



**RECENZJA ROZPRAWY DOKTORSKIEJ DLA RADY WYDZIAŁU AUTOMATYKI,  
ELEKTRONIKI I INFORMATYKI POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ**

**Tytuł rozprawy: „Comparative analysis of the surface properties of tin dioxide SnO<sub>2</sub>  
one-dimensional and two-dimensional nanostructures”**

**Autor rozprawy: mgr inż. Michał Sitarz**  
**Promotor rozprawy: prof. dr hab. inż. Jacek Szuber**  
**Promotor pomocniczy: dr inż. Monika Kwoka**  
**Dziedzina: nauki techniczne**  
**Dyscyplina: elektronika**

Jedno- i dwu-wymiarowe nanostruktury półprzewodnikowe są w ostatnich latach przedmiotem intensywnej badań ze względu na ich unikalne właściwości elektryczne, optyczne, chemiczne i mechaniczne związane ze sposobem wytwarzania i ich rozmiarami. Mogą one znaleźć szereg zastosowań w konstrukcji nowych elementów elektronicznych, optoelektronicznych i sensorów na bazie różnego rodzaju nanostruktur. Rozwój technologii wytwarzania nanostruktur umożliwił dynamiczny rozwój elementów prototypowych. Jednym z intensywnie badanych materiałów jest dwutlenek cyny, który jako półprzewodnik z szeroką przerwą wzbronioną może znaleźć być stosowany w konstrukcji elementów optoelektronicznych, przezroczystej elektronice, jako pokrycie anty-odbiciowe ogniw fotowoltaicznych oraz materiał do wytwarzania sensorów gazów. W chwili obecnej istnieje szereg dobrze opanowanych technik wytwarzania jedno- i dwu-wymiarowych nanostruktur SnO<sub>2</sub> takich jak: PVD (physical vapour transport – fizyczny transport z fazy gazowej), CVD (chemical vapour deposition – chemiczne osadzanie z fazy gazowej), pyroliza ze sprayu, sol-gel, elektroprzędzenie oraz szereg innych. W zależności od zastosowanej techniki wytwarzane nanostruktury mają różne właściwości oraz przeznaczenie. Z tego względu praca mgr inż. Michała Sitarza dobrze wpisuje się w badania prowadzone w wiodących laboratoriach badawczych w kraju i na świecie.

Mgr inż. Michał Sitarz – Autor rozprawy, postawił sobie za cel określenia<sup>o</sup> właściwości powierzchni nanodrutów SnO<sub>2</sub>, wytwarzanych techniką PVD na podłożu Si (100) z osadzonymi nanowarstwami Ag, Au lub Pt, oraz porównanie uzyskanych wyników z właściwościami powierzchni nanowarstw SnO<sub>2</sub>, wy-

tworzonych techniką L-CVD (stymulowaną laserem techniką CVD), osadzanych na podłożach Si (100) z mono-warstwą Ag.

W ramach przeprowadzonych badań określono:

- morfologię powierzchni nanodrutów PVD SnO<sub>2</sub> metodą skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM),
- stechiometrię i skład powierzchni, nanodrutów PVD SnO<sub>2</sub> i nanowarstw L-CVD SnO<sub>2</sub>, metodą rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronowej (XPS),
- zachowanie się gazów resztkowych na powierzchni, nanodrutów PVD SnO<sub>2</sub> i nanowarstw L-CVD SnO<sub>2</sub>, metodą spektroskopii desorpcji termicznej (TDS).

Przeprowadzone badania umożliwiły wyjaśnienie obserwowanych różnic we właściwościach sensorycznych obu rodzajów materiałów.

Praca ma charakter doświadczalno-teoretyczny. Szczegółowe cele rozprawy zostały sformułowane przez je Autora w sposób prawidłowy. Praca ma duży element nowości, a jej tematyka jest aktualna i ważna dla rozwoju badań związanych z nowymi materiałami do zastosowań w sensorach gazów.

