

Dr hab. inż. Mirosława Pawlyta, prof. PŚ.
e-mail: mirosława.pawlyta@polsl.pl

Recenzja pracy doktorskiej mgr Anny Siudzińskiej „In situ badania oddziaływań materiałów dwuwymiarowych z wiązką elektronową w transmisyjnym mikroskopie elektronowym”

Przedstawiona mi do recenzji rozprawa doktorska, której promotorami są Prof. Dr Detlef Hommel i Dr hab. inż. Alicja Bachmatiuk, została przygotowana w dwóch jednostkach naukowych: Instytucie Temperatur i Badań Strukturalnych im. Włodzimierza Trzebiatowskiego Polskiej Akademii Nauk i Sieci Badawczej Łukasiewicz – PORT Polski Ośrodek Rozwoju we Wrocławiu.

Główna część rozprawy zawarta jest na 128 stronach starannie przygotowanego maszynopisu, zawierającego 77 wysokiej jakości rysunków. Rozprawa obejmuje wstęp, cel pracy, część teoretyczną, część eksperymentalną, wnioski i bibliografię oraz dwa załączniki:

- 1) Instrukcję charakterystyki materiałów 2D przy użyciu technik mikroskopii elektronowej.
- 2) Zbiór filmów ilustrujących in situ oddziaływania wiązki elektronowej z materiałami dwuwymiarowymi.

Dodatkowo w pracy umieszczono streszczenie w języku polskim i angielskim, wykaz skrótów stosowanych w tekście i spis ilustracji. Układ rozprawy jest przejrzysty i logiczny, natomiast filmy umieszczone w załączniku w zdecydowanym stopniu podnoszą atrakcyjność pracy.

1. Tematyka rozprawy doktorskiej

Tematyka pracy dotyczy kilku ambitnych i niezwykle ciekawych z naukowego punktu widzenia zagadnień: kompleksowego wykorzystania mikroskopii elektronowej (SEM, HRTEM, dyfrakcja elektronowa SAED, spektroskopia EDS i EELS oraz symulacje komputerowe) w badaniach materiałów dwuwymiarowych, preparatyki materiałów dwuwymiarowych do badań w transmisyjnym mikroskopie elektronowym, transmisyjnej mikroskopii elektronowej przy obniżonym napięciu, obserwacji in situ w TEM. Każde z nich mogłoby z powodzeniem stanowić temat rozprawy, a dodatkowo ze względu na założenia programu „Doktorat wdrozeniowy” konieczne było potwierdzenie możliwości praktycznego wykorzystania uzyskanych w ramach prowadzonych badań wyników. Doktorantka postawiła sobie za cel opracowanie procedury, która zwiększy możliwości efektywnego wykorzystania transmisyjnej mikroskopii elektronowej w zastosowaniach komercyjnych, co doskonale wpasowuje się w tematykę pracy oraz spełnia warunek praktycznej aplikacji wyników.

2. Zakres rozprawy doktorskiej

Rozprawa doktorska została podzielona na dwie części (teoretyczną i eksperymentalną). Część teoretyczna zawiera cztery rozdziały, które kolejno dotyczą badanych materiałów, technik mikroskopii elektronowej w badaniach materiałów, wysokorozdzielczej mikroskopii elektronowej i oddziaływań pomiędzy wiązką elektronową i próbką w TEM. Wybrane zagadnienia są najistotniejsze dla tematyki doktoratu i jednoznacznie potwierdzają jej aktualność i atrakcyjność. Część eksperymentalna zawiera sześć rozdziałów, z których pierwszy dotyczy materiałów i metod, natomiast pięć następnych – badań kolejnych grup materiałów takich jak dichalogenki metali przejściowych, grafen, MoS₂ osadzony na grafenie, monochalogenki metali i tlenki miedzi. Rozdział dotyczący materiałów i metod, wbrew nazwie, nie stanowi jedynie spisu próbek i opisu metodyki badawczej, ale przedstawia również wyniki badań zmierzających do wyboru optymalnego sposobu przygotowywania próbek do badań w transmisyjnym mikroskopie elektronowym. Również kolejne rozdziały są przedstawione w podobny sposób – omawiane są metody wytworzenia materiału, różne metody przygotowania preparatów i wyniki ich badań w mikroskopach elektronowych. Na każdym etapie na podstawie uzyskiwanych wyników, podejmowane są decyzje o dalszych etapach postępowania, w tym wykluczenie części rozwiązań. Nie jest to typowy raport z badań, który mógłby być napisany zwięźle i z pominięciem prób zakończonych niepowodzeniem, ale użyteczny przewodnik dla potencjalnego użytkownika (operatora, który przygotowuje się do zbadania nowego materiału).

