

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr. Karola Cieślaka  
pt.: „Tuning electronic properties of transition metal oxides at nanoscale by means of redox processes”

Rozprawa doktorska mgr. Karola Cieślaka jest pracą eksperymentalną z zakresu fizyki powierzchni i poświęcona jest badaniom zmian właściwości elektronowych powierzchni monokryształu dwutlenku tytanu ( $\text{TiO}_2$ ) w strukturze rutyłu o orientacji (110) i monokryształu tytanianu strontu ( $\text{SrTi}_2\text{O}_3$  - STO) o orientacji (100), wywołanych procesami redukcji i utleniania, stosowanymi w procedurach czyszczenia powierzchni kryształów.

Badania były realizowane głównie w warunkach ultra-wysokiej próżni (UHV). Do określenia lokalnych właściwości elektronowych powierzchni, tj. przewodności i pracy wyjścia, zastosowano, odpowiednio, przewodzącą mikroskopię sił atomowych (z ang. Local Conductive Atomic Force Microscopy - LC-AFM) i mikroskopię Kelvinowską (KPFM - Kelvin Probe Force Microscopy). Właściwości strukturalne, morfologię i skład chemiczny powierzchni analizowano za pomocą szeregu metod mikroskopowych i spektroskopowych; między innymi wykorzystano dyfrakcję elektronów niskoenergetycznych (LEED), skaningową mikroskopię tunelową, skaningową mikroskopię elektronową, transmisyjną mikroskopię elektronową oraz spektroskopię fotoelektronów wzbudzanych promieniowaniem X (XPS). Do badania rozkładu pierwiastków w obszarze przypoверхniowym wykorzystano spektrometrię mas jonów wtórnych (SIMS).

Promotorem rozprawy jest prof. dr hab. Franciszek Krok z Wydział Fizyki, Astronomii i Informatyki Stosowanej Uniwersytetu Jagiellońskiego w Krakowie.

Rozprawa licząca 123 strony, napisana w języku angielskim, jest poprzedzona streszczeniem w języku angielskim, streszczeniem w języku polskim i wykazem skrótów. Układ pracy jest w zasadzie standardowy. Wyodrębniono 9 rozdziałów, bibliografię zawierającą 248 pozycji oraz wykaz osiągnięć naukowych Autora.

W Rozdziale 1 pod ogólnym tytułem „Wprowadzenie” wyróżniono podrozdział poświęcony motywacji badań, którą było lepsze zrozumienie procesów redukcji i utleniania badanych tlenków metali przejściowych. Pozostałe podrozdziały poświęcone są opisowi struktur krystalicznych i struktur powierzchniowych dla wybranych do badań orientacji monokryształów, opisowi rodzaju defektów spotykanych w tlenkach, procesowi redukcji i metodom redukcji kryształów, procesowi utleniania oraz potencjałowi aplikacyjnemu  $\text{TiO}_2$  w fotokatalizie, szczególnie otrzymywaniu wodoru poprzez fotokatalityczny rozkład wody. Rozdział 2 to rozdział aparaturowy. W Rozdziale 3 omówiono techniczne aspekty eksperymentalne, głównie metody wygrzewania kryształów, zastosowane nośniki i mocowanie na nich próbek. Dopiero w jednostronicowym Rozdziale 4 na stronie 41 zdefiniowano cel pracy. W Rozdziałach 5 do 8 przedstawiono wyniki badań razem z dyskusją w odniesieniu do badań literaturowych i wnioskami. Rozdział 9 podsumowuje całość pracy.

Badania dwutlenku tytanu i tytanianu strontu prowadzone są od co najmniej 40 lat, nie jest to więc nowa tematyka, jednak ze względu na bardzo liczne zastosowania tych materiałów, szczególnie w katalizie, fotokatalizie, ogniwach słonecznych, ogniwach paliwowych, optoelektronice i

wielu innych zagadnieniach, jest ciągle bardzo popularna, a wiele aspektów wymaga ciągle systematycznych badań. Badane związki są tlenkami redukowalnymi, czyli łatwo można modyfikować ich stan chemiczny, strukturę, a tym samym właściwości fizykochemiczne. W badaniach modelowych jest to w pewnym sensie ich wada, ponieważ trudno jest przygotować powierzchnię o powtarzalnych właściwościach, co utrudnia porównywanie wyników uzyskiwanych w różnych laboratoriach.

