Jak wykazały badania utlenienie tak naparowanego żelaza skutkuje lokalnym wzrostem wysp tlenku żelaza na krawędziach tarasów srebra (Rysunek 4(b)). Stopień utlenienia żelaza Fe^{2+} oraz stosunek procentowy żelaza do tlenu bliski 1:1 – które to informacje zostały uzyskane z wyników XPS (Rysunek 5 – lewa strona) – wskazały na obecność fazy FeO. Zaobserwowane za pomocą mikroskopu STM wyspy tlenku żelaza charakteryzowały się strukturą atomową o stałej sieci $\sim 3.2 \text{ \AA}$ (Rysunek 4(b) – górna wstawka) oraz nadstrukturą Moiré o okresie ok. 45 \AA . Nadstruktura ta nie była widoczna w obrazach LEED (Rysunek 4(b) – dolna wstawka), co było najprawdopodobniej związane z lokalnym wzrostem tlenku i niskim stopniem pokrycia podłoża. Na podstawie przeprowadzonej analizy geometrycznej zaproponowaliśmy model struktury, w którym 14 stałych sieci FeO (rozszerzonych do wartości 3.215 \AA) pokrywa się z 9 odległościami pomiędzy atomami Ag mierzonymi po przekątnej komórki elementarnej ($9\sqrt{3}$ – Rysunek 4(c)). Warto nadmienić, iż tlenek FeO/Ag(111) z nadstrukturą Moiré obserwowali również autorzy pracy [16] dla warstwy wytworzonej poprzez naparowanie Fe na nieznacznie podgrzane podłoże i w atmosferze tlenu. Jednakże w ich przypadku period nadstruktury wynosił ok. 30 \AA .



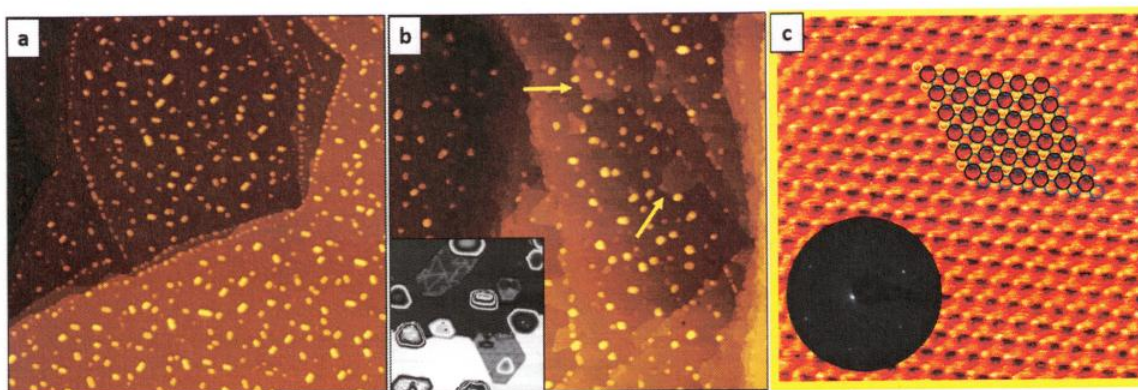
Rys. 4. Obraz STM Fe naparowanego na podłoże Ag(111) znajdujące się w RT (a); (b) przedstawia obraz próbki po utlenieniu; górna wstawka w (b) przedstawia obraz STM z widoczną strukturą atomową w obrębie wyspy tlenku z nadstrukturą Moiré, a dolna uzyskany dla tak przygotowanego tlenku obraz LEED; (c) przedstawia zaproponowany model strukturalny tlenku (na podstawie rysunków z pracy **H1**, z modyfikacjami). STM: $300 \times 300 \text{ nm}^2$ (a), $50 \times 50 \text{ nm}^2$ (b) i $10 \times 10 \text{ nm}^2$ (wstawka w (b)); $V_{\text{próbki}} = +0.7 \text{ V}$ (wszystkie obrazy); $I_T = 0.4 \text{ nA}$ (a, wstawka w (b)), 1.0 nA (b); LEED: 60 eV .

Jak wykazały badania, naparowanie Fe na podłoże Ag(111) znajdujące się w temperaturze ok. 550 K prowadzi do wzrostu krystalitów żelaza o regularnych kształtach i charakterystycznym ułożeniu względem kierunków krystalograficznych podłoża, co wskazuje na wzrost żelaza w orientacji

krystalograficznej [110] (Rysunek 6(a)). W odróżnieniu od struktur naparowanych w RT, wyspy Fe wytworzone w 550 K były również równomiernie rozmieszczone na całej powierzchni podłoża. Utlenienie tak naparowanego materiału skutkowało wzrostem równomiernie rozmieszczonych wysp tlenku żelaza o zróżnicowanej strukturze (Rysunek 6(b)). Poza wyspami podobnymi do tych uzyskanych poprzez naparowanie żelaza w RT i utlenienie (wykazującymi nadstrukturę Moiré o okresie ok. 45 Å – wstawka w Rysunku 6(b)) na powierzchni znajdowały się również wyspy niewykazujące nadstruktury (oznaczone żółtymi strzałkami na Rysunek 6(b)). Na obrazie STM w rozdzielczości atomowej wykonanym w obrębie takiej wyspy, można było zaobserwować dwie podsieci o okresie zbliżonym do stałej sieci podłoża Ag(111) (Rysunek 6(c)). Obraz LEED uzyskany dla tej struktury charakteryzował się, podobnie jak w przypadku tlenku wytworzonego „klasyczną” metodą, jedynie refleksami w układzie (1×1) (wstawka w Rysunku 6(c)). Pomiary XPS wykazały z kolei, że żelazo znajduje się na stopniu utlenienia Fe²⁺, a stosunek Fe:O wynosi w przybliżeniu 1:1 (Rysunek 5 – prawa strona). Na podstawie przeprowadzonych badań można więc było stwierdzić, że metody LEED oraz XPS nie pozwalają na ocenę różnic w strukturze ultracienkich warstw tlenku żelaza na tym podłożu.



Rys. 5. Widma XPS uzyskane dla układów Fe/Ag(111) i FeO/Ag(111) wytworzonych poprzez naparowanie Fe w RT (lewa strona) oraz w 550 K (prawa strona) (na podstawie rysunków z pracy **H1**, z modyfikacjami); źródło promieniowania rentgenowskiego: AlK α z monochromatorem.



Rys. 6. Obraz STM Fe naparowanego na podłożu Ag(111) znajdujące się w temperaturze 550 K (a); (b) przedstawia obraz próbki po utlenieniu; żółte strzałki w (b) wskazują wyspy nieposiadające widocznej nadstruktury, a wstawka do rysunku przedstawia wyspy zrekonstruowane; (c) przedstawia strukturę atomową zaobserwowaną w obrębie wyspy bez nadstruktury; wstawka w (c) przedstawia obraz LEED uzyskany dla tak przygotowanego tlenku (na podstawie rysunków z pracy **H1**, z modyfikacjami). STM: 300×300 nm² (a,b), 25×25 nm² (wstawka w (b)) i 5×5 nm² (c); V_{próbki}=+0.7 V (a,b,wstawka w (b)) i +0.1 V (c); I_T=1.0 nA (a), 0.4 nA (pozostałe); LEED: 60 eV.

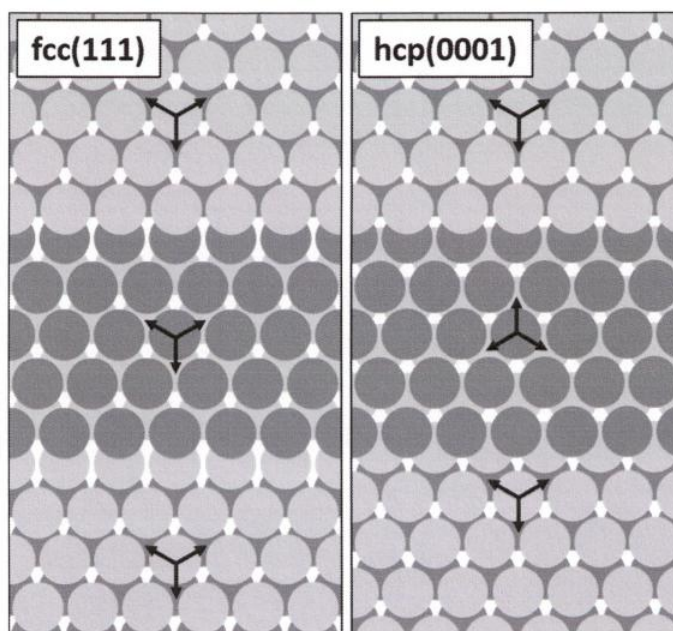
W celu uzyskania bardziej szczegółowych informacji na temat powstałych po naparowaniu Fe w 550 K i utlenieniu wysp niewykazujących nadstruktury, wraz z zespołem wykonaliśmy na tych wyspach pomiary STS w trybie dl/dz. Nachylenie krzywej dl/dz jest proporcjonalne do średniej arytmetycznej prac wyjścia ostrza STM i badanej próbki [19]. Wykonując pomiary na wyspach oraz na podłożu Ag(111), mogliśmy określić, czy obszary te różnią się pracą wyjścia (a co za tym idzie – strukturą). Dodatkową serię pomiarów wykonaliśmy dla innego podłoża o znacznie większej pracy wyjścia – Pt(111). Wyniki pomiarów wykazały, iż obserwowane wyspy bez rekonstrukcji powierzchniowej charakteryzują się większą pracą wyjścia od podłoża Ag(111), ale mniejszą od Pt(111). Dostępne metody nie pozwoliły nam jednak jednoznacznie określić, czy wyspy te odpowiadają tlenkowi żelaza FeO(111) bez nadstruktury Moiré.

4.3. Wpływ struktury podłoża Pt(111) i Ru(0001) na wzrost i strukturę cienkich warstw tlenków żelaza FeO i Fe₃O₄ [H2]

W pracy H2 badałem, wraz z grupą projektową i współpracownikami z Fritz Haber Institute of the Max Planck Society pracującymi w synchrotronie BESSY II w Berlinie, wpływ struktury podłoża Pt(111) i Ru(0001) na wzrost i strukturę wytworzonych na nich cienkich warstw tlenków żelaza FeO i Fe₃O₄. Badania były realizowane w ramach projektów NCN „SONATA” i „PRELUDIUM” (których byłem odpowiednio Kierownikiem/Głównym wykonawcą i Opiekunem naukowym), projektu FNP „First TEAM” (Kierownik), a także grantów pomiarowych BESSY II (Główny wykonawca).

