

dr hab. inż. Bolesław Grzegorz Gireń,
recenzent w postępowaniu o nadanie stopnia doktora

Gdańsk, 12 czerwca 2023 r.

Recenzja rozprawy doktorskiej pana magistra inżyniera Łukasza Haryńskiego,
pt. „Scalable modifications of optical and electronic properties of TiO₂ nanotubes for solar electrochemistry”, przedłożonej Radzie Naukowej Instytutu Maszyn Przepływowych
im. Roberta Szewalskiego Polskiej Akademii Nauk w Gdańsku

Podstawa opracowania recenzji

Decyzja Rady Naukowej Instytutu Maszyn Przepływowych im. Roberta Szewalskiego Polskiej Akademii Nauk w Gdańsku z dnia 7 marca 2023 roku w sprawie wyboru recenzentów pracy (przedstawiona w zawiadomieniu RN-421-2/22) oraz pismo dyrektora ds. naukowych Instytutu, pana profesora Grzegorza Żywicy z dnia 14 marca 2023 r.

Przedmiot oceny. Treść i charakterystyka pracy

Praca należy do obszaru problemowego konwersji energii radiacyjnej w energię elektryczną, a ze względu na stosowaną metodologię ma charakter interdyscyplinarny; wykorzystywane są wiedza i nowoczesne metody, w tym badawcze, właściwe dla inżynierii materiałowej, fizyki ciała stałego, fotochemii, elektrochemii i inne. Wpisuje się w tematykę, ważną z punktu widzenia poszukiwania nowych, nieuciążliwych sposobów pozyskiwania energii, w nurt badań rozwijający się dynamicznie wraz z rosnącym zainteresowaniem problemami fotowoltaiki i szybkim rozwojem odpowiednich narzędzi badawczych. Należy do kategorii prac analityczno-eksperymentalnych. Ukierunkowanie pracy uzasadnione jest potrzebą opracowania względnie prostej i efektywnej ekonomicznie technologii wytwarzania elementów absorpcyjnych z udziałem nanorurek z TiO₂ na powierzchniach o dużych rozmiarach, a ponadto dążeniem do osiągnięcia wyższej wydajności wytwarzania energii elektrycznej w takich układach. Została zrealizowana w zespole pani Profesor Katarzyny Siuzdak i pod jej kierunkiem.

W Rozdziale 2 wskazano dwa **cele rozprawy**: - opracowanie metody wielkoskalowej modyfikacji nanorurek TiO₂ w celu poprawy ich zdolności do konwersji opto-elektronowej oraz – scharakteryzowanie wytworzonych materiałów w przedmiotowym zakresie właściwości przy użyciu metod badawczych fizyki ciała stałego i foto elektrochemii.

Niewyartykułowane, ale nietrudne do zidentyfikowania częściowe cele rozprawy obejmują przede wszystkim: (a) optymalizację natężenia wiązki laserowej, stosowanej w procesach degradacji zewnętrznych fragmentów nanorurek i zdeponowanych warstw tlenkowych, (b) – ustalenie, który spośród badanych materiałów półprzewodnikowych, nanoszonych na końcowe fragmenty nanorurek istotnie poprawia efektywność konwersji energii oraz (c) – zweryfikowanie istotności zaproponowanej przez Autora metody ustalania wartości współczynnika Tauca, przy wykorzystaniu danych widmowych i bez konieczności znajomości przerwy energetycznej w półprzewodniku.

Istotną sprawą i punktem odniesienia do analizy zawartości rozprawy jest jej tytuł. Wyeksponowane w tytule *skalowalne modyfikacje właściwości*, bo tak w sensie logicznym należy tłumaczyć „scalable

modifications of properties” nie jest szczęśliwe, albowiem w rzeczywistości chodzi o *metodę modyfikowania, która może być zastosowana do obróbki obiektów o różnych wymiarach*, czyli, gdybyśmy chcieli to powiedzieć inaczej – *w różnej skali*. Ponadto, rzeczona skalowalność jest tylko jednym z problemów poruszanych w pracy, dodajmy, w sposób śladowy. I nie zmienia tego fakt, że tytuł pierwszej spośród zamieszczonych publikacji brzmi: „*Scalable route towards superior photoresponse of UV-laser treated TiO₂ nanotubes*”. Aspekt skalowalności procesu obróbki nie jest skorelowany z pozostałymi zagadnieniami omawianymi w rozprawie (także w rzeczonej publikacji nr 1).

