

dr hab. inż. Katarzyna Zakrzewska, prof.nadz. AGH
Katedra Elektroniki,
Wydział Informatyki, Elektroniki i Telekomunikacji
Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica
w Krakowie

Kraków, 25.11.2014

Recenzja rozprawy doktorskiej dla Rady Wydziału Automatyki, Elektroniki i Informatyki Politechniki Śląskiej

Tytuł rozprawy: *“Comparative analysis of the surface properties of tin dioxide SnO₂ one-dimensional and two-dimensional nanostructures”*

Autor: *Mgr inż. Michał Sitarz*

Promotor: *Prof. dr hab. inż. Jacek Szuber*

Promotor pomocniczy: *dr inż. Monika Kwoka*

1. Wstęp

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska mgr inż. Michała Sitarza zatytułowana „*Comparative analysis of the surface properties of tin dioxide SnO₂ one-dimensional and two-dimensional nanostructures*” poświęcona jest ważnemu, zarówno z punktu widzenia poznawczego jak i ze względu na aplikacje, zagadnieniu wytwarzania jedno- i dwuwymiarowych nanostruktur, które, dzięki swoim specyficznym właściwościom, mogą pełnić funkcję czułych sensorów gazu. Praca dotyczy materiału podstawowego dla tych zastosowań, tj. dwutlenku cyny, który jest bardzo dobrze poznany półprzewodnikiem a liczba prac dotycząca zastosowań w sensoryce nanomateriałów na bazie SnO₂ stale wzrasta. Jest to z jednej strony temat aktualny a z drugiej strony niezmiernie trudno znaleźć taki jego aspekt, który nie byłby do tej pory rozważany. Jednym z problemów, na które zwraca uwagę Autor pracy jest morfologia nanostruktur SnO₂ i jej wpływ na odpowiedź sensora gazu. Drugi problem dyskutowany w tej pracy to efekt starzenia pod wpływem oddziaływania z otaczającą atmosferą zawierającą związki węgla, których niekontrolowana adsorpcja na powierzchni SnO₂ prowadzi do nieprawidłowej odpowiedzi sensora na zadany gaz. Oba problemy są ważne i do tej pory nierozwiązane a zatem ich wybór świadczy o celowości

podjętej tematyki pracy badawczej. Niestety, problemy te nie znajdują rozwiązania w recenzowanej pracy ze względu na brak prezentacji własnych wyników pomiarów charakterystyk sensorowych.

Sformułowanie celu recenzowanej pracy znajdujemy na stronie 5 w Rozdziale 1 zatytułowanym „*Motivation and Scope*”:

„The aim of this Thesis is the comparative analysis of surface properties (chemistry and morphology) of the exemplary one dimensional and two dimensional SnO₂ nanostructures, i.e., SnO₂ nanowires deposited on various metal catalysts (Ag, Au and Pt) by Phase Vapor Deposition (PVD) method, and SnO₂ nanolayers obtained by Laser-enhanced Chemical Vapor Deposition (L-CVD) method”.

Szerszy opis celu pracy doktorskiej znajdujemy na stronie 22 w Rozdziale 3 pt. „*Aim and Scope*”: „... the aim of the studies proposed in this work was the comparative analysis of surface properties of PVD SnO₂ nanowires with respect to the L-CVD SnO₂ nanolayers treated as the reference, with a special emphasis on their surface morphology and chemistry (including contaminations), using the complementary surface sensitive analytical methods like:

- *Scanning Electron Microscopy (SEM) for the control of surface morphology,*
- *X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) for the control of surface chemistry, including stoichiometry, purity and surface bonds,*
- *Thermal Desorption Spectroscopy (TDS) for the control of desorption process of residual gases from the surface of samples under investigations”.*

Wybór technik pomiarowych jest prawidłowy i wskazuje na dobre przygotowanie do realizacji celu pracy.

