



dr hab. inż. Jacek Ryl, prof. PG
Instytut Nanotechnologii i Inżynierii Materiałowej
Wydział Fizyki Technicznej i Matematyki Stosowanej
Politechniki Gdańskiej

17.12.2023 r.

Recenzja rozprawy doktorskiej

mgr Mykholi Pavlenko

pt. „Photoelectrochemical processes on nanosilicon – based nanocomposites produced by ALD”

Podstawą do wykonania recenzji rozprawy doktorskiej jest pismo Pana Dziekana Wydziału Fizyki Uniwersytetu Adama Mickiewicza w Poznaniu, prof. Romana Gołębińskiego z dnia 28 listopada 2023 r. (BOW/496/10/2023/KP). Przedstawiona do oceny rozprawa doktorska została wykonana w Centrum NanoBioMedycznym UAM, pod opieką dr hab. Igora Iatsunskyi, prof. UAM. Promotorem pomocniczym jest dr Mikhael Bechelany.

Pan Mykhola Pavlenko w swojej dysertacji podjął się zrozumienia i projektowania procesów fotoelektrokatalitycznych, zjawiska bardzo istotnego ze względu na spektrum możliwych zastosowań, i znajdującego się na pograniczu inżynierii materiałowej, fizyki i nanotechnologii. Procesy fotoelektrokatalityczne stosuje się m.in. w elektrokatalitycznym rozkładzie zanieczyszczeń czy redukcji dwutlenku węgla (CO_2) oraz w medycynie, gdzie materiały fotoaktywne są wykorzystywane do opracowywania biosensorów umożliwiających diagnostykę i monitorowanie stanu zdrowia. W dziedzinie elektroniki i technologii, badania nad tymi procesami są kluczowe dla produkcji nowoczesnych układów mikroelektronicznych i sensorów, ale i bardziej wydajnych, trwałych urządzeń energetycznych, co ma ogromne znaczenie w kontekście globalnej transformacji energetycznej. Wykorzystanie materiałów fotokatalitycznych daje potencjał na ograniczenie kosztów elektrolitycznej produkcji wodoru dla gospodarki, i to właśnie na tym ostatnim obszarze, tj. poszukiwaniu i projektowaniu nanomateriałów fotokatalitycznych służących do efektywnego rozszczepienia cząsteczki wody skupia się Autor w swojej dysertacji.

Większość z dostępnych materiałów tego typu wykazuje maksymalną skuteczność absorpcji w zakresie promieniowania UV, którego udział w świetle słonecznym jest niewielki. Autor rozprawy skupia się tlenkach metali przejściowych (TiO_2 , ZnO), kierując się ich niskim kosztem, nietoksycznością, łatwością syntezy, zwracając jednocześnie uwagę na wielkość pasma wzbronionego, uniemożliwiającą efektywną absorpcję promieniowania w zakresie VIS bez dalszych modyfikacji. Tutaj Autor upatruje rolę krzemu, którego właściwości elektryczne i optyczne można modyfikować na drodze nanostrukturyzacji czy domieszkowania. W swojej pracy doktorskiej Autor zdefiniował kilka pytań, odpowiedzi na które poszukuje i które stanowią cele szczegółowe pracy:

1. Jak morfologia i struktura wpływają na optyczne właściwości nanokompozytów P*Si*/TiO₂?
2. Jaka jest wydajność ww. nanokompozytów jako fotoanod? Jakie parametry pracy są kluczowe?
3. Jak można poprawić właściwości fotokatalityczne nanokompozytów P*Si*/TiO₂?
4. Jak na właściwości fotoelektrokatalityczne wpływa struktura typu core-shell nanokompozytów?