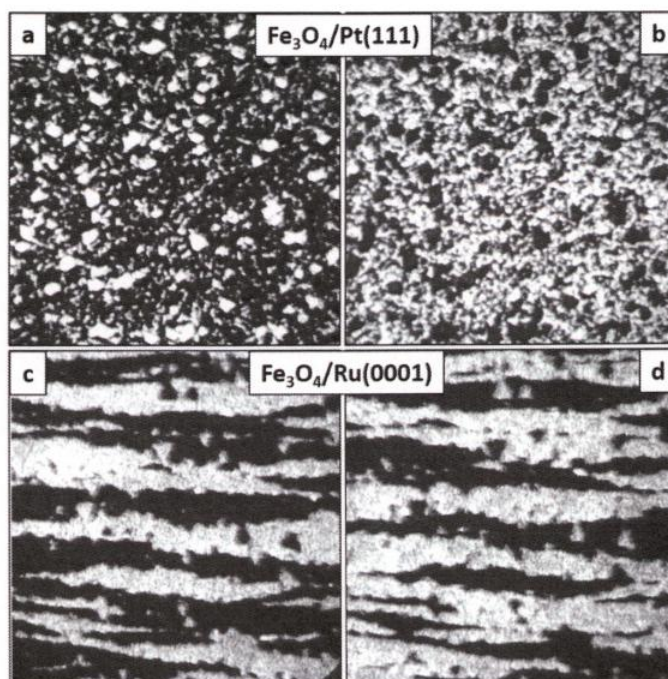
Cienkie warstwy tlenków żelaza wytworzone na podłożach Pt(111) i Ru(0001) są obiektem badań naukowców od przełomu XX i XXI wieku. Mimo tego, wiele aspektów związanych ze strukturą warstw nadal pozostaje przedmiotem dyskusji. Rozbieżności pomiędzy wynikami uzyskanymi przez różne grupy mogą wynikać z zastosowania nieco innych urządzeń i procedur do wytwarzania oraz charakteryzacji warstw. W moich badaniach skoncentrowałem się na bezpośrednim porównaniu wzrostu, struktury i właściwości warstw wytworzonych przy użyciu tej samej aparatury i według tych samych procedur. Zgodnie z moim stanem wiedzy, podobne badania nie były wcześniej prowadzone.

Jak wskazano w Tabeli 1 w Rozdziale 4.1. niniejszego Autoreferatu, podłoża Pt(111) i Ru(0001) różnią się nie tylko powierzchnią stałą sieci krystalicznej, pracą wyjścia czy energią powierzchniową, ale również strukturą objętościową (fcc vs. hcp). Ułożenie płaszczyzn atomowych w objętości próbki ma bezpośrednie przełożenie na wzajemną orientację tarasów monoatomowych na powierzchni. W przypadku krystalizującej w układzie fcc platyny ułożenie warstw atomowych typu ABCABC skutkuje identycznym ułożeniem atomów w pierwszych dwóch warstwach atomowych każdego tarasu i jednakową wzajemną orientacją sąsiednich tarasów. W przypadku krystalizującego w układzie hcp rutenu ułożenie warstw atomowych typu ABAB w objętości prowadzi do “odwrócenia” (obrót o 180°) ułożenia atomów na sąsiednich tarasach (patrz na pierwsze dwie warstwy atomowe każdego tarasu [20]). Różnice w ułożeniu atomów na sąsiednich tarasach monoatomowych powierzchni krystalicznych fcc(111) i hcp(0001) ilustruje schematycznie Rysunek 7.



Rys. 7. Różnice w ułożeniu atomów na sąsiednich tarasach monoatomowych powierzchni krystalicznych fcc(111) i hcp(0001) (widoczne tylko pierwsze dwie warstwy atomowe dla każdego tarasu; rysunek pochodzi z pracy **H2**, na podstawie podobnego rysunku opublikowanego w pracy [20]).

W badaniach do pracy wykorzystywaliśmy głównie metody LEEM i LEED. Rejestrowaliśmy obrazy LEEM w ciemnym polu, pozwalające uzyskać informację na temat powierzchniowego rozkładu struktur krystalicznych dających wkład do konkretnego refleksu dyfrakcyjnego obserwowanego na obrazie LEED. W przypadku tlenku żelaza FeO(111) do obrazowania wykorzystywaliśmy pochodzące od tlenku refleksy znajdujące się w pobliżu dwóch sąsiednich refleksów podłoża. W przypadku tlenku Fe₃O₄(111) wykorzystywaliśmy dwa sąsiednie refleksy (2×2). Dla tlenków na podłożu Pt(111) obrazowanie sąsiednich refleksów skutkowało identycznymi obrazami, co oznaczało, iż zarówno warstwa FeO(111) jak i nukleujące na niej wyspy Fe₃O₄(111) mają tę samą orientację w płaszczyźnie (jeden typ domen rotacyjnych). W przypadku grubszych warstw Fe₃O₄ uzyskane dla dwóch sąsiednich refleksów obrazy miały odwrotny kontrast, co potwierdziło występowanie obszarów o dwóch różnych orientacjach w płaszczyźnie (dwa rodzajów domen rotacyjnych, obróconych względem siebie o 180°). Obszary obu typów były równomiernie rozłożone na całej powierzchni podłoża, tworząc „mozaikę” domen rotacyjnych (Rysunki 8(a,b)). W przypadku tlenków na Ru(0001) można było z kolei zauważyć, iż rosnąca warstwa tlenku żelaza FeO(111) posiada tę samą orientację, co monoatomowy taras podłoża, na którym rośnie, ale odmienną na sąsiednich tarasach monoatomowych (zmiana orientacji warstwy tlenku na sąsiednich tarasach o 180°). Badania wykazały również, że nukleujące na tym podłożu wyspy tlenku żelaza Fe₃O₄(111) powstające – jak wspomniano w Rozdziale 4.1. niniejszego Autoreferatu – wskutek transformacji tlenku FeO(111), mają tę samą orientację względem podłoża, co ich prekursor (tlenek FeO). Tego typu wzrost skutkował naturalną „paskową” strukturyzacją warstwy Fe₃O₄ (Rysunki 8(c,d)).



Rys. 8. Porównanie struktury cienkich warstw tlenków żelaza Fe_3O_4 na Pt(111) (a,b – struktura „mozaikowa”) i Ru(0001) (c,d – struktura „paskowa”). Obrazy uzyskane za pomocą mikroskopu LEEM z wykorzystaniem obrazowania w polu ciemnym (odpowiednie pary obrazów zostały wykonane poprzez obrazowanie struktur dających wkład do jednego z dwóch sąsiednich refleksów dyfrakcyjnych (2×2)) (na podstawie rysunków z pracy H2, z modyfikacjami). LEEM: 15 eV (a,b) i 20 eV (c,d).

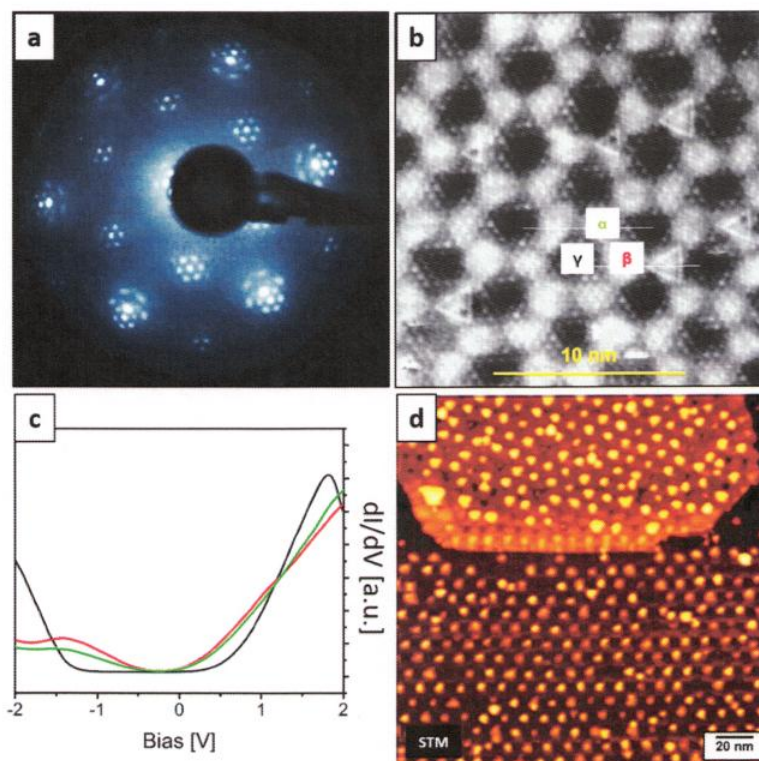
4.4. Struktura rekonstrukcji powierzchniowej typu „biphase” w tlenkach żelaza $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ i Fe_3O_4 na Pt(111) [H3]

Celem pracy H3 było opracowanie modelu mogącego wyjaśnić strukturę obserwowanych dla tlenków żelaza $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(0001)$ i $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ rekonstrukcji powierzchniowych typu „biphase”. Badania rozpocząłem jeszcze w okresie realizacji pracy doktorskiej, w ramach kierowanego przez Prof. Ernsta Bauera projektu badawczego związanego z przyznaną mu nagrodą Humboldt Research Award. Uzyskane wówczas wyniki nie pozwoliły jednak na opracowanie kompletnego modelu rekonstrukcji. W późniejszym etapie badania prowadziłem w ramach kierowanego przeze mnie projektu NCN „SONATA” i to w tym okresie powstały kluczowe dla pracy wyniki.

Rekonstrukcja powierzchniowa typu „biphase” została po raz pierwszy opisana dla monokryształu $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(0001)$ [21]. Zaobserwowane za pomocą mikroskopii STM uporządkowanie atomowe zostało wówczas przypisane współistnieniu na powierzchni wysoce-zorganizowanych wysp tlenków żelaza $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(0001)$ i $\text{FeO}(111)$, co znalazło odzwierciedlenie w nazwie rekonstrukcji (z ang. „biphase” – „bifaza”). Późniejsze badania wykazały obecność trzech (a nie dwóch) wysoce-uporządkowanych i różniących się strukturą obszarów w obrębie rekonstrukcji [22] (oznaczonych symbolami α , β i γ). Podobną rekonstrukcję obserwuje się również dla tlenku żelaza $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ [4,23]. Mimo iż do tej pory zaproponowano kilka różnych modeli rekonstrukcji, żaden nie został ogólnie przyjęty.

Użyte do badań cienkie warstwy tlenku żelaza $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(0001)$ -„biphase” na Pt(111) były przygotowywane według procedury opisanej w Rozdziale 4.1. niniejszego Autoreferatu oraz, bardziej szczegółowo, w informacjach uzupełniających do pracy **H3**. Wytworzone warstwy charakteryzowały się znanym z literatury obrazem LEED z refleksami w układzie $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ względem refleksów podłoża oraz refleksami satelitarnymi wokół wspomnianych refleksów (Rysunek 9(a)). Uzyskane obrazy STM w rozdzielczości atomowej (Rysunek 9(b)) pozwoliły na szczegółową analizę ułożeń atomów w poszczególnych obszarach rekonstrukcji. Zarejestrowane w trybie dI/dV krzywe STS (Rysunek 9(c)) dostarczyły z kolei informacji na temat różnic w strukturze elektronicznej obszarów.

Poza szczegółową charakteryzacją strukturalną rekonstrukcji przeprowadzono również badania dotyczące wzrostu Fe na tej powierzchni. Wykonane eksperymenty wykazały preferencyjny wzrost nanoszonego materiału w obrębie jednego typu obszarów rekonstrukcji (Rysunek 9(d)). Podobne badania prowadziłem ze współpracownikami jeszcze w okresie doktoratu dla atomów Au, obserwując podobny trend. Uzyskane wyniki, w połączeniu z wykonanymi przez współpracowników obliczeniami DFT (opublikowanymi częściowo w pracy **H3**, ale również w pracach [24,25]), pozwoliły na zaproponowanie nowego modelu rekonstrukcji dla tlenku $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(0001)$, w którym poszczególne obszary odpowiadają różnym „klasycznym” terminacjom tlenku: tlenowej (γ), żelazowej (β) i mieszanej (α). Model ten może również analogicznie służyć do opisu podobnej rekonstrukcji na powierzchni tlenku $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$.