Biorąc pod uwagę, że praca odwołuje się do czterech artykułów, będących wspólnym dziełem zespołu, konieczne jest wyróżnienie tych elementów wspólnych dokonań, które stanowią autonomiczny wkład autora i jednocześnie składają się na spójną i zamierzoną projekcję działań badawczych – od postawienia tezy, aż do rozstrzygnięcia zadanych kwestii problemowych, m.in. zgodnie z zapowiedzią opracowania laserowej metody wytwarzania płytek o dowolnie regulowanych rozmiarach i jednocześnie o podwyższonej efektywności działania. Oryginalny wkład Autora nie może być jednakże wartościowany w oderwaniu od całości dzieła zespołu, ze względu na konieczną komplementarność przynajmniej niektórych działań. Pełna lista podjętych prac obejmowała:

- wyprodukowanie elektrod w postaci płytek z epitaksjalnie wygenerowanymi nanorurkami TiO₂,
- przeobrażenie amorficznej struktury nanorurek w strukturę krystaliczną, zbadanie morfologii płytek oraz ich właściwości elektronowych,
- wprowadzenie defektów i deregulacja struktury za pomocą impulsowej wiązki lasera Nd:YAG,
- wykonanie badań morfologii próbek, struktury krystalicznej stref zdegradowanych oraz optycznych i elektronowych właściwości warstw, które to badania wykonane zostały dla różnych wartości natężenia wiązki i umożliwiły optymalizację jej parametrów,
- naniesienie na wierzchnie fragmenty nanorurek metodą rozpylania magnetronowego tlenków chromu, wolframu i molibdenu i zbadanie struktury energetycznej oraz właściwości fotoelektrycznych w tych układach, w tym ustalenie typów przejść przy wykorzystaniu wykładnika Tauca. Jego wartości były ustalane według własnej, rozwiniętej przez Autora metody fenomenologicznej. Efektywność fotoreakcji w badanych układach dwuskładnikowych była determinowana przez właściwości powstających heterozłącz.

Należy podkreślić, że pierwotna koncepcja zwiększenia prawdopodobieństwa wzbudzenia elektronowego w fotoanodach, wykonanych z nanorurek TiO₂, poprzez laserową deregulację ich struktury została opracowana przez autorów pracy, cytowanej w pozycji [13] wykazu przywołań. Nie mniej, przedstawiona przez Autora twórcza implementacja metody w horyzoncie wskazanych celów oraz jako asumpt do głębokiej analizy przedmiotowych układów w kontekście ich zastosowań fotowoltaicznych posiada wysoką wartość poznawczą i naukową.

Zasadniczą, merytorycznie ważną częścią recenzowanej pracy jest zbiór czterech artykułów naukowych, których współautorem jest pan mgr inż. Łukasz Haryński. Informacje wprowadzające o charakterze encyklopedycznym, krótki opis doświadczalnych metod, krótkie odniesienie się do każdej z prezentowanych publikacji, eksponujące określone osiągnięcia Autora oraz podsumowanie rozprawy zostały przedstawione na 35 stronach i mają jedynie walor porządkujący. Jednocześnie artykuły 1, 3 oraz 4 zostały uzupełnione czymś, co Autor nazwał „*supporting information*”, nie opatrując jednak tych

uzupełnień jakimkolwiek słowem wyjaśnienia. Uważny czytelnik domyśli się, że są to dodatkowe dane/obrazy/wyniki z tzw. kuchni badawczej, te, które nie znalazły się w przywołanych publikacjach, a zdaniem Autora mają znaczenie poznawcze lub dowodowe. Zastanawiam się na przykład, czemu miało służyć ujawnienie fragmentu widma XPS ze słabym sygnałem 689.6 eV, odpowiadającym elektronowi 1s fluoru. Informacje uzupełniające przedstawiono łącznie na 9 stronach ocenianego opracowania.

