



Bydgoszcz, 05.04.2012 r.

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr inż. Barbary Hajduk pt.: „Badania morfologii i własności fizycznych cienkich warstw poliazometin”



Podstawą formalną opracowania niniejszej recenzji jest zlecenie Dziekana Wydziału Mechanicznego Technologicznego Politechniki Śląskiej, Pana prof. dr. hab. inż. Jerzego Świdra (pismo RMT0 – 282/D/006/11/12 z dnia 07.03.2012 r.). Po wstępnej analizie treści rozprawy przesłanej mi przez Pana Dziekana stwierdzam, że jej tematyka jest zgodna z moimi zainteresowaniami naukowymi, co pozwala mi podjąć się opracowania recenzji merytorycznej tej rozprawy. Jednocześnie oświadczam, że nie prowadziłem i nie prowadzę z Doktorantką żadnych wspólnych badań naukowych oraz, że nie jesteśmy wspólnie autorami jakiegokolwiek publikacji naukowej.

1. Znaczenie tematyki, zakres i dyscyplina naukowa rozprawy

Wzrastająca troska współczesnych społeczeństw o zrównoważony rozwój naszej planety jest jednym z ważnych stymulatorów działań na rzecz oszczędzania zasobów naturalnych, a w tym szczególnie nieodnawialnych źródeł energii takich jak węgiel, gaz i ropa naftowa. Jedną z dróg tego oszczędzania jest zwiększenie wykorzystania energii ze źródeł odnawialnych, głównie takich jak wiatr, promieniowanie słoneczne oraz prądy wodne. Obecnie, pomimo dużych nakładów finansowych na rozwój technologii wykorzystywania energii z tych źródeł, jej udział w globalnym zużyciu energii jest stosunkowo niewielki. W wykorzystywaniu odnawialnych źródeł energii w Europie przodują Niemcy, gdzie około 15% zużywanej energii pochodzi z tych źródeł, przy czym dominujące znaczenie mają tam

Sekretariat Prodziekana ds. Nauki (PN)	
RMT	2012 -04- 11
L. dz. 353/D/006/11/12	

elektrownie wiatrowe. Prace nad rozwojem energetyki solarnej prowadzone są intensywnie także w Stanach Zjednoczonych, Japonii i wielu innych rozwiniętych państwach świata.

Do wytwarzania ogniw fotowoltaicznych stosuje się głównie krzem (ok. 80%), a także german oraz arsenek galu. Powszechne stosowanie krzemu w procesach wytwarzania wielu rodzajów urządzeń elektronicznych stymuluje poszukiwania innych materiałów, tańszych i łatwiej dostępnych. Jedną z alternatyw technologii krzemowej jest technologia, w której do produkcji układów elektronicznych stosuje się polimery organiczne.

W procesach wytwarzania ogniw fotowoltaicznych, stosowanych w energetyce solarnej, interesującą grupę materiałów stanowią skoniugowane polimery organiczne (polianilina, politiofen, poliacetylen, polipirol) o właściwościach podobnych do właściwości półprzewodników samoistnych. Stwarza to realne szanse wykorzystania ich jako warstw aktywnych w strukturach warstwowych tych ogniw. Jak dotychczas, sprawność polimerowych ogniw fotowoltaicznych jest kilkukrotnie niższa niż ogniw półprzewodnikowych, co stanowi podstawową barierę w ich zastosowaniu masowym. Jednak intensywne badania naukowe prowadzone w ostatnich latach skutkują ciągłym wzrostem sprawności tych ogniw, co powoli zwiększa szanse ich zastosowań praktycznych. Z tych względów bliższe poznanie właściwości skoniugowanych polimerów organicznych oraz opracowanie technologii ich wytwarzania jest zadaniem ważnym, zarówno ze względów poznawczych, jak i ze względów użytkarnych. Dotyczy to także różnych odmian poliazometyny należącej do tej grupy polimerów, a będących obiektem wszechstronnych badań naukowych prowadzonych w Centrum Badań Materiałów Polimerowych i Węglowych, gdzie zatrudniona jest Autorka recenzowanej rozprawy.