Podkreślić należy, że praca była wykonywana w bardzo dobrym ośrodku naukowym Politechniki Śląskiej, w zespole prof. Jacka Szubera – znanego specjalisty w dziedzinie badań powierzchni zwłaszcza SnO₂ we współpracy ze światowej klasy laboratorium Uniwersytetu w Bresciami w zespole prof. G. Sberveglieri, który jest uznanym w skali międzynarodowej liderem badań sensorowych nanomateriałów. Zostały zatem stworzone wyjątkowe warunki dla doktoranta, który mógł w ramach stażu naukowego zdobyć niezbędne doświadczenie i otrzymać wyniki na wysokiej klasy aparaturze. Jednakże, odnieść można wrażenie, że warunków tych doktorant nie wykorzystał w pełni, co spróbuję uzasadnić w dalszej części recenzji.

Dodatkowo, szczegóły eksperymentów SEM, XPS i TDS zostały przedstawione w rozdziale 5. Z rozdziału tego dowiadujemy się, że jednowymiarowe nanostruktury zostały otrzymane metodą PVD w SENSOR Laboratory na Uniwersytecie w Brescia, Włochy. Autor pracy odbywał tam staż naukowy w ramach programu ERASMUS. Natomiast, nanostruktury dwuwymiarowe uzyskane techniką L-CVD (ENEA Centre in Frascati Włochy) nie zostały przygotowane w ramach tej pracy doktorskiej lecz dużo wcześniej i należy je traktować jako materiały referencyjne. Z metod analitycznych, dwie (XPS, TDS) są zlokalizowane w Instytucie Elektroniki, Politechniki Śląskiej a pomiary SEM zostały wykonane w SENSOR Laboratory na Uniwersytecie w Brescia, Włochy. Rozdział szósty pt. „*Results and discussion on PVD SnO₂ nanowires*” stanowi najważniejszy rozdział dysertacji. Przedstawiono w nim wyniki badań SEM, XPS, TDS nanodrutów SnO₂ wyhodowanych na podłożach pokrywanych nanowarstwą metalu szlachetnego (Ag, Au i Pt) o grubości 5 nm. W rozdziale tym najważniejszym diskutowanym problemem jest obecność zanieczyszczeń związanych z węglem i ich zanik w wyniku desorpcji termicznej. Wskazano na związek pomiędzy zawartością węgla na powierzchni nanodrutów i odstępstwem od składu stechiometrycznego (czyli [O]/[Sn]=2) co stanowi bardzo istotny aspekt pracy. W rozdziale tym przedstawiono również wyniki dotyczące próbek SnO₂ o zupełnie innej morfologii, nanoszonych bezpośrednio na podłoże Si(100). Wykazano w ten sposób, że nanowarstwy metalu szlachetnego są konieczne do otrzymania nanodrutów SnO₂. W rozdziale 7 pt. „*Comparative analysis of PVD SnO₂ nanowires and L-CVD SnO₂ nanolayers*” dokonano porównania wyników analiz chemicznych uzyskanych metodą XPS oraz termicznej desorpcji TDS dla nanodrutów otrzymanych w tej pracy ze strukturami dwuwymiarowymi uzyskanymi metodą L-CVD. Pracę kończy rozdział 8 zatytułowany „*Conclusions and final remarks*” podsumowujący i precyzujący wnioski końcowe.

3. Ocena recenzowanej rozprawy

3.1 Poprawność i oryginalność postawionej tezy oraz stopień, w jakim została ona wykazana

Autor stawia następującą główną tezę pracy: „*The main thesis of this work is that the evidently different amount of carbon contaminations at the surface of SnO₂ nanostructures under investigation is related to their various surface chemistry and morphology, and might be responsible for the significant differences in their gas sensor characteristics*”.