W oparciu o wszechstronną analizę danych literaturowych Autor zaplanował metodykę i zakres prac badawczych. W rozprawie mgr inż. Michał Sitarz powołuje się na 61 prac źródłowych, w tym 2, w których jest głównym autorem lub współautorem. Wnioski z ich analizy sformułowano w sposób prawidłowy, świadczący o dobrej znajomości problematyki rozprawy.

Przedstawiona do recenzji rozprawa liczy 79 stron i składa się ze: spisu treści, ośmiu rozdziałów, bibliografii, spisu rysunków i spisu tabel. W rozdziale pierwszym przedstawiono motywację do podjęcia badań. W rozdziale drugim Autor rozprawy omówił podstawowe właściwości nanostruktur SnO<sub>2</sub>, zaprezentował ich ogólną klasyfikację oraz przedstawił, podstawowe, charakterystyki nanostruktur, wytwarzanych różnymi metodami, do zastosowań w sensorach gazów. Rozdział trzeci zawiera prezentację celu i zakresu rozprawy. Podstawy teoretyczne metod analitycznych wykorzystanych w pracy do badania właściwości nano-warstw i nanostruktur SnO<sub>2</sub> omówiono w rozdziale czwartym. Część eksperymentalną rozprawy przedstawiono w rozdziale piątym, który składa się z dwóch części. W części pierwszej rozdziału omówiono przygotowanie próbek do badań. Nano-druły SnO<sub>2</sub> syntezowano techniką PVD, na podłożach Si(100) pokrytym cienkimi warstwami metali katalitycznych (Ag, Au i Pt) osadzanych techniką rozpylania magnetronowego. Jako materiał do syntezy nanodrutów stosowano proszek SnO<sub>2</sub>. Procesy prowadzono w atmosferze argonu jako gazu nośnego. Nanodruły syntezowano w Laboratorium Sensorów, Zakładu Technik Informacyjnych, Uniwersytetu w Brescii we Włoszech. Nano-warstwy SnO<sub>2</sub> wytwarzano w Centrum ENEA we Frascati, Włochy, na podłożach Si (100) typu p, stosując jako materiał źródłowy tetrametylek cyny, w atmosferze tlenu. Proces aktywowano przy pomocy lasera ekscymerowego ArF. Nano-warstwy SnO<sub>2</sub> pokrywano pojedynczą mono-warstwą srebra. W drugiej części rozdziału piątego

opisano systemy pomiarowe zastosowane w badaniach: SEM, XPS oraz TDS. W rozdziale szóstym, zaprezentowano szczegółowe rezultaty badań, technikami SEM, XPS i TDP, nanodrutów SnO<sub>2</sub> syntezowanych techniką PVD. W celach porównawczych zbadano również właściwości nanodrutów SnO<sub>2</sub>, osadzanych na podłożach Si (100) bez użycia warstwy metalu katalitycznego. Zestawiono wyniki badań uzyskane dla poszczególnych rodzajów nanodrutów. Rozdział szósty zawiera szczegółową analizę porównawczą właściwości nanodrutów SnO<sub>2</sub>, syntezowanych techniką PVD oraz nanowarstw SnO<sub>2</sub>, osadzanych techniką L-CVD. Wnioski z przeprowadzonych badań Autor rozprawy, mgr inż. Michał Sitarz, zawarł w rozdziale ósmym. W rozdziale tym określony został również oryginalny wkład Autora rozprawy w badania, prowadzone w Polsce i na świecie, nad właściwościami nanostruktur SnO<sub>2</sub> oraz możliwością ich zastosowania do wytwarzania sensorów gazów o parametrach lepszych w porównaniu z parametrami komercyjnie dostępnych sensorów.

Mgr inż. Michał Sitarz do weryfikacji sformułowanych hipotez badawczych wybrał właściwy i adekwatny zestaw metod badawczych obejmujących realizację eksperymentów osadzania oraz analizę wytworzonych struktur technikami SEM, XPS i TDS. Zastosowanie tych metod pozwoliło na przetestowanie głównej hipotezy badawczej, że różnice w charakterystykach sensorowych materiałów SnO<sub>2</sub> mogą być związane z różną ilością oraz różnym zachowaniem zanieczyszczeń węglowych, na powierzchni nanostruktur SnO<sub>2</sub> wytwarzanych różnymi metodami, co można skorelować z różnicami w ich morfologii i stechiometrii.

