

Gliwice, dn. 17.07.2023 r.

Dr hab. inż. Miroslawa Pawlyta, prof. PŚ.
Laboratorium Badania Materiałów
Wydział Mechaniczny Technologiczny
Politechnika Śląska
ul. Konarskiego 18a, 44-100 Gliwice
E-mail: mirosława.pawlyta@polsl.pl

Recenzja pracy doktorskiej mgr inż. Pauliny Dzienny pt. „The influence of external factors on the formation and properties of self-organizing laser-induced alloy nanoparticles”.

Podstawę formalną recenzji stanowiła decyzja Rady Dyscypliny Naukowej Automatyka, Elektronika, Elektrotechnika i Technologie Kosmiczne Politechniki Wrocławskiej z dnia 24 kwietnia 2023 roku. Rozprawa doktorska została przygotowana w Katedrze Teorii Pola, Układów Elektronicznych i Optoelektroniki Wydziału Elektroniki, Fotoniki i Mikrosystemów Politechniki Wrocławskiej. Promotorem pracy jest dr hab. inż. Arkadiusz Antończak.

Ocena problematyki badawczej

Przedłożona do recenzji praca dotyczy ciekawych, istotnych z punktu widzenia elektroniki i słabo poznanych zagadnień, które mają ogromny potencjał aplikacyjny, ale jednocześnie ze względu na duże ryzyko niepowodzenia nie są w wystarczającym stopniu uwzględniane przez przemysł. Prezentowane badania wchodzą w zakres badań podstawowych i godne polecenia jest podejmowanie tak ambitnej tematyki w ramach realizacji doktoratu. Druga cecha, która ujęła mnie w czasie lektury recenzowanej pracy to fakt, że dotyczy praktycznego wykorzystania nanotechnologii i potwierdza użyteczność badań w skali atomowej.

Praca koncentruje się na ocenie możliwości wytwarzania nanocząstek stopowych poprzez laserowe odwilżanie cienkich warstw Au/Sn. Odwilżanie cienkich warstw jest jedną z kilku technik fizycznego wytwarzania nanocząstek, przy czym warto podkreślić, że dotychczas wykorzystywaną głównie do syntezy nanocząstek metalicznych. Jedynie kilka publikacji opisuje jej zastosowanie do wytwarzania nanocząstek bimetalicznych. Doktorantka jednoznacznie i przekonująco wskazała lukę badawczą obejmującą możliwość zastosowania laserowego odwilżania cienkich warstw do wytwarzania nanocząstek AuSn. Część eksperymentalna obejmowała wytworzenie nanocząstek i ocenę możliwości skalowania procesu w celu uzyskania jednorodnego pokrycia większych powierzchni. Zakres pracy doktorskiej uwzględniał charakterystycję wielkości i rozkładu wytwarzanych nanocząstek, wpływ morfologii i składu początkowych cienkich warstw na przebieg procesu i jego rezultaty oraz możliwość modyfikowania właściwości nanocząstek poprzez zmianę parametrów lasera.

Zagadnienie dotyczące wytwarzania nanocząstek stopowych poprzez laserowe odwilżanie cienkich warstw są bardzo atrakcyjne ze względu na potencjał ich wykorzystania w skali przemysłowej. Badania zakończone sukcesem w skali laboratoryjnej mogą zostać stosunkowo łatwo zautomatyzowane i mają dużą szansę powodzenia w większej skali, również pod kątem korzyści ekonomicznych.

Ocena formalna rozprawy

Rozprawa napisana jest w języku angielskim i składa się z piętnastu rozdziałów oraz spisu skrótów i symboli, literatury (171 pozycji), spisu rysunków i tabel, streszczenia w języku angielskim i polskim oraz listy publikacji własnych (12 pozycji). Całość rozprawy zawarta jest na 97 stronach maszynopisu. Układ rozprawy jest nowoczesny. Praca jest spójna i logicznie przedstawiona. Ważną zaletą, zwłaszcza z punktu widzenia recenzentki, jest jej przejrzystość oraz wyraźne przedstawienie wszystkich informacji, które potrzebne są do jej oceny. Praca jest przygotowana niezwykle starannie pod względem językowym i edytorskim.

