

Prof. dr hab. Nika Spiridis
Instytut Katalizy i Fizykochemii Powierzchni
im. Jerzego Habera Polskiej Akademii Nauk
ul. Niezapominajek 8, 30-239 Kraków

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Katarzyny Pabianek

pt.: „Badania powierzchniowe tytanu i jego tlenków w interakcji z wybranymi metalami szlachetnymi Au/Pt oraz podłożami: Si(100), HOPG(0001), grafen/4H-SiC(0001)”

Rozprawa doktorska mgr Katarzyny Pabianek jest pracą eksperymentalną z zakresu fizyki powierzchni i poświęcona jest właściwościom złota lub platyny naniesionych na powierzchnię rutylu $\text{TiO}_2(001)$ oraz badaniom warstw tytanu naniesionych na różne podłoża, takie jak Si(100), HOPG(0001), grafen/4H-SiC(0001). Promotorem rozprawy doktorskiej jest dr hab. Adam Busiakiewicz z Uniwersytetu Łódzkiego.

Warstwy Au, Pt lub Ti wytwarzano w warunkach wysokiej próżni (HV) za pomocą rozpylania katodowego, a następnie próbki przenoszono przez powietrze do innych układów pomiarowych. W przypadku badań warstw Au i Pt na $\text{TiO}_2(001)$ próbki przenoszono najpierw do układu ultra wysoko próżniowego (UHV), w którym za pomocą spektroskopii fotoelektronów wzbudzanych promieniowaniem rentgenowskim (XPS) i skaningowej mikroskopii tunelowej (STM) badano zachowanie warstw pod wpływem wygrzewania, a następnie do skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM), gdzie obrazowano morfologię powstałych nanostruktur, i ostatecznie do dyfraktometru rentgenowskiego (XRD) w celu analizy strukturalnej. Natomiast warstwy Ti nanoszone na różne podłoża najpierw obrazowano za pomocą powietrznego mikroskopu sił atomowych (AFM), następnie przenoszono do układu UHV, w którym były one modyfikowane w kilkietapowym procesie wygrzewania i analizowane pod względem stanu chemicznego za pomocą XPS, po czym ponownie obrazowano w powietrznym mikroskopie AFM. Dla warstwy Ti na grafenie na powierzchni 4H-SiC(0001) przeprowadzono również badania za pomocą spektroskopii ramanowskiej.

Rozprawa, napisana w języku polskim, została podzielona na 6 rozdziałów, w tym bibliografię zawierającą 147 pozycji. Na początku zamieszczono streszczenie w języku polskim, streszczenie w języku angielskim oraz spis skrótów i symboli fizycznych, a na końcu rozprawy spis rysunków i tabel oraz dorobek naukowy Autorki rozprawy. Wszystko to zawarto na 113 stronach.

Cel rozprawy jest niedoprecyzowany. Jest o nim mowa w rozdziale dotyczącym motywacji badań, który rozpoczyna się na 42 stronie. Według Autorki „główny cel rozprawy” to sprawdzenie, czy dla złota i platyny naniesionych na powierzchnię rutylu o orientacji (001) występuje efekt wtórnego wytrącania się tych metali. Zagadnienia związane z odwracalnym wytrącaniem metalicznych domieszek w TiO_2 podejmowane były przez promotora rozprawy, dr. hab. Adama Busiakiewicza we wcześniejszych jego pracach dla Fe, Co, i Ni, a badania objęte rozprawą są kontynuacją tego zagadnienia. Cel badań warstw Ti na różnych podłożach nie został określony; w rozprawie można znaleźć jedynie informację, że „główną motywacją badań była obserwacja zmian zachodzących na wybranych podłożach”. Pomijając niewłaściwie użyte słowo „motywacja” nie doprecyzowano

czynnika, który miałby te zmiany wywoływać. Nie podano też czym kierowano się przy wyborze podłoży do badań warstw Ti.

Pierwszy rozdział rozprawy zatytułowany jest „Zastosowane materiały”. Omówiono w nim podstawowe właściwości i zastosowania tytanu i dwutlenku tytanu oraz pozostałych podłoży wykorzystywanych w badaniach. Na stronie 11 wymieniono szereg zastosowań tytanu (np. w medycynie, stomatologii, przemyśle lotniczym itd.), które błędnie przypisano dwutlenkowi tytanu. Wielokrotnie, niewłaściwie używane jest pojęcie stopnia utlenienia. Opis dyfuzji powierzchniowej na str. 16 zawiera szereg błędów, np. z pierwszego zdania wynika, że atomy mają granicę ziaren, na której obserwowane są przeskoki (tekst oryginalny: ...obserwowane są przeskoki na granicy ziaren w zaadsorbowanych atomach występujących np. na powierzchni ciała stałego).

