



UNIwersYTET MIKOŁAJA KOPERNIKA
INSTYTUT FIZYKI

ul. Grudziądzka 5/7 87-100 TORUŃ

<http://www.fizyka.umk.pl/>

Tel. (48 56) 611 32 17

Fax (48 56) 622 53 97

e-mail: mackowski@fizyka.umk.pl



Toruń, 9 września 2020 r.

**Recenzja rozprawy doktorskiej magistra Arkadiusza Ciesielskiego,
zatytułowanej "Segregacja germanu i telluru w nanowarstwach metali
plazmonicznych", przedstawionej Radzie Naukowej Wydziału Fizyki
Uniwersytetu Warszawskiego w Warszawie**

Tematyka rozprawy doktorskiej magistra Arkadiusza Ciesielskiego dotyczy badań związanych z procesami zachodzącymi na międzypowierzchni tworzonej przez podłoże szklane i warstwę srebra lub złota o grubości kilkunastu/kilkudziesięciu nanometrów. W szczególności, Autor koncentruje się na analizie segregacji atomów germanu i telluru naniesionych na podłoże szklane przed naparowaniem warstwy metalicznej. Rozprawa ma charakter pracy doświadczalno-teoretycznej, w której wykorzystano techniki charakteryzacji strukturalnej materiałów, jak i pomiary ich własności optycznych. Rozprawa została napisana w języku polskim. Pierwsza wersja rozprawy nie spełniała standardów stawianych rozprawom doktorskim, do których zaliczam:

- rygoryzm naukowy prezentacji wyników doświadczalnych uzyskanych w ramach pracy doktorskiej, przez co rozumiem właściwy dobór i obszerne, szczegółowe przedstawienie wyników, w sposób, który umożliwia płynną i merytorycznie spójną lekturę rozprawy,
- nie pozostawiające najmniejszej wątpliwości oddzielenie wiedzy literaturowej od opisu wyników uzyskanych w ramach pracy doktorskiej, połączone z właściwym, zgodnym ze standardami, opisem wyników literaturowych,
- dbałość o stronę redakcyjną rozprawy, przez co rozumiem poprawność językową, wprowadzenie jednolitego standardu prezentowania wyników, nomenklatury, etc.

Brak adekwatnego i zadowalającego poziomu pierwszej wersji rozprawy praktycznie uniemożliwiał rzetelną ocenę osiągnięcia, mającego wskazywać z jednej strony na rozwiązanie przez Autora dobrze zdefiniowanego problemu naukowego, jak i na umiejętność zgodnej ze standardami prezentacji wyników własnych badań. Z przyjemnością i nieskrywaną satysfakcją stwierdzam, że przedstawiona mi do oceny wersja rozprawy doktorskiej magistra Arkadiusza Ciesielskiego została poprawiona w sensie faktycznym. Autor zdecydował się uwzględnić zdecydowaną większość krytycznych uwag wymienionych w pierwszej recenzji, co w istotny sposób przyczyniło się do zwiększenia czytelności i poprawy jakości naukowej rozprawy.

Lista uwag, komentarzy i zarzutów do pierwszej wersji rozprawy była bardzo długa, nie jest moim celem, by przytaczać ją w całości. Jednak zarysowanie skali niedociągnięć, które ponad rok temu uniemożliwiły mi wystawienie pozytywnej rekomendacji dla rozprawy magistra Arkadiusza Ciesielskiego uważam za nieodzowne.