W artykule „*Scalable route towards superior photoresponse of UV-laser treated TiO₂ nanotubes*” ustalono, że w wyniku laserowej modyfikacji nanorurek TiO₂ uzyskuje się wzrost ich fotoaktywności. Wyniki badań mikroskopowych i spektralnych (Raman, UV-Vis) wskazywały na pojawienie się dodatkowych, płytkich stanów w obrębie przerwy wzbronionej, jako rezultat laserowej degradacji struktury krystalicznej nanorurek. Towarzyszył temu około 1,45 krotny wzrost fotoaktywności w przypadku zastosowania wiązki o intensywności 40 mJ/cm². Jednocześnie analiza wykresu Mott-Schottky’ego doprowadziła m.in. do stwierdzenia, że nastąpił bardzo znaczny wzrost gęstości nośników donorowych w badanej strukturze półprzewodnikowej. Podane na stronie 43 stwierdzenie o radykalnym zmniejszeniu przerwy energetycznej (z 3,1 do 2,24 eV) wraz ze wzrostem energii oddziaływania wiązki, wyprowadzone z ekstrapolacji krzywych Tauc’a z Rys. 5 i zweryfikowane poprzez wykonanie stosownych wolto-ampereogramów jest dużym osiągnięciem badawczym. Stanowi jednocześnie potwierdzenie opinii wyrażonej w czwartej z cytowanych prac, że typ przejścia i wartość wykładnika Tauc’a jest wiarygodnym źródłem informacji o możliwej fotoaktywności układu. **Zgodnie ze złożoną deklaracją**, autor niniejszej dysertacji przyczynił się do powstania publikacji poprzez zaplanowanie eksperymentów, przygotowanie próbek i wykonanie szeregu prac eksperymentalnych a także przeprowadzenie analizy uzyskanych rezultatów.

Jeżeli chodzi o drugą spośród prezentowanych publikacji - pracę przeglądową „*Review on robust laser light interaction with titania – patterning, crystallization and ablation processes*”, to Kandydat jest samodzielnym autorem obszernego, piątego rozdziału w tym artykule (Rozdział 5. *Laser induced phase transformation*).

W artykule „*A facile method of Tauc exponent and corresponding electronic transitions determination in semiconductors directly from UV-Vis spectroscopy data*” zaproponowany został sposób wyznaczania wykładnika Tauc’a bezpośrednio z wykresów przedstawiających zależność absorpcji od energii kwantu, wyznaczonych na podstawie widm absorpcyjnych. Charakterystyka tych zależności pozwala na dokonanie liniowej aproksymacji fragmentu funkcji, odnoszącej się do najbardziej prawdopodobnej klasy przejść i ustalenie zarówno wykładnika Tauc’a, jak i wartości przerwy energetycznej. W pracy wykonano także badania eksperymentalne, zmierzające do ustalenia wartości powyższych wielkości dla szeregu substancji (m.in. Cr₂O₃ oraz nanokompozyty TiO₂ z innymi tlenkami); badania wykonane zostały przy odpowiednim skonfigurowaniu testowanych materiałów. W pracy przedstawiono także wyniki analiz teoretycznych, opartych na obliczeniach kwantowo-mechanicznych gęstości stanów (teoria funkcjonału gęstości), uzyskując zgodność z wartościami, pozyskanymi z doświadczenia. W szczególności uzyskano potwierdzenie ważnego spostrzeżenia, że zazwyczaj mamy do czynienia z więcej, niż jednym przejściem elektronowym i należy o tym pamiętać przy interpretacji wyników pomiarów absorpcji. **Zgodnie ze złożoną deklaracją**, Kandydat jest autorem koncepcji i jej badawczej implementacji, w szczególności realizatorem większości wykonanych badań eksperymentalnych. Przeprowadzone przez Autora rozprawy analizy dowiodły ważności wykładnika Tauc’a w analizie i interpretacji zachowania półprzewodników, jako konwerterów energii świetlnej w elektryczną, co jest jego niezbywalnym osiągnięciem.

