

Łódź, dn. 16.06.2023 r.

dr hab. Michał Puchalski, prof. PŁ
Politechnika Łódzka,
Wydział Technologii Materiałowych
i Wzornictwa Tekstyliów
Instytut Materiałoznawstwa Tekstyliów
i Kompozytów Polimerowych

RECENZJA ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

mgr Katarzyna 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)”

Promotor: dr hab. Adam Busiakiewicz, prof. UŁ

Podstawa prawna: umowa o dzieło nr UODRD/3/215/04/2023 na podstawie decyzji Komisji Uniwersytetu Łódzkiego do spraw stopni naukowych z dziedziny nauki fizyczne z dnia 19 kwietnia 2023 r.

Przedstawiona do recenzji rozprawa została zgłoszona w przewodzie otwartym w dyscyplinie nauki fizyczne.

1. Wstęp

Rozprawa doktorska Pani mgr. Katarzyny Pabianek wykonana w Katedrze Fizyki Ciała Stałego Uniwersytetu Łódzkiego pod kierunkiem naukowym dr. hab. Adama Busiakiewicza, prof. UŁ ma charakter naukowy i dotyczy badań właściwości powierzchniowych tytanu i jego tlenków w interakcji z wybranymi metalami szlachetnymi Au i Pt oraz następującymi podłożami: Si (100), HOPG (0001), grafen/4H-SiC(0001). Podjęta w rozprawie doktorskiej tematyka ma badań również potencjał aplikacyjny. Zjawisko wtórnego wytrącania metali z struktury tytanu i jego tlenków od lat stanowi zagadnienie badawcze związane z poznaniem zjawisk odpowiedzialnych za czystość tych materiałów, natomiast domieszkowanie grafenu tlenkiem metalu przejściowego jest jedna z dróg rozwoju inżynierii materiałowej dla potrzeb technologii OLED.

Recenzowana rozprawa doktorska liczy 113 stron i została podzielona na dziesięć rozdziałów, z czego można wyróżnić sześć głównych części: opis zastosowanych materiałów (22 strony), opis metod pomiarowych i preparatyki próbek (18 stron), motywacje badań (2 strona), charakterystyka badanego materiału i metodyka badań (21 stron), wyniki badań i ich interpretacja (48 stron), podsumowanie (2 strony) oraz cytowana literatura (14 stron) obejmująca 147 pozycji. Rozprawa zawiera 54 rysunków i 7 tabel.

Recenzent wysoko ocenia pomysł eksperymentu oraz przyjętą metodykę badawczą mającą na celu weryfikację hipotezy o efekcie wtórnego wtrącania się metalu z powierzchni kryształu rutyłu dla metali szlachetnych takich jak złoto i platyna, co jest kontynuacją tematyki badawczej zespołu Katedry Fizyki Ciała Stałego UŁ, a także w zakresie oceny zmian chemicznych i fizycznych powierzchni Si (100), HOPG (0001), grafen/4H-SiC(0001) w wyniku depozycji cienkich warstw tytanu i tlenku tytanu. Biorąc pod uwagę zaprezentowane wyniki, ich dyskusję oraz interpretację recenzent ocenia prace dobrze jednocześnie zwracając uwagę doktorantki na zawarte w recenzji uwagi i pytania.

2. Ocena wyboru tematyki i zakresu rozprawy

Tematyka rozprawy mieści się w zakresie dyscypliny naukowej nauki fizyczne, a dokładniej prezentuje istotne wyniki z zakresu fizyki powierzchni. Praca ma charakter naukowy i poznawczy, z praktycznym aspektem związanym z potencjalnym wykorzystaniem wyników w zakresie inżynierii materiałowej układów warstwowych w tym produkcji układów OLED, czy paneli fotowoltaicznych.

Przedstawiony w rozprawie zakres badań eksperymentalnych jest w opinii Recenzenta adekwatny do realizacji wyznaczonych celów pracy. Obejmuje on techniki depozycji warstw metali Au i Pt, technikę procesu obróbki termicznej w kontrolowanych warunkach środowiska próżniowego, a także metody badań typowe w ocenie empirycznej zmian powierzchniowych tj. spektrometria XPS,

mikroskopia STM, mikroskopia SEM, mikroskopia AFM, dyfraktometria GI-XRD, czy spektroskopia Ramana. Na tym etapie recenzji nasuwa się jednak pytania:

Czy nie warto byłoby wykorzystać w pracy techniki kątowej XPS, czyli ARXPS?