Końcowy fragment stanowią wnioski oraz procedura charakterystyki materiałów 2D przy użyciu technik mikroskopii elektronowej. Wnioski sprowadzają się do potwierdzenia opracowania procedury charakterystyki materiałów 2D przy użyciu technik mikroskopii elektronowej, przedstawionej na następnej stronie, natomiast sama procedura ma charakter zwięzłej instrukcji dla użytkownika. Jej zaletą jest kompleksowy charakter – obejmuje wszystkie zagadnienia związane z wykonaniem badań w mikroskopie TEM, które nie ograniczają się jedynie do badań wykonanych w tym urządzeniu, ale uwzględniają preparatykę, badania wstępne w SEM, symulacje komputerowe, a nawet obserwacje in-situ.

3. Ocena rozprawy doktorskiej

Doktorantka przekonująco przedstawiła motywację swoich badań, opisała etapy ich realizacji i objaśniła zastosowane metody badawcze. Prawidłowo zostały przez nią przedstawione wyniki badań oraz końcowe wnioski rozprawy. Praca zawiera wszystkie wymagane elementy rozprawy doktorskiej, a dodatkowo osiągnięty został jej cel aplikacyjny.

Istotą programu „Doktorat wdrożeniowy” jest połączenie świata nauki i przemysłu. Bezpośredni związek nauki i przemysłu w zakresie nanotechnologii jest oczywisty w przypadku najbardziej rozwiniętych krajów. Według oceny Shanghai Ranking Consultancy wśród 10 najlepszych uniwersytetów kształcących w dziedzinie nanotechnologii cztery znajdują w Stanach Zjednoczonych, trzy w Chinach, dwa w Singapurze i jeden w Korei Południowej. Według EduRank (<https://edurank.org/engineering/nanotechnology/>, dostęp w dniu 28.08.2022) wśród 1540 najlepszych uniwersytetów aktywnych w zakresie nanotechnologii, aż 714 znajduje się w Azji. Związek pomiędzy jakością kształcenia i poziomem rozwoju technologicznego jest jednoznaczny i nie ma potrzeby

uzasadniać konieczności komercjalizacji badań mikroskopowych, należy natomiast poszukiwać odpowiedzi na pytanie w jaki sposób to robić, aby efekty były widoczne w rozsądnej perspektywie czasowej. Oceniana rozprawa doktorska jest przykładem praktycznej i realistycznej propozycji takiego rozwiązania.

Materiały dwuwymiarowe stanowią wyzwanie ze względu na preparatykę oraz wrażliwość na działanie wiązki elektronowej. Do ich obrazowania potrzebne jest zastosowanie obniżonej wartości napięcia przyspieszającego, dzięki czemu uzyskuje się poprawę kontrastu, ale zachowanie rozdzielczości wymaga korekcji aberracji sferycznej i monochromatora. Badania mikroskopowe materiałów 2D są silnie ograniczone przez dostęp do odpowiedniej aparatury oraz brak doświadczenia w badaniach przy obniżonej wartości napięcia przyspieszającego. Przedstawiona rozprawa stanowi w tym zakresie ważne uzupełnienie istotnej luki. Może stanowić punkt odniesienia dla innych operatorów, którzy będą podejmować podobne wyzwania, przede wszystkim dzięki wskazówkom określającym wymagania sprzętowe, przygotowanie próbek i orientacyjne wartości parametrów pracy mikroskopu.

Atutem ocenianej pracy jest wysoki poziom i szeroki zakres przedstawionych badań naukowych oraz logiczny, spójny układ prezentacji wyników. Co nie oznacza, że praca jest nudna. Perełką jest jeden z ostatnich rozdziałów, przekonująco i kompleksowo przedstawiający mechanizm redukcji tlenu miedzi pod wpływem izopropanolu. Bardzo ciekawe jest również praktyczne wykorzystanie mikroskopii korelacyjnej.

4. Uwagi krytyczne

Układ pracy jest poprawny i zawiera wszystkie niezbędne elementy rozprawy doktorskiej. Zwraca uwagę również niezwykła staranność w przygotowaniu manuskryptu. Na podkreślenie zasługuje ciekawa i odważna tematyka, wymagająca zaawansowanych kompetencji oraz dużego doświadczenia. Jednoznacznym potwierdzeniem stwierżeń i koncepcji przedstawionych w pracy są wysokiej jakości zdjęcia mikroskopowe. Chciałabym podkreślić, że oceniam pracę zdecydowanie pozytywnie i w szczególności w zakresie eksperymentalnym nie dostrzegam wad wartych opisywania. Uwagi wymienione poniżej wynikają głównie z obowiązku wypełnienia roli recenzentki.

