

Prof. dr hab. inż. Katarzyna Zakrzewska
Wydział Informatyki, Elektroniki i Telekomunikacji
Akademia Górniczo-Hutnicza im. S. Staszica
w Krakowie

Kraków, 15.06.2020

Recenzja rozprawy doktorskiej dla Rady Instytutu Fizyki Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach

Tytuł rozprawy: *“Sensing mechanism in semiconducting hybrid structures for DMMP detection”*

Autor: *mgr inż. Paulina Powroźnik*

Promotor: *dr hab. inż. Wiesław Jakubik, prof. PŚ*

Promotor pomocniczy: *dr hab. inż. Maciej Krzywiecki*

1. Wstęp

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska Pani mgr inż. Pauliny Powroźnik zatytułowana „*Sensing mechanism in semiconducting hybrid structures for DMMP detection*” poświęcona jest ważnemu, zarówno z punktu widzenia poznawczego jak i ze względu na aplikacje, zagadnieniu detekcji sarinu - jednego z grupy gazów szczególnie niebezpiecznych, bo powodujących skutek śmiertelny nawet w małych dawkach. Sarin jest przykładem fosfoorganicznego związku trującego, FOST i należy do najbardziej toksycznej klasy substancji, których działanie paraliżujące układ nerwowy było w historii wykorzystywane jako broń chemiczna.

Metylofosfonian dimetylu DMMP, którego adsorpcję na kompleksach organicznych ftalocyjanin (CuPc, H₂Pc, ZnPc, etc.) badała Autorka rozprawy doktorskiej jest powszechnie stosowany do symulowania bojowych środków trujących, a w szczególności sarinu. Liczba publikacji poświęconych detekcji DMMP utrzymuje się od kilku lat na stałym poziomie, a duży udział w badaniach mają techniki SAW (Surface Acoustic Wave). W rozprawie doktorskiej

Autorka nie zajmuje się jednak tym zagadnieniem lecz detekcją gazu w oparciu o zmianę rezystancji (sensory konduktometryczne).

Celem badań jest określenie mechanizmu adsorpcji odpowiedzialnego za wykrywanie DMMP przy użyciu ftalocyjanin. Praca łączy w sobie podejście teoretyczne, tj. modelowanie procesu adsorpcji z wynikami uzyskanymi na drodze eksperymentalnej. Wnioski sformułowane na podstawie tych badań mogą mieć fundamentalne znaczenie dla rozwoju tej dziedziny nauki.

2. Ogólna charakterystyka rozprawy

Recenzowana rozprawa doktorska została napisana w języku angielskim na bardzo dobrym poziomie. Praca liczy 101 stron, łącznie ze spisem 254 pozycji literaturowych. Publikacje, na które powołuje się Autorka rozprawy są aktualne, prawidłowo dobrane i właściwie zacytowane w tekście.

Układ pracy jest tradycyjny i prawidłowy. Rozprawa doktorska składa się z 6 rozdziałów, w tym ze wstępu (Rozdział 1) oraz wniosków końcowych (Rozdział 6). Zawiera spis ważniejszych oznaczeń i akronimów co bardzo ułatwia czytanie pracy.

Rozdział pierwszy – *Introduction* wprowadza w zagadnienie, którego dotyczy praca, precyzuje motywację, która przyświecała Autorce przy podejmowaniu badań oraz podaje cel i zakres pracy. Rozdział drugi – *Gas sensing principles* opisuje zasady działania sensorów gazu ze szczególnym uwzględnieniem mechanizmu chemisorpcji i adsorpcji fizycznej. Przeglądu literatury dotyczącej materiałów wykorzystywanych w detekcji DMMP dokonano w rozdziale trzecim zatytułowanym *Materials for DMMP sensors*. Rozdział czwarty pt. *Methodology* jest poświęcony teoretycznym metodom analizy procesu adsorpcji molekuł na powierzchni ciała stałego (m.in. pół-empirycznym i DFT), zastosowanym technikom pomiarowym (m.in. XPS, TDS, AFM) oraz przygotowaniu materiałów sensorowych. Dyskusja uzyskanych przez Autorkę rozprawy wyników zawiera się całkowicie w rozdziale 5 zatytułowanym *Sensing mechanism evaluation – results*. Jej podsumowanie znajdujemy w Rozdziale 6 pt. *Summary and outlook*.

3. Ocena recenzowanej rozprawy

Autorka recenzowanej rozprawy postawiła sobie bardzo ambitny cel sformułowany dwuetapowo w rozdziale 1, str. 8, tj.:

- stworzenie fundamentalnego podejścia do badań sensorowych opartego o modelowanie procesów adsorpcji i eksperymentalne wyniki,
- zastosowanie zaproponowanej metodologii do określenia mechanizmu detekcji DMMP przez wybrane półprzewodnikowe struktury hybrydowe zawierające Pc+SMO.

Motywacją do podjęcia tych badań był brak w literaturze przedmiotu doniesień nt. detekcji DMMP przy użyciu hybrydowych struktur zawierających ftalocyjaniny, półprzewodnikowe tlenki metali i Pd jak również niewystarczające wyjaśnienie mechanizmu adsorpcji DMMP na ftalocyjaninie.

