



Łódź, dnia 03.06.2022 r.

**WYDZIAŁ FIZYKI
i INFORMATYKI
STOSOWANEJ**

Uniwersytet Łódzki

dr hab. Paweł Kowalczyk, prof. UŁ
Kierownik Katedry Fizyki Ciała Stałego
Uniwersytet Łódzki
ul. Pomorska 149/153
90-236 Łódź
e-mail: pawel.kowalczyk@uni.lodz.pl

Ocena rozprawy doktorskiej mgra Karola Cieślika

pt. „Tuning electronic properties of transition metal oxides at nanoscale by means of redox processes”

W przedstawionej do recenzji pracy doktorskiej wykonanej pod kierunkiem prof. dr hab. Franciszka Kroka z Wydziału Fizyki Uniwersytetu Jagiellońskiego, mgr Karol Cieślik podejmuje tematykę systematycznej analizy procesów redukcji i utleniania tlenków metali przejściowych – TiO_2 oraz SrTiO_3 . Podjęta tematyka jest niezmiernie istotna ze względu na konieczność przygotowywania kryształów obu tlenków o stochiometrycznej powierzchni pozbawionej zanieczyszczeń. Przedstawione w pracy systematyczne podejście pozwala wykorzystać ją jako swego rodzaju przewodnik, który może zostać użyty przez grono badaczy wykorzystujących oba podłoża w swoich badaniach. W szczególności praca adresuje bardzo ważny problem związany ze zmianami własności elektronowych kryształów mimo pomiarów technikami dyfrakcyjnymi wskazującymi na ich doskonałą stochiometrię. Wskazano również, że własności samej powierzchni i warstwy przypowierzchniowej silnie zależą od wykorzystanej techniki preparacyjnej. Tym samym praca adresuje bardzo ważny problem w dzisiejszej fizyce powierzchni, a mianowicie czym jest materiał stochiometryczny. Poszukując odpowiedzi na to pytanie Doktorant przeprowadził szereg badań związanych z czyszczeniem powierzchni obu typów kryształów zarówno wykorzystując jedynie wygrzewanie jak i jedynie dla TiO_2 cykle czyszczenia jonowego i grzania. W szczególności, procesy wygrzewania kryształów prowadzone były zarówno w atmosferze ubogiej w tlen dzięki zastosowaniu materiałów wiążących atomy i cząsteczki tlenu jak i przy zwiększonym i kontrolowanym parcjalnemu ciśnieniu tlenu. Niektóre eksperymenty związane z wygrzewaniem prowadzono przy ciśnieniu atmosferycznym wygrzewając kryształy w powietrzu. Ważnym aspektem badań było wykazanie segregacji zanieczyszczeń na powierzchni kryształu. W

szczegółności procesy segregacji były również odpowiedzialne za wzrost krystalicznych nanodrutów TiO na powierzchni SrTiO₃, których struktura ulegała drastycznym zmianom na skutek wygrzewania w atmosferze tlenowej. Warto nadmienić, że w badaniach jakie prowadził Doktorant wykorzystywał szereg technik badawczych z rodziny SPM, mikroskopii elektronowej, analizy chemicznej i strukturalnej co pozwoliło na bardzo dogłębną charakteryzację badanych materiałów. Z informacji zawartych na końcu rozprawy wynika, iż pan Karol Cieślik jest współautorem czterech prac opublikowanych w czasopiśmie naukowych i materiałach pokonferencyjnych z czego w jednej jest pierwszym autorem. Wyniki swoich badań Doktorant prezentował na sześciu konferencjach naukowych w tym w formie ustnej na pięciu z nich.

