



WYDZIAŁ FIZYKI I ASTRONOMII

INSTYTUT FIZYKI DOŚWIADCZALNEJ
pl. Maxa Borna 9
50-204 Wrocław

tel. +48 71 375 93 02
fax +48 71 328 73 65

sekr@ifd.uni.wroc.pl | www.ifd.uni.wroc.pl

UNIwersytet WROCLAWSKI
Wydział Fizyki i Astronomii
Dziekanat
pl. Maxa Borna 9, 50-204 Wrocław
tel. +48 71 375 93 57,
tel./fax +48 71 321 76 82
NIP 8960005408

Wrocław 2023-06-19

dr hab. Ireneusz Morawski
Instytut Fizyki Doświadczalnej
Wydział Fizyki i Astronomii
Uniwersytet Wrocławski
pl. M. Borna 9, 50-204 Wrocław

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Katarzyny Pabianek

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

Przedstawiona do recenzji rozprawa powstała pod kierunkiem dra hab. Adama Busiakiewicza, prof. Uniwersytetu Łódzkiego, w Katedrze Fizyki Ciała Stałego. Składa się z czterech rozdziałów głównych (nienumerowanych), w których przedstawiono w następującej kolejności: właściwości fizyczne tytanu, jego tlenków i podłoża, na które adsorbowano tytan, metody pomiarowe użyte w badaniach oraz sposób preparatyki cienkich warstw, motywację badań, i na końcu, wyniki oraz ich analiza. Praca zawiera również pozostałe niezbędne części stanowiące o jej kompletności. Godnym odnotowania jest wykaz skrótów i jednostek fizycznych użytych w tekście. Struktura rozprawy jest logiczna, z istotnym zastrzeżeniem, iż motywacja badań, moim zdaniem, powinna być przedstawiona przed głównymi rozdziałami. Dodatkowo niepasującym elementem w konstrukcji jest podrozdział 1.2.3 dotyczący podstaw dyfuzji umieszczony w rozdziale dotyczącym właściwości tytanu i jego tlenków. Praca posiada czterostopniową strukturę rozdziałów dającą przejrzystość odnajdywania informacji. Całość pracy to 113 stron, z czego ok. 84 stanowi jej trzon, to stanowi o rzetelnym opisie przeprowadzonych badań, uzyskanych wyników oraz ich analizie. Na uwagę zasługuje również fakt 147 referencji do publikacji – Doktorantka dokonała szerokiej kwerendy dotychczasowej wiedzy w przedstawianym temacie. Praca zawiera 54 rysunki oraz 7 tabel, to daje podstawowy wkład do poprawnego zrozumienia prezentowanych w pracy badań. Dorobek naukowy Doktorantki to trzy publikacje, z tego dwie w czasopismach z listy ministerialnej, w tym jedna jako pierwszy autor.

Strona edytorska pracy nie budzi zastrzeżeń: czcionka, wypełnienie stron oraz ich łamanie, podpisy, przypisy dolne (jako dodatkowe do końcowych), czytelność rysunków oraz tabel są poprawne. Zaznaczę jednak trzy zastrzeżenia, począwszy od najgrubszego kalibru:

- 1.1) Brak skali na osi energii na rysunkach dla poszczególnych linii XPS, rys. 33 itd.; sama liczba (tutaj energia) nie pokazuje gdzie dokładnie znajduje się dana wartość na osi.
- 1.2) Oznaczenia kolejnych etapów prowadzonych pomiarów oznaczonych na rysunkach np. 44, 47 itd. jako kolejna liczba porządkowa pomiaru; taki sposób utrudnia łatwe odczytanie jakiego etapu dotyczą prezentowane wartości, czyli tu temperatury lub czasu.
- 1.3) Rys. 9. jest nieczytelny, niemożliwym jest dostrzeżenie różnicy między ułożeniem warstw ABA i ABC.