Wśród uwag o charakterze ogólnym wskazałem na brak szeregu odniesień do literatury przedmiotu w rozdziałach poświęconych prezentacji problematyki naukowej i dotychczasowych osiągnięć w tej dziedzinie. Ogólnie przyjętą i dobrą, zasadą pisania prac naukowych jest opis wcześniejszych dokonań związanych z tematyką rozprawy, wraz z podaniem źródeł, a następnie odniesienie się do tych wyników przy dyskusji eksperymentów oryginalnych. Tego brakowało, co zmuszało czytelnika to przyjęcia na wiarę wielu – często karkołomnych – tez prezentowanych w pierwszej wersji rozprawy. Podobnie niezbyt ostro oddzielone zostały od siebie sekcje opisujące stan wiedzy od wyników własnych Autora. Pierwsza wersja rozprawy nie zawierała także opisu technik eksperymentalnych wykorzystanych do uzyskania wyników będących jej podstawą. Nie wiadomo było, jak zostały wytworzone struktury (których jest imponująca liczba), jak zweryfikowano zakładane parametry dotyczące grubości warstw, jak był przeprowadzony eksperyment przy użyciu transmisyjnego mikroskopu elektronowego, mikroskopu sił atomowych, jak wykonano pomiary niskokątowej reflektometrii promieni X, rozpraszania promieni X, spektroskopii fotoelektronów rentgenowskich, spektroskopii rozpraszania Ramana. Bez szczegółowego opisu metodologii nie była możliwa ocena jakości i wiarygodności uzyskanych wyników. Ponadto, Autor skonstruował rozprawę w taki sposób, że od czasu do czasu pojawiały się w niej przypisy do głównego tekstu. W pierwszej wersji były one napisane często bardzo lapidarnie i z mnóstwem błędów, co sprawiało, że jedynie w nielicznych przypadkach faktycznie coś wyjaśniały. Obecna wersja rozprawy jest pod tym względem dużo lepsza, prezentacja kontekstu naukowego dla badań przeprowadzonych przez Autora jest bardzo dobra, zawarto w niej także opis technik pomiarowych wykorzystanych do wytwarzania i charakteryzacji struktur metalicznych. Rozprawę czyta się dobrze, można bez większego wysiłku i domysłów nadążać za narracją, wreszcie ze zrozumieniem i często nawet przekonaniem przyjmować tezy w niej prezentowane.

Struktura przedstawionej do oceny rozprawy doktorskiej jest logiczna. Po wstępie, w którym Autor przedstawia cel pracy i jej podział, a także swój wkład w wyniki badań będące podstawą pracy, następuje opis struktury krystalicznej materiałów (Rozdział 1.) Dużo uwagi zostało w nim poświęcone opisowi sieci krystalicznych i ich związku ze strukturą energetyczną, a także prezentacji różnych modów wzrostu materiałów. Kolejnym aspektem omówionym w

rozprawie jest migracja atomów w ciałach stałych (Rozdział 2.), a w szczególności wpływ wielkości termodynamicznych na dyfuzję i segregację w kontekście właściwego doboru materiałów do badań. Istotnym elementem badań przedstawionych w rozprawie są eksperymenty dotyczące własności optycznych struktur metalicznych. Z tego też powodu Rozdział 3 dotyczy oddziaływania światła z materią, z podkreśleniem – istotnych dla prezentowanej rozprawy – zależności dyspersyjnych i efektów plazmonicznych. Część opisową rozprawy zamyka dyskusja dotycząca wyznaczania przenikalności dielektrycznej materiałów, w tym cienkich warstw srebra i złota, które są w centrum zainteresowań Autora. Ważnym elementem tego opisu jest uzasadnienie dla wyboru warstw antykorozyjnych dla badanych struktur i wykazanie ich znikomego wpływu na widma odpowiedzi optycznej. Włączenie do rozprawy tego aspektu badań jest również wynikiem krytycznych komentarzy zawartych w pierwszej recenzji.

Wyniki własne otrzymane przez Autora przedstawione zostały w kolejnych rozdziałach. Głównym zagadnieniem merytorycznym rozprawy jest zbadanie efektu segregacji atomów germanu i telluru w warstwach srebra i złota. Jak zostało to napisane w obecnej wersji rozprawy doktorskiej, magister Arkadiusz Ciesielski brał udział w wytworzeniu badanych struktur, ich charakteryzacji optycznej i strukturalnej, a także w pomiarach prowadzonych technikami rentgenowskimi. Dodatkowo przeprowadził obliczenia oparte o teorię ośrodków efektywnych przy pomocy oprogramowania Matlab. Jest to osiągnięcie zasługujące na podkreślenie, gdyż zaangażowanie w tak liczne i rozbieżne – choć mające wspólny mianownik – aspekty badań, świadczy o dużej determinacji i odwadze w mierzeniu się z wyzwaniami technologii, eksperymentu i interpretacji uzyskiwanych rezultatów.

