



POLITECHNIKA POZNAŃSKA WYDZIAŁ INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ I FIZYKI TECHNICZNEJ		
DNIA	18-01-2021	DNIA
WPŁYNEŁO		

DF-63/2/2021

Bydgoszcz, 06-01-2021

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr inż. Anny Dychalskiej

Autor: Anna Dychalska

Tytuł rozprawy: Badanie właściwości strukturalnych i powierzchniowych cienkich warstw diamentowych metodami spektroskopowymi

Promotor: dr hab. Mirosław Szybowicz, prof. uczelni

Praca wykonana w Zakładzie Spektroskopii Optycznej Instytutu Badań Materiałów i Inżynierii Kwantowej Wydziału Inżynierii Materiałowej i Fizyki Technicznej Politechniki Poznańskiej

Dobór, znaczenie tematu i cel pracy

Odkryta ponad 30 lat temu metoda chemicznego osadzania warstw diamentowych z fazy gazowej (CVD) pozwala na wzrost polikrystalicznego diamentu o zróżnicowanej morfologii na różnych podłożach. Obecnie badania nad diamentami CVD są prowadzone w licznych laboratoriach na całym świecie, dzięki czemu wciąż rozszerza się zakres zastosowań warstw diamentowych CVD bazujących na unikalnych właściwościach samego diamentu oraz szerokim wachlarzu właściwości fizykochemicznych polikrystalicznych warstw diamentowych CVD, które można dopasowywać w procesie wzrostu CVD. Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska Pani mgr Anny Dychalskiej dotycząca wykorzystania metod spektroskopowych do badań właściwości strukturalnych polikrystalicznych warstw diamentowych bardzo dobrze wpisuje się w ten nurt badań. W projektowaniu właściwości fizykochemicznych warstw diamentowych CVD kluczowe znaczenie ma wiedza dotycząca współzależności pomiędzy wielkością ziaren diamentowych w warstwie a strukturą węgla amorficznego stanowiącego „produkt uboczny” wzrostu CVD.

Przedmiotem badań Doktorantki były cienkie warstwy diamentowe hodowane metodą CVD o wielkościach ziaren od 35 nm do 2,5 μ m. Główną technikę eksperymentalną stanowiła spektroskopia rozpraszania ramanowskiego przy wzbudzeniu promieniowaniem laserowym

o różnych długościach fal. Morfologia powierzchniowa polikrystalicznego diamentu określana była za pomocą elektronowej mikroskopii skaningowej (SEM) oraz mikroskopii sił atomowych (AFM). Skład chemiczny powierzchni oraz udział węgla o hybrydyzacji sp^3 i sp^2 wyznaczany był przy użyciu rentgenowskiej spektrometrii fotoelektronów (XPS). Badanie te uzupełnione zostały o pomiary właściwości zwilżania warstw.

Jako główny cel rozprawy Autorka obrała wyjaśnienie współzależności pomiędzy charakterem fazy amorficznej oraz krystalicznej węgla o hybrydyzacji sp^2 i wielkością kryształitów diamentowych w warstwach. Rozwiązanie tego problemu wymagało również określenia zawartości węgla amorficznego o hybrydyzacji sp^3 , zawartości wodoru i trans-poliacetyleny występującego na granicach ziaren diamentowych.

Ocena formalna i merytoryczna pracy

Praca doktorska Pani mgr Anny Dychalskiej ma układ typowy dla prac doświadczalnych. Na główną część rozprawy składa się 5 rozdziałów oraz podsumowanie liczące łącznie 126 stron. Są one uzupełnione o spis literatury, spis ilustracji (83) i tabel (5), jak również spis osiągnięć naukowych Autorki. Zarówno stan badań, jak też prezentacja i dyskusja uzyskanych wyników jest podparta 145 odwołaniami do literatury przedmiotu.

Rozdział pierwszy stanowi przegląd literaturowy dotyczący technik i mechanizmu wzrostu CVD warstw diamentowych oraz właściwości fazy diamentowej, grafitowej, węgla amorficznego oraz trans-poliacetyleny, które współwystępują w warstwach hodowanych metodą CVD.