Doktorantka realizowała cel pracy przygotowując i badając dwie grupy materiałów sensorowych:

- I. H_2Pc i $CuPc$ określając wpływ pokrycia warstwą katalizatora Pd i PdO na właściwości tych ftalocyjanin,
- II. II układy hybrydowe ftalocyjanin zawierających metal, nanoszonych na tlenek innego metalu na przykładzie $ZnPc/MoO_3$.

Autorka rozprawy przeprowadziła teoretyczne obliczenia metodami pół-empirycznymi i DFT, na podstawie których wyznaczyła energię adsorpcji oraz przesunięcie ładunkowe dla różnych konfiguracji. Doktorantka zastosowała różne metody eksperymentalne, takie jak: AFM, XPS, UPS, TDS i pomiary przewodnictwa elektrycznego pod wpływem gazu, mające potwierdzić zaproponowany mechanizm oddziaływania DMMP z badanymi materiałami.

Doktorantka podzieliła wyniki pracy na dwie grupy poświęcając pierwszą część (First approach) strukturom $H_2Pc/Pd/PdO$ a drugą (Second approach) – $ZnPc/MoO_3$. Jednakże, o ile można porównywać rezultaty teoretycznego modelowania dla obu tych grup, to jednak zakres badań eksperymentalnych nie jest jednakowy w tych dwóch częściach. Dla struktur pierwszej grupy przeprowadzono pomiary rezystancyjne odpowiedzi sensorowych, rozwinięcia powierzchni metodą AFM, składu chemicznego metodą XPS oraz teoretyczne modelowanie oddziaływania jednej molekule DMMP ze strukturami H_2Pc , H_2Pc-Pd i $H_2Pc-PdO$. Struktury drugiej grupy badano eksperymentalnymi metodami: AFM, XPS, UPS oraz TDS. Teoretyczne obliczenia dla związków drugiej grupy dotyczyły oddziaływania jednej molekule DMMP z warstwą ftalocyjaniny zawierającej metal oraz z podłożem MoO_3 , konfiguracji molekule DMMP adsorbującej na $ZnPc$, adsorpcji molekule DMMP na różnych pojedynczych $MePc$ zawierających metal przejściowy i na podwójnej warstwie $ZnPc$ oraz, co bardzo istotne, adsorpcji sarinu na pojedynczej molekule $ZnPc$.

Do najważniejszych osiągnięć tej pracy zaliczyć można:

1. Przeprowadzenie kompleksowej analizy teoretycznej dotyczącej oddziaływania - symulującego sarin - metylofosfonianu dimetylu DMMP z wybranymi strukturami bazującymi na różnych rodzajach ftalocyjanin.
2. Wykazanie, że dla pierwszej grupy materiałów a w szczególności H₂Pc/Pd/PdO dominuje efekt dipolowy i praktycznie zaniedbywalny transport ładunku oraz powiązanie tego wniosku z eksperymentalnie obserwowaną słabą odpowiedzią sensorową.
3. Wyznaczenie i porównanie energii adsorpcji sarinu i DMMP na powierzchni ZnPc oraz wykazanie, że w obu przypadkach najbardziej stabilna konfiguracja tworzy się gdy powstaje wiązanie kowalencyjne pomiędzy atomem Zn i O=P. Zbliżone wartości energii adsorpcji i parametrów geometrycznych konfiguracji dla sarinu i DMMP uzasadniają tezę o możliwości zastąpienia w badaniach sensorowych niebezpiecznego dla eksperymentatora sarinu jego nieszkodliwym dla zdrowia odpowiednikiem DMMP.
4. Podjęcie próby eksperymentalnego określenia mechanizmu desorpcji DMMP na podstawie analizy wyników uzyskanych metodą TDS. Informacja o rozkładzie DMMP do m.in. formaldehydu zachodzi jednak w temperaturach wyższych (maksimum obserwowane w 375°C) niż te, w których bada się odpowiedzi sensorowe, tak więc obserwacja ta wymaga potwierdzenia innymi metodami.

Wyniki pracy, jej zakres oraz sposób wykorzystania wyników wskazują na bardzo dobre przygotowanie Doktorantki do pracy naukowej. Autorka tej pracy wykazała się dużą samodzielnością i umiejętnościami w dziedzinie obliczeń teoretycznych. Jednak praca ta nie jest pozbawiona pewnych niedociągnięć, które nie umniejszają jej wartości naukowej.

Słabe strony tej pracy, których analiza dokonana przez Doktorantkę powinna stanowić punkt wyjścia do dyskusji, to:

1. Zbyt szeroki zakres badanych materiałów i w konsekwencji niemożność wykonania tych samych eksperymentów dla wszystkich diskutowanych układów. Brak porównania zwłaszcza zachowań sensorowych dla omawianych w pracy dwóch grup materiałów.
2. Brak eksperymentalnych wyników pomiarów sensorowych dla drugiej grupy badanych materiałów tj. materiałów hybrydowych ftalocyjanina-tlenek metalu. Pomiary zmian rezystancji dotyczą tylko pierwszej grupy i wskazują jednoznacznie na brak możliwości praktycznego zastosowania tych materiałów do detekcji DMMP.

