

prof. dr hab. Antoni Ciszewski
Uniwersytet Wrocławski
Wydział Fizyki i Astronomii
Instytut Fizyki Doświadczalnej
pl. Maksa Borna 9
50-204 Wrocław

**Recenzja pracy doktorskiej pana mgra Karola Cieřlika zatytułowanej „Tuning
electronic properties of transition metal oxides at nanoscale by means of
redox processes”**

Zgodnie z uchwałą Rady Dyscypliny Nauki Fizyczne Uniwersytetu Jagiellońskiego powołującą mnie na recenzenta przedstawiam pisemną ocenę rozprawy doktorskiej pana mgra Karola Cieřlika. Promotorem w postępowaniu o nadanie stopnia jest pan prof. Franciszek Krok z Wydziału Fizyki Astronomii i Informatyki Stosowanej tego Uniwersytetu. Praca jest napisana w języku angielskim. Składa się z dziewięciu rozdziałów, bibliografii (248 pozycji) i załącznika. Jest streszczona po angielsku i polsku. W załączniku Doktorant podał listę prac, w których część wyników badań stanowiących podstawę dysertacji została już opublikowana, oraz zestawienie konferencji naukowych, na których przedstawiał rezultaty swoich badań. Lista publikacji zawiera cztery pozycje. Są to prace wieloautorskie, opublikowane w bardzo dobrych czasopiśmiech o zasięgu światowym w okresie od 2019 do 2022 roku, których współautorem jest Doktorant. W przypadku ostatniej z nich jest pierwszym autorem.

Przedmiotem rozprawy są wyniki badań wpływu procesów redoks na strukturę elektronową, atomową i morfologię powierzchni i warstwy przypowierzchniowej dwóch tlenków metali przejściowych ditlenku tytanu TiO_2 i tytanianu strontu $SrTiO_3$. Przez procesy redoks Doktorant rozumie procedury wykorzystujące zjawiska, w wyniku których następuje zubożanie lub wzbogacanie powierzchni oraz warstwy przypowierzchniowej monokryształu tlenku w tlen. Zastosowane procedury zubożania są oparte na wygrzewaniu badanych próbek i/lub rozpylaniu ich powierzchni wiązką jonów argonu. Procedury wzbogacania na ekspozycji próbek na działanie tlenu w temperaturze pokojowej lub wyższych. Badania mają charakter

fenomenologiczny. Zmiany struktury elektronowej Doktorant ocenia na podstawie pomiarów zmian przewodności elektrycznej, pracy wyjścia, charakterystyk I-V w funkcji temperatury wygrzewania lub fluencji, czyli ilości jonów wiązki wiązki pierwotnej padających na jednostkę powierzchni próbki. Struktury atomowe powierzchni i ich zmiany analizuje na podstawie dyfraktogramów LEED (komplementarnie na podstawie atomowo-rozdzielczych topografii STM), a warstwy przypowierzchniowej w oparciu o dyfraktogramy EBSD i obrazy HAADF-STEM. Skład chemiczny i jego rozkład przestrzenny na powierzchni i w głąb objętości próbki są badane metodami SIMS, EELS, XPS, AES, EDX a morfologia powierzchni metodami SEM, STM, AFM, KPFM i LC-AFM. **Wszystkie wybrane techniki pomiarowe są czułe w skali nanometrowej, a rozdzielczość użytych technik mikroskopowych sięga skali atomowej a nawet subatomowej. Użyte metody analityczne, bardzo nowoczesne i równocześnie powszechnie uznane,** Doktorant przejrzysto i zwięźle przedstawił w rozdziale drugim swojej dysertacji. **Podziw recenzenta wzbudza ilość zastosowanych technik pomiarowych.** Obok metod analitycznych, w pierwszej części dysertacji Doktorant scharakteryzował własności fizyko-chemiczne badanych materiałów w rozdziale pierwszym, w trzecim przedstawił krótko wybrane rozwiązania technologiczne i procedury pomiarowe stosowane w toku badań, a w czwartym sformułował cele swojej pracy doktorskiej. Do podjęcia badań przedstawionych w dysertacji zmotywowały Doktoranta bardzo duże możliwości zastosowań technologicznych tlenków metali przejściowych oraz różnorodność aplikacyjnych właściwości poszczególnych tlenków w zależności od ich rzeczywistego składu stechiometrycznego w warstwie przypowierzchniowej i na powierzchni. **W tym aspekcie wybór materiałów do badań stanowiących przedmiot dysertacji uważam za bardzo trafny.**