Centralnym z punktu widzenia nowatorskiej koncepcji i metodologii badań przedstawionych w rozprawie jest opis eksperymentów przeprowadzonych dla warstw srebra naparowanych na podłoże zwilżone bardzo cienką warstwą germanu. Eksperymenty te tworzą swoisty szkielet dla wyników przedstawionych w kolejnych rozdziałach i podrozdziałach rozprawy, które poświęcone są innym parom materiałów, strukturom mieszanym, etc. Podstawowa struktura będąca przedmiotem tych dociekań zbudowana była z kilkudziesięciu nanometrów srebra naniesionego na krzemionkę pokrytą typowo warstwą germanu o grubości nominalnej 2 nm. Struktura referencyjna dla tej próbki była pozbawiona warstwy germanu. Wyniki eksperymentalne, których celem było zbadanie wpływu warstwy zwilżającej na własności struktury, obejmują poza analizą widm optycznych (absorpcja, transmisja, rozpraszanie Ramana), również pomiar powierzchni srebra obu próbek techniką mikroskopii sił atomowych,

pomiar widm niskokątowej reflektometrii rentgenowskiej, otrzymanie dyfraktogramów rentgenowskich, a wreszcie spektroskopię fotoelektronów rentgenowskich. Zastosowany arsenał technik jest doprawdy imponujący i pozwala na wyciągnięcie jednoznacznych wniosków dotyczących segregacji germanu w badanych strukturach. Odnosząc się do wyników opisanych w tym rozdziale, chciałbym zwrócić szczególną uwagę na (1) zmniejszenie wielkości ziaren srebra przy jednoczesnym wzroście ich gęstości powierzchniowej, oraz (2) zmiany własności optycznych w funkcji czasu, co zostało zinterpretowane jako wynik segregacji atomów germanu na granicach ziaren srebra. Konsekwencją tego procesu jest pojawienie się nowego pasma absorpcyjnego w tych materiałach, w zakresie odpowiadającym czerwonej i podczerwonej części widma elektromagnetycznego. Efekt ten jest skorelowany z diametralną zmianą zależności gęstości warstwy srebra w kierunku prostopadłym do płaszczyzny struktury, co również dowodzi segregacji atomów germanu w stronę powierzchni. Uznaję te wyniki za bardzo interesujące, a przedstawione we właściwym kontekście i we właściwy sposób, nabierają one w mojej ocenie wyjątkowego kolorytu i wartości.

Eksperymenty opisane w kolejnych rozdziałach są pewnym rozwinięciem tej pierwotnej koncepcji, na przykład w kierunku wygrzewania otrzymywanych struktur w celu wzmocnienia efektu segregacji na międzypowierzchni. Interesujące są także pomiary przeprowadzone dla struktur zawierających złoto w miejsce srebra. Z natury rzeczy omówienie tych pomiarów prowadzone jest w konwencji porównania do wyników uzyskanych dla struktury wiodącej.

Wśród mających być może bardziej szczegółowy charakter, błędów merytorycznych i edytorskich, będącymi bolączką pierwszej wersji rozprawy, był dosyć arbitralny i niejasny dobór próbek w różnych prowadzonych eksperymentach. Prezentowane w jednym z rozdziałów wyniki dotyczyły warstw srebra o grubości 35 nm (poza obrazami TEM), jednak później dyskutowana była struktura, w której warstwa srebra miała grubość 20 nm. Zupełnie nie było jasne, dlaczego do różnych eksperymentów wykorzystane są różne struktury i w jaki sposób wpływa to na ogólność wysnuwanych wniosków. Była to bardzo ważna ułomność rozprawy. Nie mam na myśli nawet - mogącego być odczytanym jako przypadkowy - doboru próbek, technik pomiarowych czy prezentowanych wyników, ale absolutny brak uzasadnienia dla takiego wyboru. W przypadku przedstawionej mi do oceny wersji rozprawy doktorskiej, sytuacja pod tym względem jest lepsza, choć miejscami też można odnieść wrażenie chaosu w doborze struktur dyskutowanych w rozprawie. Natomiast niewątpliwie skala tego zjawiska jest na szczęście znacząco zredukowana, co pozwala w sposób bardziej systematyczny pogrupować wyniki i opatrzyć je wnioskami ogólniejszej natury. I to pomimo tego, że próżnym wysiłkiem byłoby

szukanie tego typu syntetycznego podsumowania uzyskanych wyników, wychodzącego poza dosyć bezpośredni w swoim wydźwięku opis wyników eksperymentalnych. A jestem przekonany, że byłoby to niezmiernie ciekawe.