Mgr Karol Cieślak jako cel rozprawy wybrał „zbadanie wpływu redukcji i utleniania na właściwości elektronowe, skład chemiczny i morfologię tlenków metali przejściowych na przykładzie dwu- i trójskładnikowych tlenków, tj. dwutlenku tytanu  $\text{TiO}_2$  i tytanianu strontu  $\text{SrTiO}_3$ ”, a w szczególności:

1. W jakim stopniu można modyfikować pracę wyjścia i przewodnictwo  $\text{TiO}_2$  i  $\text{SrTiO}_3$  za pomocą redukcji i utleniania? Jakie są zmiany w składzie chemicznym i morfologii pod wpływem tych procesów?

2. Czy stosowana powszechnie metoda przygotowania stechiometrycznej powierzchni  $\text{TiO}_2$  poprzez cykle bombardowania jonami i wygrzewania wpływa na właściwości elektronowe powierzchni?

3. Czy obecność materiału pochłaniającego tlen podczas wyżarzania wpływa na właściwości elektronowe i morfologię  $\text{SrTiO}_3$ ?

4. Jak wygrzewanie w tlenie wpływa na morfologię i właściwości elektronowe  $\text{SrTiO}_3$  pokrytego nanodrutami?

Trochę razi to, że mimo, że cel rozprawy jest rozbudowany i poświęcony jest mu osobny rozdział rozprawy, to nie scharakteryzowano w nim faz krystalograficznych i orientacji powierzchni, których badania dotyczą. Nie wydaje mi się by wnioski wyciągnięte z badań miały charakter uniwersalny i można je było stosować do każdego rodzaju próbek. Informacji tej nie ma też w ani w Streszczeniu, ani w Podsumowaniu, można ją znaleźć tylko w części teoretycznej pracy, w rozdziałach opisujących właściwości badanych tlenków.

W pracy zastosowano kilka metod wygrzewania monokryształów. Moje zainteresowanie wzbudziła metoda wygrzewania do wysokich temperatur próbek w ekstremalnie niskich ciśnieniach parcjalnych tlenu (extremely low oxygen partial pressure - ELOP), przez zastosowanie getteru, w postaci krzemu lub tytanu, znajdującego się w pobliżu próbki i rozgrzewanego do temperatur równych lub wyższych niż temperatura próbki. Zastosowanie tej metody w przypadku STO prowadziło do bardzo istotnych efektów w skutkach redukcji termicznej, w tym do powstawania przewodzących nanodrutów na powierzchni  $\text{SrTiO}_3(100)$ .

Zastanawia mnie, czy obecność getteru w pobliżu próbki, rozgrzanego do bardzo wysokiej temperatury (w przypadku getteru krzemowego temperatura była bliska temperatury topnienia krzemu, a w przypadku getteru tytanowego była nieznaną, ale na pewno przekraczała  $1350^\circ\text{C}$ ), mogła powodować domieszkownie powierzchni materiałem getteru?

Rozdziały 5 i 6 poświęcone są badaniom powierzchni rutyłu o orientacji (110). Badania te zostały opublikowane w 2022 roku, a mgr Karol Cieślak jest pierwszym autorem artykułu [ K. Cieślak, D. Wrań, K. Szajna, W. Bełza, M. Rogala, C. Rodenbücher, P. Dąbczyński, K. Szot and F. Krok, Tuning the electronic properties by repeated sputtering and annealing of clean  $\text{TiO}_2(110)$  surface: a KPFM and LC-AFM study, Appl. Surf. Sci., 571(2022) 151303]

Powszechnie stosowaną procedurą przygotowania powierzchni  $\text{TiO}_2(110)$  są cykle bombardowania wiązką jonów i wygrzewania w próżni. Oba etapy procedury czyszczenia powierzchni monokryształu prowadzą do jego redukcji, dlatego dodatkowo stosuje się wygrzewanie w tlenie. Mgr Karol Cieślak przeanalizował, każdy z tych procesów niezależnie, jak również łącznie. Do ciekawszych

wniosków z tych badań zaliczyłabym pokazanie, że standardowa procedura czyszczenia powierzchni przez bombardowanie jonami Ar<sup>+</sup> i wygrzewanie w próżni prowadzi do stechiometrycznej powierzchni, jednak obszar podpowierzchniowy zostaje zmieniony, co skutkuje znaczną zmianą jej właściwości elektrycznych, i mimo że standardowe metody analizy powierzchni takie jak LEED czy XPS wskazują na powierzchnię stechiometryczną, to zmienia się zarówno przewodnictwo jak i praca wyjścia. Jednocześnie pokazano, że przypowierzchniowy obszar niestechiometrycznego składu próbki jest niezależny od liczby wykonanych cykli czyszczenia.

