



Uniwersytet Łódzki

Wydział Fizyki i Informatyki Stosowanej

Prof. dr hab. Zbigniew Klusek
Katedra Fizyki Ciała Stałego
Zakład Fizyki i Technologii Struktur Nanometrowych
Uniwersytet Łódzki
ul. Pomorska 149/153
90-236 Łódź

Łódź, dn. 17 września 2018

Ocena rozprawy doktorskiej mgr Dominika Wrany

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

W przedstawionej do recenzji rozprawie mgr Dominik Wrana podejmuje się trudnego zadania zbadania procesów utleniania-redukcji (redox) zachodzących w nanoskali na powierzchniach wybranych tlenków metali przejściowych w większości warunkach ultra wysokiej próżni (UHV). Jako modelowe kryształy doktorant wybrał ditlenek tytanu (TiO_2) w strukturze rutyłu oraz tytanian strontu (SrTiO_3) w strukturze perowskitu. Badania swoje umotywował dogłębną chęcią poznania procesów redox ze względu na ich znaczenie w zrozumieniu zjawisk fotokatalizy, optoelektroniki oraz przełączania rezystywnego. W badaniach skupił się na metodach redukcji powierzchni za pomocą warunków termicznych, indukowanej redukcji wiązką jonów oraz domieszkowania. Praca została wykonana pod kierunkiem prof. dr hab. Franciszka Kroka z Instytutu Fizyki im. Mariana Smoluchowskiego Uniwersytetu Jagiellońskiego. W czasie wykonywania doktoratu mgr. D. Wrana odbył szereg staży naukowych w tym ponad ośmiomiesięczny pobyt w Forschungszentrum Julich w Niemczech. Był głównym wykonawcą w ramach projektów Preludium i Etiuda.

Rozprawa ma formę spójnego logicznie cyklu 5 artykułów opublikowanych w czasopiśmie naukowych z listy filadelfijskiej o wysokiej międzynarodowej renomie. Zawiera ona następujące artykuły:

Dominik Wrana, Christian Rodenbücher, Wojciech Belza, Kristof Szot and Franciszek Krok

In Situ Study of Redox Processes on the Surface of SrTiO₃ Single Crystals

Applied Surface Science, 2018, 432 A

cytowania: 4 (wg. Web Of Knowledge - 5.09.2018)

Dominik Wrana, Franciszek Krok and Kristof Szot

Stability and Decomposition of Perovskite-Type Titanates upon High-Temperature Reduction Christian Rodenbücher, Paul Meuffels, Wolfgang Speier, Martin Ermrich, **Physica Status Solidi (RRL)** - Rapid Research Letters, 2017, 11(9)

This research was featured on the cover of the Physica Status Solidi journal.

cytowania: 3 (wg. Web Of Knowledge - 5.09.2018)

Dominik Wrana, Christian Rodenbücher, Benedykt R. Jany, Oleksandr Kryshstal, Grzegorz Cempura, Adam Kruk, Paulina Indyka, Krzysztof Szot and Franciszek Krok

Bottom-up process of self-formation of highly conductive titanium oxide (TiO) nanowires on reduced SrTiO₃

Nanoscale, 2018 DOI: 10.1039/C8NR04545C

cytowania: 0 (wg. Web Of Knowledge - 5.09.2018)

Dominik Wrana, Christian Rodenbücher, Mariusz Krawiec, Benedykt R. Jany, Jakub Rysz, Martin Ermrich, Kristof Szot and Franciszek Krok

Tuning the Surface Structure and Conductivity of Niobium-Doped Rutile TiO₂ Single Crystals via Thermal Reduction

Physical Chemistry Chemical Physics, 2017, 19

cytowania: 1 (wg. Web Of Knowledge - 5.09.2018)

Dominik Wrana, Markus Kratzer, Konrad Szajna, Marek Nikiel, Benedykt R. Jany, Marcin Korzekwa, Christian Teichert and Franciszek Krok