Technika ta została przytoczona w opisie metod badawczych jednak wyniki tego zakresu prac nie pojawiły się w rozprawie.

Czy badania ARXPS nie dałyby ze względu na charakter „głębokościowy” dodatkowych informacji w procesie dyfuzji i wtórnego wytrącania metali szlachetnych Au i Pt z kryształu TiO_2 ?

3. Ocena poprawności i kompletności celów oraz tez badawczych

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska nie zawiera też natomiast autorka przedstawiła w rozdziale „Motywacja badań” główny cel rozprawy jakim było: „.....sprawdzenie czy występuje efekt wtórnego wytrącania się metalu z powierzchni rutyłu TiO_2 (001) w przypadku następujących metali szlachetnych: Au i Pt”. Autorka przedstawiła genezę problematyki motywując podjętą tematykę poszerzeniem stanu nauki związanego ze zjawiskiem wtórnego wytrącania metali z kryształu ditlenku tytanu. Dotychczasowe prace, znane z literatury, obejmują badania nad wytrącaniem wtórnym z kryształu TiO_2 metali przejściowych takich jak Fe, Co, i Ni i stanowią dorobek m in. zespołu KFCS UŁ.

W opinii recenzenta główny cel pracy jak i wymienione dodatkowe cele związane z interakcją tytanu i jego tlenków z podłożami: Si (100), HOPG (0001), grafen/4H-SiC(0001) brzmią interesująco naukowo, a podana motywacja bazująca na przeglądzie literatury potwierdza słuszność podjęcia zaproponowanych badań.

Reasumując recenzent chciałby podkreślić fakt, że pomimo nie sformułowania tezy badawczej, co w przypadku rozpraw doktorskich jest praktykowane, to przyjęta konwencja bazująca na celu badawczym jest dobra. Ponadto, wyniku przeprowadzonych badań jak i dyskusji uzyskanych rezultatów, główny cel jaki i cele dodatkowe zostały osiągnięte.

4. Ocena poprawności formalnej i struktury rozprawy

Przyjęta w pracy struktura nie jest typowa dla rozpraw doktorskich znanych recenzentowi, co stanowi problem w odbiorze pracy przez czytelnika.

W pracy nie występuje rozdział zatytułowany „Wstęp” czy też „Wprowadzenie”, który by wprowadził czytelnika do poruszonej w pracy problematyki badawczej. Rozprawa doktorska zaczyna się od rozdziału: „Zastosowane materiały”, który zawiera elementy wprowadzenia do tematyki oraz tzw. część teoretyczną, czy inaczej zwany przegląd literatury tematu. Merytorycznie ta część pracy jest poprawna i interesująca aczkolwiek mogła by być bardziej szczegółowa i ukierunkowana w stronę podjętej tematyki. Trudność w ocenie tego zakresu pracy jest jej styl i liczne błędy edycyjne, co rzutuje negatywnie na odbiór pracy. Przykłady błędów:

- Strona 11, tabela 1. Stałe sieci piszemy małą literą a są napisane wielkimi.
- Strona 13. Wymienione jony metali nie są oznaczone „+” jak się zwyczajowo oznacza się jony metali.
- Strona 17. W tekście jest informacja „.....na rysunku 6a...” a w rzeczywistości takiego rysunku w pracy nie ma i zapewne chodzi o rysunek 7. Ponadto, rysunek przedstawia komórkę elementarną krzemu z zaznaczoną płaszczyzną o orientacji krystalograficznej (100) a nie jak podaje autorka: „komórka elementarna powierzchni Si (100)”. Zastosowanie takiego skrótu myślowego nie jest dobrym rozwiązaniem w przypadku pracy doktorskiej.

Dodatkowo tytuły podrozdziałów w rozdziale „Zastosowane materiały” mogły by być lepiej dobrane, np. tytuł rozdziału „Właściwości i zastosowanie podłoży” przy braku wprowadzenia do poruszonej tematyki badawczej jest trudno zrozumiały.

Kolejny rozdział pracy to: „Metody pomiarowe i preparatyka”. Tytuł rozdziału w opinii recenzenta jest niekompletny ponieważ brakuje informacji, że autorce

chodzi o preparatykę próbek. W rozdziale tym też są potknięcia stylistyczne i edycyjne, ale jest kilka sformułowań w ocenie recenzenta co najmniej dyskusyjnych:

- Strona 23. Zgodnie tekstem w metodzie PVD, „.... warstwy narastają atom po atomie na powierzchni próbki, przez co łatwiej jest manipulować grubością warstwy”.

