

dr hab. inż. Anna Szerling
Sieć Badawcza Łukasiewicz - Instytut
Mikroelektroniki i Fotoniki
Al. Lotników 32/46
02 - 668 Warszawa

Warszawa, 10.06.2023

POLITECHNIKA ŚLĄSKA
Biuro Rady Dyscypliny
Automatyka, Elektronika, Elektrotechnika
i technologie Kosmiczne
wpłynęło dnia 27.06.2023
31
zał.:

**Recenzja rozprawy doktorskiej mgr inż. Anny Kuliś – Kapuścińskiej
p.t. „Characterization of surface properties of low dimensional zinc oxide ZnO nanostructures
for potential microelectronics application”**

Rozprawa doktorska mgr inż. Anny Kuliś – Kapuścińskiej została wykonana pod kierunkiem dr hab. inż. Moniki Kwoki, prof. PŚ. Rozprawa dotyczy analizy właściwości wybranych nanostruktur tlenku cynku (ZnO) pod kątem zastosowania ich w mikroelektronice. Doktorantka w recenzowanej rozprawie realizuje cele prowadzące do zrozumienia jakie zachodzą zmiany właściwości nanostruktur ZnO w zależności od technologii ich wykonania oraz wpływu innych czynników zewnętrznych. przedstawia również aspekt aplikacyjny w postaci zastosowania nanostruktur ZnO do fotokatalizy i detekcji dwutlenku azotu.

Tlenek cynku ze względu na swoje właściwości jest obecnie jednym z najpopularniejszych przewodzących tlenków stosowany w fotowoltaice, optoelektronice i mikroelektronice, m.in. jest znakomitym materiałem w zastosowaniu jako przewodzące elektrody czy warstwy aktywne w czujnikach gazów toksycznych.

Recenzowana rozprawa poświęcona jest analizie właściwości powierzchniowych wybranych nanostruktur ZnO i ich możliwości zastosowania jako: materiału czynnego w procesie fotokatalitycznego oczyszczania wód; materiału w czujniku gazów toksycznych na bazie efektu fotonapięcia powierzchniowego (SPV).

Autorka w recenzowanej rozprawie:

1) przedstawiała wyniki badań właściwości z zastosowaniem komplementarnych metod badawczych: mikroskopii sił atomowych (AFM), skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM) oraz rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronowej (XPS);

2) pokazała, że dzięki zastosowaniu tych metod możliwe jest określenie struktury wykonanych materiałów, wielkości ziaren, zmian występujących w strukturach w wyniku przeprowadzonych z nimi

eksperymentów. Wskazała kluczowe informacje o powierzchniowych właściwościach chemicznych badanych struktur, a także ich powierzchniową niestechiometrię, rodzaj wiązań chemicznych, oraz obecności zanieczyszczeń węglowych. Wszystkie te informacje są kluczowe dla wyboru struktury ZnO o odpowiednich właściwościach dla przyszłych potencjalnych zastosowań;

4) wykazała, że możliwe jest usunięcie zanieczyszczeń węglowych w strukturach ZnO poprzez zastosowanie desorpcji termicznej w bardzo wysokiej próżni;

5) udowodniała możliwość zastosowania nanostruktur ZnO do fotokatalizy i detekcji gazów.

Wyniki opisane w rozprawie zostały opublikowane w 3 artykułach. W jednym z nich Doktorantka była pierwszą autorką. Kolejny artykuł, w którym Doktorantka jest pierwszym Autorem został wysłany, jednak w rozprawie nie wskazano do którego czasopisma. Kluczowe publikacje związane z rozprawą ukazały się w najważniejszych czasopismach dla dziedziny jakimi są: Nanotechnology oraz Materials.