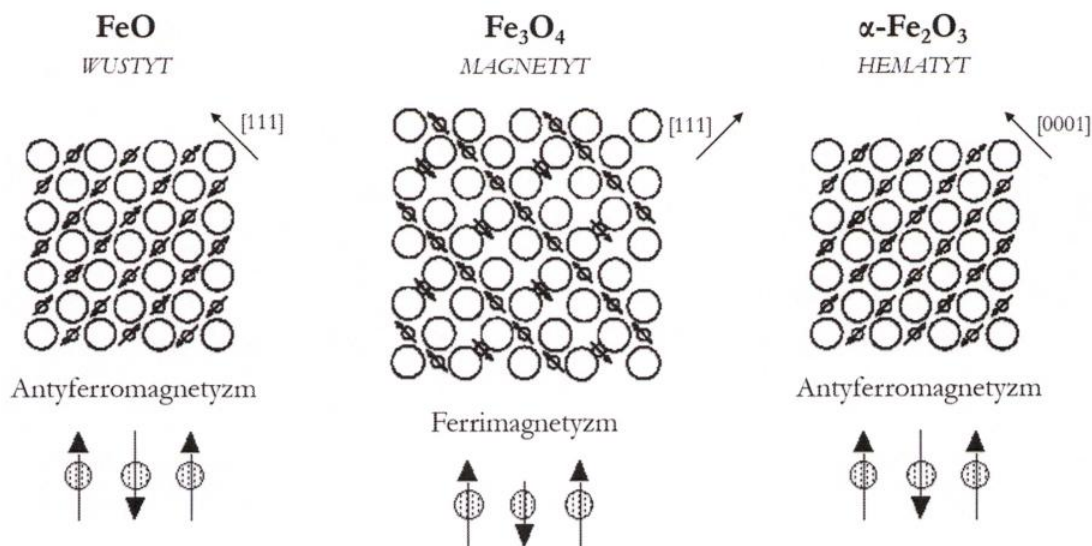


Rys. 9. Tlenek żelaza $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -„biphase” na Pt(111): (a) obraz LEED, (b) obraz STM w rozdzielczości atomowej z zaznaczonymi trzema różniącymi się strukturą obszarami w obrębie rekonstrukcji, (c) krzywe STS uzyskane dla każdego z obszarów (kolory krzywych odpowiadają kolorom symboli na Rysunku 9(c)) i (d) zaobserwowana samoorganizacja nanocząstek Fe na powierzchni tlenku (na podstawie rysunków z pracy **H3**, z modyfikacjami). STM: $20\times 20\text{ nm}^2$ (b) i $200\times 200\text{ nm}^2$ (d); $V_{\text{próbki}}=+2.0\text{ V}$ (oba obrazy); $I_T=1.0\text{ nA}$ (b) i 0.7 nA (d). LEED: 64 eV .

4.5. Właściwości magnetyczne cienkich warstw tlenków żelaza FeO i Fe₃O₄ na Pt(111) i Ru(0001) [H4]

W pracy H4 badałem, wraz kierowaną przeze mnie grupą projektową i współpracownikami w z Wydziału Fizyki Uniwersytetu w Białymstoku, właściwości magnetycznych cienkich warstw tlenków żelaza FeO i Fe₃O₄ wytworzonych na podłożach Pt(111) i Ru(0001). Badania były realizowane w ramach projektów MNiSW „Iuventus Plus” (część badań dotycząca tlenków na Ru(0001)) oraz NCN „SONATA” (tlenki na Pt(111)). Celem badań było określenie wpływu podłoża użytego do epitaksjalnego wzrostu cienkich warstw tlenków żelaza na ich właściwości magnetyczne.

Tlenki żelaza w formie litej wykazują właściwości paramagnetyczne, ferrimagnetyczne lub antyferromagnetyczne – w zależności od fazy tlenku i temperatury. FeO jest antyferromagnetykiem o temperaturze Neéla wynoszącej 198 K [26]. Tak niska temperatura przejścia porządek-nieporządek skutkuje paramagnetycznymi właściwościami tego materiału w temperaturze pokojowej. Antyferromagnetyczne uporządkowanie w tlenku FeO jest związane z obecnością strukturalnie równoważnych gęsto-upakowanych podsieci atomów żelaza ułożonych wzdłuż kierunku krystalograficznego [111] naprzemiennie z gęsto-upakowanymi podsieciami tlenu, gdzie w obrębie każdej z podsieci atomów żelaza momenty magnetyczne na atomach są ułożone w płaszczyźnie warstwy i zorientowane ferromagnetycznie względem siebie, natomiast momenty na sąsiednich podsieciach mają przeciwny zwrot. Równoważność strukturalna podsieci prowadzi do znoszenia się momentów magnetycznych i braku wypadkowego (sieciowego) momentu magnetycznego. W tlenku żelaza Fe₃O₄ obserwuje się z kolei uporządkowanie ferrimagnetyczne, tj. istnienie niezerowego sieciowego momentu magnetycznego będącego wypadkową antyrównolegle zorientowanych, lecz nierównoważących się momentów magnetycznych nierównoważnych strukturalnie podsieci żelaza, które w kierunku [111] są ułożone naprzemiennie z gęsto-upakowanymi podsieciami tlenu. Uporządkowanie to jest stabilne w szerokim zakresie temperatur: od temperatury ok. 120 K (poniżej której w materiale zachodzi przejście fazowe, tzw. przejścia Verwey’a [27]), aż do temperatury Curie wynoszącej 858 K [28]. Tlenek żelaza α -Fe₂O₃ ma strukturę magnetyczną podobną do tlenku FeO, przy czym warstwy żelaza nie są gęsto-upakowane, a tworzą przestrzenną strukturę plastra miodu. Momenty magnetyczne na atomach danej podsieci żelaza są w kierunku [0001] ułożone w płaszczyźnie warstwy (istnieje niewielkie odchylenie) i zorientowane ferromagnetycznie względem siebie, natomiast momenty na sąsiednich podsieciach są zorientowane względem siebie antyrównolegle. Równoważność strukturalna podsieci prowadzi do znoszenia się momentów magnetycznych sąsiednich podsieci, a więc uporządkowania antyferromagnetycznego (istnieje niewielki wypadkowy moment magnetyczny związany z niewielkim odchyleniem momentów na atomach żelaza od płaszczyzny warstwy). Orientacje momentów magnetycznych na atomach żelaza w tlenkach FeO, Fe₃O₄ i α -Fe₂O₃ zostały przedstawione schematycznie na Rysunku 10 [29].

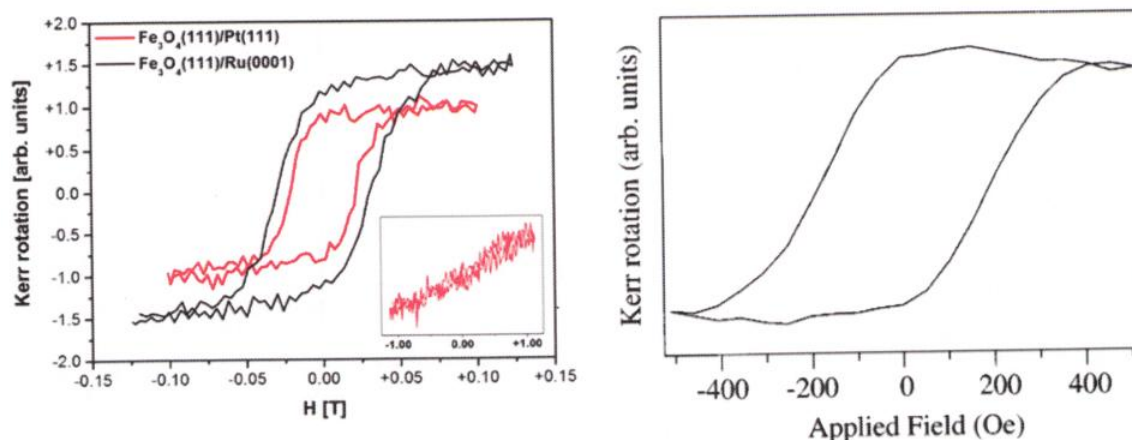


Rys. 10. Schematyczne przedstawienie orientacji momentów magnetycznych na atomach żelaza w litych tlenkach żelaza FeO, Fe₃O₄ i α-Fe₂O₃. W przypadku tlenków FeO i α-Fe₂O₃ nie obserwuje się wypadkowego sieciowego momentu magnetycznego (uporządkowanie antyferromagnetyczne), natomiast Fe₃O₄ posiada wypadkowy moment, który jest związany w nierównoważącymi się wypadkowymi momentami magnetycznymi podsieci żelaza (uporządkowanie ferrimagnetyczne) (na podstawie rysunków zawartych w [29], z modyfikacjami).

Tlenki żelaza wytworzone w formie cienkich warstw na podłożach monokrystalicznych charakteryzują się właściwościami magnetycznymi nieobserwowanymi dla odpowiadających im tlenków litych. Jest to związane zarówno z ograniczoną wymiarowością w kierunku wzrostu, jak i anomaliami strukturalnymi związanymi z oddziaływaniem warstwy z podłożem. Warstwy magnetytu rosnące w kierunku [111] charakteryzują się bardzo wysoką polaryzacją spinową [30], co jest istotne z punktu widzenia ich potencjalnych zastosowań jako filtrów spinowych w elektronice spinowej (spintronice). Dla ultracienkiej warstwy FeO wytworzonej na podłożu Pt(111) grupa Prof. dr. hab. Józefa Koreckiego wykazała zależność uporządkowania magnetycznego od grubości warstwy, gdzie w temperaturze pokojowej dla zakresu grubości 2÷3 monowarstwy tlenek ten wykazywał spodziewane uporządkowanie paramagnetyczne, w zakresie grubości 4÷8 monowarstw uporządkowanie ferromagnetyczne, a powyżej 10 monowarstw ponownie uporządkowanie paramagnetyczne [31]. Zarówno w tej pracy, jak i w pracach innych grup [32] wykazano również ferrimagnetyczny charakter cienkiej warstwy tlenku żelaza Fe₃O₄ na Pt(111). W pracach tych pokazano także, iż wypadkowy wektor magnetyzacji jest skierowany w płaszczyźnie warstwy. Warto zaznaczyć, że wykonane przez autorów wspomnianych prac pomiary MOKE i spektroskopii Mössbauerowskiej były realizowane *in situ*, tj. w warunkach UHV, w których prowadzono wzrost warstw.