Rozdział drugi dotyczy metodologii badań. Autorka opisuje w nim stan wiedzy na temat analiz widm rozpraszania ramanowskiego diamentu, grafitu i węgla amorficznych. Spektroskopia rozpraszania ramanowskiego jest nieocenionym narzędziem w badaniach warstw diamentowych CVD. Dostarcza wiedzy o (1) jakości kryształitów diamentowych, (2) występujących w nich naprężeniach, (3) wielkości i uporządkowaniu fazy grafitowej oraz fazy węgla amorficznego. Wydobycie informacji o strukturze diamentu CVD na podstawie widm ramanowskich jest zagadnieniem metodologicznie złożonym. Widma zawierają oprócz linii diamentowej grafitowe pasma D, G i D' oraz tło luminescencyjne. W rozdziale tym Autorka opisuje również metodologię pomiarów i analiz obrazów SEM i AFM, spektroskopii XPS oraz pomiarów kąta zwilżania. Informacje uzyskane za pomocą tych technik eksperymentalnych stanowiły uzupełnienie i zarazem punkt odniesienia dla badań zjawiska rozpraszania ramanowskiego, który stanowi punkt ciężkości pracy.

W rozdziale trzecim przedstawione zostały parametry techniczne procesu osadzania warstw diamentowych CVD.

Kolejny podrozdział dotyczył oszacowania udziału struktur trans-poliacetylenowych w warstwach diamentowych na podstawie analizy pasm pochodzących od trans-poliacetyleny w widmach rozpraszania ramanowskiego oraz oszacowania długości łańcuchów trans-poliacetylenowych. Autorka wykazała, że zawartość struktur trans-poliacetylenowych rośnie wraz ze zmniejszaniem się wielkości ziaren diamentowych w badanych warstwach. Obecność łańcuchów trans-poliacetylenowych jest skorelowana z obecnością klastrów grafitowych i łańcuchów olefinowych.

W podrozdziale 4.4 Autorka dokonała zestawienia składu polikrystalicznych warstw diamentowych z uwzględnieniem diamentu krystalicznego, węgla amorficznego sp^3 , trans-poliacetyleny oraz węgla amorficznego sp^2 pod kątem zbadania korelacji pomiędzy mapami topograficznymi AFM i odpowiadającymi im mapami mikroramanowskimi. W przypadku warstw mikrodiamentowych fazę węgla amorficznego obserwuje się na granicach ziaren. Same ziarna mikrodiamentowe podlegają naprężeniom ściskającym i rozciągającym. Natomiast nanodiamenty mają tendencję skupiania się w skupiskach przypominających kwiaty kalafiora. Rozkład węgla amorficznego w tych warstwach jest bardziej jednorodny. Niski poziom tła luminescencyjnego w nanokrystalitach diamentowych jest kolejnym dowodem na wysoki stopień grafityzacji w tych materiałach. Z analizy współzależności pomiędzy topografią i mapami mikroramanowskimi Autorka wyciąga dodatkowe wnioski, że niezależnie od tego, jaki jest efekt końcowy wzrostu CVD (mikro- czy nanodiamenty), wzrost zawsze zaczyna się od fazy amorficznej sp^3 , która staje się prekursorem wzrostu fazy krystalicznej. Każdorazowo wzrost zaczyna się od mniejszych struktur, które w odpowiednich warunkach łączą się w większe mikrokrystality bądź wzrost przestaje na nanokrystalitach o strukturze kwiatu kalafiora. Z tego powodu na ścianach mikrokrystalitów znajduje się węgiel amorficzny o hybrydyzacji sp^3 , natomiast na granicach ziaren węgiel o hybrydyzacji sp^2 .

Ostatni podrozdział 4.5 dotyczy właściwości powierzchniowych warstw diamentowych. Zwilżalność warstw jest tym mniejsza, im większe rozmiary krystalitów diamentowych i wyższy współczynnik jakości warstw. Autorka zaobserwowała również wpływ zawartości wodoru i węgla amorficznego sp^3 wyrażającego się stosunkiem nachylenia tła luminescencyjnego do natężenia linii G na wzrost kąta zwilżania. Wpływ zawartości wodoru na kąt zwilżania potwierdza się także w analizach widm XPS. W rozdziale tym Autorka pokazała, że zawartości frakcji węgla sp^3 i sp^2 jak również zawartości wodoru uzyskane z analiz widm rozpraszania ramanowskiego są dobrze skorelowane z wynikami analiz powierzchniowych metodą XPS. W rozdziale tym przeanalizowany został również wpływ obecności węgla amorficznego o różnych zawartościach procentowych frakcji o hybrydyzacji sp^3 na natężenie tła luminescencyjnego. Zmiany natężenia tła luminescencyjnego są tym mniejsze, im większa zawartość frakcji sp^3 w fazie amorficznej.