Growth of para-Hexaphenyl Thin Films on Flat, Atomically Clean versus Air-Passivated TiO₂(110) Surfaces Dominik Wrana, Markus Kratzer, Konrad Szajna, Marek Nikiel, Benedykt

Journal of Physical Chemistry C, 2015, 119 (29),

cytowania: 10 (wg. Web Of Knowledge - 5.09.2018)

Na uwagę zasługuje fakt, że niektóre z artykułów mimo niedawnej daty publikacji są już cytowane. Recenzent chciałby w tym miejscu zwrócić również uwagę na fakt, że doktorant jest współautorem 9 publikacji w bardzo dobrych czasopismach które nie stanowią podstawy jego rozprawy. Prezentował też wyniki swoich badań na 19 konferencjach głównie o charakterze międzynarodowym gdzie miał w większości wystąpienia ustne. W sumie dorobek naukowy mgr Dominika Wrany należy ocenić jako wyróżniający.

Cykl artykułów stanowiący rozprawę poprzedzony jest przewodnikiem składającym się z krótkiego opisu TiO_2 w kontekście jego powierzchni (110), występujących defektów oraz powierzchni $\text{TiO}(100)$. W sposób podobny doktorant opisuje SrTiO_3 . Kolejna część przewodnika poświęcona jest procesom redox a w szczególności procesom redukcji. Doktorant omawia tu redukcję termiczną oraz redukcję za pomocą sputterowania powierzchni. Komentuje też proces utleniania powierzchni oraz domieszkowania. W szczególności ta ostatnia tematyka potraktowana jest w przewodniku (który z założenia ma być krótki) dosyć wyczerpująco. Dwa kolejne podrozdziały przewodnika poświęcone są omówieniu zastosowań tlenków metali przejściowych oraz użytych metod badawczych. W kontekście zastosowań doktorant odnosi się do zagadnień przełączania rezystywnego, zastosowań optoelektronicznych oraz fotokatalizy. W części dotyczącej metod zwięźle opisuje technikę STM, AFM, KPFM, LC-AFM oraz makroskopową technikę czteropunktową do określania własności transportu elektrycznego. Ocena zagadnień dotyczących omówienia użytych technik często budzi wśród recenzentów kontrowersje co do jego zawartości i objętości. W moim przekonaniu, ponieważ doktorant używa znanych i stosowanych technik (przynajmniej w środowisku osób zajmujących się badaniami tlenków metali przejściowych w UHV) to zarówno zawartość jak i objętość tego podrozdziału jest właściwa. Należy jednak zauważyć, że doktorant nie wspomniał o technice LEED którą np. używał w pracach [STO_Redox], [TiO2_Nb] czy [TiO2_6P] a która jest powszechnie wykorzystywana podczas badania tlenków metali przejściowych w warunkach UHV.

Pierwsza grupa prac oznaczonych przez doktoranta jako [STO_Redox], [STO-Decom] oraz [STO_TiO] dotyczy badania tytanian strontu w strukturze perowskitu. W opinii recenzenta do najistotniejszych wyników zaprezentowanych w wymienionych pracach można zaliczyć:

- pokazanie przejścia metal-izolator w czasie redukcji STO i odwrócenia tego procesu w naoskali podczas procesu oksydacji
- wykazanie istotnej roli tytanowego gettera umieszczonego w pobliżu próbeki w procesie sublimacji strontu i dekompozycji STO w procesie redukcji
- zastosowanie metody ELOP do kontrolowanego formowania krystalicznych nanodrutów o własnościach metalicznych z TiO na powierzchni STO
- zaproponowanie mechanizmu tworzenia nanodrutów na powierzchni STO

Recenzent podczas publicznej obrony chciałby wyjaśnić zagadnienia:

