



UNIwersytet MIKOŁAJA KOPERNIKA
INSTYTUT FIZYKI

ul. Grudziądzka 5/7 87-100 TORUŃ

<http://www.fizyka.umk.pl/>

Tel. centr. (48 56) 611 33 10

Fax (48 56) 622 53 97

Sekretariat: (48 56) 622 63 70

e-mail: ifiz@fizyka.umk.pl



Toruń, 9 czerwca 2014 r.

**Recenzja rozprawy doktorskiej magister Elżbiety Świętek, zatytułowanej
"Charakterystyka redoksowa półprzewodnikowych materiałów
fotokatalitycznych", przedstawionej Radzie Naukowej Wydziału Chemii
Uniwersytetu Jagiellońskiego w Krakowie**

Tematyka rozprawy doktorskiej magister Elżbiety Świętek dotyczy badań własności redoksowych półprzewodnikowych materiałów fotokatalitycznych technikami spektroskopii optycznej w zakresie widzialnym i bliskiego ultrafioletu. Autorka w pracy przedstawiła jakościowo nowe rozwinięcie metody spektroelektrochemicznej, które pozwala ją stosować nie tylko do standardowych materiałów, ale także do układów nanostrukturalnych o kontrolowanej powierzchni. Tematyka rozprawy jest ważna, a problem naukowy został w miarę poprawnie postawiony. Problem charakteryzacji elektrochemicznej rozmaitych materiałów, w tym nanostrukturyzowanych półprzewodników, jest istotny nie tylko dla zrozumienia wpływu morfologii czy funkcjonalizacji powierzchni na własności elektryczne, ale także w kontekście potencjalnych zastosowań takich materiałów w katalizie, ogniwach słonecznych, konwersji energii, itp.

Układ pracy odbiega od klasycznego, Autorka postanowiła przenieść informacje dotyczące badanych materiałów oraz technik eksperymentalnych na koniec rozprawy, podobnie jak to ma miejsce w niektórych czasopismach naukowych. W przypadku tej rozprawy jednak, poświęconej zarówno konkretnym materiałom o dosyć unikalnych własnościach i konkretnej technice eksperymentalnej, takie podejście zaburza znacząco płynność pracy i utrudnia zrozumienie powiązań pomiędzy poszczególnymi jej częściami. Po wprowadzeniu do zagadnienia rozprawy, Doktorantka w części pierwszej opisuje istniejący stan wiedzy w zakresie charakteryzacji materiałów półprzewodnikowych jako katalizatorów, wychodząc od prezentacji modelu swobodnych elektronów i przybliżenia ciasnego wiązania, przechodząc przez opis stanów powierzchniowych, mających zasadnicze znaczenie dla dalszej części rozprawy, do krótkiego przedstawienia modeli istniejących dla materiałów rzeczywistych, zarówno mikrokryształicznych jak i nanokryształicznych. Rozdział wstępny zawiera podstawową wiedzę niezbędną dla zrozumienia kontekstu podjętych prac i problemu naukowego będącego głównym

tematem rozprawy. Część druga poświęcona jest obszernej prezentacji metod wyznaczania właściwości redoksowych materiałów półprzewodnikowych. Również w tym przypadku jest to zbiór informacji pozwalających umiejscowić badania prowadzone przez Doktorantkę we właściwym kontekście, oraz porównać rozwiązanie proponowane jako najważniejsze osiągnięcie tej rozprawy z obecną wiedzą w tym zakresie. Najważniejsza merytorycznie część trzecia rozprawy poświęcona jest prezentacji rozwinięcia metody spektroelektrochemicznej i zastosowania jej do badania własności półprzewodnikowych materiałów nanokrystalicznych. Wśród badanych czynników mogących wpływać na odpowiedź elektrochemiczną materiałów, badane były rodzaj elektrolitu, jego pH, obecność tlenu w roztworze, oraz szybkość zmian potencjału. Drugim zagadnieniem podjętym w części trzeciej jest zastosowanie tej metody do określania własności elektrochemicznych materiałów modyfikowanych powierzchniowo.

Zanim przejdę do dyskusji szczegółowej, chciałbym zatrzymać się nad wrażeniem ogólnym, które wywołuje lektura tej rozprawy doktorskiej. Struktura pracy przyjęta przez magister Elżbietę Świątek, jak już napisałem powyżej, nie tylko nie ułatwia płynnego czytania rozprawy, ale prowadzi do pewnych niezręczności. Przykładem niech będzie umieszczenie zdjęć mikroskopowych struktury nanorurek TiO_2 w części trzeciej, podczas gdy powinny się one znaleźć w przeniesionej na koniec rozprawy części eksperymentalnej. Podobnie niezrozumiałe jest umieszczenie schematów układów pomiarowych w części drugiej (strona 52), podczas gdy ich opis jest również w dodatku znajdującym się na końcu rozprawy.