Rozprawa doktorska podzielona została na dziewięć głównych rozdziałów, bibliografię oraz dodatek obrazujący działalność naukową Autora. W rozdziale pierwszym Autor opisuje motywację jaka skłoniła go do podjęcia badań oraz dobrze charakteryzuje strukturę i właściwości TiO₂ oraz SrTiO₃. W rozdziale drugim opisane zostały wykorzystane techniki badawcze, a w trzecim podstawy preparatyki próbek. W rozdziale czwartym Autor przedstawił cele pracy, które stanowią wstęp do głównych rozdziałów pracy. W pierwszym z rozdziałów eksperymentalnych Doktorant skupił się na przedstawieniu wyników związanych z wpływem wygrzewania oraz reoksydacji TiO₂ prowadzonej w temperaturze pokojowej na właściwości elektronowe kryształu. W kolejnym, szóstym rozdziale opisane również zostały zmiany własności elektronowych TiO₂ będące skutkiem sekwencji czyszczenia jonowego i wygrzewania oraz późniejszego procesu oksydacji. W rozdziale siódmym Autor opisał wpływ wygrzewania na drugi z badanych kryształów – SrTiO₃. Przedstawiony tu również został opis własności nanodrutów z TiO pojawiających się na powierzchni tego kryształu w temperaturach przekraczających 1000°C oraz wpływ ciśnienia parcjalnego tlenu na morfologię i właściwości elektronowe tych nanostruktur. W ostatnim – ósmym rozdziale eksperymentalnym Autor skupił się na wpływie wygrzewania w tlenie na własności wytworzonych nanodrutów. Pracę kończy Bibliografia licząca 248 pozycji i dodatek zawierający podsumowanie naukowych osiągnięć Doktoranta.

Stronę formalną przedstawionej do recenzji rozprawy oceniam dobrze. Praca jest bardzo estetyczna, a rysunki i tabele dobrej jakości i bardzo czytelne. Autor nie ustrzegł się jednak kilku pomyłek językowych w tym fragmentów zdań, które są trudniejsze w odbiorze. W pracy występują również podwójne zaprzeczenia co jest akceptowalne w j. polskim, ale utrudnia zrozumieniu tekstu pisanego w j. angielskim. Błędy te nie wpływają jednak na ogólnie dobry odbiór całej pracy. W trakcie lektury rozprawy zwrócił moją uwagę rozdział 4 zawierający cele jakie postawił przed sobą Autor. Umieszczenie tego rozdziału w środku rozprawy, tuż przed główną jej częścią jest ciekawym pomysłem, jednak ze względu na rozmiar tego rozdziału będący niepełną stroną być może dołączenie go do wstępu byłoby równie dobrym rozwiązaniem. Niewątpliwie układ zaproponowany przez Autora ma tę zaletę, że czytając całą pracę o celach czytelnik dowiaduje się tuż przed lekturą głównych rozdziałów opisujących przeprowadzone eksperymenty.

Moje drobne uwagi dotyczące formalnej strony pracy przedstawiam poniżej:

- Autor do zbudowania pracy wykorzystuje Latex bądź podobne narzędzie, co tworzy bardzo przyjemny dla oka efekt. Jednak, w niektórych miejscach referencje są poprzestawiane i większy numer poprzedza mniejszy.
- Również kolejność odwoływania się do rysunków jest miejscami zaburzona, dla przykładu w podrozdziale 6.1.4 dotyczy to rysunków 6.3-6.6.

- Niektóre rysunki w tym 3.1 b) i d) a także 3.5, 5.9 a), 6.8 b) nie są wzmiankowane w tekście rozprawy.
- Odnośniki do rysunku 5.8 znajdujące się na stronie 47 rozprawy powinny prowadzić czytelnika do rysunku 5.9. Podobnie odnośnik 7.11 ze strony 80 powinien wskazywać rysunek 7.12.
- Na stronie 5 rozprawy Autor opisuje ścianę (100) kryształu SrTiO_3 i jednocześnie odnosi się do rodziny kierunków krystalograficznych $\langle 001 \rangle$. Sądzę, że zrzęcznie byłoby użyć tych samych indeksów tzn. (100)/ $\langle 100 \rangle$ lub (001)/ $\langle 001 \rangle$ co ułatwiłoby możliwość wyobrażenia sobie opisywanych struktur.