Moim zdaniem w części teoretycznej przy podziale mikroskopów elektronowych Doktorantka dokonała zbyt dużego uproszczenia, pomijając skaningowo transmisyjne mikroskopy elektronowe STEM. Takie podejście mogłoby być uzasadnione (słuszną) potrzebą ograniczenia zakresu pracy, ale lepszym rozwiązaniem byłoby wówczas podanie pełnego podziału i informacja, że praca będzie dotyczyć tylko TEM (oraz SEM jako techniki pomocniczej). Większość mikroskopów transmisyjnych może pracować w obu konfiguracjach (S/TEM), ale na rynku są również dostępne mikroskopy wyłącznie STEM-owe. Konsekwencją uproszczenia są pojawiające się w dalszej części doktoratu niezręczne lub nieprecyzyjne sformułowania, których trudno było przy braku jasnego podziału uniknąć. Przykładem jest stwierdzenie, że za tworzenie obrazu odpowiedzialna jest soczewka obiektywowa oraz że obrazowanie wysokorozdzielcze jest równoznaczne z HRTEM. Z kolei na ryc. 9 przedstawiającej schemat mikroskopu HRTEM ukazany jest układ soczewek korektora wiązki oraz dwie soczewki obiektywowe (w tym nad próbką), które w świecie bez STEM nie mają uzasadnienia.

Druga uwaga dotyczy zdefiniowania kontrastu obrazów mikroskopowych. W trakcie obrony chciałabym prosić o podanie bardziej precyzyjnej definicji kontrastu oraz omówienie czterech głównych

rodzajów kontrastu (przede wszystkim warunków, które muszą być spełnione, aby poszczególne rodzaje kontrastu były widoczne na zdjęciach mikroskopowych oraz w jakich technikach/trybach pracy mikroskopu są wykorzystywane). W szczególności będę chciała się dowiedzieć jakie warunki muszą być spełnione (w odniesieniu do preparatu, w odniesieniu do mikroskopu), aby możliwe było w pełni wykorzystanie kontrastu fazowego.

Nie jestem pewna czy dobrze rozumiem wszystkie określenia stosowane w pracy, z kolei inne nie są moim zdaniem wystarczająco precyzyjnie wyjaśnione. Dlaczego wiązka formowana przez soczewki kondensorowe ma być rozbieżna (strona 33)? Jakie jest pochodzenie elektronów wtórnych SE w mikroskopie elektronowym (strona 48)? Co dokładnie oznacza dostosowanie ostrości obrazu przez rozogniskowanie soczewki obiektywowej (strona 9)? W dużym stopniu trudności z precyzyjnym i jednoznacznym opisem wynikają z braku terminologii w języku polskim. Prawdopodobnie lepszym rozwiązaniem jest czasami pozostawienie nazwy w języku angielskim. Przykładem jest „weak phase object” (strona 44), co zostało dosłownie i niefortunnie przetłumaczone jako obiekt słabej fazy. Z drugiej strony Doktorantka w niezmienionej formie zostawiła słowo „spot” dyfrakcyjny, chociaż ten termin został z powodzeniem przetłumaczony i jest powszechnie stosowany od wielu dziesięcioleci. Niektóre określenia są mało precyzyjne lub nieporadne językowo, na przykład: płatki ...dość duże ale nie wielkopowierzchniowe, niższa długość fali, siła sygnału, dość prosta procedura, prawdziwe obrazy, szczególnie interesująca zależność, niezwykle zachowanie. Powyższe uwagi nie są istotne dla pracy i nie umniejszają jej wysokiej oceny.

5. Konkluzja końcowa

Uważam, że recenzowana rozprawa doktorska Pani mgr Anny Siudzińskiej „In situ badania oddziaływań materiałów dwuwymiarowych z wiązką elektronową w transmisyjnym mikroskopie elektronowym” spełnia, zgodnie z "Ustawą o Stopniach Naukowych i Tytule Naukowym oraz o Stopniach i Tytule w Zakresie Sztuki", z dnia 14 marca 2003 roku wraz ze zmianami z dnia 18 marca 2011 roku, w części dotyczącej stopnia doktora, warunki stawiane rozprawom doktorskim i po spełnieniu innych warunków formalnych wnoszę o jej publiczną obronę. Ze względu na wysoką wartość naukową i istotny wkład w wiedzę w zakresie praktycznych zastosowań mikroskopii elektronowej w badaniach materiałów dwuwymiarowych wnioskuję do Rady Naukowej o jej wyróżnienie.