



Warszawa, 06.08.2023

Dr hab. inż. Ryszard Piramidowicz, prof. PW
Politechnika Warszawska
Wydział Elektroniki i Technik Informatycznych
Instytut Mikroelektroniki i Optoelektroniki

**RECENZJA ROZPRAWY DOKTORSKIEJ
DLA RADY DYSCIPLINY NAUKOWEJ „AUTOMATYKA, ELEKTRONIKA, ELEKTROTECHNIKA I TECHNOLOGIE
KOSMICZNE” POLITECHNIKI WROCŁAWSKIEJ**

Tytuł rozprawy: The influence of external factors on the formation and properties of self-organizing laser-induced alloy nanoparticles

Autor rozprawy: mgr Paulina Dzienny

1. Jakie zagadnienie naukowe jest rozpatrzone w pracy /teza pracy/ i czy zostało ono dostatecznie jasno sformułowane przez autora? Jaki charakter ma rozprawa (teoretyczny, doświadczalny, inny)?

Głównym celem rozprawy doktorskiej Pani mgr Pauliny Dzienny, realizowanej pod opieką promotorską dr. hab. inż. Arkadiusza Antończaka, profesora uczelni, było zbadanie i analiza możliwości wytwarzania nanocząstek stopowych poprzez laserowe odwilżanie (ang. *dewetting*) cienkich warstw Au/Sn. Tak zdefiniowany cel pracy Autorka podzieliła na pięć celów szczegółowych, wskazanych *explicite* w tekście rozprawy i szczegółowo definiujących jej zakres, a mianowicie:

- 1) określenie możliwości indukowanego laserem odwilżania cienkich warstw Au/Sn;
- 2) zbadanie możliwego do osiągnięcia wpływu zmian parametrów lasera na morfologię i dystrybucję uzyskanych nanocząstek;
- 3) zbadanie możliwego do osiągnięcia wpływu zmian morfologii cienkich warstw na morfologię i dystrybucję uzyskanych nanocząstek;
- 4) analizę wpływu utleniania cienkich warstw na proces odwilżania;
- 5) określenie możliwości skalowania procesu.

Autorka stawia w rozprawie dwie tezy, stwierdzając że:

stopowe nanocząstki mogą być wytwarzane w procesie laserowo indukowanego odwilżania cienkich warstw Au/Sn osadzonych na podłożu krzemowym;

oraz, że

rozmiar, morfologia i dystrybucja nanocząstek Au/Sn wytwarzanych poprzez laserowo indukowane odwilżanie mogą być kontrolowane za pomocą parametrów promieniowania oraz modyfikacji składu i morfologii cienkich warstw.

Na całość rozprawy składa się piętnaście (!) rozdziałów (rozieszczonych na zaledwie 79 stronach dysertacji, nie licząc wykazu literatury). Można w niej wyróżnić dwie główne części – wprowadzenie teoretyczne wraz z opisem metod badawczych (obejmujące pierwsze sześć rozdziałów) oraz część eksperymentalną, prezentującą wyniki badań Autorki, obejmującą rozdziały 7-14. Rozdział 15 to krótkie podsumowanie pracy.

Praca ma zdecydowanie charakter eksperymentalny i wpisuje się w nurt prac badawczych nad nowymi technologiami otrzymywania nanomateriałów (w tym przypadku nanocząstek stopów metalicznych) o właściwościach kształtowanych parametrami procesu technologicznego. Jako taka sytuuje się przede wszystkim w obszarze inżynierii materiałowej, z potencjalnymi aplikacjami sięgającymi m.in. dziedzin zaawansowanych technologii mikroelektronicznych i optoelektronicznych.

2. Czy w rozprawie przeprowadzono analizę źródeł (w tym literatury światowej, stanu wiedzy i zastosowań w przemyśle) w sposób właściwy, świadczący o dostatecznej wiedzy autora? Czy wnioski z przeglądu źródeł sformułowano w sposób jasny i przekonujący?