Przedmiotem rozprawy są badania podstawowe cienkich warstw poliazometin. Obejmują głównie prace związane z opracowaniem technologii otrzymywania tych warstw o zadanych parametrach oraz sterowanie ich właściwościami poprzez zmiany warunków nanoszenia, wprowadzanie odpowiednich domieszek i zmiany budowy łańcucha głównego makrocząsteczek.

Temat i zakres rozprawy odpowiadają zapotrzebowaniu współczesnej nauki i techniki. Obejmują one zagadnienia nowe, dotychczas jeszcze niezbadane, a jednocześnie należące do dynamicznie rozwijającego się i niezwykle użytecznego obszaru nauki oraz technologii, związanego z kształtowaniem unikalnych właściwości polimerów półprzewodzących. Dlatego należy wyrazić duże uznanie Promotorowi rozprawy, Panu dr hab. Janowi Wieszce, profesorowi nadzwyczajnemu Politechniki Śląskiej, za inspirację, nadzór merytoryczny oraz

trafne ustalenie zakresu nowatorskich badań przeprowadzonych w ramach tej rozprawy. Uznanie takie należy wyrazić również Doktorantce, za duży wkład pracy oraz ciekawe i wartościowe wyniki wykonanych badań.

Według podziału przedstawionego w Uchwale Centralnej Komisji do Spraw Stopni i Tytułów z dnia 24 października 2005 r. w sprawie określenia dziedzin nauki i dziedzin sztuki oraz dyscyplin naukowych i artystycznych (MP z 2005 r. nr 79, poz. 1120 ze zmianą w MP z 2008 r. nr 97, poz. 843 oraz w MP z 2010 r. nr 46, poz. 636 oraz w M.P. z 2011 r. nr 14, poz. 149) rozprawa ta kwalifikuje się do dziedziny nauki: **14. Nauki Techniczne** i wchodzącej w jej skład dyscypliny naukowej: **14.13 Inżynieria Materiałowa**, w zakresie związanym z szeroko pojętymi badaniami właściwości materiałów polimerowych oraz do dyscypliny naukowej: **5. Nauki fizyczne** i wchodzącej w jej skład dyscypliny naukowej: **5.3. Fizyka**, głównie w zakresie dotyczącym fizyki ciała stałego.

2. Teza badawcza i cele rozprawy

Teza badawcza recenzowanej rozprawy ma następujące brzmienie:

„Własności cienkich warstw poliazometyny PPI otrzymywanych metodą transportu chemicznego w fazie gazowej mogą być modyfikowane przez zmiany natężenia strumienia gazu transportującego, temperatury aldehydu i diaminy, ich różnicy oraz przez wbudowanie do łańcucha polimerowego atomów ograniczających długość fragmentów skoniugowanych, a także przez domieszkowanie polimeru w parach czynnika domieszkującego.”

Tak sformułowana **teza ma charakter opisowy i jest merytorycznie właściwa. Odzwierciedla ona trafnie istotę, oraz wynikający z niej zakres recenzowanej rozprawy.** Jednak ze względów formalnych bardziej poprawne byłoby zastąpienie wyrażenia: *„metodą transportu chemicznego w fazie gazowej”*, wyrażeniem: *„metodą niskotemperaturowego osadzania chemicznego z fazy gazowej”*, które zresztą jest zastosowane w dalszej części tekstu.