Język pracy jest generalnie poprawny, znajduję zaledwie kilka błędów stylistycznych czy gramatycznych, zdecydowanie wynikających ze zmian i poprawek jakich się dokonuje w trakcie pisania tekstu, niż z nieumiejętności posługiwania się Autorki j. polskim, np.: „W przypadku, gdy których symbol...” (str. 6.), „...które zapewnia stałą wartość prądu. Co umożliwia...” (str. 39) oraz w trzech punktach (a-c) na stronie 90 i 91 - niepoprawne użycie partykuły „co”. Wartym pochwały jest praktycznie brak literówek, natknąłem się tylko na jedną: „tleneku” (str. 84) oraz generalnie poprawna interpunkcja. Język jest integralną częścią przekazywania wiedzy, poprawny – otwiera szeroko bramę do myśli autora, stawianych tez, opisów, analiz i wniosków, i za tę poprawność Autorce należą się podziękowania.

Przechodząc do fachowej części recenzji, znajduję kilka błędnych terminów oraz niezrozumiałych sformułowań z punktu widzenia fizyki:

- 2.1) „1.2.1. Anizotropia dyfuzji do wnętrza...” (str. 11) – objętościowej; raczej innego sposobu nie ma, bo dyfuzja „na zewnątrz” byłaby desorpcją
- 2.2) „... ścianami płaszczyzn.” (str. 12) – albo ściana, albo płaszczyzna; tutaj również całe zdanie jest niezrozumiałe
- 2.3) „... wzajemnej dyfuzji...” (str. 15) - ?
- 2.4) „Podstawowymi orientacjami krzemu są: (100), (110) oraz (111)...” – mowa o płaszczyznach krystalograficznych
- 2.5) Rys. 7 przedstawia komórkę elementarną krzemu w jego strukturze krystalograficznej, natomiast „podłoże Si(100)” jest jedną ze ścian widocznych na rysunku
- 2.6) „... pojedynczej warstwy grafenu...” (podpis rys. 11, str. 21 oraz str. 65) – pleonazm
- 2.7) „... dwuelektronowej diody...” (str. 23) – j.w.
- 2.8) „W konsekwencji wybite atomy są przyspieszane do anody” (str. 24) – jony?
- 2.9) „... przy pomocy jonów Ar⁺ o napięciu ~300 V” (str. 26) – o energii 300 eV?
- 2.10) „... ulegają rozproszeniu przez co wytracają część swojej energii.” (str. 28) – nie każde rozproszenie jest związane z utratą energii
- 2.11) „Elektrony są następnie modelowane przez zespół soczewek...” (str. 29) – strumień/wiązka elektronów?
- 2.12) „...zależność «czego?» od czasu drgań o częstotliwości...” (str. 32) – albo od okresu drgań, albo od częstości
- 2.13) we wzorze (6) nie ma amplitudy drgań v_0 (str. 32) – q_0 ?
- 2.14) „rozszczepianiu wody” (str. 43) – można by prowadzić lingwistyczne dyskusje czym się różni rozszczepianie od rozkładania, jednak, pomimo coraz powszechniejszego używania tego terminu (niestety), pozostałbym przy rozpadzie cząsteczki wody, ew. rozpad wody na tlen i wodór, a rozszczepianie zostawił fizyce nuklearnej
- 2.15) „przerwany tryb pracy” (str. 65) – angielski termin to *tapping mode* - a polskie tłumaczenie (wg [71]) to tryb przerywanego kontaktu
- 2.16) „Dodatkowo sprawdzono także wpływ przykładanego prądu...” (str. 88) – albo przykładanego napięcia, albo przepływającego prądu
- 2.17) „... atomu węgla w sieci grafenu.” (str. 90) – strukturze?

Jednakże wszystkie te pomyłki i niejasności nie stanowią o meritum rozprawy, szczególnie, że tylko kilka z nich znajduje się w rozdziałach prezentacji i analizy danych.

Rozprawa mgr Katarzyny Pabianek zawiera prezentację oraz omówienie dwóch serii badań, których wspólnym mianownikiem jest tytan lub tlenki tytanu; przy czym w pierwszej serii pełni on rolę podłoża dla adsorpcji metali szlachetnych, natomiast w drugiej jest adsorbentem na podłożach niemetalicznych: krzem, HOPG oraz grafen-SiC. Wspólnym mianownikiem są również zastosowane metody badawcze, mianowicie: spektroskopia fotoelektronów, mikroskopia sił atomowych, skaningowa mikroskopia tunelowa, skaningowa mikroskopia