Praca jest oryginalna, a prezentowane wyniki badań stanowią samodzielny i oryginalny dorobek mgr inż. Michała Sitarza. Do najważniejszych osiągnięć Autora można zaliczyć:

- stwierdzenie, że w przypadku nanodrutów SnO<sub>2</sub>, osadzonych na podłożu Si pokrytym metalami katalitycznymi (Ag, Au i Pt) rodzaj metalu katalitycznego wpływał na ich kształt i morfologię oraz właściwości chemiczne powierzchni,
- zaobserwowanie, że nanodrutu SnO<sub>2</sub>, syntezowane techniką PVD na podłożach Si(100) z warstwami metalicznymi, wykazywały różny stopień odstępstwa od składu stechiometrycznego SnO<sub>2</sub>. Stopień odstępstwa był największy w przypadku nanodrutów osadzanych na warstwie Au,
- stwierdzenie, że nanodrutu PVD SnO<sub>2</sub>, osadzone na podłożu Si (100) z warstwą Ag, miały mniejszy stopień odstępstwa od składu stechiometrycznego SnO<sub>2</sub> w porównaniu z nanowarstwami Ag/SnO<sub>2</sub> osadzonymi techniką L-CVD,
- obserwację, że na powierzchni nano-warstw L-CVD Ag/SnO<sub>2</sub> zanieczyszczenia węglem adsorbowały się silniej niż na powierzchni nanodrutów SnO<sub>2</sub> wytwarzanych w procesie PVD.

Uzyskane wyniki mają duże znaczenie dla dalszej optymalizacji technologii nanostruktur SnO<sub>2</sub> do zastosowań sensor. Stanowią one ważny wkład Autora w rozwój tej tematyki badawczej.

Autor wykazał się umiejętnością poprawnego i przekonującego przedstawienia prac eksperymentalnych i wyników pomiarów oraz prawidłowej analizy rezultatów przeprowadzonych badań. Praca ma prawidłowy układ, który nie budzi żadnych zastrzeżeń. Od strony edytorskiej jej jakość nie budzi zastrzeżeń poza niską jakością rysunku 2.5 i rysunku 2.6. Nie wpłynęło to na ogólnie pozytywną ocenę strony edytorskiej rozprawy przez Recenzenta.

Recenzentowi zabrakło w Rozprawie następujących rzeczy: obrazów SEM nanowarstw L-CVD Ag/SnO<sub>2</sub> oraz L-CVD SnO<sub>2</sub>, zestawienia, na przykład w postaci tabeli, wymiarów, kształtów i gęstości nano-drutów PVD SnO<sub>2</sub>, oraz informacji jaki wpływ na te parametry ma proces ich syntezy. Pewne zastrzeżenia Recenzenta budzi też brak jednoznacznie sprecyzowanej tezy rozprawy oraz jej dość ogólnikowy charakter.

Nie stwierdzam, poza sformułowanymi wyżej uwagami, występowania innych, istotnych uchybień i słabych stron prezentowanej rozprawy.

Nie ma to wpływu na ogólnie pozytywną ocenę rozprawy i pozwala stwierdzić, że sformułowane przez Autora hipotezy badawcze zostały zweryfikowane.

Recenzent stwierdza, że rozprawa mgr inż. Michała Sitarza stanowi oryginalny i samodzielny dorobek Autora oraz spełnia z nadmiarem wymagania stawiane rozprawom doktorskim przez obowiązujące przepisy.

Biorąc pod uwagę dorobek naukowy mgr inż. Michała Sitarza i pozytywną ocenę Jego pracy doktorskiej uważam, że w myśl ustawy z 14 marca 2003 r (Dz. U. Nr 65, poz. 595, z późn. zm.) o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki, mgr inż. Michał Sitarz spełnia wymagania stawiane kandydatom do stopnia naukowego doktora nauk technicznych i wnioskuję o dopuszczenie do publicznej obrony przedstawionej pracy.

R. Paszkiewicz

Prof. dr hab. inż. Regina Paszkiewicz

