

Prof. dr hab. Franciszek Krok
Instytut Fizyki im. Mariana Smoluchowskiego
Uniwersytet Jagielloński
Łojasiewicza 11, 30-348 Kraków

Kraków, 13.03.2020

RECENZJA ROZPRAWY HABILITACYJNEJ

Dr. Michała Pilcha

Tytuł osiągnięcia naukowego:

„Zmiany właściwości aplikacyjnych materiałów tlenkowych, wywołane procesami fizykochemicznymi, obserwowane w strukturze elektronowej”

Do oceny dorobku naukowego, dydaktycznego i popularyzacyjnego Habilitanta zostały przedstawione i wykorzystane następujące dokumenty:

- a) autoreferat,
- b) wykaz opublikowanych prac naukowych lub twórczych prac zawodowych oraz informacja o osiągnięciach dydaktycznych, współpracy naukowej i popularyzacji nauki,
- c) kopie publikacji stanowiących jednotematyczny cykl w ramach osiągnięcia naukowego,
- d) oświadczenia współautorów prac naukowych,
- e) wniosek Habilitanta do Centralnej Komisji ds. Stopni i Tytułów,
- f) kopia dyplomu doktorskiego poświadczona zgodnością z oryginałem.

Pan dr Michał Pilch przedstawił, zgodnie z art. 16 ustawy o „Stopniach naukowych i tytule naukowym” z dnia 14 marca 2003 roku (Dz. U. nr 65, poz. 595 ze zm.), cykl publikacji powiązanych tematycznie zatytułowany „Zmiany właściwości aplikacyjnych materiałów tlenkowych, wywołane procesami fizykochemicznymi, obserwowane w strukturze elektronowej”. Cykl stanowi 11 publikacji z udziałem Habilitanta od 25% do 90%. Dziesięć publikacji jest opublikowanych w międzynarodowych czasopismach recenzowanych z listy JCR oraz jedna jest opublikowana jako Proceedings IEEE. Współczynnik wpływu (Impact Factor) tych publikacji wynosi od 0.469 do 3.133. Habilitant jest pierwszym autorem w pięciu publikacjach. Cztery publikacje są dwuautorskie, trzy publikacje trzy- i czteroautorskie oraz jedna ma pięciu autorów. Załączone oświadczenia współautorów jasno wskazują na rolę Habilitanta w zakresie prowadzonych badań oraz przygotowywania manuskryptów. Na podstawie oświadczeń można stwierdzić, że udział Habilitanta w wyżej wymienionych pracach był znaczący i tym samym należy zaliczyć część tych wyników badań do Jego osobistego dorobku naukowego.

Tlenki metali przejściowych odgrywają kluczową, coraz poważniejszą rolę w przemyśle. Są wyjątkowo atrakcyjnymi materiałami z punktu widzenia badań podstawowych, jak i aplikacyjnych. Wiele z nich wykazuje zdolność do zmiany niektórych z ich właściwości z jednego stanu na drugi. Stąd ich zastosowanie w wielu dziedzinach, takich jak przetwarzanie i

magazynowanie energii, w produkcji wyświetlaczy, sensorów, pamięci w komputerach oraz w (foto)katalizie. Przyczyną takiej różnorodności jest możliwość kształtowania ich właściwości elektrycznych, magnetycznych, optycznych oraz katalitycznych poprzez kontrolę stopnia zdefektowania, dzięki reakcjom redukcji-utleniania. Dr Michał Pilch od wielu lat zajmuje się badaniami właściwości związków tlenkowych. W pierwszym okresie swojej kariery naukowej były to związki z grupy ABO_3 . W 2005 roku przedstawił pracę magisterską zatytułowaną „Wpływ domieszki La na wybrane własności fizyczne cienkich polikrystalicznych warstw tytanianu strontu” wykonaną pod opieką prof. dr. hab. Krzysztofa Szota. W 2010 roku Rada Wydziału Matematyki, Fizyki i Chemii Uniwersytetu Śląskiego nadała mgr. Pilchowi stopień doktora nauk fizycznych w zakresie fizyki za rozprawę pt. „Rola domieszki La w monokryształach tytanianu strontu”, której promotorem również był prof. dr hab. Krzysztof Szot. Po uzyskaniu stopnia doktora Michał Pilch został zatrudniony w Instytucie Fizyki UŚ na stanowisku adiunkta, na którym pracuje do chwili obecnej. W tym okresie Habilitant rozszerzył swoje zainteresowania i badał bardziej złożone związki tlenkowe o właściwościach ferro- i antyferroelektrycznych, w formie nanokompozytów jak i nanoproszków. W tym celu zbudował laboratorium wyposażone w układ do badań metodą spektroskopii fotoelektronów wraz z preparatyką próbek.