W następnym rozdziale opisano stosowaną metodę wytwarzania warstw i metody pomiarowe. Rysunek 15 przedstawiający zapewne zależność wydajności nanoszenia materiałów od energii jonów wykorzystywanych w metodzie rozpylania jonowego jest niezrozumiale opisany, natomiast rysunek 16 bez opisu w tekście niewiele tłumaczy. W opisie spektroskopii Ramana na str. 31 użyto nieznanego mi pojęcia „ośrodkowy moment dipolowy” oraz błędnie wyjaśniono składową stokesowską widma.

W części opisującej STM zamieszczono obrazy mikroskopii elektronowej ostrzy STM wykonanych przez Autorkę rozprawy. Ciekawi mnie w jaki sposób wyznaczany był promień krzywizny ostrzy. Powszechnie uważa się, że ostrza STM mają mniejszy promień krzywizny niż ostrza AFM, natomiast z zamieszczonych w pracy danych wynika, że jest zdecydowanie na odwrót: 30 nm dla ostrzy STM i 10 nm dla AFM, odpowiednio strona 41 i 65.

W pierwszej części rozdziału eksperymentalnego, który poprzedzony jest wspomnianym wcześniej rozdziałem na temat motywacji badań, omówiono badania mające na celu zaobserwowanie efektu odwracalnego wytrącania Au i Pt na powierzchni rutylu $\text{TiO}_2(001)$. Na monokryształ rutylu $\text{TiO}_2(001)$ naniesiono metodą rozpylania katodowego w pokojowej temperaturze warstwę Au lub Pt o grubości 3 nm. Po przeniesieniu próbki do układu UHV wygrzewano ją przez 30 min w temperaturze 1073 K, co miało spowodować rozpuszczenie się metalu w kryształ rutylu, a następnie wygrzewano w niższych temperaturach, odpowiednio 673 K i 873 K, co przy występowaniu efektu odwracalnego wytrącania, miałyby prowadzić do segregacji metalu do powierzchni. Po każdym etapie obróbki termicznej próbki charakteryzowano za pomocą XPS, rejestrując widma przeglądowe i widma wysokiej rozdzielczości, tzw. widma szczegółowe. W przypadku Au kalibrację na linię węgla C 1s wykonano tylko dla warstwy przed wygrzewaniem, argumentując, że kalibracja pozostałych widm jest niepotrzebna, ponieważ linie tytanu są przy tej samej energii. Takie podejście prowadzi do przesunięcia linii Au o około 1 eV do niższych energii dla próbki po wygrzewaniu, w porównaniu do układu niewygrzewanego, co wydaje się mało prawdopodobne dla nanostruktur powstałych z 3-nanometrowej warstwy Au. Wynik ten nie jest komentowany w pracy. Wg Autorki rozprawy, wygrzewania spowodowały „ustabilizowanie się położenia badanych maksimów (brak efektu elektryzowania się próbki)” oraz doprowadziły do „eliminacji zanieczyszczeń”. Przy interpretacji pomiarów XPS nie podjęto zagadnienia redukcji podłoża wywołanej wygrzewaniem w UHV, a przecież to właśnie redukcja podłoża wywołana wygrzewaniem umożliwiła wykonanie pomiarów STM. W pracy zaprezentowano tylko po jednym obrazie STM dla każdej z próbek. Obrazy te, w mojej ocenie nie odzwierciedlają rzeczywistej morfologii próbek ze względu na niskiej jakości ostrze, co potwierdzają zaprezentowane w rozprawie pomiary skaningowej mikroskopii elektronowej. W przypadku obrazu STM dla nanostruktur Au obraz wskazuje na wielokrotne ostrze i podejmowanie prób jakiegokolwiek analizy tak niskiej jakości obrazu STM

świadczy o bardzo małym doświadczeniu eksperymentalnym w tego typu pomiarach. W pracy zamieszczono również dyfraktogramy rentgenowskie, ale nie wysunięto na ich podstawie żadnych wniosków.

W podsumowaniu tej części badań eksperymentalnych stwierdzono, że dla wyjaśnienia niewystępowania efektu wtórnego wytrącania Au i Pt należy brać pod uwagę masę jonów i „duży promień kowalencyjny” tych metali w stosunku do promienia tytanu. Dziwi mnie ten wniosek ponieważ wspomniane wartości promieni kowalencyjnych dla Fe, Co, Ni, Au, Pt i Ti są w zakresie 1,10 do 1,36 Å, a promień tytanu jest największy. Rozsądniej byłoby powołać się na promień jonowy, który dla Fe, Co i Ni jest mniejszy a dla Au i Pt większy od promienia jonowego tytanu.

Na końcu opisu tej części badań Pani mgr Katarzyna Pabianek zamieściła informację o swoim udziale w badaniach, z której wynika, że ten etap doktoratu miał na celu zapoznanie z technikami badawczymi, a samodzielnie wykonywała jedynie analizy widm XPS, ostrza do pomiarów STM i ich charakterystykę.

