Prof.dr hab.inż. Włodzimierz Dudziński
Collegium Witelona Uczelnia Państwowa
Wydział Nauk Technicznych i Ekonomicznych
ul. Sejmowa 5A
59-220 Legnica

Wrocław 08.08.2022

Recenzja
Rozprawy doktorskiej mgr inż. Anny Siudzińskiej p.t.:
"In situ badania oddziaływań materiałów dwuwymiarowych z wiązką elektronową w transmisyjnym mikroskopie elektronowym"

1. Ocena ogólna

Recenzję niniejszą wykonałem na podstawie pisma Dyrektora Instytutu Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN we Wrocławiu, Pana prof. dr hab. Andrzeja Jeżowskiego w oparciu o uchwałę Rady Naukowej Instytutu Niskich i Badań Strukturalnych PAN we Wrocławiu z dnia 28.06.2022r.

Oceniana praca doktorska dotyczy badań metodą „in situ" oddziaływań materiałów dwuwymiarowych z wiązką elektronową w transmisyjnym mikroskopie elektronowym. Praca została wykonana w ramach programu „Doktorat wdrożeniowy" Ministerstwa Edukacji i Nauki, I edycja (nr umowy 7/DW/2017/01/1).

Niniejszą recenzję, z uwagi na reprezentowaną specjalność naukową, opracowałem ze szczególnym uwzględnieniem problematyki materiałoznawczej w badaniach z zastosowaniem technik mikroskopii elektronowej.

Wiodącym wątkiem rozprawy jest studium analityczno-eksperymentalne dotyczące oceny zmian mikrostruktury materiałów dwuwymiarowych zachodzących podczas oddziaływań wiązki elektronowej w transmisyjnym mikroskopie elektronowym, realizowanych metodą „in situ".

Podjęte przez Doktorantkę badania metodą „in situ" interakcji wiązki elektronowej z materiałami dwuwymiarowymi jest przedsięwzięciem oryginalnym, celowym i aktualnym zarówno pod względem poznawczym jak i utylitarnym. Potencjalnie najszerszym obszarem zastosowań tych materiałów jest przemysł elektroniczny, elektroenergetyczny, optoelektroniczny oraz nauki medyczne i chemiczne.

Uzasadnionym głównym celem pracy, wykonanej w ramach programu „Doktorat wdrożeniowy", było stworzenie kompleksowej procedury pomiarów komercyjnych, przy użyciu różnych technik mikroskopii elektronowej HRTEM i SEM oraz zbadanie oddziaływań

wiązki elektronowej w TEM, w odniesieniu do grupy popularnych materiałów dwuwymiarowych.

Cel ten obejmował stworzenie procedur postępowania z materiałami 2D w zakresie od preparatyki aż do właściwych pomiarów wykonywanych z zastosowaniem technik HRTEM. Materiały dwuwymiarowe 2D z powodu swojej unikalnej struktury są bardzo wrażliwe na działanie wiązki elektronowej i z tego powodu są bardzo dobrym modelem do badań metodą „in situ' w mikroskopie TEM.

Zaprezentowane wyniki badań zawierają nie tylko szczegółową optymalizację badań materiałów 2D technikami mikroskopii elektronowej, ale również przestawiają metodę „in situ" tworzenia nowych struktur, np. kryształów miedzi w obszarze próbki tlenku miedzi z wykorzystaniem energii wiązki elektronowej.

2. Ocena rozprawy

Rozprawa liczy 128 stron tekstu z 77 rysunkami. W części teoretycznej składa się z 4 rozdziałów z 21 podrozdziałami oraz z 6 rozdziałów z 31 podrozdziałami w części eksperymentalnej zakończonej wnioskami. Pracę uzupełniono wykazem ważniejszych skrótów stosowanych w tekście oraz spisem ilustracji i bibliografią zawierającą 101 pozycji. Do pracy dodano dwa załączniki, nr 1 w postaci „Instrukcji charakterystyki materiałów 2D przy użyciu technik mikroskopii elektronowej" oraz załącznik nr 2 jako „Zbiór filmów ilustrujących in situ oddziaływania wiązki elektronowej z materiałami dwuwymiarowymi".

Dobór piśmiennictwa oceniam jako prawidłowy, zgodny profilowo i gatunkowo z tematem i zakresem pracy.

W spisie publikacji nie stwierdziłem publikacji naukowych autorstwa lub współautorstwa Pani Anny Siudzińskiej co uważam za niedostatek pracy.

Rozprawa ma charakter studium naukowego, w którym autorka według zaprojektowanego przez siebie układu treści, przedstawia charakterystykę materiałów dwuwymiarowych, analizuje ich struktury, własności oraz oddziaływanie z wiązką elektronową.

Autorka nie formułuje tezy rozprawy.

Znaczną część pracy stanowi oryginalny, dotychczas nie opublikowany dorobek Doktorantki. Jako interesujące i oryginalne można uznać także liczne interpretacje i

komentarze dotyczące elementów znanych z literatury oraz ich związków z proponowanymi przez autorkę.