Rozprawa doktorska zawiera trzy zasadnicze części. Pierwsza z nich (Rozdziały 2-5) to wstęp teoretyczny. Stanowi wprowadzenie do części eksperymentalnej i obejmuje kolejno opis nanocząstek bimetalicznych wraz z metodami ich wytwarzania, opis osadzania cienkich warstw, obróbki laserowej oraz procesu odwilżania. Rozdział 6 stanowi przegląd wykorzystanych technik badawczych: mikroskopii sił atomowych (AFM), skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM), spektroskopii dyspersji charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego (EDX), rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronów (XPS), elipsometrii spektroskopowej (SE) oraz transmisyjnej mikroskopii elektronowej (TEM). Trzecia część (Rozdziały 7-14) to wyniki badań własnych. Przedstawiają kolejno układ i sposób realizacji obróbki laserowej, sposób przygotowania cienkich warstw, charakterystycję ich morfologii, własności optycznych i trwałości, analizę wpływu parametrów obróbki laserowej na wielkość, rozkład i stopień pokrycia powierzchni przez nanocząstki, analizę wpływu morfologii cienkich warstw na wielkość nanocząstek bimetalicznych, analizę struktury krystalicznej i elektronowej nanocząstek oraz ich własności optycznych. Część trzecią kończy ocena możliwości wytwarzania analizowanych nanostruktur w większej skali.

Na podkreślenie i wysoką ocenę zasługuje dobrze opracowany przegląd literatury. Opis jest zrozumiały, ciekawy i jednocześnie zawiera wszystkie potrzebne informacje. Znacznie mniej zrozumiała jest część dotycząca opisu wyników badań własnych, zwłaszcza część zawierająca opis materiału do badań. Oznaczenia próbek są mało intuicyjne ($T, T_+, T_-, T_A, T_S, F, F_+, F_-, F_A, F_S$). Tabela zawierająca listę analizowanych próbek i schematyczny rysunek przedstawiający układ i grubości warstw znajdują się w rozdziale 8 (Przygotowanie podłoży) i trudno je ponownie odszukać, co w trakcie dalszej lektury okazuje się konieczne. Ponadto w dalszej części pojawiają się kolejne oznaczenia. Przykładem są $F_D, F_{Dmin}, F_{th}, F_0$ na rys. 32 oraz T_E i F_E , których nie ma w tabeli 3. Ich znaczenie jest trudne do odszyfrowania, nawet w wersji elektronicznej z możliwością przeszukiwania tekstu. Takie oznaczenia prawdopodobnie odzwierciedlają historię powstawania pracy, która skupiona była na przygotowywaniu kolejnych publikacji. Konieczność połączenia ich w spójną całość mogła przysporzyć Autorce problemów i niestety jest to widoczne.

Ocena merytoryczna rozprawy

Cele pracy wypunktowano precyzyjnie w rozdziale 1.2. Zaplanowano i wykonano badania umożliwiające ocenę możliwości laserowego odwilżania cienkich warstw Au/Sn, wpływu parametrów obróbki laserowej na morfologię i rozmieszczenie nanocząstek, wpływu morfologii cienkich warstw na morfologię i rozmieszczenie otrzymany nanocząstek, analizę wpływu utleniania cienkowarstwowego na proces odwilżania i jego wyniki oraz możliwości skalowania procesu. W pracy przedstawiono bogatą dokumentację wykonanych pomiarów i analiz. Dużym plusem recenzowanej pracy doktorskiej jest fakt, że wyniki eksperymentów zostały przedstawione w sposób umożliwiający ich powtórzenie i weryfikację. W pracy brakuje natomiast konsekwentnie prowadzonej analizy niepewności pomiarowych i związanego z tym odpowiedniego zapisu wartości liczbowych wyznaczanych parametrów.