W pracy **H4** właściwości magnetyczne cienkich warstw tlenków żelaza badaliśmy przy użyciu metod MOKE oraz MFM. Podłoża były wstępnie oczyszczane na Wydziale Fizyki UAM w Poznaniu, natomiast wzrost i charakterystyka strukturalna warstw były prowadzone w Instytucie Fizyki Molekularnej PAN w Poznaniu. Pomiary właściwości magnetycznych realizowaliśmy na Wydziale Fizyki Uniwersytetu w Białymstoku (we współpracy z grupą Prof. dr. hab. Andrzeja Maziewskiego). W odróżnieniu od autorów prac [31] i [32], pomiary magnetyczne realizowaliśmy w warunkach normalnych. Wzrost warstw był prowadzony zgodnie z procedurą opisaną w Rozdziale 4.1. niniejszego Autoreferatu i zgodny z procedurami opisanymi w pracach [11] i [12]. W naszych badaniach skupiliśmy

się na właściwościach magnetycznych warstw $\text{FeO}(111)$ i $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ wytworzonych na podłożach $\text{Pt}(111)$ i $\text{Ru}(0001)$. W celu potwierdzenia, iż uzyskane warstwy posiadają oczekiwaną strukturę i są w obrębie próbki strukturalnie jednorodne, wykonano pomiary LEED, których wyniki zamieszczono w pracy **H4** na Rysunku 1. Dla tlenku $\text{FeO}(111)$ wykazały one charakterystyczne ułożenie refleksów związane ze stałą sieci tlenku (ok. 3.1 \AA) oraz wielokrotnym rozpraszaniem elektronów na nadstrukturze Moiré. Dla tlenku $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ obserwowano z kolei ułożenie refleksów dyfrakcyjnych w układzie (2×2) względem refleksów podłoża, odpowiadające powierzchniowej stałej sieci 5.94 \AA . Taki sam obraz dyfrakcyjny uzyskali autorzy wcześniejszych prac [31,32]. Aby zapobiec niekontrolowanemu utlenianiu się warstw w powietrzu, przed wyciągnięciem próbek z komory UHV, zostały one przykryte 2-nm ochronną warstwą złota. Ponieważ wytworzone przez nas warstwy $\text{FeO}(111)$ miały grubość 1 monowarstwy na $\text{Pt}(111)$ i dwóch monowarstw na $\text{Ru}(0001)$, a pomiary były prowadzone w RT, zmierzony metodą MOKE sygnał odpowiadał paramagnetycznemu charakterowi warstwy na obu podłożach. Dla tlenku żelaza $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ na $\text{Pt}(111)$ uzyskana metodą MOKE pętla histerezy magnetycznej mierzona w płaszczyźnie warstwy miała niemal identyczny charakter jak pętla uzyskana tą samą metodą i w tej samej konfiguracji przez autorów pracy [32] w próżni. Wartość pola koercji (H_c) w obu przypadkach wynosiła ok. 0.02 T , a nasycenie magnetyzacji (M_s) było osiągnięte dla wartości pola magnetycznego 0.05 T . Wynik ten potwierdził, iż przygotowana przez nas warstwa była strukturalnie zbliżona do warstwy opisanej w pracy [32]. Dla identycznie przygotowanej warstwy tlenku żelaza $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ na $\text{Ru}(0001)$ uzyskaliśmy nieco inny charakter pętli histerezy. Pole koercji dla tej warstwy wynosiło ok. 0.03 T , a magnetyzacja nie ulegała nasyceniu nawet w maksymalnym przyłożonym polu magnetycznym 0.12 T . Bezpośrednie porównanie uzyskanych pętli wraz z pętlą uzyskaną w próżni przez autorów pracy [32] jest przedstawione na Rysunku 11. W konfiguracji prostopadłej dla żadnej z badanych próbek nie zaobserwowano występowania pętli histerezy magnetycznej, a jedynie liniowy wzrost(/spadek) magnetyzacji wraz z rosnącą(/malejącą) wartością pola magnetycznego. Przykładowa krzywa namagnesowania uzyskana w konfiguracji prostopadłej dla próbki $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)/\text{Pt}(111)$ jest przedstawiona na wstawce do Rysunku 11.



Rys. 11. Krzywe namagnesowania uzyskane metodą MOKE w konfiguracji planarnej dla cienkich warstw tlenku żelaza $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ na $\text{Pt}(111)$ i $\text{Ru}(0001)$. Z lewej strony przedstawione są pętla pochodzące z pracy **H4**, a z prawej pętla $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Pt}(111)$ pochodząca z pracy [32]. Wstawka na rysunku z lewej strony przedstawia krzywą namagnesowania uzyskaną przez nas w konfiguracji prostopadłej dla próbki $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Pt}(111)$.

Potwierdzeniem orientacji wektora magnetyzacji w wytworzonych przez nas warstwach $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Pt}(111)$ i $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ru}(0001)$ były uzyskane obrazy MFM. W tej metodzie kontrast na obrazach silnie

zależy od wzajemnej orientacji wektora magnetyzacji w próbce i ostrzu. Największy sygnał i wyraźny obraz struktury domenowej uzyskuje się dla próbek z prostopadłą anizotropią magnetyczną, natomiast próbki z anizotropią w płaszczyźnie charakteryzują się słabym poziomem sygnału i brakiem widocznej struktury domenowej. Zarejestrowane obrazy charakteryzowały się słabym poziomem sygnału magnetycznego i brakiem widocznej struktury, co było potwierdzeniem występowania w tych próbkach anizotropii w płaszczyźnie.

Uzyskane wyniki pozwoliły na bezpośrednie porównanie właściwości magnetycznych warstw tlenków żelaza FeO i Fe₃O₄ wytworzonych na podłożach Pt(111) i Ru(0001). Warstwy FeO wykazały paramagnetyczny charakter na obu podłożach. Dla warstw Fe₃O₄ uzyskano pętle histerezy magnetycznej w płaszczyźnie warstwy, przy czym charakter pętli zależał od użytego podłoża.

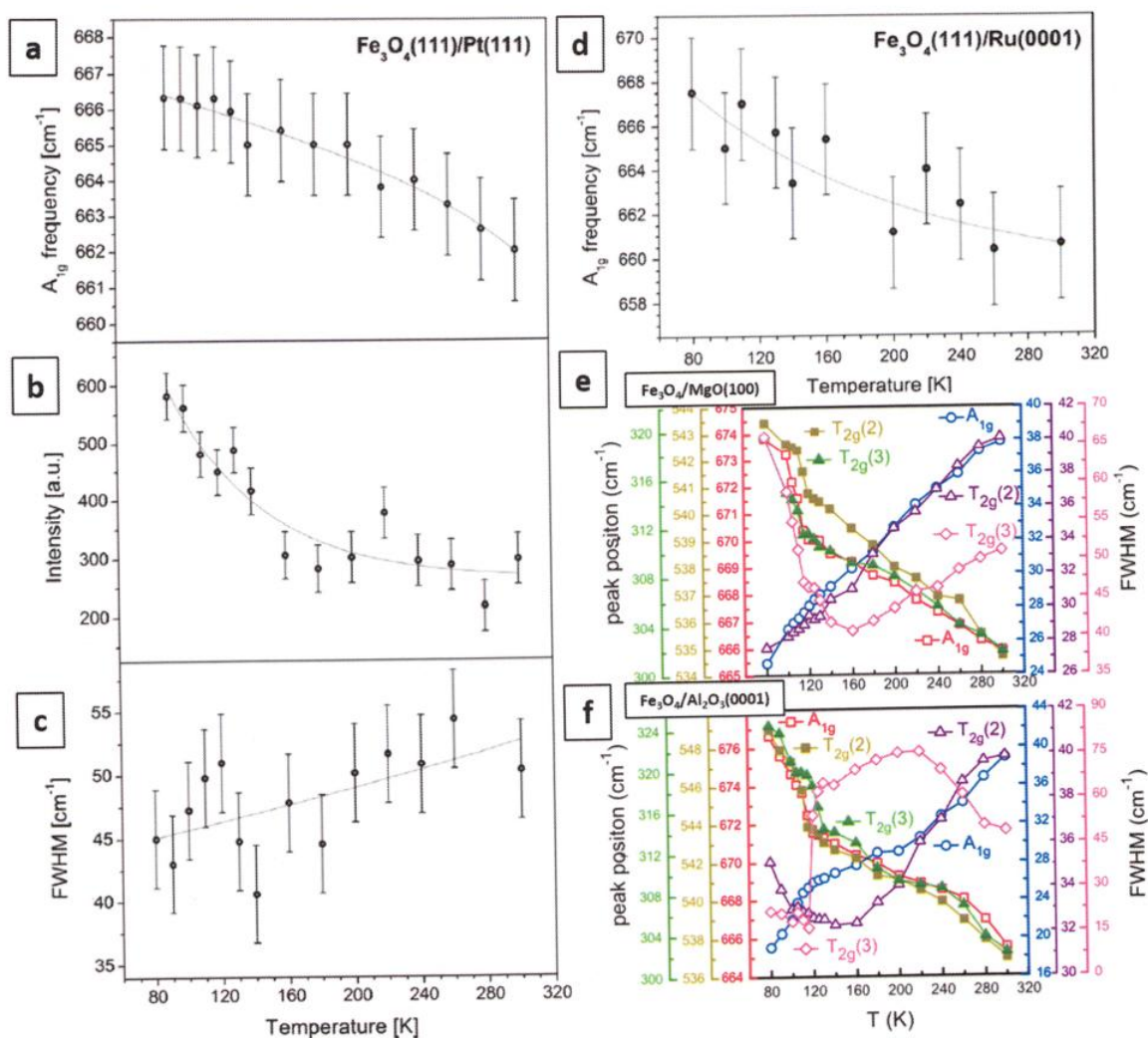
4.6. Przejście fazowe Verwey'a w cienkich warstwach tlenku żelaza Fe₃O₄ na Pt(111) i Ru(0001) [H5]

W ramach pracy **H5** badałem, wraz ze współpracownikami, przejście fazowe Verwey'a [27] w cienkich warstwach tlenku żelaza Fe₃O₄ na podłożach Pt(111) i Ru(0001). Badania były realizowane w ramach kierowanych przeze mnie projektów MNiSW „luventus Plus” (część badań dotycząca tlenków żelaza na Ru(0001)) oraz NCN „SONATA” (tlenki żelaza na Pt(111)). Celem badań było wykazanie obecności przejścia Verwey'a w warstwach Fe₃O₄(111) o grubości ok. 6 nm oraz określenie wpływu rodzaju podłoża (Pt(111), Ru(0001)) użytego do epitaksjalnego wzrostu cienkich warstw Fe₃O₄(111) na temperaturę przejścia.

Niskotemperaturowe przejście fazowe w magnetycie zostało odkryte przez holenderskiego chemika Everta Verwey'a i opisane na łamach czasopisma Nature w 1939 roku [27]. Poniżej temperatury przejścia (T_V), wynoszącej dla litego magnetytu ok. 125 K, obserwuje się zmianę układu krystalograficznego materiału (z kubicznego na jednoskośny) oraz znaczny wzrost oporu elektrycznego (o trzy rzędy wielkości). Zmiany te mają również wpływ na właściwości magnetyczne i przewodnictwo cieplne tlenku [28]. Jedną z wielu metod stosowanych do badania przejścia Verwey'a w cienkich warstwach Fe₃O₄ jest zmiennotemperaturowa spektroskopia Ramana [33–35]. W badaniach tych obserwuje się termiczną ewolucję pozycji, intensywności i szerokości połówkowej najbardziej intensywnego dla magnetytu piku ramanowskiego – A_{1g} – pochodzącego od symetrycznych drgań rozciągających atomów tlenu wzdłuż wiązań Fe–O.