Najważniejszym wynikiem zaprezentowanym przez Doktorantkę w rozprawie doktorskiej jest opis nowego podejścia do wyznaczania aktywności katalitycznej nanostrukturyzowanych materiałów półprzewodnikowych przy pomocy pomiaru odbicia. Skonstruowany w ramach pracy układ eksperymentalny jest relatywnie prosty, pozwala jednak na precyzyjne wyznaczenie charakterystyk prądowo-napięciowych nieprzezroczystych elektrod. Układ ten został następnie zastosowany do określenia odpowiedzi elektrochemicznej rozmaitych materiałów półprzewodnikowych, takich jak dwutlenek tytanu, związki kadmu i cynku. Uzyskane oryginalne wyniki w jednoznaczny sposób wskazują na istotny wpływ otoczenia elektrody oraz charakteru jej powierzchni na mierzone charakterystyki.

Wobec dużej liczby oryginalnych i interesujących wyników, nieco zdumiewa fakt ich opublikowania dopiero w jednym artykule, choć jak wynika z informacji zamieszczonych na końcu rozprawy, kolejne prace znajdują się na różnych etapach prac redakcyjnych. Nie uznaję tego jako niedociągnięcie, wydaje mi się, że jest to dosyć naturalna sytuacja. Mam nadzieję, że kolejne publikacje znajdą uznanie w czasopismach o podobnej lub wyższej randze niż *Physical Chemistry Chemical Physics*. Na uznanie zasługuje także uzyskanie przez Doktorantkę projektu badawczego w ramach prowadzonego przez Narodowe Centrum Nauki programu Preludium,

co z pewnością przyczyniło się do przeprowadzenia eksperymentów opisanych i zanalizowanych w rozprawie

Pomimo dobrej oceny merytorycznej jakości wykonanych eksperymentów oraz analizy wyników, trudno nie odnieść się do strony redakcyjnej rozprawy, która niestety pozostawia wiele do życzenia. Autorka używa wielu określeń żargonowych, często nieprecyzyjnie (czasami błędnie) definiuje pojęcia. Poniżej przytaczam kilka co bardziej wyrazistych przykładów.

Strona 20: model Kroniga – Penney'a, a nie „Kroniga – Penney'ego”

Strona 22: powinno być „eksponencjalny” zamiast „ekspotencjalny”, chociaż najbardziej pożądanym byłoby słowo „wykładniczy”.

Strona 51: „w warunkach wyplaszczenia pasm” – czy to sformułowanie oznacza, że pasma mają płaszcz?

Strona 23: „Schockleya” powinno być „Shockley'a”.

Strona 26: cytat: „w związku z czym pasma nie wyginają się pozostając płaskim”.

Strona 36: co to jest „przeniesienie międzypasmowe skośne”?

Strona 54, tabela 2: co to jest „stan półprzewodnika”?

Strona 94: co to są „widma refleksyjne”?

Opisy osi na wykresach są w języku polskim, wobec tego powinno się używać określenia „jednostki umowne”, a nie skrótu „a. u.”

Rysunki przedstawiające zależności zmian refleksyjności dla rozmaitych materiałów (np. Rys. 30, 36 lub 37) powinny zostać uzupełnione przez informacje o warunkach eksperymentu. Informacja ta powinna się znaleźć na panelach rysunków, a nie tylko w opisie. Poza tym w przypadku rysunków 36 i 37, Autorka pominęła w opisie znaczenie linii czarnych, odpowiadających zmianom natężenia prądu.

Schematy eksperymentalne przedstawione na Rys. 23 są najprawdopodobniej błędne w zakresie opisu źródła światła. Zresztą układy pomiarowe są opisane bardzo lapidarnie.

Wielokrotnie w pracy pojawia się słowo „przemieniać” w odniesieniu do zmian potencjału. Jest to kolokwializm wywodzący się z żargonu laboratoryjnego i nie powinno się go używać w rozprawach doktorskich.

Powyższa lista nie wyczerpuje wszystkich niedociągnięć związanych z redakcyjną stroną rozprawy, ale wskazuje, że Doktorantka potraktowała ten aspekt rozprawy z pewną niedbałością, może nonszalancją. Na koniec tej części chciałbym jeszcze wspomnieć o kompletnym chaosie związanym z wykazem skrótów, choć biorąc pod uwagę jego zawartość, to powinien się on nazywać wykazem oznaczeń, gdyż skrótów jest tam niewiele.