elektronowa, i uzupełniająco dyfrakcja promieni Rentgena. Wszystkie prezentowane wyniki tych metod zostały poddane analizie, to jest istotny wkład badawczy Autorki w proces akumulowania wiedzy. Pewnym mankamentem pracy jest jej podział w zasadzie na dwa różne tematy, pomimo wspólnych mianowników; aczkolwiek, po pierwsze, jako doświadczalnik wiem, że może to być całkowicie obiektywnie wymuszona decyzja, i po drugie, nie ma to większego znaczenia dla przeprowadzonych tutaj prawidłowo procesów badawczych, czyli zastosowania komplementarnych metod, prezentacji wyników, ich analizy oraz sformułowania wniosków. Również sama Autorka nie daje recenzentowi żadnego argumentu za takim splotem w rozdziale „Motywacja badań”, gdzie przedstawia tezy swojej dwuczęściowej pracy badawczej.

Jako duży pozytyw widzę mnogość zastosowanych tutaj metod doświadczalnych, jak już wspominałem, komplementarnych do siebie, jest to niewątpliwie duże wyzwanie badawcze, szczególnie, że środowiska pracy poszczególnych aparatów były odmienne: UHV oraz powietrze. Mgr Katarzyna Pabianek niewątpliwie musiała przygotować dobrą logistykę do takich serii badań, oraz prawdopodobnie rozwiązać wiele drobnych problemów związanych chociażby z transferem próbki między aparatami, no i na końcu zapoznać się z samymi metodami, z których każda ma jakieś swoje niuanse pomiarowe, o których choćby wzmianki należałoby ze świętą szukać w opisach podręcznikowych.

Pierwsza seria badań dotyczyła sprawdzenia czy następuje proces wtórnej segregacji złota i platyny pod wpływem podwyższonej temperatury do powierzchni (100) z objętości monokryształu TiO_2 . Przeprowadzona analiza wyników XPS nie potwierdziła takiej tezy, jednak dodatkowe badania (STM, AFM, SEM, GI-XRD) wykazały agregację napylnych warstw na tej powierzchni. Niewątpliwą wartością dodaną do stanu wiedzy jest samo przeprowadzenie takich badań, pomimo iż istnieją przesłanki, iż przede wszystkim efektu rozpuszczania się tych metali w TiO_2 nie należy się spodziewać (Autorka daje temu argumenty w podsumowaniu), *ergo* proces ponownego wytrącenia jest nieosiągalny. Niemniej sam proces badawczy został przeprowadzony poprawnie, a wnioski końcowe można uznać za wiarygodne. Jednak, ponownie, jako recenzent jestem zobligowany do wyliczenia słabych punktów i niejasności w tym zakresie, zatem:

3.1) Brakuje prezentacji, choćby przykładowych, dopasowania/symulacji składowych, które zostały wykonane za pomocą wspomnianego oprogramowania CASA, do linii (pików) mierzonych widm XPS – Autorka poddaje analizie ilościowej składniki tych linii (tab. 4 i 5), i słusznie. Niemniej, ten brak w połączeniu z „bezskałową” osią energii (patrz 1.1) czytającemu pozostawia ocenę wiarygodności jedynie albo „na wiarę”, albo „na oko”.

3.2) Brakuje przykładowych profili obrazów STM, rys. 35 i 41 – w kontekście przeprowadzonej analizy statystycznej; ponadto niezrozumiałe jest określenie „średnia wysokość NSs” (tab. 2 i 3), w przypadku gdy „dodatkowo nie widać czystego podłoża” (str. 50).

3.3) Uważam, że używanie terminu „nanostruktury” w kontekście przedstawionych wyników jest na wyrost. Mamy do czynienia z agregacją adsorbentu w wyspy 3D. Sam współczynnik dyspersji (wzór 18 i 19) – obliczony w pracy na podstawie obrazów SEM – dla obu adsorbatów jest daleki od mono-dyspersyjności utworzonych struktur. Dodatkowo, widmo GI-XRD (rys. 37 i 43) wskazuje na wyspowy charakter otrzymanych struktur z typową dla fcc powierzchnią, ew. fasetką, (111).

3.4) Jeśli już została wykonana dokładnie analiza statystyczna otrzymanych struktur adsorbentu (tab. 2 i 3), na tej podstawie można by było obliczyć średnie pokrycie adsorbentem po przeprowadzonym procesie, i porównać z danymi wejściowymi.