Badane w pracy **H5** warstwy Fe₃O₄(111) na Pt(111) i Ru(0001) były wytwarzane w Instytucie Fizyki Molekularnej PAN w Poznaniu zgodnie z procedurą opisaną w Rozdziale 4.1. niniejszego Autoreferatu. Podłoża do wzrostu warstw były wstępnie oczyszczane na Wydziale Fizyki UAM. Grubość warstw wynosiła ok. 6 nm, co w przybliżeniu odpowiada 14 komórkom elementarnym magnetytu (stała sieci Fe₃O₄ w kierunku [111] wynosi 0.485 nm). W przypadku tak cienkich warstw niedopasowanie strukturalne warstwy do podłoża może mieć znaczący wpływ na jej strukturę i właściwości. Zgodnie z moim stanem wiedzy w chwili prowadzenia badań nie istniały żadne doniesienia literaturowe dotyczące zarówno przejścia fazowego Verwey'a w tak cienkich warstwach magnetytu, jak i przejścia w warstwach Fe₃O₄(111) wytworzonych na podłożach Pt(111) i Ru(0001). Zmiennotemperaturowe pomiary spektroskopii Ramana były realizowane w Centrum NanoBioMedycznym UAM w Poznaniu. Główne wyniki zawarte w pracy są przedstawione na Rysunku 12. Ze względu na niewielkie grubości warstw magnetytu pochodzący od nich sygnał ramanowski A_{1g} miał bardzo niską intensywność. Dodatkowo na pomiar miały wpływ efekty związane z fluorescencją

monokrystalicznych podłoży metali (Pt(111), Ru(0001)). Mimo to dla warstw $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ osadzonych na obu typach podłoży udało nam się określić zależność położenia pików A_{1g} od temperatury, co przedstawiają Rysunki 12(a) i 12(d). Na wykresach można zaobserwować wyraźny wzrost częstotliwości drgania A_{1g} wraz z obniżaniem temperatury od wartości 661–662 cm^{-1} do ok. 666–667 cm^{-1} . Tego typu zależność jest charakterystyczna dla przejścia Verwey'a [33–35]. Dla warstwy na Pt(111) udało się nam również zaobserwować wzrost intensywności pików i zmniejszanie się szerokości połówkowej wraz z obniżaniem temperatury (Rysunki 12(b) i 12(c)). Widoczne trendy wykazują podobieństwo do wyników innych autorów uzyskanych między innymi dla warstwy Fe_3O_4 na podłożach MgO(100) (Rysunek 12(e)) oraz $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ (Rysunek 12(f)) [34]. Uzyskany przez autorów tej pracy sygnał pochodzący od drgań A_{1g} był dużo mocniejszy niż obserwowany przez nas, co było związane z prawie 20-krotnie większą grubością warstwy magnetytu (200 nm vs. 6 nm). Intensywność sygnału przełożyła się również bezpośrednio na mniejszy błąd pomiarowy, co pozwoliło autorom pracy na dokładniejsze wyznaczenie temperatury przejścia (w naszym przypadku było to niemożliwe).



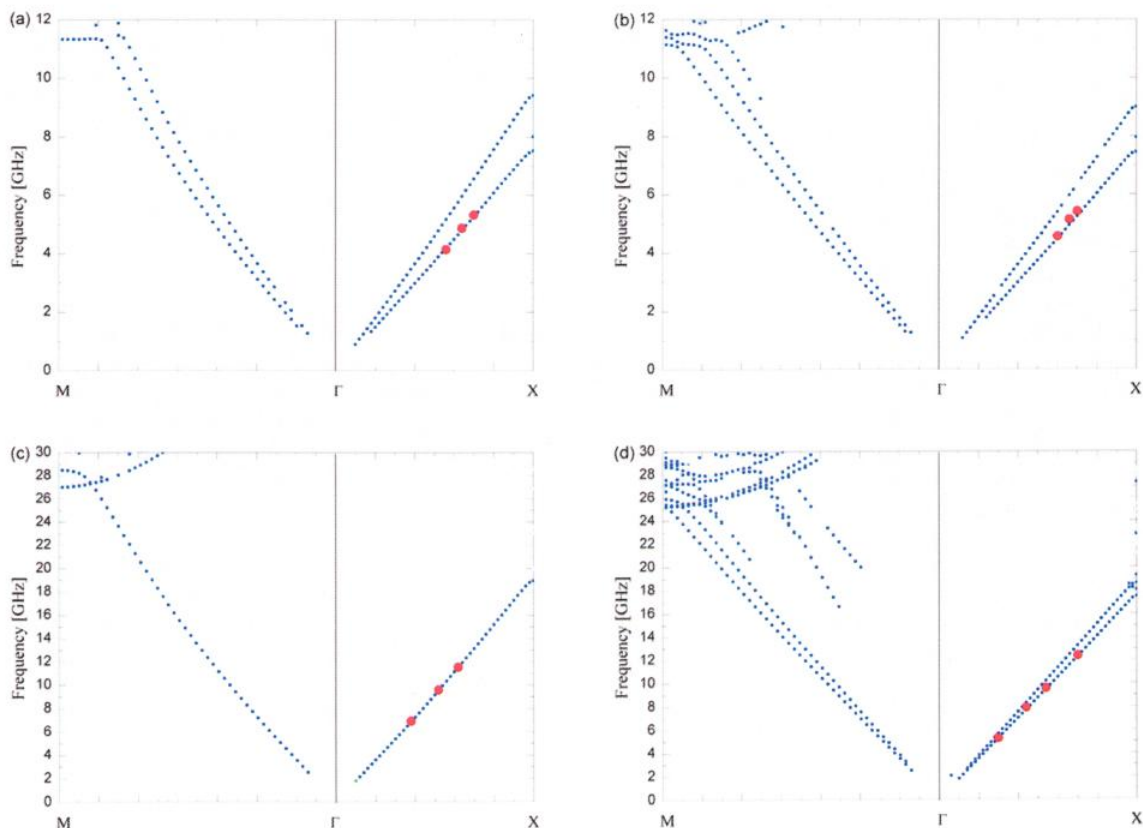
Rys. 12. Zależności temperaturowe (a) pozycji, (b) intensywności i (c) szerokości połówkowej pików ramanowskiego A_{1g} pochodzącego od warstwy $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ na Pt(111); (d) zależność pozycji pików od temperatury dla warstwy $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ na Ru(0001) (rysunki (a-d) pochodzą z pracy H5); (e) i (f) przedstawiają zależności temperaturowe uzyskane przez innych autorów dla 200-nanometrowych warstw Fe_3O_4 na MgO(100) (e) i $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ (f) (zaadoptowano z pracy [34], z modyfikacjami).

4.7. Badanie właściwości sprężystych cienkich warstw tlenków żelaza na Pt(111) i Ru(0001) [H6]

W pracy H6 badaliśmy, wraz ze współpracownikami z Wydziału Fizyki UAM Poznaniu, właściwości sprężyste układów Au/Fe₃O₄(111)/FeO(111)/Pt(111) i Au/Fe₃O₄(111)/Ru(0001). Badania były realizowane w ramach kierowanych przeze mnie projektów MNiSW „luventus Plus” (tlenki żelaza na Ru(0001)) oraz NCN „SONATA” (tlenki żelaza na Pt(111)). Główną techniką badawczą użytą w pracy była spektroskopia Brillouina. Przy użyciu metody FEM wykonano również symulacje komputerowe zależności dyspersyjnych dla czystych i pokrytych warstwami kryształów Pt(111) i Ru(0001).

Warstwy Fe₃O₄(111) na Pt(111) i Ru(0001) były wytwarzane pod moim bezpośrednim nadzorem w Instytucie Fizyki Molekularnej PAN w Poznaniu zgodnie z procedurą opisaną w Rozdziale 4.1. niniejszego Autoreferatu. Podłoża do wzrostu warstw były wstępnie oczyszczane na Wydziale Fizyki UAM, gdzie wykonywano również pomiary spektroskopii Brillouina i symulacje FEM (pomiary spektroskopii Brillouina i symulacje FEM realizowano we współpracy z grupą Prof. dr hab. Sławomira Mielcarka). Na potrzeby symulacji przyjęto grubości subwarstw Au, Fe₃O₄ i FeO wynoszące odpowiednio 2 nm, 6 nm i 0.5 nm. Wartości te zostały wyznaczone przez naszych współpracowników z Centrum NanoBioMedycznego UAM poprzez numeryczne dopasowanie uzyskanych przez nich krzywych XRR.

Dla wszystkich badanych układów zaobserwowano jedynie fale powierzchniowe, tzw. fale Rayleigha [36]. Wyniki pomiarów wykazały, iż warstwa tlenku żelaza na Pt(111) zwiększa prędkość rozchodzenia się fal powierzchniowych (w stosunku do czystego kryształu Pt(111)), a na Ru(0001) zmniejsza ją. Naniesienie danych eksperymentalnych na wysymulowane metodą FEM krzywe dyspersji wykazało bardzo dobrą zgodność pomiarów i obliczeń (Rysunek 13). Usunięcie z modelu warstwy Au lub FeO miało niewielki wpływ na wysymulowaną zmianę prędkości rozchodzenia się fal powierzchniowych, co oznaczało, że główny wkład w obserwowane eksperymentalnie zmiany prędkości ma obecność tlenku żelaza Fe₃O₄. Analiza uzyskanych danych pozwoliła na wyznaczenie gęstości warstwy i, ostatecznie, wartości składowych tensora właściwości sprężystych.



Rys. 13. Zależności dyspersyjne uzyskane metodą FEM (niebieskie punkty) dla (a) Pt(111), (b) Au/Fe₃O₄/FeO/Pt(111), (c) Ru(0001) i (d) Au/Fe₃O₄/FeO/Ru(0001) wraz z naniesionymi danymi eksperymentalnymi uzyskanymi z pomiarów spektroskopii Brillouina (czerwone punkty) (na podstawie podobnego rysunku zawartego w pracy H6).

4.8. Podsumowanie

Tematem omówionego cyklu prac H1-H6 były wzrost i struktura cienkich warstw tlenków żelaza na wybranych podłożach monokrystalicznych. Szczególną uwagę poświęcono układom: FeO(111)/Ag(111), α -Fe₂O₃-„biphase”/Pt(111), FeO(111)/Pt(111), Fe₃O₄(111)/Pt(111), FeO(111)/Ru(0001) i Fe₃O₄(111)/Ru(0001). W ramach przeprowadzonych badań wykonano kompleksową charakteryzację wspomnianych układów przy użyciu metod mikroskopowych (STM, AFM, MFM, LEEM), dyfrakcyjnych (LEED, XRR), spektroskopowych (STS, XPS, spektroskopia Ramana, spektroskopia Brillouina) oraz magnetometrycznych (MOKE). Badania były prowadzone zarówno w warunkach UHV, jak i w warunkach normalnych. Wyniki eksperymentalne zostały wsparte obliczeniami teoretycznymi (DFT oraz FEM). Tak dobrany zestaw narzędzi badawczych pozwolił na określenie mechanizmów wzrostu tlenków na wybranych podłożach, struktury warstw, a także szeregu ich właściwości fizykochemicznych.