Praca składa się z 9 rozdziałów. Część pierwsza obejmująca rozdziały od 1 do 5 poświęcona jest wprowadzeniu w temat rozprawy, opisowi metod technologicznych, charakteryzacyjnych i eksperymentalnych. Rozdziały obejmujące opisy dotyczące materiałów, metod badawczych czy technik osadzania są rzetelnym opisem stanu techniki, zawierają najważniejsze informacje, które są kluczowe dla prowadzonych przez Doktorantkę badań. Doktorantka w tej części rozprawy nie uniknęła pewnych błędów edycyjnych taki jak np. brak wskazania źródeł pochodzenia niektórych rysunków czy nazwaniu energii na str. 47 – *bonding energy* zamiast *binding energy*. To nie są to jednak błędy, które umniejszają wartości przygotowanego opisu.

W kolejnych częściach rozprawy (rozdziały 6 - 8) Autorka przedstawia analizę wykonanych prac eksperymentalnych.

W rozdziale 6 Autorka przedstawiała uzyskane wyniki dla nanostruktur ZnO, rozdział został podzielony na dwie części: w pierwszej Autorka skupiła się na wynikach badania powierzchni struktur cienkowarstwowych osadzanych metodą rozpylania magnetronowego, a w drugiej przedstawione zostały wyniki dotyczące nanodrutów ZnO.

Jest to kluczowy rozdział rozprawy, w którym Doktorantka wskazała jak zmienia się morfologia nanostruktur ZnO w zależności od warunków prowadzenia procesu osadzania, wskazała odpowiednie warunki, dzięki którym możliwe jest uzyskanie właściwej do dalszych zastosowań porowatości warstw, wskazano również jak wpływają czynniki zewnętrzne na zmiany morfologii warstw. Podczas lektury nasuwa się pytanie o szczegółowy mechanizm powodujący zmianę morfologii warstw ZnO przedstawionych w rozdziale 6.1.1., czy zmiany były powtarzalne, w jaki sposób określono średnie zmiany w wielkości. W części dot. cienkich warstw ZnO przeprowadzono bardzo wartościową analizę rodzaju wiązań chemicznych, a także obecności zanieczyszczeń węglowych. Dzięki tym danym

możliwe było wyodrębnienie odpowiednich warunków technologicznych osadzania warstw do potencjalnego zastosowania ich w czujniku gazów. W tym przypadku nasuwa się pytanie czy uzyskane wyniki dla warstw, które poddano wygrzewaniu wysokotemperaturowemu wskazują że proces ten wpływa korzystanie na ich skład, dzięki czemu potencjalne ich zastosowanie w czujniku gazu może polepszyć jego działanie.

W części dot. nanodrutów ZnO przeprowadzono dogłębną analizę składu struktur przed i po desorpcji termicznej, w tym przypadku szczególnie istotne było obniżenie poziomu zanieczyszczeń węglowych po zastosowaniu desorpcji termicznej. Autorka wskazała również, że podczas procesu desorpcji termicznej nanostruktur ZnO nastąpiła desorpcja wodoru już w temperaturze 100⁰C i zaobserwowano utrzymywanie się zjawiska aż do T=350⁰C. Jest to bardzo wartościowy wyniki uzyskany przez Doktorantkę. Nasuwa się pytanie, czy wskazana temperatura mogłaby być jeszcze wyższa? Doktorantka przeprowadziła w tej części dogłębną analizę składu, rodzaju wiązań chemicznych, a także obecności zanieczyszczeń węglowych, uważam tą część za bardzo wartościową.

Przedstawione w rozdziale 6 wyniki zostały opublikowane w pracach:

Kulis-Kapuscinska, A., Kwoka, M., Borysiewicz, M. A., Wojciechowski, T., Licciardello, N., Sgarzi, M., & Cuniberti, G. (2022). Photocatalytic degradation of methylene blue at nanostructured ZnO thin films. *Nanotechnology*.

Kwoka, M., Lyson-Sypien, B., Kulis, A., Maslyk, M., Borysiewicz, M. A., Kaminska, E., & Szuber, J. (2018). Surface properties of nanostructured, porous ZnO thin films prepared by direct current reactive magnetron sputtering. *Materials*, 11(1), 131.