3.5) Wielce pomocnym byłoby również dokonanie badań, przynajmniej XPS, użytego podłoża (wygrzanego). Wtedy analiza ilościowa adsorbentu miałaby wiarygodny punkt odniesienia.

3.6) Nierozumiem dla mnie efekt „przesunięcia” widma XPS #1 ze względu na ładownie się powierzchni – oczywiście taka jest praktyka – jednak dlaczego nadal pozostało niedopasowanie linii Au (Rys. 33a) oraz C (33d) – zaznaczone na rys. 1 eV (dodatkowo, że w przeciwną stronę?), jeśli linie Ti są bez tego dodatkowego niedopasowania? I tutaj brak skali również nie pomaga (patrz 1.1). Trudno ocenić, czy jest to wciąż efekt aparaturowy czy już fizyka zjawiska.

3.7) Czy dla adsorbentu Pt również nastąpiło to (istotnie duże w przypadku Au) naładowanie powierzchni? Jak wytłumaczyć, tym razem, niedopasowanie linii Ti w #1 (rys. 39b)?

W drugiej serii badań zostały przeprowadzone, również komplementarnie, pomiary tlenku tytanu na trzech powierzchniach: Si(100), HOPG oraz Gr/4H-SiC(0001) w zależności od temperatury wygrzewania oraz czasu wygrzewania. Tutaj w zależności od użytego podłoża uzyskano różne efekty oddziaływania adsorbentu opisane przez różnorodną ilościową analizę danych, która została poprawnie przeprowadzona. Jednak kilka kwestii pozostaje dla mnie otwartych bądź niejasnych, mianowicie:

4.1) To samo co 3.1, szczególnie w tej części badań jest to istotny brak.

4.2) Autorka kilka razy pisze „tytan/tlenek tytanu” w kontekście procesu naporowywania (np. str. 65, 70 itd.) oraz w kontekście efektów obróbki termicznej (np. str. 72). Jeśli, moim zdaniem, sam proces adsorpcji dotyczył raczej tytanu (być może z niewielką domieszką tlenu), to efekty temperaturowe obserwowane na tych powierzchniach dotyczyły już przede wszystkim tlenków tytanu. Nie obserwujemy linii Ti(0) na żadnej z przedstawionych linii XPS. Odnoszę wrażenie, że używany zwrot „tytan/tlenek tytanu” jest jakimś sposobem asekuracji wniosków wyciąganych z analizy. Z punktu widzenia fizyki, to jest jednak jakościowa różnica czy np. to tytan „migruje do wnętrza próbki” czy jednak tlenek tytanu (str. 72), to prowadzi również do ciekawostki w postaci „redukcji tytanu/...” (str.70) – jeśli tak, to w jaki sposób?

4.3) Cel analizy stosunku Ti/O, co prawda drobiazgowo przeprowadzonej dla wszystkich trzech podłoży, jednak nie jest wg mnie klarownie czy też wprost wyjaśniony.

Podsumowując, zakres pracy doświadczalnej, zarówno liczba badanych układów, ilość użytych metod oraz ilość różnych analiz jest niewątpliwie imponujący, jak na tak krótki czas dostępny Doktorantce. Z drugiej strony, z tego powodu rozprawa stała się bardziej pracą raportową, Pierwsza seria badań negatywnie zweryfikowała tezę, dając istotny wkład do wiedzy – jest to niewątpliwie wartościowy, oryginalny wynik; w drugiej serii na odnotowanie zasługuje fakt tworzenia się prawdopodobnie krzemków tytanu na podłożu Si oraz SiC. Być może rozprawa byłaby naukowo pełniejsza, gdyby dokonać bardziej zagęszczonych pomiarów ze względu np. na pokrycie, temperaturę czy też czas wygrzewania kosztem rezygnacji z jednej z serii badań.

Jednakże, biorąc pod uwagę wszystkie wymienione tu zarówno walory jak i niedociągnięcia, jestem w pełni przekonany, że przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska spełnia kryteria Ustawy P.S.W.N. z dnia 20 lipca 2018 roku (art. 187) stawiane pracom doktorskim. Dlatego wnioskuję o dopuszczenie mgr inż. Katarzyny Pabianek do dalszych etapów postępowania o nadanie stopnia doktora w dyscyplinie *nauki fizyczne*.

dr hab. Ireneusz Morawski

Ireneusz Morawski