Rozdział 5 stanowi dyskusję uzyskanych wyników. Odnosząc wyniki analiz do modelu trójstopniowej amorfizacji Ferrariego-Robertsona Autorka stwierdza, że w zależności od wielkości końcowej krystalitów diamentowych współobecny w warstwach węgiel amorficzny

Najobszerniejszy rozdział czwarty stanowi omówienie uzyskanych wyników. W podrozdziale 4.1 opisane zostały podstawowe parametry 8 reprezentatywnych próbek warstw diamentowych CVD, w tym średnie średnice ziaren z odchyleniami wyznaczone na podstawie obrazów SEM i AFM oraz widma rozpraszania ramanowskiego uzyskane przy wzbudzeniu promieniowaniem laserowym o długości fali 325 nm, 488 nm, 514,5 nm oraz 785 nm. Jako odniesienie dla warstw diamentowych CVD zmierzone zostały również widma rozpraszania ramanowskiego węgla amorficznego oraz węgla diamentopodobnego (DLC) o dwóch różnych zawartościach fazy sp^3 (55% i 65%). W dalszej części tego podrozdziału Autorka przedstawiła wyniki analiz widm, które poddawała rozkładowi na pasma pochodzące od krystalitów diamentowych, szerokich pasm D i G pochodzących od fazy węgla sp^2 oraz pasm pochodzących od trans-poliacetyleny. Przedmiotem dyskusji była dyspersja pasm D i G, stosunek natężeń pasma D i G, położenie pasm pochodzących od trans-poliacetyleny oraz zachowanie pasma diamentowego w próbkach o różnych wielkościach krystalitów diamentowych. Z przedstawionych analiz wynika, że w warstwach nanodiamentowych występują silniejsze pasma pochodzące od trans-poliacetyleny.

Podrozdział 4.2 dotyczy charakteryzacji węgla amorficznego w warstwach diamentowych CVD. Celem przeprowadzonej w tym rozdziale analizy było wykazanie, jak zmienia się uporządkowanie węgla amorficznego wraz ze zmianą wielkości ziaren. Jak pokazała Autorka, współczynnik jakości diamentu $Q(D)$ wyznaczany na podstawie wzoru zaproponowanego przez Silvę (formuła 3 w pracy) maleje ze zmniejszaniem się wielkości ziaren diamentowych. Dla ziaren o rozmiarach poniżej 500 nm spadek ten staje się bardziej spektakularny. Na podstawie analizy stosunku natężeń linii grafitowych D i G Doktorantka wyznaczyła wielkości nanodomien grafitowych będących miarą uporządkowania fazy sp^2 . Na podstawie dokonanych analiz Autorka stwierdziła, że spadkowi współczynnika jakości diamentu towarzyszy zwiększenie uporządkowania fazy sp^2 od amorficznego węgla sp^2 do nanokrystalicznego grafitu. Wyznacznikiem uporządkowania struktur węglowych sp^2 jest również dyspersja pasm D i G. Analizy dyspersji pasma G również potwierdzają, że warstwy diamentowe o najmniejszych wielkościach krystalitów zawierają dobrze uporządkowany nanografit. Opierając się na modelu Zhanga (Ref. 100) Autorka obliczyła względną zawartość klastrów grafitowych, pierścieni aromatycznych oraz łańcuchów olefinowych w warstwach diamentowych. Zaobserwowała tendencję spadkową zawartości klastrów grafitowych wraz ze wzrostem wielkości krystalitów diamentowych oraz współczynnika jakości diamentu. Jednocześnie rośnie udział pierścieni aromatycznych oraz łańcuchów olefinowych.

W oparciu o model Marchona Autorka określiła zawartość tetraedrycznego węgla amorficznego (oraz wodoru) na podstawie analizy współczynnika nachylenia prostej odcinającej tło luminescencyjne w widmie rozpraszania Ramana w zakresie $1000-2000\text{ cm}^{-1}$. Na końcu podrozdziału Autorka zamieściła diagram potrójny koncentracji klastrów grafitowych pierścieni aromatycznych oraz łańcuchów olefinowych.

znajduje się bądź w II stopniu amorfizacji (diament mikrokrystaliczny) bądź na przełomie I i II stopnia (diament nanokrystaliczny). Dyskutowany jest również wpływ wielkości ziaren diamentowych na uporządkowanie węgla amorficznego oraz zawartości struktur transpoliacetylenu. Bardzo ważnym punktem dyskusji jest określenie stosowności szacowania zawartości wodoru na podstawie analizy tła luminescencyjnego występującego w widmach rozpraszania ramanowskiego.

Ostatni rozdział pracy doktorskiej stanowi podsumowanie uzyskanych wyników badań.