Przedstawiona do oceny rozprawa doktorska stanowi cykl spójnych tematycznie badań, które zostały opublikowane w pięciu artykułach naukowych w czasopismach z listy JCR. Badania te skupiają się na opisie metod wytwarzania nanokompozytów z porowatego materiału krzemowego (P*Si*) oraz tlenków metali (TiO₂, ZnO) ich właściwości strukturalnych, optycznych i fotoelektrycznych oraz możliwości zastosowania. Manuskrypt rozprawy jest napisany w języku angielskim i ma charakter przewodnika po ww. cyklu publikacji, jest podzielony na pięć rozdziałów. W rozdziale pierwszym Autor ze szczegółami opisuje proces fotoelektrokatalitycznego rozkładu wody, omawiając osobno mechanizmy procesów wydzielania wodoru i tlenu. Przybliży on również czytelnikowi podstawowe grupy materiałów wykorzystywanych do fotoelektrokatalitycznego rozkładu wody. Rozdział drugi poświęcony jest szczegółowo krzemowi, a Autor omawia w nim kolejno właściwości fotokatalityczne krzemu, metody wytwarzania jednowymiarowych nanostruktur, w tym w szczególności metodę trawienia chemicznego ze wspomaganie katalizatora metalicznego (MACE) oraz techniki litograficzne. Na końcu rozdziału opisuje on możliwość wykorzystania techniki osadzania warstw atomowych (ALD) do zrealizowania postawionego wcześniej celu. Rozdziały 1 i 2 okraszone są bardzo licznymi (jest ich 312) i właściwie dobranymi przypisami literaturowymi, odnoszącymi się w zdecydowanej większości do artykułów opublikowanych w czasopismach JCR na przestrzeni ostatnich 10 lat.

Trzeci rozdział stanowi bezpośredni przewodnik po opublikowanym cyklu publikacji. Każdą z nich poprzedza jedno-stronnicowy opis celu przeprowadzonych badań, głównych osiągnięć oraz ich znaczenia dla realizacji wymienionych wcześniej celów rozprawy doktorskiej. Niestety, w opisach tych brak referencji, które pozwoliłyby czytelnikowi bezpośrednio zapoznać się ze stanem wiedzy dla omawianych zagadnień szczegółowych. Pierwsza z publikacji (opublikowana w *J. Phys. Chem. C*), dotyczy badań formowania się heterostruktur P*Si*/TiO₂ i ich właściwości optycznych. Autorzy dowodzą w niej, że podczas fotoluminescencji dochodzi do dwóch konkurujących mechanizmów rekombinacji tj. poprzez stany powierzchniowe i wakanse tlenowe oraz w objętości, poprzez uwięzione ekscytyny. Autorzy pracy na drodze eksperymentalnej optymalizują warunki prowadzenia procesu MACE. W drugiej z cyklu prac (*RSC Adv.*) Autorzy pochylają się nad właściwościami opto-mechanicznymi nanostruktur kompozytowych, dochodząc m.in. do wniosku, że udział TiO₂ w kompozycie podnosi moduł Younga i poprawia odporność na pęknięcie. Trzecia z prac (*Int. J. Hydrogen Energy*) opisuje zastosowanie nanostruktur P*Si*/TiO₂ do fotoelektrochemicznego rozkładu wody. W pracy wykazano m.in., że heterozłącze n-Si/n-TiO₂ ze względu na strukturę pasmową wykazały znacznie wyższą efektywność fotoelektrokatalityczną od heterozłącza p-Si/n-TiO₂. Biorąc pod uwagę, że głównym udziałem Autora było wytwarzanie nanostruktur kompozytów oraz ich charakteryzowanie za pomocą technik optycznych, żałuję że w mini-przewodniku nie znalazłem informacji bezpośrednio odnoszących się do wyzwań z tego zakresu. Prace czwarta (*Chem. Eng. J*) i piąta (*Int. J. Hydrogen Energy*) stanowią opis skutecznej próby dalszej poprawy właściwości fotoelektrokatalitycznych poprzez odpowiednio wbudowanie nanocząstek Pd w strukturę heterozłącza P*Si*/TiO₂ oraz rozbudowę struktur tlenkowych do P*Si*/TiO₂/ZnO. Autorzy wykazują między innymi, że pallad

poprawia absorpcję w zakresie UV i IR. Z kolei struktura TiO_2/ZnO pozwala na bardziej efektywną separację fotoindukowanych nośników ładunku. Przegląd mini-przewodników do publikacji 4 i 5 niestety znów nie zawiera informacji nt. obecnego stanu wiedzy w tym obszarze. Czym Autor kierował się przy wyborze właśnie palladu oraz tlenków cynku?