Kwoka, M., Kulis-Kapuscinska, A., Zappa, D., Comini, E., & Szuber, J. (2020). Novel insight on the local surface properties of ZnO nanowires. *Nanotechnology*, 31(46), 465705.

W rozdziale 7 Autorka przedstawiła wyniki związane z możliwością zastosowania struktur cienkowarstwowych ZnO w procesie fotokatalitycznego oczyszczania wód. W rozdziale omówiono podstawy teoretyczne eksperymentu, opisano układ pomiarowy oraz przeanalizowano uzyskane wyniki związane z degradacją wodnego roztworu błękitu metylenowego. Uzyskane wyniki potwierdzają możliwość stosowania struktur do procesów oczyszczania wód jako materiału fotokatalitycznego i należy tu wskazać, że są wartościowym wkładem w rozwój dziedziny.

Przedstawione w rozdziale 7 wyniki zostały opublikowane w pracy:

Kulis-Kapuscinska, A., Kwoka, M., Borysiewicz, M. A., Wojciechowski, T., Licciardello, N., Sgarzi, M., & Cuniberti, G. (2022). Photocatalytic degradation of methylene blue at nanostructured ZnO thin films. *Nanotechnology*.

W rozdziale 8 Doktorantka przedstawiła bardzo wartościowe wyniki związane z zastosowaniem nanodrutów ZnO jako materiałów sensorowych w czujniku gazów toksycznych działającego na bazie efektu fotowapięcia powierzchniowego (SPV), wyniki obejmowały detekcję dwutlenku azotu NO_2 . W rozdziale omówiono układ pomiarowy, warunki eksperymentu i przeanalizowano uzyskane wyniki. Uzyskano niski próg detekcji (0.1 ppb), co w przypadku tego gazu jest szczególnie ważne. Zapropionowany czujnik gazowy działa w temperaturze pokojowej, ma szybki czas odpowiedzi. Wyniki zamieszczone w rozdziale 8 zostały zgłoszone do publikacji, w której Doktorantka jest pierwszym Autorem. Przy lekturze nasuwa się pytanie jakie są perspektywy rozwoju i możliwość miniaturyzacji układu.

W rozdziale 9 Doktorantka podsumowuje swoje prace.

Układ pracy jest przejrzysty, wyniki przedstawione są w postaci czytelnych wykresów, tabel i zdjęć.

Przedstawiona rozprawa doktorska zawiera oryginalne wyniki badań, wysoko oceniam wyniki naukowe zaprezentowane w rozprawie doktorskiej mgr inż. Anny Kuliś – Kapuścińskiej.

Reasumując, recenzowana rozprawa świadczy o dużej wiedzy Autorki w dziedzinie nauk automatyka, elektronika, elektrotechnika i technologie kosmiczne. Dowodzi ona także biegłości w zakresie metod eksperymentalnych, wiedzy z zakresu metod pomiarowych i układów do detekcji gazów, analizy danych. Przedstawiona rozprawa doktorska mgr inż. Anny Kuliś – Kapuścińskiej zawiera oryginalne i istotne wyniki badań. Recenzowana praca doktorska spełnia wymagania stawiane rozprawom doktorskim, zgodnie z Ustawą o stopniach i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki z dnia 14 marca 2003 r. (Dz.U. z 2017 r. poz. 1789), oraz zgodnie z Ustawą z 3 lipca 2018 r. – Przepisy wprowadzające ustawę - Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz.U. z 2018 r. poz. 1669 z póź. zm.) w dziedzinie nauk inżynieryjno-technicznych, w dyscyplinie automatyka, elektronika, elektrotechnika i technologie kosmiczne i wnoszę o przyjęcie rozprawy i jej dopuszczenie do publicznej obrony.

Anna Szerling