Wprowadzenie teoretyczne i analizę źródeł koncentruje Autorka w rozdziałach od drugiego do piątego. W rozdziale drugim wyjaśnia pochodzenie unikatowych właściwości bimetalicznych nanocząstek stopowych, wprowadza ich klasyfikację, zwięźle charakteryzuje ich właściwości i metody wytwarzania. W osobnym podrozdziale dyskutuje właściwości, zastosowania i metody syntezy nanocząstek Au/Sn. W rozdziale trzecim Doktorantka opisuje metodę PVD, zastosowaną do wytwarzania cienkich warstw metalicznych (nawiasem mówiąc tytuł rozdziału sugeruje wytwarzanie materiału podłożowego) oraz wymienia trzy podstawowe sposoby wzrastania cienkich warstw. W rozdziale czwartym przedstawia zagadnienia laserowego przetwarzania materiałów metodami mikroobróbki, zwięźle omawia mechanizmy oddziaływania promieniowania laserowego z materią, z odniesieniem do oddziaływań z cienkimi warstwami metalicznymi Au/Sn na podłożach krzemowych. Rozdział piąty poświęca Autorka zjawisku odwilżania (*dewetting*), wyjaśniając sam proces, opisując warunki, w których zachodzi oraz wymieniając główne mechanizmy.

W sumie w części teoretycznej Autorka cytuje ponad 150 pozycji literaturowych, stanowiących szeroki, choć stosunkowo lakoniczny i niezakończony konkretnymi konkluzjami, przegląd stanu wiedzy w licznych obszarach związanych z tematyką rozprawy doktorskiej – od klasyfikacji nanocząstek bimetalicznych, przez ich właściwości katalityczne, optyczne i magnetyczne, metody wytwarzania, aż do właściwości nanocząstek stopowych Au/Sn (choć tym poświęca Autorka zaledwie 2 strony tego przeglądu), metod wytwarzania cienkich warstw, podstaw mikroobróbki laserowej i odwilżania (*dewetting*) cienkich warstw metalicznych.

Analizę źródeł uznaję za przeprowadzoną w sposób poprawny, choć noszący znamiona pewnej powierzchowności i obrania drogi na skróty, co wynika zapewne z bardzo szerokiego zestawu poruszanych zagadnień i niechęci do nadmiernego rozbudowywania tej części rozprawy. O ile jestem przekonany o dobrej orientacji Autorki w stanie wiedzy, to jednocześnie z pewnym żalem stwierdzam, że czytelnikowi rozprawy Autorka oferuje raczej zestaw licznych odsyłaczy literaturowych, niż uporządkowane i syntetyczne ujęcie stanu wiedzy.

3. Czy autor rozwiązał postawione zagadnienia, czy użył właściwej do tego metody i czy przyjęte założenia są uzasadnione?

Rozwiązanie postawionych zadań badawczych i jednocześnie potwierdzenie tez rozprawy zawierają rozdziały od ósmego do czternastego, poprzedzone opisem szerokiego portfolio wykorzystywanych metod charakteryzacji materiałów (rozdział 6) oraz zastosowanego systemu laserowego (rozdział 7).

W rozdziale ósmym przedstawia Autorka proces nanoszenia cienkich warstw metalicznych Au oraz Sn na podłożach krzemowych z pokryciem tlenkowym, definiując jednocześnie zbiór próbek do badań

liczący, zgodnie z tabelą 3, dziesięć próbek, różniących się grubością i sekwencją warstw metalicznych, proporcjami Au/Sn, oraz szybkością nanoszenia.

W rozdziale dziewiątym przedstawione są wyniki ich charakteryzacji – Autorka prezentuje porównanie obrazów SEM, wskazując na różnice w morfologii dla poszczególnych warstw, wskazując wpływ grubości, sekwencji i szybkości nanoszenia na rozmiar ziaren i ich separację. W półstronicowym podrozdziale 9.2 przedstawia wyniki badań elipsometrycznych, przeprowadzonych dla zawężonego liczbowo zestawu próbek (w tabeli 4 podane są wyniki współczynników absorpcji liniowej, współczynnika załamania i ekstynkcji dla sześciu próbek), a następnie, w kolejnym podrozdziale 9.3 badania wpływu starzenia na parametry optyczne (po raz kolejny redukując liczbę badanych próbek, tym razem do pięciu). Aby wyjaśnić zaobserwowane zmiany Autorka przedstawia również wyniki badań XPS dla próbek „świeżych” i „wystarzonych” (na przykładzie pojedynczej próbki, oznaczonej jako T).