Niepokojące są następujące efekty: wyraźna na Rys. 5.2 b niestabilność sygnału w gazie referencyjnym, brak zależności odpowiedzi od koncentracji badanego gazu oraz niemożność osiągnięcia równowagi w badanym gazie (brak tendencji do nasycania się odpowiedzi po wpuszczeniu gazu). Doktorantka szczegółowo analizuje odpowiedź przedstawioną na Rys. 5.4. Jaka jest powtarzalność uzyskanego przebiegu?

3. Wnioskowanie o mikrostrukturze materiałów jedynie na podstawie wyników pomiarów AFM. Szczególnie brak potwierdzenia, że rozkład Pd czy PdO na powierzchni jest równomierny. Rysunek 5.7 b otrzymany prawdopodobnie w reżimie LFM nie stanowi dowodu eksperymentalnego, że na powierzchni znajduje się Pd lub PdO. Jakie inne metody można byłoby zastosować w badaniach morfologii powierzchni?
4. Brak uzasadnienia dla założenia, że energia aktywacji desorpcji jest równa energii adsorpcji. W rozdziale 2.3 *Sensing mechanism: Physisorption and chemisorption*, str.13 Autorka rozprawy prowadzi dyskusję energii potrzebnej do zainicjowania procesu adsorpcji i desorpcji gazu na powierzchni ciała stałego. Na podstawie rysunku 2.5 (błędnie powołanego w tekście jako 3.1), przedstawiającego zależność energii potencjalnej od odległości od powierzchni, Doktorantka stwierdza, że energia aktywacji desorpcji jest w przybliżeniu równa energii adsorpcji (eq. 2.3). Z tego wniosku Autorka rozprawy korzysta przy interpretacji swoich wyników w rozdziale 5.2.6 MoO₃/ZnPc, str.74, w którym porównuje wyniki eksperymentalne energii aktywacji desorpcji uzyskane metodą TDS z energią adsorpcji wyznaczoną na podstawie obliczeń teoretycznych. Porównanie to jednak prowadzi do stwierdzenia, że energia aktywacji desorpcji jest większa od energii adsorpcji, co Autorka rozprawy uzasadnia zarówno przybliżonym wzorem Redhead'a dla energii aktywacji desorpcji jak i również możliwością desorpcji nie tylko z powierzchni ZnPc. Należałoby jednak zastanowić się czy:
 - można bezpośrednio porównywać wyniki eksperymentu desorpcji termicznej z teoretycznym modelowaniem procesu adsorpcji,
 - przyjęte założenie, że energia aktywacji desorpcji jest w przybliżeniu równa energii adsorpcji (eq. 2.3) jest prawdziwe.

Czy Autorka rozprawy wzięła pod uwagę fakt, że o ile na powierzchni zachodzi adsorpcja DMMP to proces desorpcji dotyczy innych produktów rozkładu? Czy w takim

przypadku nadal jest prawdą, że energia aktywacji desorpcji jest równa energii adsorpcji?

Należy zwrócić również uwagę na fakt, że uważne przeczytanie tekstu pozwoliłoby usunąć pewne błędy edycyjne. Zdarzają się bowiem pomyłki w numeracji wzorów i powołań na rysunki, np.:

- str. 36 powołanie na nieistniejący wzór 6.3 gdy chodzi prawdopodobnie o 4.18;
- str. 37 podobnie j.w. ale wzór 6.4 zamiast 4.19;
- str.37-38 błędna numeracja wzorów: dwa razy występuje wzór o numerze 4.19 (na stronie 37 i na stronie 38);
- str. 55, w podpisie Tabeli 5.2 występuje CoPc a wyniki są podane dla CuPc, podobny problem występuje na Rys. 5.11 (czy chodzi o CoPc czy CuPc?)
- str. 62 w podpisie Rys.5.4 odwołanie do Figure 4 (nie istnieje?)

jak również drobne błędy językowe i literowe, np.:

- str.22 „compered” zamiast „compared”
- str. 25 „decopmoses” zamiast „decomposes”
- str.27 „form” zamiast „from”
- str. 30 „og” zamiast „of” ale raczej powinno być „increase in”
- str.76 „saein” powinien być „sarin”
- str. 91 „Tashugi” a powinno być „Tagushi”
- str. 92 „Geab” a powinno być „Głab”

4. Wnioski końcowe

Podsumowując, przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska stanowi cenny i oryginalny wkład w rozwój dziedziny nauk ścisłych i przyrodniczych w tym dyscypliny naukowej: nauki fizyczne. W szczególności, wyniki uzyskane w ramach tej pracy wpisują się w rozwijany obecnie na świecie nurt badań nad materiałami funkcjonalnymi dla sensoryki. Rozprawa spełnia wymagania określone Ustawą z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz.U. Nr 65, poz. 595, z późn. zm.). Wnoszę zatem o dopuszczenie mgr inż. Pauliny Powroźnik do dalszych etapów procedury doktorskiej i w zależności od przebiegu obrony rozważam wystąpienie z wnioskiem o wyróżnienie.