Celem naukowym rozprawy jest analiza i ocena stanu wiedzy z zakresu objętego przedmiotem rozprawy oraz próby opracowania nowych sposobów otrzymywania cienkich warstw poliazometin poprzez zmiany warunków nanoszenia tych warstw (zmiany natężenia strumienia argonu będącego gazem nośnym, zmiany temperatury monomerów), wprowadzanie domieszek (chlorku żelaza (III) lub par jodu) oraz zmiany budowy łańcucha

polimerowego (poprzez zmiany rodzaju monomeru). **Zakres i cel rozprawy zostały określone właściwie. Są one sformułowane w sposób jasny i zrozumiały.**

3. Układ rozprawy

Recenzowana rozprawa jest pracą naukową, w której dominujące znaczenie mają badania eksperymentalne, wsparte wnikliwą analizą uzyskanych wyników. **Tytuł rozprawy jest adekwatny do zawartych w niej treści.**

Rozprawa składa się z sześciu rozdziałów, zawierających kolejno wstęp, cel i zakres pracy, analizę aktualnego stanu wiedzy, opis badań własnych (w którym zawarte są: teza rozprawy, rodzaj zastosowanych materiałów, charakterystyka aparatury i metodyka badań), omówienie wyników badań oraz wnioski. Końcowy fragment rozprawy zawiera streszczenie w języku polskim i wykaz literatury. Integralną część rozprawy stanowi załącznik w postaci „Atlasu rysunków, zdjęć i tablic”, zawierający dokumentację wyników przeprowadzonych badań. **Układ treści rozprawy jest prawidłowy i typowy dla rozpraw doktorskich z nauk technicznych.**

Rozprawa składa się z 110 stron i zawiera 79 rysunków oraz 12 tabel. Cytowana literatura liczy 117 pozycji, w tym niektóre prace występują kilkakrotnie (są to książki, w których Doktorantka cytuje różne ich fragmenty). Zdecydowaną większość (ponad 80%) cytowanych pozycji stanowią prace obcojęzyczne, przy czym są to czasopisma i książki o dużej renomie w świecie naukowym. Ponadto „Atlas rysunków, zdjęć i tablic”, stanowiący integralną, ale wydzieloną część rozprawy zawierającą wyniki badań, składa się z 75 stron, na których przedstawiono 138 zdjęć i wykresów oraz 5 tablic.

Oceniam, że dobór literatury jest trafny i obejmuje aktualne pozycje dostępne w obiegu światowym, a szata graficzna rozprawy jest bardzo dobra.

4. Ocena merytoryczna rozprawy

Ogniwa fotowoltaiczne oraz materiały stosowane do ich wytwarzania są przedmiotem intensywnych badań naukowych i aplikacyjnych. Badania te są stymulowane głównie potrzebami przemysłu oraz wciąż rosnącym zapotrzebowaniem na energię. Istnieje duża liczba publikacji dotyczących badań i zastosowań ogniw fotowoltaicznych, ale nie znalazłem wśród nich doniesień naukowych obejmujących badania prezentowane w recenzowanej rozprawie. Zatem temat i związany z nim zakres prac przedstawionych w tej rozprawie dotyczy nowej wiedzy naukowej i technicznej. Jest to podstawą do stwierdzenia, że **temat**

oraz zakres recenzowanej rozprawy mają oryginalny charakter i są określone trafnie pod względem naukowym, co zasługuje na wysoką ocenę.

Badania aktualnego stanu wiedzy prowadzone w ramach rozprawy, skoncentrowane zostały na trzech obszarach tematycznych. Pierwszy z nich zawiera charakterystykę złącz typu p-n. Charakterystyka ta jest dość krótka i ogranicza się do opisu podstawowych zjawisk fizycznych zachodzących w tego typu złączach. Drugi z nich obejmuje charakterystykę diod luminescencyjnych oraz ogniw fotowoltaicznych. Opis tych charakterystyk jest jeszcze krótszy niż poprzedni (składa się z niepełnych czterech stron), a zawarte w nim treści mają charakter encyklopedyczny. Trzeci obszar dotyczy ogólnej charakterystyki polimerów i zawiera podstawowe opisy procesów polimeryzacji addycyjnej (zwanej przez Doktorantkę polimeryzacją) i polimeryzacji kondensacyjnej, a także opisy metod nanoszenia cienkich warstw polimerowych.