Wyniki związane bezpośrednio z głównymi tezami pracy pojawiają się w rozdziale 10, stanowiącym, jak się wydaje, najważniejszą (i jednocześnie najbardziej obszerną) część rozprawy. Autorka przedstawia w nim zmiany strukturalne zachodzące w cienkich warstwach na skutek oddziaływania z pojedynczymi impulsami promieniowania laserowego o różnych wartościach energii impulsów. Wyniki badań prezentuje Autorka dla dwóch próbek, różniących się grubością, oznaczonych jako T i F. Potwierdzają one jednoznacznie możliwość formowania nanocząstek stopowych Au/Sn, a także pozwalają na wyróżnienie stref różniących się efektami oddziaływania (od braku odwilżania, przez obszar przejściowy, obszar optymalnego odwilżania, aż do ablacji) i określenie wpływu gęstości energii na charakter zmian. Następnie przechodzi Autorka do zagadnienia mapowania większych obszarów z wykorzystaniem serii impulsów przekrywających się przestrzennie, dyskutując wpływ stopnia przekrywania impulsów oraz częstotliwości repetycji na parametry otrzymywanych nanocząstek i wskazując na możliwości optymalizacji parametrów procesu odwilżania. Rozdział 10 kończy analiza wpływu energii impulsów laserowych oraz efektów starzeniowych na parametry otrzymywanych nanostruktur Au/Sn.

W rozdziale 11 Autorka analizuje wpływ morfologii cienkich warstw na parametry nanostruktur, badając kolejno wpływ grubości warstw i rozmiarów ziaren oraz analizując różnice w dystrybucji rozmiarów otrzymywanych nanostruktur.

W rozdziale 12 przedstawia wyniki badań składu chemicznego otrzymanych nanocząstek metalicznych z wykorzystaniem technik EDS, XPS, TEM/STEM, potwierdzając bimetaliczny charakter nanocząstek, oraz komentując efekty związane z utlenianiem materiałów.

Jednostronicowy rozdział 13 poświęcony jest właściwościom optycznym otrzymywanych nanocząstek stopowych – Autorka pokazuje zależności współczynnika załamania i współczynnika ekstynkcji, a także określa wartości przerwy energetycznej na podstawie graficznej metody Tauca dla badanych próbek (nb. błędnie oznaczanych – w tekście rozprawy pojawia się nieco konfundująca informacja o warstwach C i D, prawdopodobnie wg. artykułu [128], na rysunku i w pozostałym tekście rozprawy warstwy mają oznaczenia T i F).

Rozdział 14 dotyczy zagadnień skalowania procesu laserowego odwilżania – Autorka pokazuje wyniki uzyskane dla układów o różnych parametrach optycznych toru prowadzenia wiązki laserowej i w konsekwencji przekrojów poprzecznych wiązki oraz możliwej do uzyskania szybkości skanowania.

Ostatni rozdział to podsumowanie i perspektywy rozwoju – obydwa te elementy udało się Autorce zmieścić na pojedynczej stronie, co może sugerować brak materiału na podsumowanie i niezbyt obiecujące perspektywy, choć chyba nie taka była jej intencja.

4. Na czym polega oryginalność rozprawy, co stanowi samodzielny i oryginalny dorobek autora, jaka jest pozycja rozprawy w stosunku do stanu wiedzy czy poziomu techniki reprezentowanych przez literaturę światową?

W mojej ocenie do najbardziej oryginalnych wyników należy zaliczyć opanowanie technologii wytwarzania nanocząstek stopowych Au/Sn metodą odwilżania laserowego oraz znalezienie korelacji pomiędzy parametrami promieniowania laserowego i właściwościami otrzymywanych nanomateriałów. Przedstawione w rozprawie wyniki potwierdzają możliwość uzyskiwania nanomateriałów o bimetalicznym charakterze i dobrych lub bardzo dobrych właściwościach strukturalnych i jako takie niewątpliwie kontrybuują do stanu wiedzy w tym obszarze.