Druga część dysertacji jest poświęcona przedstawieniu i dyskusji otrzymanych wyników badań. W rozdziałach piątym i szóstym Doktorant pokazuje jak parametry i procedury wygrzewania i bombardowania jonowego wpływają na właściwości powierzchni (110) i obszaru przypowierzchniowego monokryształu rutylu. **Badania te są bardzo istotne z punktu widzenia czyszczenia powierzchni próbek przed odpowiednim etapem procesu technologicznego lub pomiarowego. Doktorant słusznie zauważa, że często wyniki takich samych pomiarów wykonywanych w różnych laboratoriach nie powtarzają się, czego przyczyna może tkwić w wybranym sposobie ich czyszczenia.** Systematyczne pomiary przedstawione w dysertacji ujawniają, że podczas wygrzewania w UHV próbek TiO₂ nie tylko

uwalniany jest tlen, ale dochodzi również do niepożądanych efektów segregacji zanieczyszczeń z objętości do warstwy przypowierzchniowej i na powierzchnię. Doktorant wykazał, że wydajniejszym sposobem czyszczenia jest naprzemienne stosowanie wygrzewania i rozpylania jonowego. Skutki wygrzewania próbek SrTiO_3 w ultrawysokiej próżni Doktorant przedstawił w rozdziale 7. Badania pokazały, że przebieg procesu redukcji zależy od parcjalnego ciśnienia tlenu w czasie wygrzewania. Stosowane ze względów technologicznych podkładki Si lub TiO_2 , zapobiegające pękaniu monokrystalicznych próbek tytanianu strontu w toku ich wygrzewania w wyższych temperaturach, miały różne działanie geterujące w odniesieniu do tlenu i istotnie zmieniały warunki redukcji. W drugiej części tego rozdziału został opisany wzrost nanostruktur tworzących się podczas wygrzewania na półprzewodnikowej powierzchni SrTiO_3 . Miały one postać nanodrutów składających się z rdzenia TiO pokrytego powłoką Ti_3O_5 i wykazujących omowe przewodnictwo elektryczne. Przyczyną ich powstawania było selektywne uwalnianie się Sr z powierzchni i warstwy przypowierzchniowej w czasie wygrzewania ze względu na wysokie ciśnienie parcjalne jego par. Doktorant przedstawił wyniki systematycznych badań zmian zachodzących na powierzchni $\text{SrTiO}_3(001)$ w zakresie temperatur wygrzewania 800 – 1100 (1190) °C. Wychodząc od atomowo uporządkowanej płaskiej powierzchni próbki prześledził wzrost nanodrutów, zamykając badania na powierzchni pokrytej szorstką warstwą podtlenków tytanu. Przeprowadził również badania utleniania pokrytej nanodrutami powierzchni, które przedstawił i przedyskutował w rozdziale 8. **Bardzo wysoko oceniam wartość naukową większości zreferowanych w dysertacji wyników, które uważam za oryginalne i interesujące. Wiele przedstawionych w pracy badań zostało wykonanych po raz pierwszy. Chciałbym podkreślić, że praca jest wyjątkowo starannie zredagowana.** Jej poprawność językową uważam za bardzo dobrą. Nawet drobne uchybienia redakcyjne są bardzo rzadkie.

Zreferowany w pracy doktorskiej materiał doświadczalny jest obszerny i różnorodny.

Widać, że przy tej różnorodności, Doktorantowi bardzo zleżało, aby dysertacja nie sprawiała wrażenia zbyt eklektycznej. Nie wszystkie zabiegi mu wyszły. Na przykład wnioski, które przedstawia w ostatnim rozdziale są sformułowane tak, że w zasadzie dotyczą każdego z tlenków z osobna. Dopiero w ostatnim akapicie tego rozdziału zostały przedstawione pewne wnioski ogólniejszej natury. Doktorant stara się przekonać, że badane tlenki są tlenkami modelowymi, z czym się zgadzam. Jednak użycie w tytule dysertacji „Tuning electronic

properties of transition metal oxides at nanoscale by means of redox processes” ogólnego sformułowania „transition metal oxides” jest trochę na wyrost. Doktorant przedstawia i dyskutuje w dysertacji wyniki badań dwóch tlenków. Uważam, że bardziej specyficzny tytuł „Tuning electronic properties of TiO_2 and SrTiO_3 at nanoscale by means of redox processes” byłby właściwszy.

Sformułowane przez Doktoranta w czwartym rozdziale dysertacji jej cele, które przedstawił w formie pytań, zostały niewątpliwie osiągnięte. Na podstawie przedstawionej mi do oceny dysertacji uważam, że Doktorant posiada niezbędne kwalifikacje wymagane od fizyka ze stopniem naukowym doktora.

Konkludując przedstawianą opinię stwierdzam, że rozprawa doktorska pana mgra Karola Cieślaka zatytułowana „Tuning electronic properties of transition metal oxides at nanoscale by means of redox processes” oraz jego osiągnięcia naukowe spełniają wszystkie kryteria stawiane kandydatom do stopnia doktora w Ustawie – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2020 r. poz. 85 z późn. zm.) i wnoszę o dopuszczenie pracy do obrony a autora do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Wrocław, 19 maja 2022 roku.



prof. dr hab. Antoni Ciszewski