W rzeczywistości jedyne, co można zrobić w wymienionych technikach PVD to kontrolować wzrost warstwy a nie konieczniej nią manipulować. Manipulacja błędnie sugeruje modyfikacje kształtu w tym np. pocienianie osadzonej warstwy.

- Strona 27. Zgodnie z tekstem: „Badanie XPS,....., zaliczane jest do metod analizy związków chemicznych ESCA”. W rzeczywistości twórca techniki XPS, Kai Siegbahn został uhonorowany Nagrodą Nobla 1981 roku za prace nad techniką ESCA, gdyż tak pierwotnie nazwano tą techniką. Tak więc XPS i ESCA można traktować tożsamo. Technika UPS, która rozwinęła się nieznacznie wcześniej i nazywana była z ang. Molecular Photoelectron Spectroscopy za sprawą prac Turnera z lat 60 ubiegłego stulecia.

Metody badawcze ogólnie opisane są poprawnie pod względem zasady pomiaru, brakuje tylko opisu techniki GI-XRD, gdzie wyniki pojawiają się w pracy w części badawczej.

Pozytywną aspektem tej części pracy są oryginalne, przygotowane przez autorkę rysunki i schematy, które są czytelne i pozwalają zrozumieć zasadę pomiaru i funkcjonowania przytoczonych metod pomiarowych.

Rozdział „Motywacja badań” już został wspomniany w recenzji i jest dobrze, przejrzyste napisanym rozdziałem w którym jasno zaprezentowano główny cel badaczy oraz motywacje do podjęcia tematyki badawczej.

W kolejnej części rozprawy autorka zamieściła „Wyniki badań eksperymentalnych”. Ta część rozprawy doktorskiej jest poprawnie podzielona na podrozdziały, wyniki prezentowane są czytelnie zwłaszcza spektrogramy XPS. Są jednak potknięcia stylistyczne i edycyjne, a do niestety powtarzających się najczęściej jest brak

odnośników do rysunków tekście, gdzie pojawiają się jedynie stwierdzenia jak na stronie 48 „Poniżej przedstawione zostało.....” co jest w tym przypadku mylące ponieważ rysunek do którego odnosi sformułowanie jest na stronie 49.

Pierwszy podrozdział części rozprawy doktorskiej zawierającej wyniki badań odnosi się do głównego celu badań związanego z oceną występowania zjawiska wtórnego wytracania z kryształu TiO_2 atomów metali szlachetnych złota i platyny. Tytuł podrozdziału „Jonowe nakładanie cienkich warstw Au i Pt na podłoże rutylu TiO_2 (001)” również mógłby odnosić się bardziej do postawionego głównego celu ponieważ faktycznie tylko fragment wyników to wyniki depozycji cienkich warstw, ponieważ większość to procesy termicznej obróbki uzyskanego materiału i ocena występowania zjawiska będącego głównym celem badań. Do tej części recenzent ma uwagi i pytania:

Co kierowało doktorantką do przesunięcia spektrogramu XPS o 11,783 eV w kierunku niższych energii BE dla TiO_2 po naniesieniu Au (Rysunek 33)?

Czemu podobnej operacji nie przeprowadzono w przypadku naniesienia platyny na kryształ rutylu (Rysunek 39)? A może była również była wykonana, ale nie została w tekście uwypuklona.

Dlaczego nie zamieszczono zdjęć mikroskopowych STM dla kolejnych etapów eksperymentu, a jedynie obraz topograficzny powierzchni materiału po całej obróbce termicznej?

Ważna uwaga recenzenta odnosi się do analizy rozmiarów nanostruktur zaprezentowanych na obrazach SEM. Struktury prezentowane na rysunkach 36 i 42 są niejednorodne jeśli chodzi o kształt i stąd faktycznie trudno podjąć decyzje w jaki sposób dokonywać pomiarów ich rozmiarów. Opisany sposób jako średnia wysokość i szerokość jest dobrym rozwiązaniem, ale terminologia jest mylnie dobrana przez autorkę ponieważ formalnie SEM nie pokazuje wymiaru w osi z. **Może lepiej by było użyć sformułowań prostopadle i równolegle?** Nie mniej największe wątpliwości budzi analiza uzyskanych histogramów szerokości struktur. Wyraźnie widać, że rozkłady odbiegają od rozkładu normalnego, a ten