Podstawowym narzędziem badawczym Habilitanta jest spektroskopia fotoelektronów (XPS) pozwalająca określać w skali makro właściwości elektronowe badanych próbek oraz metoda badania lokalnych, w skali nano, właściwości elektrycznych, jakim jest mod przewodnościowy mikroskopii sił atomowych (local current LC-AFM.) Główne osiągnięcia prac wchodzących w cykl można podsumować następująco:

H1, H2 – zbadano procesy „odmładzania” starzonych kryształów $PbTiO_3$. Wyniki dotyczące struktury elektronowej oraz właściwości przewodnictwa elektrycznego tak procesowanych monokryształów porównano z wynikami badań prowadzonych równolegle dla „świeżo wytworzonych” ceramiek tego samego związku. W przypadku kryształów „starzonych” proces wysokotemperaturowego wygrzewania, prowadzonego w fazie ferroelektrycznej tj. w temp. powyżej 820 K, skutkowało otrzymaniem kryształu o strukturze elektronowej porównywalnej z tą, którą posiada świeża próbka w formie ceramiki. Z kolei cykle, wygrzewanie w niższej temp., 720 K i schładzanie do temp. pokojowej, doprowadziły do zmiany charakteru przewodnictwa badanych kryształów z charakteru półprzewodnikowego do stanu przewodnictwa o charakterze metalicznym (resistive switching - RS). W ten sposób, Habilitant udowodnił, że warunki dla procesów RS w starzonych kryształach występują w związku z występującą w nich ferroelektryczną spontaniczną polaryzacją. Polaryzacja jest wynikiem dyfuzją jonów Pb i O w kryształach w kierunku ścian domen ferroelektrycznych. Wygrzewanie przeprowadzone w fazie ferroelektrycznej umożliwiło dodatkową redystrybucję defektów struktury krystalicznej, stymulowaną przez procesy utleniania, i w konsekwencji powodują przejście do stanu przewodzenia.

H3 i H6 – Habilitant scharakteryzował właściwości fizykochemiczne ceramiek $BiMnO_3$. Próbkę ceramiczną $BiMnO_3$ przygotowaną w procesie spiekania w normalnych warunkach powietrznych wykazuje niedobór tlenu i występowanie nowych faz tlenkowych Bi-O. Zaobserwowano odwracalne przełączanie rezystywne w wyniku cykli wysokotemperaturowego wygrzewania. Spiekanie tej samej ceramiki $BiMnO_3$ prowadzone w

atmosferze azotu wpływa na zwiększenie jej oporności elektrycznej i zwiększenie energii aktywacji na dyfuzję objętościową defektów punktowych. Właściwości te są następstwem częściowego zastępowania atomów tlenu atomami azotu w trakcie procesu wysoko temperaturowego wygrzewania.

H4 i H7 – przeprowadzono systematyczne badania porównawcze dla stopów ceramiki $(\text{Pb}_{0.97}\text{La}_{0.03})(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ przygotowane w formie próbki objętościowej oraz mikrowłókien. Materiał ten ma bardzo ważne właściwości fotowoltaiczne dotyczące konwersji energii słonecznej w energię elektryczną. Wykazano, że mikrowłókna, z uwagi na dużo większy stosunek powierzchni do objętości w stosunku do próbek litych („objętościowych”), wykazują znaczące różnice we właściwościach strukturalnych, ferroelektrycznych oraz naprężeń np. wykazują o 3 rzędy wielkości większą oporność elektryczną.