Druga część badań eksperymentalnych dotyczy warstw Ti na różnych podłożach. Omówiono w niej kolejno badania dla 3-nm warstw Ti naniesionych na Si(001) pokryty cienką warstwą SiO₂, HOPG i grafen/4H-SiC(0001).

Każdą z próbek poddano cyklowi pięciu wygrzewań w UHV w coraz to wyższej temperaturze, począwszy od 700 K a kończąc na 1050 K, przy czym wygrzewanie w najwyższej temperaturze powtarzano wydłużając czas wygrzewania z 15 minut do 60 min. Na każdym etapie wykonywano pomiary XPS. Po ostatnim wygrzewaniu każdą z próbek eksponowano na warunki atmosferyczne na 3 min, po czym powtórnie poddawano analizie XPS w warunkach UHV. Porównano również morfologię powierzchni próbek za pomocą AFM po depozycji i po zakończeniu badań XPS.

Wynikiem pomiarów XPS są zamieszczone w postaci histogramów zestawienia stężeń atomowych dla Ti, Si, O i C i analiza widm szczegółowych. Można zauważyć, że na żadnym etapie badań nie zanotowano obecności metalicznego Ti.

Dla warstwy Ti naniesionej w pokojowej temperaturze na powierzchnię Si(001) pokrytą cienką warstwą rodzimego tlenku SiO₂, dla wyższych temperatur i dłuższych czasów wygrzewania wskazano na obecność związków TiSi₂, TiSiO_x i TiC i przypisano ją tworzeniu się tych związków w wyniku procesu wygrzewania. Nie rozważano możliwości tworzenia związków już na etapie preparatyki i tworzenia się innych związków np. SiO_xC_y. Obecność połączeń Ti-Si-O czy Ti-C stwierdzono jedynie na podstawie analizy linii Si, która jest widoczna dopiero po drugim etapie wygrzewania, co nie oznacza, że tych połączeń nie było już na etapie preparatyki. Zaobserwowana przecież w pomiarach AFM zmiana morfologii powierzchni pod wpływem wygrzewania mogła jedynie umożliwić ich detekcję przez pojawienie się linii Si.

W badaniach warstwy Ti na HOPG odnotowano odstawianie podłoża w wyniku wygrzewania i wzrost chropowatości powierzchni, natomiast dla warstw Ti na grafenie na 4H-SiC(0001) topografia powierzchni po wygrzewaniu niewiele się zmieniała, a analiza XPS wskazała na silne zdefektowanie warstwy grafenowej, które, jak pokazały badania za pomocą spektroskopii Ramana, następuje na etapie preparatyki warstwy.

Na końcu opisu tej części badań również zamieszczono informację o udziale Autorki w badaniach. W przypadku badań warstw Ti naniesionych na różne podłoża pani mgr Katarzyna Pabianek samodzielnie przygotowała próbki i wykonała badania XPS i AFM oraz ich analizę. Pomiary widm

Ramana wykonał dr Paweł Ciepielewski (Sieć Badawcza Łukasiewicz, Instytut Mikroelektroniki i Fotoniki), natomiast przedstawiona analiza pomiarów za pomocą spektroskopii ramanowskiej jest autorstwa pani mgr Katarzyny Pabianek. Podano też informację, że jest ona jedynym autorem zamieszczonych w artykule rysunków oraz przygotowała pierwszą wersję artykułu, co jest o tyle zaskakujące, że w rozprawie nie zacytowano żadnych publikacji autorstwa pani mgr Katarzyny Pabianek. Publikacje takie zostały zamieszczone w spisie dorobku naukowego dołączonym na końcu rozprawy. Okazuje się, że tylko dwa rysunki (spośród 21) części eksperymentalnej nie są polskojęzycznymi odpowiednikami rysunków zamieszczonych w publikacjach. Wziąwszy pod uwagę, że jeden z artykułów został opublikowany w 2019 roku a drugi w 2020 roku, czyli zdecydowanie przed złożeniem rozprawy doktorskiej, wydaje się, że nie było obiektywnych przyczyn niecytowania tych prac. Uważam, że jest to poważne niedopatrzenie.

Pod względem edytorskim rozprawa jest niedopracowana. W części eksperymentalnej można znaleźć, duże puste obszary przed rysunkami, tabelami i wykresami. Nie podano co oznacza często używany skrót „NSs”. Rozprawa zawiera szereg błędów gramatycznych, które częściowo zostały już wcześniej wymienione (dodatkowo np.: str. 28 liczba elektronów, nie ilość elektronów ; nieprawidłowa konstrukcja zdań np.: str.24 zdanie pierwsze; str. 92 pkt 2)), jak również błędy ortograficzne np.: („nie widoczna” str 60; „nie obserwowana”, str. 67).