Autorka niestety nie wskazuje w rozprawie, które z przedstawianych wyników można i należy zaliczyć do jej w pełni samodzielnego i oryginalnego dorobku. Rozstrzygnięcie tego jest nieoczywiste – Iwia część wyników rozprawy zastała zaprezentowana w dwóch pracach (jednej już opublikowanej w wysoko-impaktowym czasopiśmie Applied Surface Science, druga jest obecnie w recenzji, dostępna w postaci preprintu), obu przygotowanych przez ten sam sześciuosobowy zespół autorów.

Oczywiste jest dla mnie, że prace o wymiarze technologicznym zwykle realizowane są w wieloosobowych zespołach badawczych, co łatwo tłumaczy wieloautorski charakter publikacji. Jasne jest również, że pani Paulina Dzienny jest główną autorką i, jak zakładam, *spiritus movens* obu tych prac, ale w kontekście oceniania jej dorobku, nie sposób nie zadać pytania o wkład pozostałych pięciu osób. Będę wdzięczny za wyjaśnienie tych wątpliwości podczas publicznej obrony.

5. Czy autor wykazał umiejętność poprawnego i przekonującego przedstawienia uzyskanych przez siebie wyników (zwięzłość, jasność, poprawność redakcyjna rozprawy)?

Pani Paulina Dzienny przygotowała swoją rozprawę w języku angielskim, co z pewnością pozwala na zapewnienie szerszego zasięgu oddziaływania. Praca została przygotowana na wysokim poziomie edycyjnym, co dotyczy zarówno tekstu, jak i wszelkich tabel i rysunków, opracowanych z dużą starannością. Pominąwszy drobne błędy i niedoskonałości, rozprawa jest napisana dobrą angielszczyzną.

Nieco gorsze wrażenie robi jej konstrukcja – 79 stron zawartości merytorycznej rozprawy (nie licząc spisu literatury itp.) Autorka podzieliła na 15 rozdziałów, niektóre z nich o rozmiarach pojedynczej strony, co wydaje się nie do końca przemyślane i w mojej ocenie wpływa niekorzystnie na klarowność wyводу naukowego.

W kilku rozdziałach zastosowała Autorka dodatkowe podsumowanie, co uważam za bardzo dobry zabieg, pozwalający nieobebranemu z przedmiotem rozprawy czytelnikowi łatwiej śledzić jej tekst. Niestety, nie dotyczy to wszystkich rozdziałów, a dodatkowo podsumowania te zwykle sprowadzają się do lakonicznej informacji o zawartości rozdziału, bez próby podjęcia wysiłku wnioskowania.

Pomimo tych zastrzeżeń uważam, że pani Paulina Dzienny wykazała się umiejętnością poprawnego przedstawiania uzyskanych wyników.

6. Jakie są słabe strony rozprawy i jej główne wady?

Rozprawa doktorska pani mgr Pauliny Dzienny dotyczy zagadnień szeroko rozumianej technologii wytwarzania nanocząstek stopowych, ze szczególnym uwzględnieniem nanocząstek Au/Sn i zastosowania promieniowania laserowego do uzyskiwania efektów „odwilżania”. Jako taka, obejmuje niezwykle szeroki zakres wiedzy i technik eksperymentalnych z obszarów przynależnych głównie inżynierii materiałowej.

Wydaje się, że tak szeroko zdefiniowany obszar badawczy powinien skutkować obszerną pracą z ambicjami syntetycznego ujęcia zagadnień związanych z zagadnieniami wytwarzania, właściwościami i obszarami zastosowań badanych materiałów (oraz samej techniki laserowego odwilżania). Z tego powodu z zaskoczeniem skonstatowałem niezwykłą (jak na rozprawy doktorskie) lakoniczność przekazu tekstu rozprawy, stanowiącą jedną z jej fundamentalnych wad. Całość pracy, obficie ilustrowanej wykresami i materiałem zdjęciowym (praca zawiera 60 rysunków), udało się Autorce zmieścić na 74 stronach (nie licząc strony tytułowej, spisów skrótów, literatury, ilustracji i tabel), przy czym część dotycząca bezpośrednio uzyskanych wyników i ich analiza to zaledwie 40 stron.