H5, H8 – zbadano właściwości optyczne i elektronowe kryształów niobianu sodu domieszkowanego manganem wygrzewanego w temp. od 600 K do 930 K w atmosferze azotu. Badania miały na celu określenie roli domieszki Mn w poprawie właściwości fotowoltaicznych badanych kryształów i ich wykorzystaniu w budowie ogniw słonecznych. Habilitant wykazał, że wbudowywanie się atomów azotu w warstwie powierzchniowej kryształów ma bezpośredni wpływ na przesunięcie się krawędzi absorpcji w kierunku większej długości fali. Procesy wygrzewania kryształów „as-grown” jak i tych „odmładzanych” prowadzą do dyfuzji jonów Na w kierunku powierzchni próbki oraz w obu rodzajach kryształów prowadzą do pojawienia się przełączania rezystywnego.

H9 – dla ceramiki cyrkonianu tytanianu ołowiu $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ dokonano po raz pierwszy porównań ich makroskopowych właściwości elektrycznych z lokalnym, powierzchniowym przewodnictwem rejestrowanym za pomocą mikroskopii sił atomowych, LC-AFM. Pokazano, że granice ziaren wykazują znacznie większe przewodnictwo elektryczne w porównaniu z przewodnictwem samych ziaren.

H10 – z wykorzystaniem modu przewodnościowego mikroskopii AFM przedstawiono lokalny charakter przewodnictwa domieszkowanego atomami lantanu kryształu tytanianu strontu $\text{Sr}_{1-0,005}\text{La}_{0,005}\text{TiO}_3$. Redukcja kryształu prowadzi do zmiany walencyjności jonów Ti z +4 do +3 w rozciągniętych defektach liniowych kryształu - filamentach. Ujścia tych filamentów na powierzchni prowadzą do rejestracji niejednorodnych, o strukturze ziaren, map przewodnictwa elektrycznego.

H11 – zbadano właściwości fizykochemiczne ceramiki $\text{BaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ poddanej procesom wygrzewania w warunkach UHV. Analiza XPS wskazała na występowanie, zarówno przed jak i po obróbce termicznej, dyfuzji jonów bizmutu ku powierzchni próbki i prawie całkowity brak jonów baru na wygrzewanej powierzchni. Wykazano, że jony baru dyfundują do wnętrza próbki i wbudowują się w strukturę krystaliczną w miejsca bizmutu.

Podsumowując, publikacje wykazane jako dzieło, są ciekawe z punktu widzenia aplikacyjnego, analizy danych eksperymentalnych oraz systematycznej charakteryzacji właściwości fizykochemicznych dużej klasy związków tlenków metali. Tworzą spójny ciąg prac poświęconych jednej tematyce. Uzyskane wyniki niosą ważne wskazówki dla potencjalnych zastosowań praktycznych badanych układów. Różnorodność wykazywanych właściwości

fizykochemicznych tej klasy materiałów jest wykorzystywana w wielu aspektach zastosowań. I tak na przykład, jest to związane ze spontanicznym przełączaniem polaryzacyjnym w ferroelektrykach (stosowane w FeRAM), przełączaniem namagnesowania w ferromagnetykach (stosowane w MRAM), samoistnym przełączaniem odkształceń w sprzężeniu ferroelastycznym, magnetoelastycznym (multiferroiki) oraz przełączaniem rezystywnym stosowanym w pamięci RRAM (odwracalne przełączanie oporności elektrycznej w zakresie kilku rzędów wielkości).

Dr Michał Pilch w swoim dorobku ma 33 publikacje znajdujących się w bazie JCR, z tego 11 wskazanych jako osiągnięcie naukowe oraz 22 publikacji nie wchodzących w skład osiągnięcia. Są to prace wieloautorskie z wkładem Habilitanta na poziomie 15-35% o całkowitym współczynniku wpływu (impact factor) 48,823. Uważam, że należy podkreślić, że te prace są efektem zawiązanej szerokiej współpracy z naukowcami z wielu dziedzin badawczych (chemia, biotechnologia, technologia materiałowa) z ośrodków krajowych i zagranicznych. Wyniki swoich badań prezentował, w formie referatów ustnych oraz prezentacji plakatowych, na 27 tematycznych konferencjach krajowych i zagranicznych.