Moje pytanie związane z tą częścią pracy dotyczy Rys 6.8. Z czego wynika przesunięcie w kierunku niższych energii (około 0.3 - 0.4 eV) składowej widma XPS przypisanej jonom Ti<sup>4+</sup> dla próbki TiO<sub>2</sub> poddanej jedynie bombardowaniu argonem, w porównaniu do tej samej składowej w widmach XPS dla pozostałych próbek, czyli dla próbki świeżej i dla próbki po pełnym cyklu czyszczenia.

Rozdziały 7 i 8 dotyczą badań powierzchni STO(100). W tym przypadku badania ograniczono do wygrzewania w próżni i ekspozycji powierzchni próbki na działanie tlenu i powietrza. Zakres stosowanych temperatur był bardzo szeroki, wygrzewanie prowadzono do temperatur, w których następował rozkład kryształu. Ponadto zbadano wpływ ciśnienia parcjalego tlenu, stosując substancje pochłaniające tlen w trakcie wygrzewania. Dla temperatur wygrzewania w próżni do 1100°C nie zaobserwowano znaczących zmian w morfologii powierzchni, nie zmienia się też praca wyjścia. Natomiast obniżenie ciśnienia parcjalego tlenu przez zastosowanie getteru powoduje, że proces redukcji kryształu rozpoczyna się już w temperaturze 800°C a powierzchnia wykazuje nagły spadek pracy wyjścia o 0.8 eV. Wygrzewanie w próżni w wyższych temperaturach prowadzi do tworzenia się na powierzchni przewodzących nanodrutów o stechiometrii TiO pokrytych warstwą Ti<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, których morfologia przy wygrzewaniu w określonej temperaturze zależy od zastosowanego getteru. W pokojowej temperaturze ekspozycja powierzchni z nanodrutami na tlen lub powietrze powoduje wzrost pracy wyjścia, ale przewodnictwo powierzchni nie zmienia się w sposób znaczący. Znaczący spadek przewodnictwa nanodrutów, któremu towarzyszą znaczące zmiany w morfologii powierzchni, zaobserwowano dopiero po wygrzewaniu w tlenie. Wygrzewanie w tlenie nie zmieniało natomiast pracy wyjścia, która była bliska wartości dla stechiometrycznej powierzchni STO(100).

Rozprawę zamyka obszerny Rozdział 9 podsumowujący szczegółowo wyniki badań i wnioski.

Praca doktorska jest napisana jasno, a przedstawiony opis technik badawczych świadczy o dobrej znajomości podstaw fizycznych stosowanych metod doświadczalnych. W części teoretycznej pracy umieszczono rozdział na temat zastosowań TiO<sub>2</sub> w fotokatalizie. Myślę, że na ten temat wystarczające byłyby informacje umieszczone przy okazji omawiania motywacji pracy, ponieważ w pracy nie zamieszczono żadnych badań związanych z fotokatalizą. Przydatny byłby natomiast rozdział na temat tworzenia się nanodrutów na powierzchni STO(100), ponieważ takie badania były prowadzone wcześniej przez innych autorów (pozycje 85 i 89 Bibliografii). Informacje te są zawarte w pracy, ale w części opisującej wyniki badań, i trudno jest je oddzielić od badań własnych Autora rozprawy.

Eksperymenty zostały w sposób poprawny zaplanowane i wykonane, metody badawcze bardzo dobrze dobrane, a bogaty materiał eksperymentalny solidnie przeanalizowany i w syntetyczny sposób zaprezentowany w rozprawie.

Podsumowując, uważam, że przedstawiona mi do recenzji rozprawa doktorska spełnia wymagania art. 187 Ustawy Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce z dnia 20 lipca 2018 r. i wnoszę o dopuszczenie mgr. Karola Cieślaka do dalszych etapów przewodu doktorskiego prowadzonego przez Radę Dyscypliny Nauki Fizyczne Uniwersytetu Jagiellońskiego w Krakowie.