Merytoryczną stronę pracy oceniam wysoko. Autor podjął się zadania polegającego na zbadaniu jaki wpływ wywierają procesy czyszczenia jonowego i wygrzewania w UHV oraz wygrzewania w atmosferze zawierającej tlen na morfologię i własności elektronowe dwóch kryształów tlenków metali przejściowych. W moim odczuciu jest to niezmiernie ważne, ponieważ tytaniczna praca jaką wykonał Doktorant jasno pokazuje, że różne metody preparacji kryształów wpływają na stochiometrię powierzchni, która pozornie jest taka sama, a jednak posiada nieco inne własności elektronowe. Tym samym zawarte w pracy wyniki stanowią doskonałą bazę dla wszystkich eksperymentatorów wykorzystujących w swoich badaniach TiO_2 pokazującą jakie własności będzie miał kryształ po zastosowaniu konkretnej metody preparacji. Najważniejsze wnioski wynikające z pracy i dotyczące TiO_2 sprowadzają się do bardzo istotnych obserwacji takich jak:

- Wygrzewanie kryształu to bardzo złożony proces prowadzący do jego redukcji i zmiany własności elektronowych ale również do segregacji i powierzchniowej akumulacji zanieczyszczeń.
- Sekwencyjne cykle czyszczenia jonowego i wygrzewania powodują otrzymanie stochiometrycznej powierzchni o własnościach elektronowych takich jak przewodnictwo i praca wyjścia, których nie da się w prosty sposób kontrolować. Są one zależne od ilości przeprowadzonych cykli ale również od stopnia zanieczyszczenia samego kryształu będącego skutkiem zakupu od innego dostawcy czy z innego procesu produkcyjnego.
- Doktorant pokazał również, że cykle czyszczenia jonowego i wygrzewania powodują, że warstwa przypowierzchniowa o głębokości kilku nanometrów ma zmieniający się skład chemiczny.

Autor w pracy opisuje również swoje badania prowadzone na SrTiO_3 i dla tego kryształu skupia się jedynie na jego własnościach będących skutkiem wygrzewania w zmiennych temperaturach oraz ekspozycji przygotowanego kryształu na tlen. Główny nacisk położony został na charakteryzację powstających nanodrutów TiO na powierzchni SrTiO_3 . Przy tej okazji zbadany został wpływ materiałów pochłaniających tlen (krzem oraz TiO_2) na morfologię uzyskiwanej powierzchni w funkcji temperatury wygrzewania. Te wyniki niewątpliwie również mogą posłużyć innym badaczom mającym na celu wykorzystanie nanodrutów z TiO do dalszych prac eksperymentalnych. Autor pokusił się również o pokazanie jakie zmiany w strukturze i we własnościach drutów następują na skutek wygrzewania kryształu z wytworzonymi nanodrutami w atmosferze tlenu. Doktorant pokazał, że proces ten bezpowrotnie niszczy strukturę krystaliczną nanodrutów i drastycznie zmienia ich przewodnictwo z metalicznych na nieprzewodzące.

Muszę podkreślić, że po lekturze pracy doceniam ogrom pracy eksperymentalnej jaką wykonał Doktorant. W szczególności niezmiernie czasochłonne musiało być wykonywanie badań KPFM po cyklach bombardowania jonowego i wygrzewania. Na pochwałę zasługuje również wykonanie

eksperymentów w bardzo systematyczny i przemyślany sposób a także bardzo pozytywnie oceniam ilość technik badawczych wykorzystanych w trakcie charakteryzacji tlenków.