1. w jaki sposób skalowana była praca wyjścia w technice KPFM ? Na jakiej rekonstrukcji Au(111) dokonano kalibracji ?
2. czy uzyskane wyniki pracy wyjścia w publikacji STO_Redox porównywane były z wynikami jakie można uzyskać za pomocą techniki globalnej UPS ?
3. doktorant twierdzi, że obserwuje przejście M-I-T w STO i jako dowód zamieszcza krzywe I(V) w funkcji temperatury mierzone techniką LC-AFM. Jak doktorant zapatruje się na detekcję M-I-T za pomocą techniki STS która jest integralną częścią techniki STM i daje profil funkcji gęstości stanów elektronowych.
4. Co jest powodem nasycenia krzywej opisującej powierzchnię nanodrutów na poziomie ok. 45% w funkcji temperatury (Rys.1b w STO_TiO).

Druga grupa prac oznaczonych przez doktoranta jako [TiO₂_Nb] oraz [TiO₂_6P] dotyczy badania ditlenku tytanu w strukturze rutylu. Do najistotniejszych wyników zaprezentowanych w wymienionych pracach można zaliczyć:

- pokazanie ewolucji powierzchni domieszkowanego niobem kryształu TiO₂(110) z rekonstrukcji (1x1) w kierunku nowej rekonstrukcji (4x2)
- pokazanie za pomocą obliczeń DFT wzbogacenia powierzchni Nb przy formowaniu rekonstrukcji (4x2)
- wykazanie związku pomiędzy orientacją osadzonych molekuł 6P na powierzchni TiO₂(110) a sposobem jej preparacji

Recenzent podczas publicznej obrony chciałby wyjaśnić zagadnienie:

1. w pracy TiO₂_Nb doktorant prezentuje szereg wysokiej klasy jakości topografii STM. Wszystkie one obrazują strukturę stanów nieobsadzonych. Czy wybór obrazowania stanów nieobsadzonych był zamierzony ? W zredukowanym TiO₂(110) powinniśmy spodziewać się zlokalizowanych stanów powierzchniowych poniżej poziomu Fermiego pochodzących od Ti³⁺/Ti²⁺. Moje pytanie: gdzie w skali energetycznej zlokalizowane są stany elektronowe pochodzące od domieszki Nb ? Może warto by zrobić skan STM przy tej energii aby potwierdzić model zaprezentowany na Rys. 6. Myślę, że obliczenia DFT oprócz modelu kulkowego powinny również dać rozkłady LDOS(r,E), które byłyby przydatne do interpretacji topografii STM. Jak pokazuje praktyka modele kulkowe zawodzą już przy „zwykłych” rekonstrukcjach (1x1) i (1x2) w TiO₂(110).

Podsumowanie rozprawy

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska mgr Dominika Wrany prezentuje bardzo szeroki zakres wyników eksperymentalnych dotyczących badań procesów utleniania-redukcji (redox) zachodzących w nanoskali na powierzchniach wybranych tlenków metali przejściowych. Praca zawiera oryginalne wyniki, które zostały opublikowane w renomowanych czasopismach naukowych a jej autor wykazał się rzetelną wiedzą fizyczną, którą wykorzystał zarówno do prawidłowego postawienia zadań badawczych jak i późniejszej interpretacji wyników.

Reasumując, moim zdaniem mgr Dominik Wrana umiejętnie zrealizował postawione zadania badawcze, a przedstawiona rozprawa doktorska spełnia warunki stawiane przez Ustawę o tytułach i stopniach naukowych. Z pełnym przekonaniem wnioskuję o dopuszczenie doktoranta do publicznej obrony rozprawy.

Jednocześnie zwracam się do Rady Wydziału Fizyki, Astronomii i Informatyki Stosowanej Uniwersytetu Jagiellońskiego o wyróżnienie rozprawy doktorskiej Pana mgr Dominika Wrany zatytułowanej „Nanoscale redox processes on surfaces of transition metal oxides: towards memristive and organic applications”. W moim przekonaniu poziom naukowy rozprawy oraz dorobek naukowy doktoranta w pełni uzasadniają taką decyzję.

Prof. dr hab. Zbigniew Klusek