Część teoretyczna, oparta na przeglądzie literatury, w rozdziale 1 zawiera charakterystykę oraz metody otrzymywania materiałów dwuwymiarowych w tym: grafenu, dichalkogenków metali przejściowych, monochalkogenków metali, heksagonalnego azotku boru – hBN, tlenków metali oraz innych materiałów 2D.
Przedstawiono rys historyczny rozwoju tych materiałów oraz opis problemów związanych z ich wytwarzaniem i zastosowaniem.

W rozdziale drugim części teoretycznej Doktorantka przedstawiła techniki mikroskopii elektronowej stosowane w badaniach strukturalnych materiałów. Scharakteryzowała zdolność rozdzielczą mikroskopów, cechy i właściwości metod mikroskopii elektronowej SEM, TEM, HRTEM oraz metody badań spektroskopowych i dyfrakcyjnych. Przedstawiła także zarys procedur stosowanych dla preparatyki materiałów 2D oraz technik symulacji komputerowych stosowanych do analiz i interpretacji obrazów tych materiałów metodami HRTEM.

W rozdziale trzecim części teoretycznej Doktorantka przedstawiła i scharakteryzowała główne cechy wysokorozdzielczej mikroskopii elektronowej HRTEM dotyczące czynników limitujących rozdzielczość, zjawiska aberracji oraz sposobów jej korekcji a także zasady powstawania obrazów w mikroskopach HRTEM i ich obrazowania z zastosowaniem korektorów aberracji sferycznej oraz monochromatora wiązki przy niskich napięciach przyśpieszających.

W rozdziale czwartym części teoretycznej scharakteryzowano oddziaływanie pomiędzy wiązką elektronową a próbką w TEM. Przedstawiono rodzaje sygnałów powstających w TEM w wyniku oddziaływania wiązki elektronowej z materiałem próbki oraz uszkodzenia struktury próbki spowodowane jako skutki interakcji tej wiązki z preparatem. Określono również warunki stosowania obserwacji „in situ" pozwalające na zminimalizowanie uszkodzeń spowodowanych oddziaływaniem wiązki na strukturę badanego preparatu.

W części eksperymentalnej dysertacji Doktorantka przedstawia i charakteryzuje zastosowane materiały dwuwymiarowe oraz metody ich otrzymywania w zakresie zaplanowanych i realizowanych badań. W szczególności były to:

- dichalkogenki metali przejściowych (TMDC): MoS_2, $MoSe_2$, $MoTe_2$, WS_2, WSe_2, ReS_2,

- monochalkogenki metali: GeSe i GeS,
- grafen,
- tlenek miedzi Cu_2O.

Opisuje i charakteryzuje zastosowane w tym celu metody:

- eksfoliacji mechanicznej TMDC,
- eksfoliacji w roztworze TMDC,
- przygotowania próbek monochalkogenków metali,
- eksfoliacji w roztworze Cu_2O,
- syntezy monowarstwy grafenu.

W następnym etapie przedstawiono metody transferu próbek na nośniki w postaci siatek preparatowych do TEM. Stosowano metody transferu bezpośredniego TMDC, transferu bezpośredniego grafenu, transferu wspomaganego PMMA dichalkogenków metali przejściowych, transferu wspomaganego PMMA grafenu oraz transfer w ultradźwiękach.

Należy podkreślić, że w.w. metody przygotowania materiałów próbek do badań metodami TEM charakteryzują się znacznym stopniem zaawansowania i skomplikowania technik preparacyjnych i są bardzo trudne do realizacji nawet w warunkach laboratoryjnych.

Przygotowane preparaty badano metodami HRTEM z zastosowaniem wysokiej klasy nowoczesnego mikroskopu elektronowego, wyposażonego w szereg systemów pozwalających na optymalizację i wykonanie pomiarów gwarantujących rzetelność wyników w szerokim zakresie napięć przyśpieszających od 60kV do 300kV.

Dla uzyskanych obrazów mikroskopowych utworzono symulowane struktury krystaliczne z zastosowaniem dedykowanych, zaawansowanych programów komputerowych.

Przedstawione metody przygotowania próbek, prowadzenia pomiarów i obserwacji oraz symulacji są bardzo zaawansowane i świadczą o dużym zaangażowaniu, cierpliwości oraz zdolnościach manualnych Doktorantki.

W rozdziale drugim przedstawiono wyniki badań oraz ich charakterystyki i krytyczną dyskusję w celach porównania zastosowanych metod badawczych. W.w. wyniki badań zostały udokumentowane i zinterpretowane bardzo rzetelnie i starannie.

W dalszej kolejności przeanalizowano przebieg mechanizmów uszkodzeń struktur w.w. rodzajów materiałów dwuwymiarowych, spowodowanych interakcją z wiązką elektronów w mikroskopie HRTEM, z zastosowaniem metody „in situ”.

Rozdział trzeci poświęcono badaniom grafenu zajmując się optymalizacją parametrów preparatyki, warunków pomiarów HRTEM oraz analizą uszkodzeń materiału grafenu pod wpływem oddziaływania wiązki elektronowej. Przedstawione wyniki tych badań świadczą o bardzo dobrym opanowaniu warsztatu badawczego a także o prawidłowej analizie i interpretacji uzyskiwanych rezultatów tych badań.