Wynikiem dużego nagromadzenia danych eksperymentalnych uzyskanych dla szeregu struktur są rodzące się pytania. Część z nich przedstawiłem w pierwszej recenzji, i Autor się do nich odniósł w rozprawie. Dotyczyły one między innymi roli warstwy LiF w modyfikacji własności optycznych otrzymywanych struktur, samego wyboru tego materiału jako warstwy antykorozyjnej, określenia optymalnej grubości tej warstwy, etc. Pozostaje natomiast pytanie, czy Autor posiada jakiekolwiek informacje na temat morfologii warstw zwilżających? W jaki sposób warstwa telluru czy germanu jest nanoszona na podłoże szklane i się na nim osadza? Czy wiadomo coś o morfologii tych warstw, czy w rozprawie przyjęto założenie, że jest to jednorodna warstwa?

Czy wyniki obrazowania technika mikroskopii sił atomowych przedstawione na Rys. 6.1 zostały otrzymane dla próbek pokrytych warstwą LiF, czy też są to czyste warstwy srebra? Czy – jeżeli mamy do czynienia z drugą sytuacją – morfologia warstw srebra po pokryciu LiF ulega znaczącym, jakościowym zmianom?

Bardzo kreatywnym podejściem do określenia skali segregacji atomów germanu w strukturach metalicznych jest przeprowadzenie eksperymentów XPS dla warstw trawionych w głąb struktury. Wyniki uzyskane z zastosowaniem tego podejścia wskazują jednoznacznie, że zawartość germanu zmienia się w kierunku prostopadłym do płaszczyzny struktury. Porównanie rezultatów tych eksperymentów rodzi następujące pytanie: na Rys. 6.28 przedstawione są dane uzyskane dla struktur kanapkowych: 20 nm Ag/2 nm Ge/20 nm Ag i 20 nm Au/2 nm Ge/20 nm Au. Obserwowane zależności są w zasadzie jednakowe. W rozprawie brakuje przekonującego wyjaśnienia tej nieco zaskakującej zbieżności. Co więcej, wyniki przedstawione na Rys. 6.34, a uzyskane dla struktury 20 nm Au/2 nm Ge/20 nm Ag, są jakościowo i ilościowo różne. Maksymalne wartości atomowej koncentracji germanu wynoszą jedynie niespełna 30% tych przedstawionych na Rys. 6.28, również zależność tych wartości od czasu trawienia wykazuje brak monotoniczności. Różnice, do których się odnoszę, zostały wprawdzie zauważone, ale pozbawione komentarza czy interpretacji. Nie wiadomo również czy niemonotoniczne zachowanie widoczne na Rys. 6.34 jest wynikiem rzeczywistym czy tylko złudzeniem wynikającym z braku informacji o błędzie wyznaczenia atomowych koncentracji germanu. Nie ukrywam, że zestaw danych byłby kompletny, gdyby w rozprawie przedstawione zostały wyniki

dla struktury 20 nm Ag/2 nm Ge/20 nm Au. Segregacja, co oczywiste, jest procesem kierunkowym i przeprowadzenie eksperymentu dla struktury o przedstawionej kolejności warstw wydaje się bardzo naturalnym podejściem.

Odnosząc się jeszcze do wyników uzyskanych z wykorzystaniem techniki XPS, chciałbym się dowiedzieć, w jaki sposób zostały wyliczone wartości atomowej koncentracji germanu, zaprezentowane na Rys. 6.9. Z widm przedstawionych na rysunkach wcześniejszych nie wynika, żeby dla czasu trawienia wynoszącego 2 minuty występowała tak znacząca różnica między porównywanymi strukturami. Brakuje też w rozprawie skomentowania obserwacji znaczącego przesunięcia położenia energetycznego dla germanu w próbkach o różnych czasach trawienia (Rys. 6.7 i 6.8). Dla innych składników struktury tego efektu się nie obserwuje.