Powyższa teza jest sformułowana poprawnie i można ją uznać za oryginalną, gdyż problem węgla na powierzchni półprzewodników - mimo, iż badany - jednak nie jest do końca rozwiązany, a rola kontaminacji powierzchniowej związkami węgla w oddziaływaniu z gazami nie została dotychczas wyjaśniona. Wnosić stąd można, że Autor pracy postawił sobie cel ambitny, z którym niestety nie poradził sobie w wystarczający sposób. W moim odczuciu postawiona teza, ze względu na brak dyskusji dotyczącej korelacji pomiędzy badanym składem chemicznym powierzchni, morfologią, adsorpcją węgla i odpowiedzią sensora, nie mogła zostać udowodniona w sposób nie budzący wątpliwości. Wiąże się to również z następującymi uwagami, które mają charakter polemiczny:

- We wszystkich badanych próbkach, metodą XPS stwierdzono obecność pików C1s bezpośrednio po otrzymaniu. Pik ten w większości przypadków nie wykazuje istotnej asymetrii. Stąd też wydaje się, że tylko jedna forma węgla występuje na powierzchni w postaci związanej. Jednak na podstawie widm TDS dla desorpcji CO₂ z powierzchni nanodrutów SnO₂ wzrastających na Pt/Si(100), ze względu na ich asymetrię i nieregularny kształt w zakresie temperatur 120-250°C i obecność maksimum dla 240°C, Autor wnioskuje, że węgiel jest związany w różnych formach i przy różnych energiach wiązania (*„It probably means that C containing surface contaminations are bounded in different form and with differing bonding energy at the external surface of crystalline PVD SnO₂ nanowires”*, p.55). Podobne wnioski Autor wyciąga na podstawie widm desorpcji CO₂ dla Au-SnO₂ (p.49) i dla Ag-SnO₂ (p.42) postulując w każdym z tych przypadków dwie formy zanieczyszczeń węglowych. O jakie formy chodzi i dlaczego nie zostały one wykryte poprzez badania XPS lub inne pomiary np. spektroskopię w podczerwieni?
- Niezrozumiałą jest brak wyników analizy położenia pików XPS, pola powierzchni pod pikiem (np. w przypadku ustalania stechiometrii nie wiadomo, która składowa O1s została wzięta pod uwagę; może obie?) i szerokości połówkowych linii, która pozwoliłaby na jednoznaczne rozwiązanie problemu rodzaju wiązań w przypadku węgla i tlenu. Pik O1s jest niewątpliwie podwójny, o czym Autor nie wspomina. Dodatkowa składowa o większej energii wiązania praktycznie nie występuje jedynie w przypadku nanodrutów SnO₂ hodowanych na Pd. Wydaje się to być skorelowane z najmniejszą zawartością węgla [C/Sn]=0.82 (*before TPD*) spośród badanych próbek. Pomimo celu pracy, jakim jest analiza porównawcza, tego typu korelacja nie jest w pracy komentowana.

- Korelacja składu chemicznego i morfologii też nie została w pracy zademonstrowana w przekonujący sposób. Badania SEM wskazują, że niezależnie od rodzaju metalu szlachetnego Ag, Au, Pt tworzącego 5-nm nanowarstwę naniesioną na podłożu Si(100), nanodrutu SnO₂ mają podobną morfologię, podobną długość i średnicę. Autor twierdzi, że zmienia się przekrój nanodrutów (trójkątny dla Ag-SnO₂, prostokątny dla Au-SnO₂, trójkątny dla Pt-SnO₂). Niestety, obserwacja ta nie jest poparta ewidencją eksperymentalną (brak zdjęć prezentujących przekroje poprzeczne!). Różnice w morfologii dotyczą też faktu, że dla niektórych próbek ujawniły się inne formy poza nanodrutami (dla Ag-SnO₂ postuluje się obecność izolowanych ziaren utlenionej cyny, dla Au-SnO₂ zaobserwowano metaliczne wytrącenia Au na powierzchni próbki). Niestety nie podano dowodów proponowanej interpretacji (brak danych EDS czy dyfrakcji elektronowej z tego obszaru). Tak na marginesie, zastanawia całkowity brak podstawowej metody pomiarowej jaką jest dyfrakcja promieniowania X. Jak chodzi o tezę pracy, nie zostało wyjaśnione, w jaki sposób morfologia nanodrutów może wpływać na zmieniającą się zawartość form węgla i ich zanik podczas badań termicznej desorpcji.