W rozdziale czwartym przedstawiono badania próbek dwusiarczku molibdenu MoS_2 osadzonego na grafenie. Opisano ich preparatykę, dobór parametrów obrazowania HRTEM oraz sprawdzono zakończoną pozytywnie możliwość zastosowania technik symulacyjnych dla dichalkogenków metali przejściowych.

Badania monochalkogenków metali po wykonanej optymalizacji preparatyki i warunków pomiarów HRTEM przedstawiono w rozdziale piątym. Zostały one uzupełnione badaniami strukturalnymi i spektroskopowymi

Rozdział szósty poświecono badaniom tlenku miedzi Cu_2O otrzymanego różnymi metodami z objętościowego kryształu kuprytu w celu zaobserwowania wpływu napromieniowania wiązką elektronów. Wstępne badania jakości i czystości kryształów kuprytu wykonano z zastosowaniem metod skaningowej mikroskopii elektronowej SEM.

Na potrzeby badań HRTEM próbki przygotowano metodą rozdrabniania oraz poprzez eksfoliację w roztworze oraz oczyszczanie w warunkach wysokiej próżni. Po wykonaniu optymalizacji warunków pomiarów HRTEM dalsze obserwacje zmian pod wpływem oddziaływania wiązki elektronów prowadzono metodą „in situ". Po wykonanych symulacjach komputerowych otrzymanych struktur stwierdzono, że redukcja tlenków miedzi następuje w procesie desorpcji tlenu, a rodzaj uszkodzenia tych struktur jest zależny od natężenia prądu wiązki elektronowej

W części końcowej pracy, w wyniku przeprowadzonych badań, sformułowano wnioski utylitarne i poznawcze dotyczące procesów preparatyki oraz zaproponowano procedury badawcze w celu scharakteryzowania materiałów dwuwymiarowych przy zastosowaniu technik mikroskopii elektronowej.

Zaproponowane procedury badań mogą być bardzo przydatne w dalszych, zaawansowanych badaniach struktur tych bardzo delikatnych materiałów, a w szczególności ze względu ich destrukcję i uszkodzenia spowodowane oddziaływaniem z wiązką elektronową podczas badań metodami HRTEM.

Praca została wykonana bardzo starannie ze szczególnym zwróceniem uwagi na jej szatę graficzną, w tym jakość zdjęć uzyskiwanych z zastosowaniem metod mikroskopii elektronowej.

Do najważniejszych osiągnięć Doktorantki zaliczam:

- podjęcie tematu oryginalnego, nowatorskiego i praktycznego w celu opanowanie technik preparatyki materiałów dwuwymiarowych,
- opanowanie technik operowania zaawansowanymi sprzętami stosowanymi w różnych technikach mikroskopii elektronowej, w tym SEM, TEM, FIB oraz EELS.
- interpretację wyników badań uzyskiwanych metodami HRTEM, TEM, SAED, SEM oraz EELS a także symulację komputerowych struktur badanych w.w. metodami.

Do niewielkich zauważonych usterek pracy zaliczam brak interpretacji dyfraktogramów elektronowych przedstawionych na rys. 46 oraz niepełne indeksowanie dyfraktogramów pokazanych na rys. 55, 65 i 66. Dokonanie pełnego opisu występujących tam refleksów dyfrakcyjnych wraz z określeniem osi pasa obserwowanego preparatu z pewnością podwyższyłoby walor naukowy pracy.

Mój pewien niedosyt budzi również brak wcześniejszych publikacji naukowych Doktorantki z dziedziny prezentowanej w recenzowanej dysertacji, objawiający się brakiem wykazu prac własnych. Jednak analiza dostarczonego spisu publikacji już wysłanych lub przygotowanych do wysłania oraz przedstawiony wykaz udziałów w konferencjach naukowych z dziedziny mikroskopii elektronowej eliminuje wymienione powyżej zastrzeżenia.

W pracy występują także nieliczne drobne błędy językowe, edytorskie oraz interpunkcyjne. Przedstawione uwagi nie umniejszają jednak w pełni pozytywnej oceny merytorycznej recenzowanej dysertacji.

Wniosek końcowy

Na podstawie dokonanej oceny pracy doktorskiej mgr inż. Anny Siudzińskiej pt: "In situ badania oddziaływań materiałów dwuwymiarowych z wiązką elektronową w transmisyjnym mikroskopie elektronowym" stwierdzam, że rozprawa w pełni spełnia kryteria określone w art. 219 ust.1 pkt 2, 3 Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz.U. z 2022, poz. 574) i stanowi podstawę do nadania stopnia naukowego doktora.

Biorąc pod uwagę obszerny wkład własny Doktorantki w badaniach odziaływań wiązki elektronów z preparatem w mikroskopie elektronowym metodą „in situ" i umiejętne wykorzystanie zaawansowanych narzędzi badawczych, wnoszę również o wyróżnienie przedstawionej rozprawy doktorskiej .

/ Włodzimierz Dudziński /