W szczególności:

- W pracy H1 określono wpływ temperatury podłoża na wzrost i strukturę tlenku żelaza FeO na Ag(111); zidentyfikowano struktur tlenku nieobserwowane przez innych autorów na tym podłożu, m.in. wyspy charakteryzujące się nadstrukturą Moiré o okresie ok. 45 Å;

- W pracy **H2** zbadano wpływ struktury krystalicznej podłoża Pt(111) i Ru(0001) na wzrost i strukturę cienkich warstw tlenków żelaza FeO(111) i Fe₃O₄(111); zaobserwowano występowanie naturalnej strukturyzacji warstw Fe₃O₄(111) (struktura „mozaikowa” vs. struktura „paskowa”), związanej z rozmieszczeniem domen rotacyjnych tlenku na obu podłożach;
- W pracy **H3** badano strukturę rekonstrukcji powierzchniowej typu „biphase” obserwowanej dla tlenków żelaza α-Fe₂O₃(0001) i Fe₃O₄(111); na podstawie badań strukturalnych, przeprowadzonych badań wzrostu Fe, a także w oparciu o wyniki obliczeń DFT, zaproponowano model rekonstrukcji uwzględniający periodyczne ułożenie trzech różnych terminacji tlenków na powierzchni;
- W pracy **H4** określono wpływ użytego podłoża (Pt(111), Ru(0001)) na właściwości magnetyczne cienkich warstw tlenków żelaza FeO(111) i Fe₃O₄(111); wyniki wykazały zarówno podobieństwa we właściwościach magnetycznych tlenków na obu podłożach (paramagnetyczny charakter tlenku FeO(111), anizotropię magnetyczną w płaszczyźnie tlenku Fe₃O₄(111)), jak i różnice (odmienne wartości pola koercji i magnetyzacji nasycenia dla tlenku Fe₃O₄(111) na Pt(111) i Ru(0001));
- W pracy **H5** wykazano występowanie charakterystycznego dla magnetytu niskotemperaturowego przejścia fazowego, tzw. przejścia Verwey’a, w cienkich warstwach Fe₃O₄(111) na Pt(111) i Ru(0001);
- W pracy **H6** zbadano wpływ warstwy tlenków żelaza na prędkość rozchodzenia się fal powierzchniowych w podłożach Pt(111) i Ru(0001); na podstawie uzyskanych wyników wyznaczono składowe tensora właściwości sprężystych warstwy.

Potencjalne zastosowania wyników badań: Przedstawione w cyklu prac wyniki poszerzają stan wiedzy na temat układów opartych na epitaksjalnych warstwach tlenków żelaza na podłożach monokrystalicznych. Wytworzone i zbadane warstwy mogą znaleźć zastosowanie w badaniach podstawowych – jako układy modelowe do badań katalitycznych lub magnetycznych – jak też zastosowanie praktyczne – jako elementy układów spintronicznych. W kontekście badań podstawowych szczególnie interesujące wydają się tlenki o unikatowej strukturze powierzchni, takie jak np. tlenek żelaza FeO(111) na Ag(111) wykazujący nadstrukturę Moiré o okresie ok. 45 Å (dużo większym niż dla innych układów – praca **H1**) lub tlenki α-Fe₂O₃(0001) i Fe₃O₄(111) o rekonstrukcji powierzchniowej typu „biphase” (**H3**). W kontekście zastosowań praktycznych na uwagę zasługują naturalnie „strukturyzowane” cienkie warstwy tlenku żelaza Fe₃O₄(111) na Pt(111) i Ru(0001) (**H2**), które z jednej strony wykazują zachowanie typowe dla magnetytu (**H5**, **H6**), a z drugiej różnią się właściwościami magnetycznymi (**H4**), co jest związane z wpływem podłoża.

5. Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo - badawczych (artystycznych).

5.1. Badania naukowe realizowane po doktoracie

[P1] Miłosz Z., Wojciechowski P., Zgrajek I., Wróblewska-Marciniak M., Mielcarek S., Stobiecki F., **Lewandowski M.***, 2019, Scanning tunneling microscopy study of Cu-induced surface restructuring of Si(100)-(2 × 1), **Applied Surface Science**, 480, 1156–1161.

[P2] Scheibe B., Tadyszak K., Jarek M., Michalak N., Kempniński M., **Lewandowski M.**, Peplińska B., Chybczyńska K., 2019, Study on the magnetic properties of differently functionalized multilayered Ti₃C₂T_x MXenes and Ti-Al-C carbides, **Applied Surface Science**, 479, 216–224.

[P3] Scheibe B., Mrówczyński R., Michalak N., Załęski K., Matczak M., Kempirski M., Pietralik Z., **Lewandowski M.**, Jurga S., Stobiecki F., 2018, Anchoring Fe₃O₄ nanoparticles in a reduced graphene oxide aerogel matrix via polydopamine coating, **Beilstein Journal of Nanotechnology**, 9, 591–601.

[P4] Ivashchenko O., Coy E., Peplińska B., Jarek M., **Lewandowski M.**, Załęski K., Warowicka A., Woźniak A., Babutina T., Jurga J., Dolinšek J., Jurga S., 2017, Influence of silver content on rifampicin adsorptivity for magnetite/Ag/rifampicin nanoparticles, **Nanotechnology** 28, 055603.

[P5] Ivashchenko O., **Lewandowski M.**, Peplińska B., Jarek M., Nowaczyk G., Wiesner M., Załęski K., Babutina T., Warowicka A., Jurga S., 2015, Synthesis and characterization of magnetite/silver/antibiotic nanocomposites for targeted antimicrobial therapy, **Materials Science and Engineering: C**, 55, 343–359.

[P6] Skoryna J., Marczyńska A., **Lewandowski M.**, Smardz L., 2015, Modification of interlayer exchange coupling in Fe/V/Fe trilayers using hydrogen, **Journal of Alloys and Compounds**, 645, S280–S283.

[P7] Marczyńska A., Skoryna J., **Lewandowski M.**, Smardz L., 2015, Oxidation Kinetics of Thin and Ultrathin Fe Films, **Acta Physica Polonica A**, 127, 549–551.

[P8] Buchta K., **Lewandowski M.***, Bischoff L., Synoradzki K., Błaszyk M., Toliński T., Luciński T., 2014, Magnetization reversal in Co zigzag nanocolumns grown by glancing angle deposition, **Thin Solid Films**, 568, 13–18.

[P9] Plonska-Brzezinska M. E., **Lewandowski M.**, Błaszyk M., Molina Ontoria A., Luciński T., Echegoyen L., 2012, Preparation and Characterization of Carbon Nano-Onion/PEDOT:PSS Composites, **ChemPhysChem**, 13, 4134–4141.

[Z1] Miłosz Z., Wróblewska M., Zgrajek I., Mielcarek S., **Lewandowski M.***, 2017, Cienka warstwa miedzi na krzemie jako podłoże do wytwarzania grafenu, Nauka i przemysł – lubelskie spotkania studenckie, praca zbiorowa pod redakcją dr hab. Doroty Kołodziej, prof. UMCS, Lublin, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Wydział Chemii, 48–49, ISBN 978-83-939465-9-4.

[Z2] **Lewandowski M.***, Michalak N., Miłosz Z., Ranecki R., Luciński T., Jurga S., 2015, Structure of Fe₃O₄(111) films on Pt(111) and Ru(0001): The role of epitaxial strain at the iron oxide/metal single crystal interface, Chapter 32 in Nanoscience Advances in CBRN Agents Detection, Information and Energy Security, Springer, 319–324, DOI: 10.1007/978-94-017-9697-2_32.

Prace, których jestem współautorem i które zostały **opublikowane po doktoracie, a nie zostały włączone do osiągnięcia habilitacyjnego** dotyczyły zarówno układów zawierających tlenki żelaza – w formie nanocząstek wytwarzanych metodami chemii mokrej (prace **P3**, **P4**, **P5**) lub warstw powstałych przez naparowanie żelaza metodami fizycznymi i utlenianie w powietrzu (**P7**) lub próżni (**Z2**) – jak i innych materiałów, takich jak krzemki miedzi (**P1**, **Z1**), warstwy metali ferromagnetycznych (**P6**, **P8**) czy materiały oparte na węglu (**P2**, **P3**, **P9**). Badania były realizowane częściowo **w ramach moich tematów własnych**, częściowo zaś **we współpracy z innymi grupami badawczymi, w ramach realizowanych przez nie tematów badawczych** (**P7**, **P8**, **P9**).

Prace **P1** i **Z1** dotyczyły wzrostu miedzi na powierzchni monokryształów krzemu o orientacji krystalograficznej powierzchni (100) oraz (111). Badania do prac były realizowane w ramach projektu NCN „OPUS” kierowanego przez Prof. dr. hab. Feliksa Stobieckiego. W założeniu badania te miały na celu opracowanie niskokosztowego podłoża dla wzrostu epitaksjalnego grafenu. Aby osiągnąć ten cel, postanowiono wytworzyć ciekłą epitaksjalną warstwę miedzi na krzemie, która to warstwa imitowałaby powszechnie stosowaną do wzrostu grafenu folię miedzianą. Zarówno przygotowywanie próbek, jak i ich charakteryzacja metodą STM, były prowadzone w warunkach UHV. Jak wykazały przeprowadzone eksperymenty, naporowanie Cu na podłożu Si prowadzi, niezależnie od grubości naporowanego materiału, do tworzenia się krzemków miedzi. Wskutek tego, wytworzenie jednolitej i ciągłej warstwy Cu na tych podłożach nie jest możliwe. Podłożo CuSi nie nadaje się z kolei do wzrostu grafenu. Przeprowadzone badania dostarczyły natomiast cennych informacji na temat wzrostu miedzi na krzemie. W szczególności w pracy **P1** opisano zaobserwowaną przez nas i nieopisaną wcześniej przez innych autorów powierzchniową rekonstrukcję układu CuSi. Co ważne, praca została zrealizowana przy współudziale dwóch studentów Wydziału Fizyki UAM, nad którymi sprawowałem bezpośrednią opiekę, a badania stały się podstawą pracy licencjackiej jednego z nich.

Prace **P2**, **P3**, **P4**, **P5** i **P9** dotyczyły charakteryzacji rozmaitych materiałów proszkowych – węglików metali (**P2**), aerozeli grafenowych z nanocząstkami magnetytu (**P3**), nanocząstek magnetytu z dodatkiem srebra (**P4**, **P5**), a także nanocebul węglowych (**P9**) – wytwarzanych przez innych autorów metodami chemii mokrej. Mój udział w powstaniu tych prac był głównie związany z wykonywaniem, analizowaniem i interpretowaniem, wraz ze współpracownikami, pomiarów XPS. Umożliwiło mi to bliższe zapoznanie się z tą metodą pomiarową (w czasie doktoratu miałem okazję uczestniczyć w pomiarach XPS jedynie przez krótki czas, w trakcie pobytu w synchrotronie BESSY II w Berlinie). Badania do prac **P3**, **P4** i **P5** pozwoliły mi także na pełniejszą analizę widm XPS układów opartych na tlenku żelaza Fe_3O_4 , który był jednym z głównych materiałów badanych w ramach kierowanych przeze mnie projektów badawczych. W szczególności pozyskałem cenne informacje na temat wpływu otoczenia chemicznego oraz transferu elektronów na granicy tlenek żelaza/metal na uzyskane widma XPS.

Prace **P6**, **P7** i **P8** dotyczyły układów magnetycznych: wielowarstw typu metal ferromagnetyczny/metal nieferromagnetyczny poddanych działaniu wodoru (**P6**), naturalnie utlenianych w powietrzu warstw żelaza (**P7**), a także strukturyzowanych warstw kobaltu wytwarzanych poprzez naporowanie pod kątem (**P8**). Mój udział w pracy **P6** polegał na wykonaniu i analizie pomiarów AFM warstw przed i po procesie wodorowania oraz przeprowadzeniu, wraz ze współpracownikiem, samego procesu. W pracy **P7** realizowałem natomiast pomiary AFM dla naturalnie utlenionych warstw żelaza o dwóch różnych grubościach. Głównym parametrem analizowanym przeze mnie w celu porównywania warstw między sobą była szorstkość powierzchni, określana na podstawie uzyskanych obrazów AFM. Szczególnie przydatna z punktu widzenia prowadzonych przeze mnie badań własnych była praca **P7**, która pozwoliła mi na głębsze zrozumienie procesów naturalnego utleniania żelaza. W pracy **P8** podjąłem się z kolei częściowej analizy i interpretacji wyników pomiarów strukturalnych i magnetycznych, uzyskanych przez pozostałych autorów dla strukturyzowanych poprzez naporowywanie pod kątem warstw kobaltu, a także – przy udziale pozostałych autorów – napisania manuskryptu. Na podstawie uzyskanych wyników w pracy określone zostały korelacje pomiędzy mikrostrukturą warstw oraz procesem ich przemagnesowania.