Do rozprawy mam, poza wymienionymi, następujące uwagi o charakterze ogólnym:

Opis części eksperymentalnej potwierdza, że cel rozprawy nie został właściwie sprecyzowany, a problem naukowy należycie sformułowany, i nie jest to jedynie efekt nieprecyzyjnego, a jednocześnie bardzo oszczędnego w opisie języka rozprawy. Formalnie, jak sama Autorka rozprawy przyznaje, jedyny wskazany wyraźnie w rozprawie cel badań (badanie wtórnego wytrącania Au i Pt) nie był realizowany samodzielnie, a badania tego problemu służyły zapoznaniu się z dostępnymi technikami badawczymi.

Samodzielnie prowadzone badania to badania warstw Ti na różnych podłożach. Niestety w stosunku do tych badań nie sprecyzowano problemu naukowego, ani nie sformułowano hipotez badawczych, a opis badań stanowią niezależne raporty dla trzech próbek.

Omawiając składowe widm szczegółowych Autorka powołuje się na charakterystyczną energię wiązania elektronu dla danego stanu, przywołując zwykle tę samą pozycję literaturową; np. dla TiO_2 jest to pozycja [100], w której dla linii 2p $\text{Ti}_{3/2}$ podano energię 458,7 eV, gdy tymczasem położenia dopasowanych do widm eksperymentalnych składowych linii 2p $\text{Ti}_{3/2}$, które w rozprawie zostały przypisane do TiO_2 wynoszą 458,6 eV; 458,2 eV; 459,5 eV, odpowiednio dla warstw na podłożu Si(001), HOPG, grafen/4H-SiC, co wskazuje, że dopasowania między próbkami nie są spójne, a cytowania źle dobrane. Podobna sytuacja ma miejsce dla analizy pozostałych widm szczegółowych. Dla SiC cytowana jest pozycja literaturowa [125], w której podano, że położenie maksimum linii węgla C 1s jest przy 282,5 eV, tymczasem w rozprawie SiC przypisano składowym przy energiach 283,5 eV i 287,1 eV dla warstw Ti odpowiednio na Si(001) i na grafenie na 4H-SiC(0001). W tym ostatnim przypadku podane w publikacji ze współautorstwem Autorki rozprawy energie wiązania dopasowanych składowych dla linii C 1s są inne niż te podane w rozprawie i przykładowo dla składowej przypisanej do SiC jest to 285,6 eV.

W rozprawie brak jest przeglądu literaturowego, który mógłby dotyczyć np. analizy widm XPS dla badanych podłoży czy warstw TiO_x , bo przecież dominującą część badań wykonano za pomocą tej metody. Nie ma też informacji, czy podobnego typu układy były badane, ewentualnie jaki jest aktualny stan wiedzy na ich temat. Opis zastosowanych materiałów (w rozdziale pod tym samym tytułem) oraz

opis metod badawczych zawierają wspomniane już wcześniej błędy i są bardzo powierzchowne, co powoduje, że na ich podstawie nie można uznać, że rozprawa doktorska pani mgr Katarzyny Pabianek dowodzi ogólnej wiedzy teoretycznej w dyscyplinie nauki fizyczne.

Uważam też, że eksperymenty nie zostały właściwie zaplanowane. Nie przeprowadzono, żadnej charakteryzacji podłoża. Nie zbadano za pomocą XPS próbek analogicznych do tych mierzonych za pomocą spektroskopii Ramana, dla których warstwa tytanu była znacznie cieńsza (0,5 nm), ani nie przeanalizowano, czy to może mieć wpływ na wyciągnięte wnioski. Sposób prezentacji wyników jest nieprzejrzysty. Nie wyrysowano dopasowanych składowych widm szczegółowych, a na osiach wykresów prezentujących te widma skala energii wiązania jest tylko orientacyjna. Wszystko to skłania mnie do stwierdzenia, że rozprawa nie prezentuje umiejętności samodzielnego prowadzenia pracy naukowej przez panią mgr Katarzynę Pabianek.

Podsumowując, uważam, że przedstawiona mi do recenzji rozprawa doktorska mgr. Katarzyny Pabianek nie spełnia warunków określonych w Art. 187 Ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz.U. 2018 poz. 1668 z późn. zm.), w szczególności nie prezentuje ogólnej wiedzy teoretycznej Kandydatki do stopnia naukowego doktora w dyscyplinie nauki fizyczne ani umiejętności samodzielnego prowadzenia pracy naukowej, nie jest też oryginalnym rozwiązaniem problemu naukowego, ponieważ sformułowany w rozprawie problem do rozwiązania nie był realizowany samodzielnie, a dla samodzielnie przeprowadzonych przez kandydatkę badań nie zdefiniowano problemu naukowego.

28.06.2023
Witold Amroliński