Wyniki analizy aktualnego stanu wiedzy zawierają informacje ogólne, głównie o charakterze podstawowym. Doktorantka poświęciła w niej zbyt mało uwagi analizie wyników badań prowadzonych współcześnie na świecie, a dotyczących tematyki związanej ze swoją rozprawą doktorską. Zbyt uboga jest także analiza zagadnień związanych bezpośrednio z badaniami prowadzonymi w części eksperymentalnej rozprawy. Efektem końcowym tej analizy powinny być wnioski, stanowiące podstawę do sformułowania tezy, celu i zakresu rozprawy, które nie zostały tu przedstawione.

Badania eksperymentalne zostały przeprowadzone w szerokim zakresie. Obejmowały one wytworzenie cienkich warstw poliazometin metodą niskotemperaturowego osadzania chemicznego z fazy gazowej na różnych podłożach (pastylki KBr, szkło kwarcowe, szkło mikroskopowe, szkło BK7). Potrzeba osadzania tych warstw na różnych podłożach wynikała z konieczności spełnienia wymagań dotyczących różnych warunków ich badań metodami zastosowanymi przez Doktorantkę. Tak otrzymane cienkie warstwy poliazometin modyfikowano stosując: (a) zmienne parametry technologiczne procesu nanoszenia tych warstw (zmiany natężenia przepływu strumienia gazu), (b) zmienną temperaturę monomerów, (c) dwa różne monomery oraz (d) domieszkowanie (chlorkiem żelaza (III)) lub parami jodu). Wytwarzanie cienkich warstw poliazometin prowadzone było na specjalnym stanowisku metodą niskotemperaturowego osadzania chemicznego z fazy gazowej, a powstające warstwy były efektem procesów polikondensacji nanoszonych monomerów. Charakterystyka tego stanowiska oraz jego elementów składowych została przedstawiona w rozprawie w sposób

przejrzysty. Także proces osadzania warstw poliazometin, sposoby ich modyfikowania i domieszkowania oraz metodyka badań zostały opisane w sposób wyczerpujący i zrozumiały.

W swoich badaniach Doktorantka stosowała różne nowoczesne metody badawcze, takie jak: spektroskopia absorpcyjna UV-Vis, interferometria (mikroskopia interferencyjna), spektroskopia w podczerwieni, mikroskopia sił atomowych, oraz dyfraktometria rentgenowska.

Przedmiotem badań były: (a) grubość i średnia szybkość wzrostu osadzanych warstw poliazometinowych, (b) struktura geometryczna i niektóre właściwości powierzchni tych warstw, (c) widma optyczne stanowiące podstawę wnioskowania o budowie łańcuchów poliazometiny oraz obliczania szerokość przerwy energetycznej w próbkach badanych, (d) wpływ wbudowania atomu tlenu do łańcucha głównego poliazometiny na kształt jej widm optycznych, (e) uporządkowanie struktury poliazometiny (badania rentgenograficzne) oraz (f) wpływ domieszkowania poliazometiny na jej strukturę i niektóre właściwości.

Efektem tych badań jest duża liczba wyników świadczących o szerokim zakresie rozprawy i dużej pracy eksperymentalnej Doktorantki. Większość tych wyników została zamieszczona w „Atlasie rysunków, zdjęć i tablic”, stanowiącym załącznik do rozprawy. **Część eksperymentalna rozprawy została wykonana w sposób niebudzący istotnych zastrzeżeń. Poprawnie dobrane zostały poszczególne metody badawcze i związana z nimi aparatura badawcza.**

Wyniki badań wykonanych przez Doktorantkę mają ważne znaczenie poznawcze i użytkowe. Znaczenie poznawcze rozprawy wynika głównie stąd, że dotyczy ona nowego obszaru wiedzy, a w szczególności nowych materiałów polimerowych, które mogą znaleźć zastosowania w ogniwach fotowoltaicznych i w urządzeniach energetyki solarnej. Z tego względu wyniki badań stanowią oryginalną nowość naukową. Doktorantka stwierdziła w sposób eksperymentalny możliwość wytwarzania cienkich warstw poliazometinowych o różnych właściwościach (poprzez dobór odpowiednich warunków ich nanoszenia), a także zbadała niektóre z tych właściwości. **Stanowi to istotny wkład Doktorantki w poznanie nowych półprzewodzących materiałów polimerowych.**

Znaczenie użytkowe rozprawy polega głównie na tym, że stanowi ona podstawy eksperymentalne i inspirację rozwoju technologii wytwarzania nowych półprzewodzących materiałów polimerowych. Stwarza także możliwości rozwoju różnych produktów zawierających ogniwa fotowoltaiczne.