Pani mgr inż. Paulina Dzienny wybrała ciekawą i aktualną tematykę, opisała wszystkie etapy jej realizacji i objaśniła uzyskane wyniki. Poziom merytoryczny pracy jest bardzo wysoki i zawiera wiele nowych elementów dotyczących kontrolowanego wytwarzania nanocząstek bimetalicznych o dużym potencjale aplikacyjnym. Praca jest wybitna pod względem wykorzystania zaawansowanych technik badawczych w badaniach wymagających materiałów nanostrukturalnych. Wśród osiągnięć rozprawy doktorskiej chciałabym podkreślić:

- eksperymentalnie i dobrze udokumentowane potwierdzenie możliwości wytwarzania nanocząstek AuSn metodą laserowego odwilżania cienkich warstw;
- potwierdzenie możliwości kontrolowania składu nanocząstek, w tym obecności powłoki tlenku cyny, co jest uważane za korzystne w większości ich aplikacji zastosowań opisanych w literaturze;
- uzyskanie wyników w zakresie tematyki badawczej, która może zostać rozszerzona do innych kompozycji bimetalicznych.

Przygotowanie rozprawy doktorskiej wymagało od Doktorantki długotrwałego i aktywnego zaangażowania w realizację badań eksperymentalnych. Znajomość i prawidłowe wykorzystanie technik oraz umiejętność zorganizowania i przeprowadzenia eksperymentów, a następnie

poprawnego zinterpretowania wyników potwierdza, że Doktorantka posiada umiejętności zarówno samodzielnego formułowania problemów naukowych, jak i ich rozwiązywania.

Zasadniczo nie zgłaszam uwag krytycznych do recenzowanej pracy doktorskiej. Uważam jedynie, że Doktorantka powinna bardziej odważnie wyrażać swoją opinię dotyczącą istotności obserwowanych zależności, również wtedy, gdy nie są one jednoznaczne. Moim zdaniem prezentowane wyniki powinny być poddane bardziej krytycznej analizie. Dlatego proszę, aby Doktorantka odniosła się do stwierdzenia podanego na str. 74, że grubości warstw T i F po odwilżaniu laserowym wynosiły 26.3 ± 0.3 nm i 13.3 ± 0.4 nm. Uważam, że podanie wyników ilościowej analizy składu chemicznego (rys. 49) jest błędem. W trakcie obrony chciałabym poprosić również o omówienie różnic wykorzystania techniki EDX w skaningowym i transmisyjnym mikroskopie elektronowym. W szczególności proszę o wskazanie źródeł błędów pomiarowych w obu przypadkach. Czy przy rysowaniu histogramów stosowano jakąś zasadę dotyczącą ustalania liczby klas?

Moim zdaniem błędem lub co najmniej stratą dla jakości prezentowanej pracy jest brak rozwiązania dyfrakcji elektronowej (rys. 55), które jednoznacznie potwierdza i identyfikuje fazę bimetaliczną. Proszę o przedstawienie rozwiązania dyfraktogramu elektronowego.

Ocena końcowa

Uważam, że przedstawiona mi do recenzji rozprawa doktorska pt. „The influence of external factors on the formation and properties of self-organizing laser-induced alloy nanoparticles” jest bardzo wartościowa pod względem naukowym i spełnia wymagania formalne stawiane rozprawom doktorskim, a jej Autorka Pani mgr inż. Pauliny Dzienny zasługuje na stopień doktora nauk inżynieryjno-technicznych w dyscyplinie elektronika i po spełnieniu innych warunków formalnych wnoszę o jej publiczną obronę.

W mojej opinii recenzowana praca ze względu na podjęcie ambitnej tematyki, wysoki poziom i różnorodność zastosowanych zaawansowanych technik badawczych oraz przełomowy charakter uzyskanych wyników zasługuje także na wyróżnienie, jeśli spełnione są formalne warunki zdefiniowane przez Radę Dyscypliny Naukowej Automatyka, Elektronika, Elektrotechnika i Technologie Kosmiczne Politechniki Wrocławskiej. Wyróżniający dorobek naukowy Doktorantki stanowi dodatkowe uzasadnienie mojego wniosku.