5.2. Badania naukowe w ramach realizacji pracy doktorskiej

[P10] Lewandowski M., Groot I. M. N., Shaikhutdinov S., Freund H.-J., 2012, Scanning Tunneling Microscopy Evidence for the Mars-van Krevelen Type Mechanism of Low Temperature CO Oxidation on an FeO(111) Film on Pt(111), **Catalysis Today**, 181, 52–55.

[P11] Lei Y., Lewandowski M., Sun Y.-N., Fujimori Y., Martynova Y., Groot I. M. N., Meyer R. J., Giordano L., Pacchioni G., Goniakowski J., Noguera C., Shaikhutdinov S., Freund H.-J., 2011, CO+NO versus CO+O₂ Reaction on Monolayer FeO(111) Films on Pt(111), **ChemCatChem**, 3, 671–674.

[P12] Lewandowski M., Sun Y.-N., Qin Z.-H., Shaikhutdinov S., Freund H.-J., 2011, Promotional effect of metal encapsulation on reactivity of iron oxide supported Pt catalysts, **Applied Catalysis A: General**, 391, 407–410.

[P13] Giordano L., Lewandowski M., Groot I. M. N., Sun Y.-N., Goniakowski J., Noguera C., Shaikhutdinov S., Pacchioni G., Freund H.-J., 2010, Oxygen-induced transformations of an FeO(111) film on Pt(111): A combined DFT and STM study, **The Journal of Physical Chemistry C** 114 (2010) 21504–21509.

[P14] Sun Y.-N., Giordano L., Goniakowski J., Lewandowski M., Qin Z.-H., Noguera C., Shaikhutdinov S., Pacchioni G., Freund H.-J., 2010, The interplay between structure and CO oxidation catalysis on metal-supported ultrathin oxide films, **Angewandte Chemie-International Edition**, 49, 4418–4421.

[P15] Sun Y.-N., Qin Z.-H., Lewandowski M., Shaikhutdinov S., Freund H.-J., 2009, CO adsorption and dissociation on iron oxide supported Pt particles, **Surface Science**, 603, 3099–3103.

[P16] Sun Y.-N., Qin Z.-H., Lewandowski M., Carrasco E., Sterrer M., Shaikhutdinov S., Freund H.-J., 2009, Monolayer iron oxide film on platinum promotes low temperature CO oxidation, **Journal of Catalysis**, 266, 359–368.

[P17] Qin Z.-H., Lewandowski M., Sun Y.-N., Shaikhutdinov S., Freund H.-J., 2009, Morphology and CO adsorption on platinum supported on thin Fe₃O₄(111) films, **Journal of Physics: Condensed Matter**, 21, 134019.

[P18] Sun Y.-N., Qin Z.-H., Lewandowski M., Kaya S., Shaikhutdinov S., Freund H.-J., 2008, When an encapsulating oxide layer promotes reaction on noble metals: Dewetting and in situ formation of an "inverted" FeO_x/Pt catalyst, **Catalysis Letters**, 126, 31–35.

[P19] Qin Z.-H., Lewandowski M., Sun Y.-N., Shaikhutdinov S., Freund H.-J., 2008, Encapsulation of Pt nanoparticles as a result of strong metal-support interaction with Fe₃O₄(111), **The Journal of Physical Chemistry C**, 112, 10209–10213.

Pracę doktorską pt. *Scanning Tunneling Microscopy study of iron oxide based model catalysts* realizowałem w instytucie Fritz Haber Institute of the Max Planck Society w Berlinie w grupie Prof. Hansa-Joachima Freunda. Prowadzone przeze mnie badania miały na celu określenie zależności pomiędzy strukturą i aktywnością katalityczną układów modelowych składających się z cienkich

warstwach tlenków żelaza na Pt(111) oraz nanocząstek platyny i złota naniesionych na te warstwy. Próbki do badań były wytwarzane w warunkach UHV i przenoszone do specjalnie skonstruowanego reaktora katalitycznego umożliwiającego prowadzenie reakcji w szerokim zakresie ciśnień (od UHV do 1 bara) oraz temperatur (od RT do 1100 K). Moim głównym zadaniem była charakteryzacja strukturalna katalizatorów przed i po reakcji (*ex situ*) przy użyciu mikroskopii STM, dyfrakcji LEED, spektroskopii elektronów Augera (AES) oraz termodesorpcji programowanej (TPD). Część opisanych w pracy badań, dotyczących tlenku żelaza $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(0001)$, była realizowana we współpracy z Prof. Erntem Bauerem z Arizona State University w ramach otrzymanego przez niego grantu Humboldt Research Award. Najważniejszym rezultatem prowadzonych przeze mnie i współpracowników badań było odkrycie wysokiej aktywności katalitycznej ultracienkich warstw tlenku żelaza FeO(111) na Pt(111) w modelowej niskotemperaturowej reakcji utleniania tlenku węgla (CO) do dwutlenku węgla (CO₂). Jak wykazaliśmy układ ten wykazuje dużo wyższą aktywność katalityczną niż powszechnie stosowany katalizator platynowy (P16, P18). Przeprowadzone przeze mnie badania, wsparte obliczeniami teoretycznymi wykonanymi przez współpracowników naszej grupy, pozwoliły na przypisanie wspomnianej wysokiej aktywności katalitycznej FeO(111)/Pt(111) strukturalnej transformacji warstwy tlenku FeO do fazy FeO_{2-x} ($2 > x > 1$). Jak wykazano, transformacja ta zachodzi najefektywniej w warunkach wysokich ciśnień tlenu i w podwyższonej temperaturze (P13, P14). Badania pozwoliły również na określenie mechanizmu reakcji (P10, P13, P14). Ponadto wykazaliśmy, iż zastosowanie tlenku azotu (NO) jako gazu utleniającego, prowadzi do powstawania fazy FeO_{2-x}, ale nie skutkuje wysoką aktywnością katalityczną układu (P11). W pracy zasugerowano, że ma to związek z blokowaniem miejsc katalitycznie aktywnych przez atomy azotu. W trakcie realizacji pracy doktorskiej prowadziłem również badania dotyczące struktury i właściwości katalitycznych nanocząstek Pt naniesionych na cienką warstwę tlenku żelaza Fe₃O₄(111) na Pt(111). Układy składające się z nanocząstek metali szlachetnych na podłożach tlenkowych są powszechnie stosowane w katalizie. Na podstawie wykonanych badań stwierdzono, iż wskutek wygrzewania w warunkach UHV, nanocząstki Pt pokrywają się cienką warstwą tlenku żelaza FeO, co negatywnie wpływa na ich właściwości adsorpcyjne (P15, P17, P19). Jak wykazano, układ ten charakteryzuje się wysoką aktywnością katalityczną w reakcji utleniania CO do CO₂, co – jak wykazały badania – jest związane z transformacją ultracienkiej warstwy FeO na powierzchni nanocząstek Pt do fazy FeO_{2-x} (P12).

5.3. Badania naukowe w ramach realizacji pracy magisterskiej

Pracę magisterską pt. *Zastosowanie mikroskopu AFM do oceny jakości płytek epoksydowych do mikromacierzy DNA/RNA* realizowałem na Wydziale Fizyki UAM w Poznaniu w ramach jednolitych studiów magisterskich na kierunku Inżynieria materiałowa (specjalność: Nanotechnologia), we współpracy z Instytutem Chemii Bioorganicznej PAN w Poznaniu. Praca dotyczyła struktury i właściwości fizykochemicznych płytek epoksydowych i aminowych służących do drukowania wysoce-urządkowanych matryc sond biologicznych – tzw. mikromacierzy DNA/RNA. Obiektem badań były zarówno płytki znanych firm, jak i płytki wykonywane według autorskiej procedury w IChB PAN. Wytwarzanie płytek uwzględniało modyfikację powierzchni szkła poprzez naniesienie warstwy silanu i wygrzewanie w wysokich temperaturach. Nadrzędnym celem pracy było opracowanie w IChB PAN procedury wytwarzania płytek dobrze wiążących sondy i odznaczających się niskim sygnałem tła – a więc takich, które mogłyby zastąpić drogie, komercyjnie dostępne płytki mikromacierzowe. Moim głównym zadaniem była ocena, przy użyciu mikroskopu AFM, struktury powierzchni płytek przed i po procesie silanizacji, a także po naniesieniu sond DNA/RNA. Uzyskane przeze mnie i współpracowników wyniki wykazały, iż płytki wytworzone w IChB PAN mogą potencjalnie zastąpić, po optymalizacji procesu wytwarzania, dostępne komercyjnie płytki mikromacierzowe.

5.4. Działalność dydaktyczna, organizacyjna, popularyzująca naukę, edytorska i recenzencka

W ramach działalności dydaktycznej **prowadziłem wykłady dla studentów i doktorantów** z poznańskich ośrodków naukowych: Opracowałem i przeprowadziłem zajęcia wykładowo-laboratoryjne pt. *Badanie struktury i właściwości powierzchni materiałów w warunkach ultra-wysokiej próżni* dla doktorantów Instytutu Fizyki Molekularnej PAN w Poznaniu, a także podobny wykład *Badanie struktury i właściwości powierzchni materiałów i nanostruktur na powierzchniach w warunkach ultra-wysokiej próżni* dla studentów Fizyki Technicznej Politechniki Poznańskiej oraz studentów i pracowników Katedry Chemii Wydziału Technologii Drewna Uniwersytetu Przyrodniczego w Poznaniu (transmisje online). Prowadziłem również zajęcia wykładowo-laboratoryjne dla studentów III roku Fizyki (ścieżka 3: Nanotechnologia) Wydziału Fizyki UAM w Poznaniu (w ramach wykładu Prof. dr. hab. Feliksa Stobieckiego pt. *Technologia wytwarzania nanostruktur*) oraz wykład *ALD (Atomic Layer Deposition)* dla studentów Biocentrum Uniwersytetu Przyrodniczego w Poznaniu (wykład online w języku angielskim). W 2018 roku prowadziłem z kolei **cykl wykładów** zatytułowany *Magnetism at surfaces dla studentów międzynarodowych studiów magisterskich ERASMUS MUNDUS SERP+ Master* na Wydziale Fizyki Uniwersytetu w Genui (wykłady w języku angielskim). W 2014 i 2017 roku byłem również **Głównym Organizatorem Szkoły Letniej 1st i 2nd Poznań School of Physics of NanoMagnetism (POSNAMAG)**. W ramach rozwoju młodej kadry naukowej, sprawowałem i nadal **sprawuję bezpośrednią opiekę nad doktorantami** (obecnie są to 4 osoby, w przypadku 1 jestem oficjalnie promotorem pomocniczym pracy doktorskiej), **a także studentami** realizującymi prace magisterskie (1 osoba obroniła pracę, 1 jest w trakcie realizacji), licencjackie (1 obroniona praca) i inżynierskie (1 obroniona praca).