Aby nie być gołosłownym, poniżej przywołuję kilka przykładów, niewyczerpujących sumy zastrzeżeń:

- właściwości katalityczne, optyczne oraz magnetyczne nanocząstek stopowych Autorka zawarła na jednej stronie (str. 12), naszpikowanej wprawdzie odniesieniami do literatury, ale zdecydowanie zbyt lapidarnymi jak na rozprawę doktorską;
- opis „głównego bohatera” rozprawy, czyli nanocząstek Au/Sn to zaledwie dwie strony, zakończone czterolinijkową sekcją „methods of synthesis”;
- najważniejszy dla rozprawy rozdział 10 Autorka podsumowuje trzema zdaniem, pisząc (w wolnym tłumaczeniu) „Dla wszystkich badanych grubości cienkich warstw i sekwencji warstw możliwe jest określenie kombinacji parametrów promieniowania laserowego, które prowadzi do optymalnie ukształtowanych nanostruktur. Możliwe jest równomierne pokrycie obszarów większych niż plamka lasera. Utlenianie cienkich warstw wpływa na proces odwilżania.”
- podsumowanie całości rozprawy wraz z wskazaniem perspektyw rozwoju ujęła Autorka na jednej stronie; zostało ono *notabene* potraktowane z niezwykłą jak na rozprawy doktorskie dezynwolturą, nie odnosząc się do sformułowanych tez ani celów rozprawy (zdanie „*The goals of this work were achieved*” uznaję za konkluzję dalece niewystarczającą w rozprawie doktorskiej);

Stosunkowo skąpy wydał mi się również zbiór badanych próbek (szczególnie, że wraz z postępowaniem badań ulegał tajemniczej redukcji) i przeprowadzonych badań. Zdziwienie to jest tym większe, że Autorka wspomina o szeroko zakrojonym program badań wstępnych, które pozwoliły na wskazanie parametrów brzegowych odwilżania laserowego, pisząc „*A research plan was implemented to determine the possible to achieve, through laser-induced dewetting of Au-Sn thin films, morphologies of nanostructures. Initial experiments covered a wide range of parameters with a large step of change. Their goal was to find the border points of interest – form one side set of parameters that cause visible change in the samples and the ablation from the other. These points established the extent of parameters in which the conditions that are suitable for laser-induced dewetting to occur should be searched for*”. Szkoda, że w rozprawie nie ma po nich śladu, bo jak się wydaje, stanowią esencję prowadzonych badań, pokazując drogę dochodzenia do potwierdzenia tez i osiągnięcia celów pracy.

Nieco niepokojące są dla mnie liczne odniesienia w tekście do pracy [128] oraz [166] (o statusie preprintu), będącej w dużej części parafrazą rozdziału 9 i 10 (lub odwrotnie). Mam wrażenie, że wyniki prezentowane w rozprawie i w obu artykułach bardzo mocno się przekrywają. O ile nie jest dla mnie szczególnie kontrowersyjne (choć może trochę nieeleganckie) pokazywanie tych samych wyników w podobnej sekwencji w artykule i rozprawie, ze sparafrazowanym tekstem, to proszę o wyjaśnienie wkładu poszczególnych współautorów – oprócz doktorantki, oba artykuły mają ich jeszcze pięciu, a rozprawa jest z definicji dziełem pojedynczej osoby. Od rozprawy oczekiwałbym też ujęcia szerszego niż w artykule, z natury rzeczy ograniczonego wymaganiami wydawcy.