W artykule „*Linking optical and electronic properties of photoresponse of heterojunctions based on titania nanotubes and chromium, molybdenum and tungsten oxides*” ustalono korelacje pomiędzy eksperymentalnie określonym wykładnikiem Tauca, fotoaktywnością i właściwościami heterozłączy w układach z tlenkami metali z kolejnych okresów 6 grupy pierwiastków układu okresowego. Zaobserwowano ewidentny wzrost fotoaktywności w przypadku nałożenia tlenków chromu na końcowe fragmenty nanorurek z tlenku tytanu. Zaobserwowane zjawisko zostało wyjaśnione sprzęgnięciem stanów pośrednich ze strefy zabronionej, w następstwie czego wzrostem prawdopodobieństwa (czy wręcz umożliwieniem) przejść bezpośrednich skokowych lub poprzez stany pośrednie w procesie absorpcji promieniowania. W przypadku tlenków chromu wzrost fotoaktywności łączy się dodatkowo z dużą gęstością stanów w pobliżu pasma przewodnictwa. Wyprowadzono wniosek, że znajomość pozyskanych eksperymentalnie wielkości, takich jak typ przejścia i wartość wykładnika Tauca jest wiarygodnym źródłem informacji o możliwej fotoaktywności układu z heterozłączem, lepszym, niż znajomość odnośnej wartości przerwy energetycznej. **Zgodnie ze złożoną deklaracją**, Kandydat opracował metodologię badawczą i wykonał znaczącą część prac eksperymentalnych, a także przeprowadził analizę uzyskanych rezultatów.

Ocena merytoryczna pracy

W niniejszej recenzji przyjęto standardowe kryteria i kategorie oceny.

Odnosząc się do całej rozprawy oraz wybiórczo do poszczególnych jej aspektów należy pozytywnie ocenić trafność wyboru problematyki w kontekście istniejącego zasobu wiedzy, trafność i znaczenie przyjętych tez i założeń oraz kompletność i poprawność przeprowadzonych analiz. Oczywiście, ze względu na specyfikę i przedmiot pracy, dobór metod badawczych nie mógł być inny. Od tej strony praca prezentuje się imponująco, zwłaszcza na tle powszechnego braku dostępu do nowoczesnych urządzeń pomiarowych. Zakres wykonanych badań wydaje się być wystarczający do osiągnięcia założonych celów. Nie budzi zastrzeżeń jakość wykonanych prac badawczych, ich zgodność ze sztuką, a także wiarygodność uzyskanych rezultatów. Także umiejętność rozwiązywania problemu naukowego mogłaby zostać oceniona wysoko, pod warunkiem wszakże, że problem zostanie inaczej zdefiniowany – nie będzie nim skalowalna metoda modyfikacji. Autor wykazał znajomość istniejącego stanu wiedzy i biegłość w jego twórczym wykorzystaniu.

Charakteryzując rozprawę należy także wskazać jej słabe strony. Przede wszystkim zawartość pracy, aczkolwiek bardzo wartościowa, mija się w gruncie rzeczy z zapowiedzią przedstawienia skalowalnej metody modyfikacji płytek fotoanodowych, która mogłaby się urzeczywistnić poprzez opracowanie odpowiedniej procedury i poprzez jej walidację. Elementem absolutnie koniecznym takiej walidacji powinna być analiza niepewności oraz powtarzalności procesu wraz z podaniem źródeł ewentualnych błędów. Należy się zatem zastanowić nad poprawnością wyznaczenia celu pracy z punktu widzenia spójności metodycznej i problemowej. Autor pisze: „*Nowe podejście dotyczy optymalizacji obróbki laserowej w układzie z homogenizatorem oraz zmotoryzowanym stolikiem przesuwным, umożliwiającym modyfikację zarówno ściśle określonej, jak i dowolnie dużej powierzchni bez korzystania z ciekłych mediów*”. Przy takim podejściu oczekiwałbym przynajmniej scharakteryzowania wiązki przed i po homogenizacji i na ile jednorodne jest pole oddziaływania, jakie osobliwości występują na brzegu wiązki i w strefie zetknięcia ściegów.

Bardzo wiele do życzenia pozostawia spójność wywodu; treść pracy stanowi pewną mozaikę fragmentarycznych informacji, z których ma się wyłonić ostateczny wniosek, dotyczący przewag (w

szczegółności ekonomicznych) zastosowania procedury skanowania powierzchni fotoanod odpowiednio uformowaną wiązką laserową. W takim ujęciu wniosek nie jest dostatecznie udokumentowany i uprawniony. Doceniając wagę przedstawionej przez Autora koncepcji, należy stwierdzić, że praca pozostała na poziomie badań podstawowych, natomiast w obszarze praktycznego wykorzystania metody nie posiada potencjału dowodowego.