Czwarty, skrótowy rozdział omawia inne publikacje, które nie zostały uwzględnione w głównym nurcie badań. Czytelnik poznaje w nim m.in. badania uzupełniające dotyczące materiałów nanokompozytowych PSi/ZnO do zastosowań biofotonicznych, wpływ PSi na właściwości optomechaniczne tlenków rutenu. Autor zamieścił tu wyłącznie po pierwszej stronie każdej z publikacji, poprzedzonych, podobnie jak w rozdziale 3, jedno-stronicowymi opisami. Tego rodzaju opis osobiście wydaje mi się niepotrzebny. O ile należy docenić warsztat Autora i fakt, że znajduje On kolejne zastosowania dla projektowanych przez siebie nanokompozytów, o tyle prezentacja wyłącznie strony tytułowej jest dla czytelnika niewystarczająca do oceny wkładu pracy. Wydaje mi się, że Autor mógł tu zrobić zbiorczy opis swoich „pozostałych osiągnięć” wraz z ich listą. Mankamentem podobnej natury jest też brak załączenia w przewodniku materiałów uzupełniających do przedstawianych pięciu „głównych” publikacji. Ostatni, piąty rozdział, stanowi podsumowanie dorobku zaprezentowanego w rozprawie, w tym szczegółową odpowiedź na postawione wcześniej cele badawcze oraz wizję Autora co do możliwości dalszej kontynuacji badań.

Według deklaracji Autora rozprawy oraz współautorów publikacji Pan Mykhola Pavlenko odegrał wiodącą rolę w powstaniu ww. osiągnięć poprzez samodzielne wytwarzanie PSi oraz nanokompozytów za pomocą każdej z prezentowanych w publikacjach technologii (MACE, ALD, NSL, RIE). Brał również udział w badaniach optycznych (fotoluminescencji, spektroskopii Ramana etc.). Pan Pavlenko odegrał też rolę w przygotowaniu treści do manuskryptów, szczególnie artykułów nr. 2, 3 oraz 5, gdzie również jego rolę w pisaniu artykułu można określić jako wiodącą. Za niedosyt można uznać brak roli (lub brak opisu) Doktoranta w opracowywaniu koncepcji badań naukowych. Definicja problemu badawczego oraz zaplanowanie eksperymentów realizowane były każdorazowo przez promotora, prof. Igora Iatsunskiy.

Prace będące przedmiotem rozprawy doktorskiej zostały opublikowane w prestiżowych czasopiśmie o międzynarodowym zasięgu i bezpośrednio zajmujących się tematyką zjawisk fotoelektrochemicznych. Wnikliwa recenzja, przeprowadzona przez co najmniej dziesięciu recenzentów pozbawia recenzentów rozprawy możliwości znalezienia wielu uchybień merytorycznych czy choćby formalnych. Chciałbym jednakże prosić Doktoranta o odniesienie się do kilku przedstawionych niżej pytań:

1. Autor wyznaczył cele badawcze pracy, jednakże nie odniósł się w sposób satysfakcjonujący do istniejącego stanu wiedzy. Większość prac Autora skupia się wytwarzaniu nanokompozytów $\text{PSi}/\text{tlenki metali}$. Rozdział 2.3. odnosi się wprawdzie do wytwarzania warstw ALD na Si, nie opisuje on jednak problemów czy wyzwań związanych z łączeniem tych struktur. Jakie problemy natury naukowej Doktorant spotkał podczas wytwarzania nanokompozytów? Jaki jest stan wiedzy w zakresie dekorowania nanostruktur metalami (jak Pd, w pracy 4)?
2. Jakie doświadczenia Autor był w stanie przenieść pomiędzy poszczególnymi publikacjami aby poprawić proces wytwarzania lub właściwości nanokompozytów?