Jedyna stwierdzona i dobrze udokumentowana korelacja występuje pomiędzy zawartością węgla i stechiometrią podsieci anionowej. Stanowi to pozytywny punkt tej pracy i stąd można uznać, że teza pracy została obroniona w pewnym stopniu.

3.2 Analiza źródeł (w tym literatury światowej i/lub stanu techniki) świadczącej o dostatecznej wiedzy Autora w danej dyscyplinie naukowej

Analiza źródeł została przeprowadzona prawidłowo przez Autora pracy co świadczy o jego wiedzy w reprezentowanej dziedzinie. Jednak niepokój budzi mała liczba cytowanych prac i brak w dyskusji odniesień do publikacji autorów innych niż tych związanych z ośrodkami, w których prowadził badania doktorant. Analizą właściwości chemicznych, morfologicznych i sensorowych nanodrutów SnO₂ zajmuje się bardzo wiele ośrodków naukowych.

3.3 Pozycja rozprawy w stosunku do stanu wiedzy lub/i stanu techniki reprezentowanych przez literaturę światową

Pozycja rozprawy jest trudna do oceny. Pewne wyniki pracy zostały opublikowane w czasopiśmie o cyrkulacji międzynarodowej we współpracy z ośrodkami, w których praca powstała. Aby wnioski tej rozprawy mogły osiągnąć pozycję odpowiednio wysoką w stosunku do stanu wiedzy reprezentowanego przez literaturę światową należy uzupełnić wyniki o analizy, o których wspominałam we wcześniejszych etapach tej recenzji. Niezbędnym jest tu przede wszystkim przeprowadzenie właściwie zaplanowanych pomiarów sensorowych.

3.4 Znaczenie uzyskanych wyników dla danej dyscypliny naukowej

Znaczenie wyników pracy dla dyscypliny naukowej mogłoby być bardzo duże pod warunkiem zrozumienia mechanizmów prowadzących do większej lub mniejszej kontaminacji węglem i jej związku z niestechiometrią oraz wykazania rzeczywistej korelacji pomiędzy obecnością węgla na powierzchni a odpowiedzią sensora w oddziaływaniu z gazem. W obecnej formie praca stanowi pewien interesujący choć do pewnego stopnia marginalny przyczynek do wiedzy ogólnej na temat nanomateriałów.

3.5 Umiejętność Autora do poprawnego i przekonującego przedstawienia uzyskanych przez siebie wyników (zwięzłość, jasność, poprawność redakcyjna rozprawy)

Moje wcześniejsze uwagi wskazują, że Autor przedstawił w sposób jasny i poprawny redakcyjnie (z pewnymi zastrzeżeniami, które zostaną przedstawione w krytycznych uwagach szczegółowych) uzyskane przez siebie wyniki. Pozytywnie oceniam stronę graficzną pracy, dobrze zaplanowane i czytelne wykresy oraz rysunki. Mam duże wątpliwości przy ocenie zwięzłości pracy. Pomimo małej objętości (79 stron) pewne elementy dyskusji wyników zostały powtórzone aż trzy razy! Nie rozumiem co wnosi podrozdział 6.2 „*Comparative analysis of various PVD SnO₂ nanoforms*”. Jest to rodzaj podsumowania wcześniej omówionych wyników, ale dlaczego te same obrazy SEM zostały przedstawione na Rys. 6.24 (zbiorczy dla Ag-SnO₂, Au-SnO₂ i Pt-SnO₂) co na Rys. 6.1 (dla Ag-SnO₂), Rys. 6.7 (dla Au-SnO₂) i Rys. 6.13 (dla Pt-SnO₂)? Podobnie jest z pozostałymi rysunkami zbiorczymi w tym podrozdziale i z tabelą 6.7, która powiela informacje już wcześniej zaprezentowane w Tab.6.2, 6.4 i 6.6. Informacje te (chodzi o skład chemiczny z pomiarów XPS) znajdujemy po raz trzeci w Rozdziale 7 w tabeli 7.2.