Odnosząc się do strony merytorycznej pracy, którą oceniam dosyć wysoko, zwłaszcza biorąc pod uwagę opracowanie techniki eksperymentalnej i zastosowanie jej do rozmaitych

materiałów, muszę stwierdzić, że pozostaje pewien niedosyt związany z następującymi problemami:

Na stronie 16 napisano, że natężenie prądu elektronowego różni się od natężenia prądu dziurowego. Byłbym wdzięczny za bardziej szczegółowe wyjaśnienie tego stwierdzenia.

Na stronie 23 napisano, że obecność defektów prowadzi do powstania poziomów energetycznych w obrębie pasma wzbronionego. Czy taka sytuacja występuje zawsze?

Na stronie 23 napisano, że energia poziomu Fermiego zależy od temperatury. Byłbym wdzięczny za bardziej szczegółowe wyjaśnienie tego stwierdzenia.

W pracy przedstawiono wyniki badań dla wielu materiałów półprzewodnikowych, w znaczącej większości są to materiały dostępne komercyjnie. Tym niemniej, w ramach rozprawy doktorskiej wszystkie te materiały powinny zostać scharakteryzowane, zarówno pod względem morfologii jak i własności optycznych. Brakuje w rozprawie wyników badań próbek technikami skaningowej mikroskopii elektronowej i klasycznego pomiaru absorpcji w celu określenia wartości energii przerwy wzbronionej. Poza tym, pomimo specyfikacji producenta, podejrzliwość i pewna nieufność badacza powinna nakazywać sprawdzenie informacji, czy zakupione próbki rzeczywiście mają rozmiary nanometryczne, jak to jest wielokrotnie podkreślane w rozprawie. Podobnie istotna dla interpretacji wyników uzyskanych techniką spektroelektrochemiczną byłaby informacja o morfologii elektrod pokrytych tymi nanomateriałami.

W jaki sposób wyznaczona została wartość punktu przegięcia w przypadku danych przedstawionych na Rys. 16?

W przypadku danych przedstawionych na przykład na Rys. 24, wskazano, że próbka była oświetlana światłem o długości fali 700 nm. Byłbym wdzięczny za wyjaśnienie dlaczego właśnie ta długość fali została wybrana i czym był podyktowany dobór tego parametru w innych eksperymentach opisywanych w rozprawie.

Najważniejszym jednak problemem rozprawy doktorskiej przygotowanej przez magister Elżbietę Świątek jest traktowanie nanocząstek półprzewodnikowych jak półprzewodników objętościowych. Jest to błąd poważny, a objawia się tym, że Autorka w zasadzie nigdzie nie dyskutuje swoich wyników przy założeniu, że w nanometrycznych układach półprzewodnikowych nie można mówić o pasmach energetycznych (walencyjnym czy przewodnictwa), bo tych pasm tam po prostu nie ma. Silne kwantowanie przestrzenne w znaczący i fundamentalny sposób modyfikuje własności elektronowe nanoskopowych materiałów półprzewodnikowych i mam wątpliwości, czy wszystkie aspekty dyskutowane w rozprawie dla materiałów mikrometrycznych mogą być w ciągły sposób przeniesione do skali nano (pasma energetyczne, koncentracja (nie stężenie) nośników, domieszkowanie, zaniedbanie oddziaływania pomiędzy poziomami energetycznymi w dwóch, położonych blisko

siebie nanokryształach, itp.). Z treści pracy nie wynika, by Doktorantka miała świadomość tych różnic, mam nadzieję, że to jest tylko wynik pewnego przeoczenia albo niezbyt fortunego wyrażania myśli.

Nie są tutaj zapewne przytoczone wszystkie niefortunne, nieprecyzyjne, żargonowe lub – co się rzadko zdarza – błędne sformułowania, ale już ta krótka lista wskazuje na to, że Doktorantka nie wykazała się perfekcją w zakresie redakcji rozprawy doktorskiej. Nie umniejsza to jednak w żadnym stopniu wartości naukowej rozprawy. Nie mam wątpliwości, że magister Elżbieta Świętek jest badaczką o talencie w zakresie spektroskopii i elektrochemii, że potrafi formułować problemy badawcze i próbuje w optymalny sposób je rozwiązywać. Przedstawiona przez Doktorantkę rozprawa doktorska zatytułowana "*Charakterystyka redoksowa półprzewodnikowych materiałów fotokalitycznych*", jest tego dowodem. Spełnia ona kryteria stawiane rozprawom doktorskim i wnoszę o dopuszczenie magister Elżbiety Świętek do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

S. MACIŁOWSKI