3. Efekt fotoelektrokatalityczny badany jest w przedstawianych pracach na niewielkich powierzchniach (np. w pracy 3 to zaledwie 0.1256 cm²). Jakie są możliwości skalowania opracowywanych przez Autora technologii wytwarzania nanokompozytów?
4. W pracy 3 Autorzy stawiają hipotezę, że spadek wydajności wydzielania tlenu ze wzrostem wysokości nanopilarów wynika z ich bardziej skomplikowanych kształtów. Czy Autorzy spróbowali potwierdzić tę hipotezę? Czy wiadomo coś o jednorodności przewodnictwa elektrycznego nanopilarów?
5. W tej samej publikacji nie rozumiem, dlaczego część badań została wykonana dla warstw TiO₂ o grubości 10 nm (Fig. 5) i przedstawiona w skali liniowej natężenia prądu (oś Y), a część badań wykonano dla warstw o grubości 40 nm (Fig. 7) i zaprezentowano w skali logarytmicznej. Prosiłbym o krótkie wyjaśnienie i ujednoczenie grafik.

Wypunktowane powyżej uwagi oraz pytania nie wpływają na końcową, wysoką ocenę pracy mgr Mykholi Pavlenko oraz nie pomniejszają wartości poznawczej i oryginalności zaproponowanych rozwiązań. Na podstawie pełnej literatury załączonych w manuskrypcie publikacji naukowych współautorstwa Pana Mykholi Pavlenko oceniam, że zrealizował on wszystkie stawiane przed sobą cele badawcze. Do najważniejszych osiągnięć pracy zaliczam *know-how* uzyskany przez Doktoranta podczas fabrykacji nanomateriałów kompozytowych. Doktorant opanował i z sukcesem wdrożył metodę trawienia chemicznego MACE do wytwarzania porowatych podłoży krzemowych oraz udowodnił przydatność techniki osadzania warstw techniką ALD do swoich potrzeb. Bardzo dobrze opanował on warsztat pozwalający na uzyskiwanie powtarzalnych i odtwarzanych morfologii i struktury kompozytów. Wytworzone materiały wykazują wydajną absorpcję światła w całym zakresie długości fal, cechuje je wysoka jak na te struktury stabilność mechaniczna i chemiczna, co zaobserwowano m.in. wykazując wydajność fotoprądów w funkcji pH. Zaproponowane i zrealizowane modyfikacje (palladem i ZnO) pozwalają na dalsze zwiększenie wydajności fotoelektrokatalitycznej badanych nanokompozytów. Wysoko oceniam opracowane przez niego modele prezentujące mechanizmy przenoszenia ładunku elektrycznego w materiałach fotoaktywnych. Zaprezentowane przez Doktoranta badania naukowe są oryginalne, a ich dużej użyteczności dowodzi wykorzystanie ww. struktur również w innych pracach badawczych Autora, nie wchodzących bezpośrednio do rozprawy. Na szczególną uwagę, podkreślającą ważkość tematyczną prowadzonych badań, zasługuje fakt opublikowania wyników badań w *Chemical Engineering Journal* (IF 15.1, 200 pkt MEiN). Sumaryczny wskaźnik oddziaływania IF pięciu zgłoszonych prac wynosi 37.1 (średnio 7.42) jest wartością bardzo wysoką.

Podsumowując, stwierdzam, że oceniana rozprawa doktorska mgr Mykholi Pavlenko, pt.: „*Photoelectrochemical processes on nanosilicon – based nanocomposites produced by ALD*” spełnia wymogi stawiane rozprawom doktorskim zgodnie z ustawą z dnia 20 lipca 2018 roku - Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. poz. 1668 z późn. zm.). Wobec powyższego wnoszę do Rady Naukowej Dyscypliny Nauki Fizyczne i Astronomia Wydziału Fizyki UAM o przyjęcie rozprawy doktorskiej i dopuszczenie mgr Mykholi Pavlenko do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

