

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

Katowice, 21.09.2019 r.

Opinia o rozprawie doktorskiej mgr Dominika Wrany

pod tytułem:

„Nanoscale redox processes on surfaces of transition metal oxides: towards memristive and organic applications”

Rozprawa doktorska Dominika Wrany poświęcona jest badaniu procesów redukcji i utleniania zachodzących na powierzchni modelowych tlenków TiO_2 i SrTiO_3 . Mimo, że temat procesów redox jest badany w tlenkach od dziesiątków lat, to jest on ciągle aktualny, a jego zrozumienie jest dalekie od zadowalającego, również w kontekście jego zastosowań, które w ostatnich latach zdecydowanie przyspieszyły.

Rozprawa bazuje na wynikach badań przedstawionych w pięciu artykułach opublikowanych w bardzo dobrych czasopismach naukowych cieszących się dużym uznaniem w międzynarodowym środowisku badaczy. Z pewnością Nanoscale, Physica Status Solidi – Rapid Research Letters czy Physical Chemistry Chemical Physics, ale także pozostałe należą do czołowych tytułów dla eksperymentalnej fizyki i fizyko-chemii. Można więc uznać, że proces recenzowania artykułów był z pewnością dokładny i rzetelny. W swojej recenzji skoncentruję się więc bardziej na próbie ujęcia całościowego tematu rozprawy i podsumowaniu, które Doktorant przedstawił w dość obszernym przewodniku.

Ważną sprawą w recenzowaniu doktoratu opartego na zestawie publikacji jest udział doktoranta w wykonywaniu badań, ich opracowywaniu i interpretowaniu. Udział ten jest jasno wyszczególniony w dołączonych do dokumentacji oświadczeniach oraz na stronach 3 i 4 przewodnika. W czterech z pięciu artykułów Dominik Wrana był pierwszym autorem i wiodącym autorem, a w jednym gdzie jest jednym z wielu współautorów jego udział jest określony jako znaczący. Wydaje się, że dane zostały podane rzetelnie, zwłaszcza biorąc pod uwagę bardzo dobrze napisany przewodnik, gdzie autor wykazał się szeroką wiedzą i umiejętnością wyciągania syntetycznych wniosków.

Doktorant nie ograniczył się do dołączenia do rozprawy tekstów poszczególnych artykułów, ale napisał ciekawie rozbudowany przewodnik, w którym zawarto też podsumowanie całości rozprawy. Cenne są dołączone uzupełnienia dotyczące aparatury naukowej i używanych w badaniach próbkach, a także wyszczególnienie całego dorobku naukowego mgr Wrany, który jest imponujący jak dla młodego badacza.

W przewodniku znalazł się zwięzły i bardzo informatywny opis badanych materiałów, stanu wiedzy na temat procesów redox w badanych tlenkach, a także najważniejszych ich zastosowań. Dominik Wrana wykonał dobrą pracę wybierając z ogromu wiedzy na ten temat rzeczywiście informacje najistotniejsze. Dobry jest też krótki opis metod badawczych. Po nim następuje kilkunastostronicowy opis uzyskanych wyników z odniesieniem do poszczególnych artykułów. Ciekawe jest graficzne powiązanie poszczególnych artykułów, a także krótkie wprowadzenie do każdego z nich. Na koniec znalazło się interesujące zestawienie najważniejszych osiągnięć rozprawy i trzeba przyznać, że jest ono bogate w ważne rezultaty z punktu widzenia zrozumienia podstaw procesów redox, ale także od strony obecnych czy przyszłych zastosowań.

Jestem pod wrażeniem przewodnika w rozprawie – jest to bardzo dobre kompendium stanu wiedzy i dobrze zredagowany skrót uzyskanych wyników wraz z zestawieniem najważniejszych z nich.