Za istotne osiągnięcia merytoryczne Doktorantki uznaje:

- Eksperymentalne zweryfikowanie tezy rozprawy doktorskiej, oryginalnej ze względu na rodzaj i sposób wytwarzania cienkich warstw z poliazometin.
- Wykazanie wpływu warunków technologicznych na szybkość wzrostu warstwy polizometiny osadzonej na różnych podłożach.
- Wykazanie wpływu tlenu wbudowanego do łańcucha głównego poliazometiny na skrócenie skoniugowanych fragmentów makrocząsteczek.
- Zaobserwowanie i zinterpretowanie zjawiska powstawania dodatknych stanów polaronowych w poliazometinie pod wpływem domieszkowania chlorkiem żelaza (III) lub parami jodu.

Wartość merytoryczną rozprawy oceniam pozytywnie, zarówno ze względu na zakres i sposób przeprowadzenia badań, jak i ze względu na uzyskane wyniki. Są one oryginalne i mają istotne znaczenie poznawcze oraz aplikacyjne.

5. Uwagi krytyczne

5.1. Uwagi o charakterze merytorycznym

W rozprawie Doktorantka nie ustrzegła się jednak pewnych nieprawidłowości o charakterze merytorycznym, do których zaliczam:

- Zbyt pobieżny przegląd stanu współczesnej wiedzy dotyczącej tematyki rozprawy, ograniczony głównie do informacji podstawowych oraz brak wniosków stanowiących podsumowanie tego przeglądu.
- Brak uzasadnienia wyboru poliazometiny (dwóch jej odmian), jako obiektu badań prowadzonych w rozprawie.
- Stosując do wyznaczania szerokości przerwy energetycznej metodę graficzną Tauca Doktorantka stwierdza (str.75), że: „zastosowanie takiego podejścia nie zostało jeszcze w pełni uzasadnione, szczególnie biorąc pod uwagę istotne różnice w budowie warstw PPI i amorficznych warstw nieorganicznych”. Brakuje tu bliższego wyjaśnienia istoty tego zastrzeżenia oraz wpływu zastosowania metody Tauca na dokładność i wiarygodność uzyskanych wyników.

- Brak jest opisu procedury rozkładu widma poliazometyny (rys. 5.13 i 5.14), a w szczególności brak jest kryteriów ustalania położenia maksimum poszczególnych pików Gaussa i ich szerokości połówkowej.
- Brak jest syntetycznego sformułowania wniosków końcowych. Duża część tekstu w rozdziale 6 pt. „Wnioski” to powtórzenie opisów wykonanych badań, a nie wnioski z nich wynikające.

Przedstawione wyżej uwagi nie obniżają znacząco wartości merytorycznej recenzowanej rozprawy.

5.2. Uwagi szczegółowe

Nie znalazłem w rozprawie istotnych błędów formalnych, a błędy literowe są nieliczne. Niewiele jest także nieprawidłowości stylistycznych. Występują natomiast pewne nieścisłości i usterki o charakterze językowym, formalnym lub porządkowym, do których zaliczam m.in.:

- Brak wykazu symboli, skrótów i akronimów stosowanych w rozprawie.
- Niektóre podpisy pod rysunkami zbyt mało precyzyjnie odzwierciedlają ich treści (np. rys.: 3.2a, 3.3a, 4.2, 4.3, 4.4, 4.13, 4.25, 6.2).
- Brak tytułu tabeli 5.1.
- Brak konsekwencji w stosowaniu wyrażenia: „chemiczne osadzanie z fazy gazowej” (Doktorantka stosuje także wyrażenie: „osadzanie metodą transportu chemicznego w fazie gazowej”).
- Pomyłki w tekście dotyczące numeracji rysunków (np. rys. 3.4 zamiast rys. 3.5, rys. 3.5 zamiast rys. 3.7 itd.).
- Stosowanie różnych jednostek miar temperatury (K i °C).
- Brak konsekwencji w stosowaniu wyrażenia „szybkość wzrostu” (Doktorantka stosuje także wyrażenie „prędkość wzrostu”).