Ocena struktury i aspektów pozamerytorycznych pracy

(1) Struktura pracy jest odmienna od tradycyjnej. Jądem pracy jest zestaw artykułów. Taka forma zredagowania rozprawy doktorskiej jest w świetle obowiązujących przepisów dopuszczalna. Ubolewam nad tym. Stare polskie przysłowie mówi, że *lepsze jest wrogiem dobrego*. Przedstawienie rozprawy, jako zbioru publikacji ma istotne wady. Po pierwsze, pozwala tylko w przybliżeniu określić udział Doktoranta w przywoływanych osiągnięciach naukowych. Po drugie, praca doktorska to wieloetapowy proces twórczy, a ostatni jego etap – zredagowanie dzieła jest także ważnym elementem pracy twórczej. Etap syntezy i auto-inspiracji jest w kanonie przekonań psychologiczno-edukacyjnych uważany za nadzwyczaj ważny.

(2) Analiza i dyskusja wyników, wpleciona fragmentarycznie w treść wywodu nie wykracza poza to, co jest zawarte w cytowanych artykułach.

(3) Poprawność językowa i precyzja wyrażania myśli pozostawia wiele do życzenia. Niektóre myśli i stwierdzenia są powtarzane wielokrotnie. W 2-stronicowym streszczeniu, napisanym w języku polskim Autor nie zawsze radził sobie z zawiłościami polskiej gramatyki.

(4) Nawiązania do istniejących źródeł wiedzy są precyzyjne i rzetelne; kompletność przywołań literaturowych i poprawność ich wykorzystania należy ocenić bardzo wysoko.

Uwagi, komentarze oraz pytania otwarte

(1) na str. 85 w okienku, dotyczącym dopasowania drugiego rzędu zostało błędnie zapisane: $h\nu^2$, podczas, gdy powinno być $h^2\nu^2$. Ponadto, w świetle zapisu równania (14) w artykule „*A facile method of Tauc exponent and corresponding electronic transitions determination in semiconductors directly from UV-Vis spectroscopy data*” trudno byłoby określić wartości wykładnika n z aproksymacji kwadratowej, zwłaszcza, gdy nie podane zostały kryteria aproksymacji krzywych eksperymentalnych. Do tego celu może natomiast służyć zależność (15).

(2) na str. 60 brakuje początkowego fragmentu artykułu, przeznaczone nań miejsce jest puste.

(3) pytanie, dotyczące fragmentu krzywej absorpcji, linearyzowanego w celu wyznaczenia wykładnika Tauca: jaki fragment jest wybierany w przypadku, gdy reprezentowanych jest wiele możliwych przebiegów? Mam wrażenie, że Autor traktuje wybór, jako naturalny i go nie uzasadnia.

(4) zapożyczenie stosowanego w dozymetrii określenia *fluencja* jest nieuprawnione. Chciałbym zatem dowiedzieć się, jakie jest fizyczne znaczenie używanego w pracy pojęcia: „*fluencja*”? Z kontekstu wynika, że jest to po prostu natężenie wiązki. Leksykalnie i w nawiązaniu do dozymetrii powinno jednak chodzić o efekt działania wiązki.

(5) w przypadku obiektów różniących się wymiarami (właściwymi dla różnych skal pomiarowych, nano, mikro, mezo itp.) mamy do czynienia z relatywnie innym poziomem szumów, zakłóceń, udziałem zjawisk fizycznych, np. falowych itp. W związku z tym, czy zbadano wpływ rozmiarów badanych obiektów na wiarygodność rezultatów badań?

(6) na czym polega wyższość „ditlenku” and dwutlenkiem?

(7) w podrozdziale 3.3.8 opisano zaprojektowane i wykonane przez Autora pracy urządzenie do wykonywania testów fotoelektrochemicznych. Wykonane stanowisko stanowi pewne osiągnięcie racjonalizatorskie i być może mogłoby być opatentowane.