Kolejne pytanie dotyczy uzasadnienia dla wykorzystania spektroskopii Ramana do badania wytworzonych struktur. Z jednej strony eksperymenty te zostały przeprowadzone dla bardzo nielicznego zestawu próbek, co uniemożliwia wyciągnięcie wniosków natury ogólnej. Z drugiej, co moim zdaniem bardziej istotne, metodologia tych pomiarów była jakościowo różna od wszystkich pozostałych. Z opisu zawartego w rozprawie wynika, że widma rozpraszania Ramana zostały zebrane z obszarów próbki o rozmiarze około 2 mikrometrów, że widm tych zostało zebranych dużo, a wyniki przedstawione na odpowiednich wykresach są uzyskane poprzez wyznaczenie wartości średnich. W przypadku wszystkich pozostałych technik eksperymentalnych badane były makroskopowe obszary próbki, więc unika się w ten sposób uśredniania, które może prowadzić do błędów, zarówno w samej prezentacji wyników jak i w wyciąganych na ich podstawie wnioskach. Jako że udało mi się skłonić Doktoranta do porównania zmierzonych i obliczonych widm niskokątowej reflektometrii promieni X, to podejmę kolejną próbę skłonięcia magistra Arkadiusza Ciesielskiego do prezentacji oryginalnych danych. Myślę, że byłoby warto zobaczyć jak wyglądają widma rozpraszania Ramana zmierzone dla konkretnej próbki, jak silnie natężenie obserwowanych rezonansów zmienia się z miejscem, z którego zbierane było widmo, i czy różnice w widmach przedstawionych na odpowiednich wykresach są rzeczywiste.

Błędy redakcyjne i merytoryczne (wybrane) będące plagą w pierwszej wersji rozprawy:

Nagminnym błędem była niestaranna pisownia nazwisk naukowców, takich jak van der Waals, Helmholtz, Boltzmann, Debye, Scherrer, Wigner, Seitz, czy Stokes, a także rażące stosowanie nieprecyzyjnych określeń, lub żargonu („struktura próbki nie nakłada więzów na ich ruch”,

„padanie normalne”, „głęboka podczerwień”, „detektor bada”, „zmiana eliptyczności”, „pole, które tylko zanika wykładniczo”, „dyspersja zbiega”, „straty metalu”, „szczegóły interfejsu”, „chropowate interfejsy”, „intensywnie niejednorodna gęstość”, „człon będzie przewidywał segregację”, „detektor zbiera promieniowanie”, „wzbudzanie plazmonów na detalach powierzchni”, „ruch elektronów jest zakręcany”, „wyróżnić można trzy charakterystyczne okresy w rozwoju próbki”, czy wreszcie nieprawidłowa definicja stałej c . Obecna wersja rozprawy doktorskiej również i pod tym względem uległa – na szczęście – znaczącej poprawie.

Inną klasą błędów były nieprawdziwe albo mało precyzyjne (zbyt ogólne) sformułowania. Przykładami niech będą stwierdzenia: (1) „pasma energetyczne rozciągają się na całą sieć krystaliczną”, (2) „dla większości substancji istnieje bardzo wiele możliwych typów struktury”, (3) „grafit jest fazą pośrednią między kryształem a materiałem amorficznym”, (4) utożsamienie stałej sieci krystalicznej z odległością między dwoma sąsiednimi atomami, czy (5) określenie pary elektron-dziura mianem ekscytynu. W poprawionej wersji rozprawy doktorskiej również tych niezręczności – i im podobnych – udało się uniknąć.

Podsumowując, przedstawiona mi do oceny rozprawa doktorska magistra Arkadiusza Ciesielskiego, w swojej poprawionej wersji, opisuje eksperymenty, które stanowią ważny wkład do zagadnień związanych z segregacją materiałów w nanowarstwach metalicznych. Koncepcja badań, choć nie pozbawiona pewnych wad, oraz ich realizacja i interpretacja uzyskanych wyników, w jednoznaczny sposób pozwalają na wyciągnięcie wniosków dotyczących dynamiki tego procesu, jej zależności od doboru materiałów, czy wpływu rozmaitych parametrów strukturalnych oraz technologicznych. Są to wyniki nowe i bardzo interesujące, a zdobyta wiedza daje szansę na kontrolowanie własności optycznych tego typu struktur dla zastosowań w optyce czy sensoryce. Biorąc to pod uwagę, stwierdzam, że przedstawiona mi do oceny rozprawa spełnia zwyczajowe i ustawowe wymogi stawiane rozprawom doktorskim, a określone w art. 13 ust. 1 Ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki z dnia 14 marca 2003 r. (z późniejszymi zmianami), stanowiąc w szczególności oryginalne rozwiązanie problemu naukowego. Wnoszę zatem o dopuszczenie magistra Arkadiusza Ciesielskiego do dalszych etapów przewodu doktorskiego.



Sebastian Mackowski