Przedstawione wyżej nieprawidłowości nie obniżają istotnie wartości merytorycznej rozprawy, ale wskazują na konieczność bardziej wnikliwego sprawdzania przez Doktorantkę własnych opracowań i zachowania większej dyscypliny podczas ich przygotowywania.

6. Wnioski końcowe

Podstawowym warunkiem właściwej realizacji celów rozprawy było staranne przeprowadzenie badań eksperymentalnych oraz wnikliwa analiza uzyskanych wyników. Wymagało to od Doktorantki dużej wiedzy, głównie z zakresu: (a) technologii osadzania cienkich warstw polimerowych na podłożach nieorganicznych, (b) zjawisk fizycznych związanych z powstawaniem różnych stanów energetycznych w makrocząsteczkach polimerów półprzewodzących, w tym wpływających na szerokość przerwy energetycznej, (c) nowoczesnych metod badania struktury materiałów polimerowych (spektroskopia absorpcyjna UV-Vis, interferometria i mikroskopia interferencyjna, spektroskopia w podczerwieni, mikroskopia sił atomowych, dyfraktometria rentgenowska), (d) interpretacji uzyskanych wyników eksperymentalnych na podstawie wiedzy z zakresu fizyki ciała stałego. Wymagało to także dużych umiejętności eksperymentalnych, w tym odpowiedniego przygotowania próbek badanych i zastosowania odpowiednich metod ich badań. **Według mojej oceny Doktorantka spełniła te wymagania w stopniu właściwym.**

Recenzowana rozprawa doktorska ma charakter **oryginalnej pracy naukowej, zawierającej ważne elementy poznawcze**. Została ona wykonana i przedstawiona zgodnie z metodologią prowadzenia oraz prezentowania prac naukowych. **Wyniki badań przedstawione w rozprawie stanowią ważny wkład Doktorantki w rozwój nauki o materiałach, a głównie wiedzy o nowych półprzewodzących materiałach polimerowych. Sposób przeprowadzenia badań, osiągnięte wyniki oraz forma ich zaprezentowania i uzasadnienia świadczą o dojrzałości naukowej Doktorantki, posiadaniu przez Nią ogólnej wiedzy naukowej z zakresu szeroko pojętej inżynierii materiałowej, a także o dobrym przygotowaniu do samodzielnego prowadzenia badań naukowych.**

Na podstawie szczegółowej analizy przedłożonej mi do recenzji rozprawy doktorskiej Pani mgr. inż. Barbary Hajduk pt.: „*Badania morfologii i własności fizycznych cienkich warstw poliazometin*” oceniam, że **rozprawa ta spełnia warunki** określone w ustawie z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. z dnia 16 marca 2003 r., poz. 595 - gdyż w niniejszym postępowaniu nadal obowiązuje ta ustawa na podstawie art. 33 ust.1 ustawy z dnia 18 marca 2011 r. o zmianie ustawy - Prawo o szkolnictwie wyższym, ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki oraz o zmianie niektórych innych ustaw

– Dz. U. z 2011 r., nr 84, poz. 455), w tym także warunki określone w art.13 tej ustawy. Upoważnia mnie to do przedstawienia wniosku o dopuszczenie Pani mgr. inż. Barbary Hajduk, po spełnieniu pozostałych wymogów, do publicznej obrony recenzowanej rozprawy.

A handwritten signature in blue ink, appearing to read 'Marian Żenkiewicz', with a long horizontal stroke extending to the left and a curved flourish to the right.

/Prof. dr hab. inż. Marian Żenkiewicz/