(8) aby móc uznać uwagę podsumowującą (ostatnią na stronie 115): „*above described findings provide a solid base to implement laser and magnetron sputtering technologies for large-scale modifications of anodic titania nanotubes*” za uprawnioną należałoby doprecyzować, że chodzi o solidną bazę poznawczą. Inżynieria materiałowa jest dziedziną, w której kwantyfikacja kryteriów rozstrzygnięcia jest niepełna; dominują oceny jakościowe i uznaniowe. Jednak stwierdzenia o charakterze wartościującym, w szczególności dotyczące aspiracji technologicznych muszą być oparte na innych mierzalnych podstawach – w tym przypadku ilościowych badaniach konwersji energii w przedmiotowych układach półprzewodnikowych.

(9) przedstawione, jako wniosek (nr 1 na stronie 116) stwierdzenie: “*Controlled degradation of the crystal structure of the TiO₂ nanotubes resulting in the superior photoresponse by pulsed UV laser treatment can be achieved in the scalable system with a beam homogenizer and motorized table without any liquid media*” rodzi pytanie (retoryczne), czy w innych warunkach laserowego oddziaływania kontrolowana degradacja krystalicznej struktury TiO₂ NT, prowadząca do istotnego podwyższenia jej fotoaktywności by nie zaszła?

(10) zamieszczony w pracy opis eksperymentów jest ogólnikowy i niewyczerpujący. Każde z omawianych doświadczeń jest oczywiście opisane w zamieszczonych publikacjach, jednak na ogół jest tam wskazana tylko metoda badawcza z ograniczoną specyfikacją. Uważam, że byłoby pożądanym podanie w rozprawie niektórych istotnych dla zrozumienia i oceny informacji, na przykład dotyczących stabilności pracy lasera, głębokości wnikania wiązki, ekranowania, skorelowania prędkości przesuwu z częstotliwością itp.

(11) jeżeli chodzi o osiągnięcia pracy, to zostały one wyartykułowane przez Autora na stronie 116. Osiągnięcia te, także w mojej opinii są właściwie zidentyfikowane i właściwie odzwierciedlają wartość ocenianej dysertacji.

(12) uważam, że naukowe i praktyczne znaczenie uzyskanych rezultatów jest istotne, **biorąc jednak pod uwagę całokształt treści przywołanych artykułów.**

Opinia podsumowująca na temat osiągnięć i stopnia doskonałości pracy oraz dorobku naukowego Doktoranta

Praca jest podsumowaniem części dotychczasowego dorobku naukowego Autora, który obejmuje 10 artykułów w czasopiśmie, rozdział w książce oraz 3 referaty konferencyjne. Na szczególną uwagę zasługują wysokie umiejętności Autora w zakresie prowadzenia prac badawczych eksperymentalnych, posługiwania się spektroskopowymi metodami pomiarowymi, a ponadto wysokie kompetencje w zakresie interpretacji wyników badań, w szczególności w odniesieniu do zjawisk i procesów fotoelektrochemicznych oraz do obiektów nanometrycznych. Autor dysponuje szerokim zasobem wiedzy z zakresu przedmiotowej problematyki. Praca, którą wykonał jako uczestnik zespołu badawczego posiada niekwestionowane wartości poznawcze. Wpisuje się w liczne i ważne osiągnięcia środowiska naukowego, w którym była realizowana.

OCENA KOŃCOWA I REKOMENDACJA

Przedstawiona dysertacja jest podstawą twierdzenia, że pan Łukasz Haryński posiada umiejętność samodzielnego rozwiązywania problemów naukowych i badawczych, a dotychczasowy dorobek i osiągnięcia Doktoranta uprawniają do zaliczenia go do grona wartościowych pracowników nauki.

Uważam, że przedstawiona praca spełnia wymagania określone w Art. 187 Ustawy z dnia 20 lipca 2018 roku Prawo o Szkolnictwie Wyższym i Nauce w dziedzinie nauk inżynieryjno-technicznych w dyscyplinie inżynieria mechaniczna i wnioskuję o dopuszczenie jej do publicznej obrony.

Bolesław Grzegorz Gireń

Gdańsk 12 czerwca 2023 r.