Przedstawiona praca posiada elementy nowości naukowej i stanowi oryginalny wkład do badań właściwości polikrystalicznych warstw diamentowych wytwarzanych metodą CVD. Autorka osiągnęła założony cel badawczy, czyli wyjaśnienie współzależności pomiędzy charakterem fazy amorficznej oraz krystalicznej węgla o hybrydyzacji sp^2 i wielkością kryształitów diamentowych w warstwach osadzanych metodą CVD, co stanowi przesłankę do ogólnej pozytywnej oceny pracy doktorskiej. Autorka opracowując metodologię analizy widm ramanowskich wykazała się w tym trudnym obszarze dużą wiedzą, wyczuciem i dojrzałością badawczą. Bardzo dobrą decyzją było wykorzystanie (1) modelu trójstopniowej amorfizacji Ferrariego i Robertsona w kontekście analizy położenia i natężenia pasm G, D i D', (2) trójskładnikowego diagramu fazowego dla węgla amorficznych Zhanga w kontekście analiz dyspersji pasm D i G widm oraz (3) modelu Marchona w kontekście oceny zawartości wodoru na podstawie natężenia tła luminescencyjnego.

Uwagi krytyczne

W ocenie współczynnika jakości (idealności) warstw diamentowych, który stanowił jeden z istotnych parametrów oceny jakości warstw diamentowych, Autorka posługiwała się wzorem Silvy (formuła 3 na str. 31, Ref. 81), w którym zakładała, że „intensywność rozpraszania grafitu jest 75 razy większa niż diamentu”, str. 30 pracy. Nie wynika to wprost z referencji [1], na który powołuje się Autorka. Wymaga to dodatkowego komentarza.

W dyskusji wyników (Rozdział 5) zdecydowanie zabrakło komentarza do wyników pomiarów kąta zwilżania przedstawionych w rozdziale 4.5.1. Są one bardzo istotne z punktu widzenia zastosowania cienkich warstw diamentowych w elektrochemii. Istotnym czynnikiem kształtującym strukturę międzyfazową wody i powierzchni diamentów są wiązania wodorowe. Dlatego dodatkowego komentarza wymagają następujące kwestie: (1) jak terminowanie wodorem fazy diamentowej wpływa na hydrofobowość oraz (2) jak obecność fazy grafitowej wpływa na hydrofobowość. Na właściwości hydrofobowe/hydrofilowe ma również wpływ starzenie próbek, tzn. ekspozycja na działanie powietrza.

W części literaturowej zabrakło odniesień do wyników teoretycznych, zwłaszcza jeśli chodzi o wyniki najnowszych prac obliczeniowych metodą DFT struktur hybrydowych diament/grafit, np. [F. Piazza et al. Carbon 156 (2020) 234 <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2019.09.057>].

Nie jest to zarzut, raczej sugestia co do dalszych planów badawczych Autorki opisanych w podsumowaniu pracy.

Tekst jest dobrze zredagowany. Jednakże Autorka w nie do końca przemyślany sposób tłumaczy na język polski terminy angielskie. Na przykład *quality factor* spolszcza jako 'współczynnik idealności' zamiast lepiej brzmiący 'współczynnik jakości'. Nie udało się również uniknąć licznych anglicyzmów, jak np. 'kompozycja chemiczna' zamiast 'skład chemiczny', 'intensywność' zamiast 'natężenie'. Szczegółową listę uwag edytorskich przekazałem Autorce osobiście.

Wnioski końcowe

Podsumowując rozprawę doktorską Pani mgr Anny Dychalskiej oceniam ją pozytywnie. Rozprawa jest znaczącym dorobkiem naukowym Autorki. W szczególności rozprawa posiada elementy nowości naukowej i stanowi oryginalny wkład w zakresie badań nad polikrystalicznymi cienkimi warstwami diamentowymi osadzonymi metodą CVD. Doktorantka jest współautorką ośmiu publikacji indeksowanych w bazie JCR oraz dwóch rozdziałów w monografiach. Doktorantka prezentowała swoje wyniki badań w formie referatów podczas jednej konferencji międzynarodowej oraz pięciu krajowych, oraz w formie plakatów podczas trzech konferencji międzynarodowych. Była również współautorką czterech wystąpień konferencyjnych.

Doktorantka odbyła dwa staże zagraniczne. Kierowała dwoma projektami badawczymi, w trzecim była wykonawcą. Zespół badawczy, w którego pracach brała udział, został uhonorowany za wybitne osiągnięcia naukowe Nagrodą Rektora Politechniki Poznańskiej.

Wobec powyższego stwierdzam, że przedstawiona do recenzji praca doktorska spełnia wymagania stawiane rozprawom doktorskim i wnoszę o dopuszczenie Pani mgr Anny Dychalskiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.



Paweł Szroeder