Największą wadę rozprawy upatruję jednak w fakcie, że po jej przeczytaniu czytelnik (a przynajmniej czytelnik taki jak ja, bez specjalistycznej wiedzy w obszarze inżynierii materiałowej) pozostaje w poczuciu pewnej bezradności, z licznymi pytaniami bez odpowiedzi, zaczynając od zasadniczego pytania dlaczego właśnie te materiały (Au/Sn) i taka technologia stanowią oś zainteresowania Autorki, co jest w nich unikatowego lub inspirującego do badań, jakie obszary zastosowań otwierają?

Pomimo przeprowadzonej przez Autorkę kompleksowej charakteryzacji z wykorzystaniem licznych i różnorodnych metod nie umiem również odpowiedzieć na pytanie uzyskanie jakich właściwości właściwości nanocząstek metalicznych było celem prac? Czy o uznaniu eksperymentów za udane przesądzą właściwości strukturalne (rozmiary, dystrybucja, separacja), czy elektryczne (te chyba nie, bo niebadane), czy optyczne (podane bez żadnego komentarza odnośnie uzyskanych wyników), czy katalityczne lub magnetyczne (wspomniane, ale nie badane). Jakie wreszcie byłyby „właściwości marzeń” wytwarzanych i badanych struktur?

Lekko konfundujący jest dla mnie również fakt pozycjonowania głównego dorobku naukowego Autorki obok tematyki przedłożonej rozprawy. Pani Paulina Dzienny ma obszerny dorobek publikacyjny - jest współautorką 12 artykułów w renomowanych czasopismach, dotyczących zagadnień laserowego przetwarzania różnego rodzaju materiałów. Spośród tych publikacji zaledwie jedna poświęcona jest zagadnieniom związanym bezpośrednio z tematyką rozprawy (druga znajduje się w procedurze wydawniczej). Różnorodność dorobku wprawdzie pokazuje wszechstronność Autorki, ale ze struktury prac widać jednoznacznie, że tematyka rozprawy doktorskiej jest zaledwie fragmentem jej działań naukowych. Nie sposób nie zadać pytania, czy nie można było znaleźć bardziej trafnego wspólnego mianownika jej badań.

Pomimo tych uwag uważam, że dorobek doktorantki i przedstawiona rozprawa spełniają formalne wymagania zdefiniowane w odpowiednich aktach prawnych dla kandydatów do stopnia naukowego doktora w dziedzinie nauk technicznych.

7. Jaka jest przydatność rozprawy dla nauk technicznych?

Zagadnienia technologii wytwarzania nanomateriałów metalicznych metodami laserowymi, zaprezentowane w rozprawie doktorskiej mgr Pauliny Dzienny stanowią z pewnością cenny wkład do stanu wiedzy w obszarze inżynierii nanomateriałów o kształtowanych funkcjonalnościach, potencjalnie przekładając się również na interesujące zastosowania praktyczne chociażby w obszarach technologii nowoczesnej mikro- i nanoelektroniki oraz optoelektroniki zintegrowanej. Uzyskane wyniki pozwalają, jak się wydaje, myśleć o optymalizowaniu tej technologii i jej adaptacji do praktycznie dowolnych materiałów metalicznych, a w dalszej perspektywie również o komercjalizacji (szczególnie, że obszar „laser manufacturing” wydaje się być niezwykle perspektywiczny).

W mojej ocenie przesądza to o przydatności recenzowanej rozprawy dla nauk technicznych.

8. Do której z następujących kategorii Recenzent zalicza rozprawę:

- a) Nie spełniająca wymagań stawianych rozprawom doktorskim przez obowiązujące przepisy
- b) Wymagająca wprowadzenia poprawek i ponownego recenzowania
- c) Spełniająca wymagania
- d) Spełniająca wymagania z wyraźnym nadmiarem
- e) Wybitnie dobra, zasługująca na wyróżnienie

9. Wnioski końcowe

Rozprawa doktorska Pani mgr Pauliny Dzienny spełnia kryteria oryginalności rozwiązania problemu naukowego i umiejętności samodzielnego prowadzenia pracy naukowej sformułowane w *Ustawie o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki*.

Wnoszę o dopuszczenie rozprawy doktorskiej mgr Pauliny Dzienny do publicznej obrony.



Dr hab. inż. Ryszard Piramidowicz, prof. PW