3.6 Mocne strony rozprawy

Do mocnych stron rozprawy zaliczyć można:

- ambitny i oryginalny cel badań polegający na ustaleniu korelacji pomiędzy morfologią, składem chemicznym i odpowiedzią sensorową nanomateriałów na bazie SnO_2
- przeprowadzenie porównawczej analizy wykorzystującej zaawansowane metody badawcze, w tym XPS i TDS, obejmującej nanomateriały jednowymiarowe (nanodruty) i dwuwymiarowe (cienkie warstwy otrzymane metodą L-CVD)
- wykazanie korelacji pomiędzy zawartością węgla na powierzchni nanomateriałów i jego zanikiem pod wpływem desorpcji termicznej (TDS) a stechiometrią podsieci anionowej wyznaczoną metodą XPS.

3.7 Lista krytycznych uwag szczegółowych

Wśród krytycznych uwag szczegółowych, które nie umniejszają wartości merytorycznej pracy wymienić należy:

- pomyłki w cytowaniu pozycji literaturowych, np. dwukrotne umieszczenie tej samej publikacji na liście bibliograficznej; jest to artykuł: M.Kwoka, L.Ottaviano, P.Koscielniak, J.Szuber, *Nanoscale Research Letters* 9 (2014) 260 pod numerem [14] i [61]; nadanie numeru [60] publikacji, która nie została wymieniona na liście i powołanie się na nieistniejącą publikację [60] na stronie 69; błędny numer woluminu publikacji [53] gdzie zamiast B79 powinno być B179
- błędną ocenę średnicy nanodrutu dla przypadku Ag-SnO_2 (str. 36) „two hundreds of nm in diameter” podczas gdy z Rys. 6.1 wynika najwyżej 100 nm
- brak logiki w powtarzonym często sformułowaniu (np. str. 39) po analizie ilościowej XPS: „*It confirms that they are strongly contaminated by C contamination (about 2 ML), what was additionally confirmed by evident XPS C1s peak shown in Fig. 6.4 (lower spectrum)*”. Przecież m.in. na podstawie pola pod tym pikiem wyznaczono stosunek $[\text{C}]/[\text{Sn}]$ zatem nie jest to jakieś dodatkowe, niezależne potwierdzenie
- W podpisie pod Rys. 6.5 (powtarza się to również dla innych rysunków tego typu) znajdujemy nieprecyzyjne sformułowanie „*XPS Ag3d spectra*” podczas, gdy nie widać

w tym zakresie energii wiązania żadnych pików. Jest to zatem obszar, w którym tylko potencjalnie można obserwować widma Ag3d

- Podpis osi na Rys.6.6 zawiera ciśnienie w jednostkach względnych „*Relative partial pressure (a.u.)*” a w opisie rysunku znajdujemy jednostki tego względnego ciśnienia (sic!) – są to mbar
- Nie zostało wyjaśnione wielokrotnie powtarzane zdanie związane z desorpcją H₂ (np. na stronie 41, „*This last observation is probably related to the single crystalline form of nanowires [53]*”. Konieczne jest wyjaśnienie jaki ma związek desorpcja H₂ z występowaniem uporządkowanej krystalograficznie struktury nanodrutów. Takiego wyjaśnienia nie znalazłam w cytowanej pracy [53].

4. Wniosek końcowy

Przedstawiona do recenzji rozprawa mgr inż. Michała Sitarza na temat „*Comparative analysis of the surface properties of tin dioxide SnO₂ one-dimensional and two-dimensional nanostructures*” spełnia wymagania określone Ustawą z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz.U. Nr 65, poz. 595, z późn. zm.) w stopniu, który można uznać za zadowalający. Zwracam się zatem do Rady Wydziału z wnioskiem o dopuszczenie tej rozprawy doktorskiej do publicznej obrony.

K. Falencuk