Jako materiał do badań wybrano dwa tlenki uznane słusznie jako modelowe, które zresztą znajdują już obecnie ogromne pola zastosowań. Obiektem zainteresowania jest ich powierzchnia i jest to jak najbardziej logiczny wybór. Nowością jest skupienie się na skali zjawisk – zgadzam się z tezą rozprawy, że zrozumienie procesów redox nie jest możliwe bez badania na poziomie atomowym i w skali nano. Wymaga to z kolei badania w warunkach ultra-wysokiej próżni (UHV). Oczywiście warunki pracy urządzeń elektronicznych czy katalizatorów są dalekie od UHV, ale autor pokazał, że jest świadomy tych ograniczeń wykonując również badania ex-situ czy poddając badane warstwy wpływowi powietrza, jak np. w pracy o warstwach para-hexafenylu na ditlenku tytanu.

Dla osiągnięcia zamierzeń Doktorant stosował kilka technik badawczych oraz metod przygotowywania powierzchni. Uważam, że zostały one bardzo dobrze dobrane w celu uzyskania nowych informacji o procesach zachodzących na powierzchni tlenków. Odpowiednie połączenie metod spektroskopowych i mikroskopowych to najlepszy sposób zbadania co się dzieje na powierzchni pod wpływem różnych czynników. Jeśli chodzi o proces redukcji mgr Wrana zastosował trzy główne metody: termiczną, indukowaną wiązką jonów oraz redukcję poprzez domieszkowanie, jak w przypadku TiO_2 .

Za jeden z najważniejszych wyników rozprawy należy uznać odkrycie efektu ekstremalnie niskich ciśnień parcjalnych tlenu (extremely low oxygen partial pressure - ELOP), który jak pokazano prowadzi do rozkładu tlenku na jego powierzchni, a w konsekwencji do powstania nowych faz, takich jak przewodzących nanodrutów z TiO na powierzchni $\text{SrTiO}_3(100)$. Przyznam,

ze sam nieraz badałem proces redukcji modelowych tlenków w warunkach UHV, ale nie przypuszczałem, że obecność getteru np. z krzemu może doprowadzić do tak dużych różnic w skutkach redukcji termicznej SrTiO_3 .

Bardzo ciekawe było też uzyskanie wysoce jednorodnej powierzchni domieszkowanego niobem TiO_2 dzięki redukcji termicznej czy pokazanie, że morfologia warstwy molekuł paraheksafenyłu może być kontrolowana poprzez wytworzenie podłoża o odpowiedniej niestechiometrii.

Ciekawe, ale zaskakując wyniki uzyskano dla pomiarów lokalnej pracy wyjścia przy użyciu tzw. mikroskopii z sondą Kelvina. Badania zostały wykonane precyzyjnie, przy wykorzystaniu kalibracji względem $\text{Au}(111)$. Mam jedynie pewne wątpliwości dotyczące tekstu wprowadzenia do opisu wyników, gdzie na stronie 46 znalazło się stwierdzenie podane jako reguła, że praca wyjścia wzrasta podczas utleniania poprzez zaangażowanie potencjalnych nośników prądu w wiązanie z tlenem. Podobnie wcześniej Doktorant napisał, że redukcja tlenków metali przejściowych prowadzi do tworzenia (eng. formation) elektronów d (swoją drogą formation nie jest chyba najlepszym słowem) i powinna być obserwowana jako spadek pracy wyjścia. Uważam, że jest to zbyt uproszczenie, co zresztą widać w pokazanych wynikach, gdzie zmiany są zdecydowanie bardziej złożone niż wspomniane reguły. Poza tą drobną uwagą i kilkoma zauważonymi „literówkami” (np. „...lover energy...” na str. 27) nie zauważyłem słabych punktów w rozprawie mgr Wrany.

Dominik Wrana wykazał w swojej rozprawie doktorskiej, że jest świetnym fizykiem opanowującym szereg złożonych technik badawczych i potrafiąc interpretować uzyskane wyniki badań.

Uważam, że oparta na pięciu publikacjach rozprawa doktorska mgr Dominika Wrany zawiera bardzo dużo wartościowych wyników naukowych i wnosi istotny wkład w zrozumienie procesów redukcji i utleniania w modelowych tlenkach, w jego wyniki mogą być wykorzystane dla znacznie szerszego kręgu materiałów, również w przypadku zastosowań w elektronice czy katalizie.

Stwierdzam, że rozprawa mgr Dominika Wrany spełnia wymogi stawiane rozprawom doktorskim i wnioskuje o dopuszczenie Doktoranta do dalszych etapów przewodu doktorskiego