W trakcie lektury przedstawionej do recenzji pracy nasunął mi się szereg uwag i pytań, które wymienione są poniżej:

- Na stronie 21 rozprawy Autor wspomina, że niekontaktowy AFM może posłużyć do pomiaru rzeczywistej wysokości obiektów na powierzchni. Czy faktycznie zawsze tak jest?
- Autor w swoich badaniach stosował różne metody pomiaru temperatury. Czy można oszacować jak duże błędy pomiarowe były związane z poszczególnymi metodami?
- Na Rys 5.5 b) pokazano zmianę ilości tlenu i tytanu. Dla różnych punktów pomiarowych na tym wykresie oznaczono różną wysokość słupka błędu. Czemu błędy pomiarowe w wyższych temperaturach są mniejsze?
- Na Rys. 6.1 pokazano RMS w funkcji dozy jonów Ar – czy RMS był określany używając obrazów o tym samym rozmiarze?
- Czy różne przewodnictwo pokazane na rysunku 6.3 a) może być skutkiem pomiaru boczną częścią sondy LC-AFM chropowatej powierzchni?
- Na Rys. 6.10 w panelach c) i d) Autor porównał obrazy STM zarejestrowane z atomową rozdzielczością. Oba obrazy wykonane zostały w tym samym miejscu jednak znacząco się różnią. Autor tłumaczy różnicę zmianą końcówki igły STM. Jest to oczywiście możliwe ale czy ta hipoteza potwierdzona została w innym miejscu próbki skanem z rozdzielczością atomową? Czy Autor rozważał hipotezę, że zanieczyszczenia z igły mogły ulec zaadsorbowaniu na powierzchni próbki?
- W podrozdziale 7.1.3 Autor pokazuje, zmiany pracy wyjścia na krawędziach SrTiO₃ w zależności od podłoża, na którym wygrzewany był kryształ. Czy w tych eksperymentach zmiana WF z powodu „rozmycia Smoluchowskiego” była obserwowana?
- W podrozdziale 7.2.2 Autor omawia charakteryzację wyhodowanych drutów z TiO, których przekrój pokazano na rysunku 7.7 na stronie 77 rozprawy. Zabrakło mi jednak w całym podrozdziale komentarza dotyczącego struktur o trójkątnych lub romboidalnych przekrojach poprzecznych powstających na interfejsie między podłożem a nanodrutem.
- Autor opisując wzrost nanodrutów na SrTiO₃ grzany na krzemie twierdzi, że w temperaturze 1140°C struktury charakteryzują się prostymi krawędziami. Jednak porównanie tych otrzymanych na krzemie z tymi z TiO₂ pokazuje, że w tym pierwszym przypadku krawędzie są znacznie bardziej zdefektowane. Jaki może być powód istnienia tych różnic?
- Na rysunku 7.16 (85 strona) Autor pokazuje histogramy pracy wyjścia. Kształt obu histogramów jest znacząco różny. Jaki może być powód takiego zachowania? Co więcej histogram WF dla czystej zredukowanej powierzchni z nanodrutami pokazany na rysunku 7.17 (strona 86) również różni się od histogramu z rysunku 7.16 i to zarówno kształtem jaki i wartościami WF mierzonymi na nanodrutach. Czy oznacza to, że powierzchnia kryształu w różnych miejscach znacznie się różniła?

Podsumowanie

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska mgra Karola Cieślaka związana jest z określeniem zmian pracy wyjścia i lokalnego przewodnictwa elektrycznego będącego skutkiem

zastosowania różnych metod preparatyki kryształów TiO_2 oraz SrTiO_3 . Zawarte w niej wyniki są oryginalne i zostały przedstawione w recenzowanych artykułach naukowych i na szeregu konferencjach. Rozprawa przygotowana przez mgra Karola Cieślika wskazuje jednoznacznie o jego zdolności do samodzielnego prowadzenia pracy naukowej. Niewielkie uchybienia edytorskie występujące w rozprawie nie wpływają znacząco na jej poziom naukowy i moją jej pozytywną ocenę. Stwierdzam, że przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska mgra Karola Cieślika spełnia warunki stawiane przez Ustawę Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce i wnioskuję o dopuszczenie Doktoranta do publicznej obrony rozprawy.

dr hab. Paweł Kowalczyk, prof. UŁ