prezentowany na rysunku 42 jest zbliżony do rozkładu bimodalnego. Wobec tego należałoby analizę wzbogacić o wartości mody i mediany ponieważ wartość średniej arytmetycznej stosujemy w przypadku rozkładu zmiennej losowej o charakterze normalnych. Najbardziej niezrozumiałą dla recenzenta jest podany współczynnik PDI, ponieważ w metrologii jako współczynnik zmienności stosujemy w języku polskim oznaczenie „V” a w terminologii anglojęzycznej „CV” od angielskiej nazwy: coefficient of variation. Z przytoczonych wzorów, można wywnioskować, że wskaźniki PDI to współczynniki zmienności, więc niezrozumiała jest dla recenzenta nazwa współczynnik polidispersji. Podobnie jak w przypadku średniej arytmetycznej tak i w tym przypadku analiza wariancji (współczynnik zmienności zależy od wariancji) budzi wątpliwość ze względu na kształt rozkładu zmiennej losowej i może należałoby zastanowić się nad ograniczeniem się do oceny rozstępu, albo wprowadzić analizę asymetrii rozkładu czyli skośność czy kurtoza. Pozostałe parametry odnoszące się do analizy obrazów SEM takie jak gęstość pokrycia, czy pokrycie powierzchni nie budzą wątpliwości recenzenta i szkoda, że w tekście autorka nie poświęciła im więcej miejsca.

Tą część pracy kończy podsumowanie i recenzent zgadza się z wnioskami wyciągniętymi przez doktorantkę. Ponadto, należy pozytywnie docenić informacje o wkładzie doktorantki w eksperyment, co potwierdza jej samodzielność jako młodego naukowca. Drobną uwagę, w tej części to informacja o mikroskopie SEM, a mianowicie siedziba firmy FEI mieści się w Królestwie Niderlandów, a produkcja jest w Republice Czech, natomiast w pracy jest informacja o Stanach Zjednoczonych Ameryki Płd.

Kolejny opisany w pracy eksperyment związany był z nanoszeniem tytanu i jego tlenków na wybrane podłoża. Po depozycji doktorantka przeprowadziła cykl obróbki termicznej, a efekty analizowała metodą XPS, AFM, zaś w przypadku podłoża zabierającego grafen dodatkowo spektroskopią Ramana. Opisane wyniki są bardzo interesujące, a zjawiska powstające w wyniku obróbki cieplnej dają nowe spojrzenie w przypadku ewentualnych aplikacji związanych z tzw. tytanizowaniem powierzchni np. w fotowoltaice. Reakcje chemiczne tytanu z podłożem, a także

zmiana topografii powierzchni modyfikowanych podłoży dają istotny wkład naukę, gdzie często brakuje wyników badań podstawowych jakie przeprowadziła doktorantka. Tą część pracy również kończą wnioski z którymi zgadza się recenzent, oraz informacja o zaangażowaniu w eksperyment autorki rozprawy doktorskiej.

Rozprawę doktorską kończą wnioski końcowe, które potwierdzają realizację postawionych w pracy celów.

5. Ocena wyboru źródeł, ich analizy i wykorzystania

Spis literatury zawiera 147 pozycji, gdzie oprócz prac o charakterze fundamentalnych są też prace z ubiegłych 10 lat. Pozycja nr 26 budzi jedyną wątpliwość, czy w rozprawie doktorskiej zasadnym jest cytować wykłady dla studentów. Z pewnością w przypadku dyfuzji jest kilka bardziej interesujących pozycji literaturowych. Poza tym cytowane prace są dobrze i przemyślane dobrane przez doktorantkę, co należy pozytywnie ocenić.

6. Wniosek końcowy

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska Pani mgr Katarzyny Pabianek jest spójna i kompletna, i pomimo wymienionych uwag stwierdzam, że autorka wykazała się wiedzą w aktualnej tematyce będącej przedmiotem rozprawy doktorskiej, a wykonane wyniki badań i ich analiza potwierdzają jej samodzielność w pracy badawczej.

Podsumowując, recenzowana rozprawa Pani mgr Katarzyny Pabianek spełnia wymagania stawiane rozprawom doktorskim w świetle ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (t.j. Dz. U. z 2022 r. poz. 574, z późn. zm..) oraz z 13 stycznia 2023 o zmianie ustawy – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce oraz niektórych innych ustaw (Dz.U. 2023 poz. 212) i **wnoszę o dopuszczenie jej Autorki do dalszych etapów postępowania o nadanie stopnia doktora w dyscyplinie nauki fizyczne**