W ramach działalności organizacyjnej, dwukrotnie byłem **Członkiem Komitetu Organizacyjnego konferencji The European Conference Physics of Magnetism** (w 2014 i 2017 roku) oraz dwukrotnie **Głównym Organizatorem** wspomnianej **Szkoły Letniej POSNAMAG**, na organizację której zdobyłem fundusze z programu CEEPUS (ang. Central European Exchange Program for University Studies), umożliwiające wzięcie udziału w Szkole młodym naukowcom z krajów objętych programem. Poza tym udzielałem się na konferencjach i sympozjach krajowych oraz międzynarodowych w roli **Przewodniczącego sesji**, a także **Członka Komisji Oceniającej** plakaty i wystąpienia ustne.

W ramach działalności popularyzującej naukę **prowadziłem konsultacje** dla uczestników XVI Seminarium szkoleniowo-dyskusyjnego pt. *Mechanizmy finansowania badań młodych naukowców w Polsce* organizowanego w ramach Dnia Doktoranta na Wydziale Nauk Politycznych i Dziennikarstwa Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, **opracowałem i wygłosiłem referat** pt. *Jak wySTARTować i zostać liderem FIRST TEAM. Doświadczenia stypendysty* w ramach spotkania „SPRAWDŹ JAK TO ZROBIĆ” organizowanego przez Regionalny Punkt Kontaktowy (RPK) Programów Ramowych UE w ramach programu EURAXCESS „Projektu NAUKOWIEC”, **prowadziłem konsultacje** na temat *Planowanie działań projektowych w ramach doktoratu. Jak tworzyć swój pierwszy zespół projektowy i zdobywać umiejętności lidera* dla uczestników wspomnianego spotkania, a także **wygłosiłem** podobny referat *Jak wySTARTować i zostać liderem FIRST TEAM. Doświadczenia stypendysty FNP* w ramach seminarium „Rozwój kariery naukowej w Europie. Możliwości dla doktorantów i młodych naukowców” organizowanego przez RPK.

Działalność edytorska i recenzencka: Od 03.2019 jestem **Edytorem (Guest Editor) wydania specjalnego** czasopisma *Materials* pt. *Functional Surface Structures and Thin Solid Films*. Jestem także

recenzentem kilku prestiżowych czasopism naukowych, np. *The Journal of Physical Chemistry* czy *Journal of Catalysis*. Do tej pory ocenilem **11 prac naukowych**: 4 wystanych do *The Journal of Physical Chemistry C*, 1 do *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 1 do *Journal of Catalysis*, 1 do *Acta Biomaterialia*, 1 do *Applied Surface Science*, 1 do *AIP Advances*, 1 do *Molecules* i 1 do *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. W 2018 roku zostałem również przyjęty do grona **Ekspertów Fundacji na rzecz Nauki Polskiej**, pomyślnie przechodząc procedurę konkursową.

6. Literatura

- [1] Martin-Garcia L., Bernal-Villamil I., Oujja M., Carrasco E., Gargallo-Caballero R., Castillejo M., Marco J. F., Gallego S., de la Figuera J., 2016, Unconventional properties of nanometric FeO(111) films on Ru(0001): stoichiometry and surface structure, *J. Mat. Chem. C*, 4, 1850–1859.
- [2] Merte L. R., Heard C. J., Zhang F., Choi J., Shipilin M., Gustafson J., Weaver J. F., Grönbeck H., Lundgren E., 2016, Tuning the Reactivity of Ultrathin Oxides: NO Adsorption on Monolayer FeO(111), *Angew. Chem. Int. Edit.*, 55, 9267–9271.
- [3] Zhang K., Li L., Shaikhutdinov S., Freund H.-J., 2018, Carbon Monoxide Oxidation on Metal-Supported Monolayer Oxide Films: Establishing Which Interface is Active, *Angew. Chem. Int. Edit.*, 57, 1261–1265.
- [4] Spiridis N., Freindl K., Wojas J., Kwiatek N., Madej E., Wilgocka-Slezak D., Drozd P., Slezak T., Korecki J., 2019, Superstructures on Epitaxial Fe₃O₄(111) Films: Biphase Formation versus the Degree of Reduction, *J. Phys. Chem. C*, 123, 4204–4216.
- [5] Parkinson G. S., 2016, Iron oxide surfaces, *Surf. Sci. Rep.*, 71, 272–365.
- [6] Rienks E. D. L., Nilius N., Rust H.-P., Freund H.-J., 2005, Surface potential of a polar oxide film: FeO on Pt(111), *Phys. Rev. B*, 71, 241404(R).
- [7] Chelvayohan, M., Mee C. H. B., 1982, Work function measurements on (110), (100) and (111) surfaces of silver, *J. Phys. C: Sol. Stat. Phys.*, 15, 2305–2312.
- [8] Vitos L., Ruban A. V., Skriver H. L., Kollár J., The surface energy of metals, 1998, *Surface Science*, 411, 186–202.
- [9] Derry G. N., Ji-Zhong Z., 1989, Work function of Pt(111), *Phys. Rev. B*, 39, 1940–1941.
- [10] Wandelt K., Hulse J., Küppers J., 1981, Site-selective adsorption of xenon on a stepped Ru(0001) surface, *Surf. Sci.*, 104, 212–239.
- [11] Weiss W., Ritter W., 1999, Metal oxide heteroepitaxy: Stranski–Krastanov growth for iron oxides on Pt(111), *Phys. Rev. B*, 59, 5201–5213.
- [12] Ketteler G., Ranke, W., 2003, Heteroepitaxial growth and nucleation of Iron Oxide films on Ru(0001). *J. Phys. Chem. B*, 107, 4320–4333.
- [13] Oura K., Lifshits V. G., Saranin A. A., Zotov A. V., Katayama M., 2003, *Surface Science – An introduction*, Springer, 358, DOI: 10.1007/978-3-662-05179-5.
- [14] Santos B., Loginova E., Mascaraque A., Schmid A. K., McCarty K. F., de la Figuera J., 2009, Structure and magnetism in ultrathin iron oxides characterized by low energy electron microscopy, *J. Phys.: Condens. Matter*, 21, 314011.
- [15] Genuzio F., Sala A., Schmidt Th., Menzel D., Freund H.-J., 2014, Interconversion of α -Fe₂O₃ and Fe₃O₄ thin films: Mechanisms, morphology, and evidence for unexpected substrate participation. *J. Phys. Chem. C*, 118, 29068–29076.
- [16] Merte L. R., Heard C. J., Zhang F., Choi J., Shipilin M., Gustafson J., Weaver J. F., Grönbeck H., Lundgren E., 2016, Tuning the Reactivity of Ultrathin Oxides: NO Adsorption on Monolayer FeO(111). *Angew. Chem. Int. Ed.*, 55, 9267–9271.
- [17] Waddill G. D., Ozturk O., 2005, Epitaxial growth of iron oxide films on Ag(111). *Surf. Sci.*, 575, 35–50.
- [18] Buchner F., Kellner I., Steinrück H.-P., Marbach H., 2009, Modification of the Growth of Iron on Ag(111) by Predeposited Organic Monolayers, *Z. Phys. Chem.*, 223, 131–144.

- [19] Schuster R., Barth J. V., Wintterlin J., Behm, R. J., Ertl G., 1992, Distance dependence and corrugation in barrier-height measurements on metal surfaces, *Ultramicroscopy*, 42–44, 533–540.
- [20] de la Figuera J., Puerta J. M., Cerda J. I., El Gabaly F., McCarty K. F., 2006, Determining the structure of Ru(0001) from low-energy electron diffraction of a single terrace, *Surf. Sci.*, 600, L105–L109.
- [21] Condon N. G., Leibsle F. M., Lennie A. R., Murray P. W., Vaughan D. J., Thornton G., 1995, Biphasic Ordering of Iron Oxide Surfaces, *Phys. Rev. Lett.*, 75, 1961–1964.
- [22] Lanier C. H., Chiaramonti A. N., Marks L. D., Poepelmeier K. R., 2009, The Fe₃O₄ origin of the “Biphase” reconstruction on α -Fe₂O₃(0001), *Surf. Sci.* 603, 2574–2579.
- [23] Condon N. G., Leibsle F. M., Parker T., Lennie A. R., Vaughan D. J., Thornton G., 1997, Biphasic ordering on Fe₃O₄(111), *Phys. Rev. B*, 55, 155885–15894.
- [24] Kiejna A., Pabisiak T., 2012, Surface properties of clean and Au or Pd covered hematite (α -Fe₂O₃) (0001), *J. Phys.: Condens. Matter*, 24, 095003.
- [25] Kiejna A., Pabisiak T., 2013, Mixed termination of hematite (α -Fe₂O₃)(0001) surface, *J. Phys. Chem. C*, 117, 24339–24344.
- [26] McCammon C. A., 1992, Magnetic properties of Fe_xO (x > 0.95): Variation of Néel temperature, *J. Magn. Magn. Mater.*, 104–107, 1937–1938.
- [27] Verwey E. J. W., 1939, Electronic Conduction of Magnetite (Fe₃O₄) and its Transition Point at Low Temperatures, *Nature*, 144, 327–328.
- [28] Walz F., 2002, The Verwey transition—a topical review, *J. Phys.: Condens. Matter*, 14, R285–R340.
- [29] http://www.irm.umn.edu/hg2m/hg2m_b/hg2m_b.html (04.2019).
- [30] Fonin M., Dedkov Y. S., Rüdiger U., Güntherodt G., 2005, Growth and room temperature spin polarization of half-metallic epitaxial CrO₂ and Fe₃O₄ thin films, *Lect. Notes Phys.*, 678, 289–308.
- [31] Spiridis N., Wilgocka-Ślęzak D., Freindl K., Figarska B., Giela T., Młyńczak E., Strzelczyk B., Zajac M., Korecki J., 2012, Growth and electronic and magnetic structure of iron oxide films on Pt(111), *Phys. Rev. B*, 85, 075436.
- [32] Schedin F., Hewitt L., Morrall P., Petrov V. N., Thornton G., Case S., Thomas M. F., Uzdin V. M., 1998, In-plane magnetization of an ultrathin film of Fe₃O₄(111) grown epitaxially on Pt(111), *Phys. Rev. B*, 58, R11861–R11863.
- [33] Phase D. M., Tiwari S., Prakash R., Dubey A., Sathe V. G., Choudhary R. J., 2006, Raman study across Verwey transition of epitaxial Fe₃O₄ thin films on MgO(100) substrate grown by pulsed laser deposition, *J. Appl. Phys.*, 100, 123703.
- [34] Mi W., Guo Z., Wang Q., Yang Y., Bai H., 2013, Charge ordering in reactive sputtered (100) and (111) oriented epitaxial Fe₃O₄ films, *Scr. Mater.*, 68, 972–975.
- [35] Baghaie Yazdi M., Choi K.-Y., Wulferding D., Lemmens P., Alff L., 2013, Raman study of the Verwey transition in magnetite thin films, *New J. Phys.*, 15, 103032.
- [36] Giurgiutiu V., 2014, Guided Waves, Chapter 6 in *Structural Health Monitoring with Piezoelectric Wafer Active Sensors*, Second Edition, Academic Press, 293–355, DOI: 10.1016/C2013-0-00155-7.

Mikołaj Lewandowski