Habilitant brał aktywny udział w realizacji grantu finansowanego ze środków NCBiR oraz dotacji MNiSW. Realizując projekt europejski SFB przebywał na stażu naukowym w Forschungszentrum Julich. W ramach programu COST odbył dwa kolejne staże zagraniczne. Habilitant jest również autorem dwóch ekspertyz wykonanych dla podmiotów zewnętrznych. Za swoją działalność naukową Habilitant dwukrotnie otrzymał indywidualne nagrody Rektora Uniwersytetu Śląskiego (w roku 2015 i 2017). Brał udział w pracach komitetów organizacyjnych dwóch konferencji międzynarodowych oraz projektów realizowanych przez konsorcja i sieci badawcze (FZI/RWTH Aachen, EMPA, Vilnius Univ., Univ. of Novi Sad). Habilitant jest wyjątkowym przykładem fizyka eksperymentatora, który prowadzi badania na układzie doświadczalnym, który sam zaprojektował, zbudował oraz jest w stanie zapewnić jego ciągłość funkcjonowania. Uzyskał dofinansowanie na utrzymanie tego specjalnego urządzenia badawczego – dofinansowanie SPUB na rok 2015.

Z osiągnięć dydaktycznych należy wskazać na bogaty wachlarz zajęć prowadzonych dla studentów z zakresu podstaw użytkowania komputerów, informatyki, programowania, wykładów z podstaw fizyki, fizyki dla geofizyków i fizyki dla matematyków oraz zajęć na I, II i III Pracowni fizycznej. Część z zajęć laboratoryjnych była prowadzona w języku angielskim. Dla wielu zajęć laboratoryjnych Habilitant zaprojektował i przygotował nowe stanowiska ćwiczeniowe wraz z opracowaniem instrukcji. Jego praca dydaktyczna jest prowadzona na dobrym poziomie, o czym świadczy wysoka średnia ocen z ankiet studenckich (4.6). Udziela się w działaniach o charakterze popularyzatorskim promując własną Jednostkę i samą fizykę. Był organizator XII Święta liczby Pi w Kampusie SMCEBI w 2018 roku. Habilitant był opiekunem jednej pracy inżynierskiej, jednej licencjackiej oraz dwóch magisterskich.

Dr Michał Pilch był recenzentem 9 prac w czasopiśmie z listy JRC, które są wiodącymi redakcjami w zakresie tematyki uprawianej przez Habilitanta, takich jak: Journal of Alloys and Compounds, Processing and Application of Ceramics, Ceramics International czy European Physical Journal B.

Według Web of Science liczba cytowań prac Habilitanta wynosi 130 na dzień złożenia dysertacji habilitacyjnej a indeks Hirscha wynosi 8. Jest to przyzwoity poziom dla kandydatów do stopnia doktora habilitowanego nauk technicznych. Chociaż publikacje są wieloautorskie to statystyki z Web of Science wskazują, że liczba cytowań z ostatnich kilku latach wzrasta, co świadczy o aktywności naukowej Habilitanta.

Podsumowując, uważam, że prace Habilitanta wskazane jako dzieło, zawierają wartościowe rezultaty opisujące w sposób systematyczny szereg właściwości fizykochemicznych materiałów, które mają zastosowanie w szybko rozwijającej się dziedzinie jaką jest poszukiwanie odnawialnych źródeł energii, jej magazynowanie czy rozwoju nowych technologii informatycznych. Dzieło jest monotematyczne i jego zawartość jest zgodna z tytułem. Generalnie, działania Habilitanta na polu naukowym, dydaktycznym jak i organizacyjnym uważam za znaczące. Godnym podziwu jest fakt, że przedstawione wyniki, dotyczące właściwości struktury elektronowej próbek, Habilitant uzyskał na samodzielnie zaprojektowanym i wykonanym układzie UHV spektroskopii fotoelektronów. Niewątpliwie związane jest to z jego wybitnymi umiejętnościami konstruktorskimi i organizacyjnymi, które nabył również podczas pobytów w laboratoriach zagranicznych.

Biorąc pod uwagę powyższe uważam, że dr Michał Pilch spełnia wymagania stawiane osobie ubiegającej się o nadanie stopnia doktora habilitowanego w dziedzinie nauk technicznych w dyscyplinie inżynieria materiałowa i wnioskuję do Rady Wydziału Informatyki i Nauki o Materiałach Uniwersytetu Śląskiego o dopuszczenie go do dalszych etapów postępowania habilitacyjnego.

Franciszek Kuch

Wpł. 20.03.2020