



Polish Academy of Sciences

Institute of Low Temperature and Structure Research

Wrocław, Poland

Prof. dr hab. Mirosław Mączka
Oddział Spektroskopii Optycznej
ul Okólna 2
50-422 Wrocław

tel. +48-71-3954161

Wrocław, 2.12.2021

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr Višnja Babačić pt: „Evaluation of elastic properties of nanomaterials by Brillouin light scattering”

Rozprawa doktorska dotyczy zastosowania spektroskopii Brillouina w badaniach właściwości mechanicznych materiałów nanorozmiarowych. Badania nanomateriałów cieszą się niesłabnącym zainteresowaniem od wielu lat ze względu na ich unikalne właściwości i możliwości zastosowań. Bardzo ważną rolę w zastosowaniach tego typu materiałów odgrywają ich właściwości mechaniczne. Badane są one głównie metodą nanoindentacji, która jest metodą kontaktową, pozwalającą uzyskać informację min. o module Younga badanego materiału. Doktorantka zaproponowała do badań właściwości mechanicznych metodę bezkontaktową, polegającą na wykorzystaniu zjawiska rozpraszania Brillouina. Badania prowadzone były na trzech reprezentatywnych grupach nanomateriałów, tj. cienkich pokryć nanokompozytowych, ultracienkich membranach i kryształach koloidalnych. Ze względu na duże znaczenie technologiczne nanomateriałów oraz ich właściwości mechanicznych, podjęcie się wyżej wymienionych badań uważam za w pełni uzasadnione.

Program badawczy był obszerny i obejmował:

- 1) Badanie wpływu zawartości procentowej tantalu na właściwości mechaniczne cienkiego trójwymiarowego nanokompozytu Ta-Hf-C nałożonego na krzem.
- 2) Badania zależności właściwości mechanicznych membran dwuwymiarowych od ich rozmiaru. Jako reprezentatywny związek wybrano MoSe₂.
- 3) Badania wpływu temperatury i nadciśnienia hydrostatycznego na właściwości mechaniczne trójwymiarowych kryształów koloidalnych polistyrenu.

Rozprawa obejmuje 133 strony i zawiera 54 rysunki oraz 11 tabel. Cytowanych jest 278 pozycji literaturowych, a ich dobór świadczy o dobrej znajomości tematyki będącej przedmiotem rozprawy

doktorskiej. Rozprawa zawiera streszczenie, listę publikacji doktorantki, przedmowę, krótki plan rozprawy, pięć rozdziałów, wnioski końcowe, perspektywy i spis odnośników. Uważam taki podział za bardzo przejrzysty.

Doktorantka może się pochwalić współautorstwem sześciu prac opublikowanych w renomowanych czasopismach międzynarodowych. Prace te mają bardzo wysoki sumaryczny współczynnik wpływu 66,019, co daje imponujący wynik na jedną publikację (11,003). Trzy z tych publikacji, będących podstawą rozprawy doktorskiej, zostały opublikowane w Chemical Engineering Journal (IF=13,273), Advanced Materials (IF=30,849) oraz Journal of Colloid and Interface Science (IF=8,128). W dwóch pracach Višnja Babačić jest pierwszym autorem a w jednej drugim. Doktorantka bardzo szczegółowo opisała na stronach 15 i 16 swój udział w powstaniu tych artykułów. Nie mam więc wątpliwości, iż pełniła ona wiodącą rolę w prowadzeniu badań i przygotowaniu tych prac do publikacji.

W rozdziale zatytułowanym „Preface”, doktorantka opisała znaczenie nanomateriałów oraz ich podział na materiały zero, jedno, dwu i trójwymiarowe. Przedstawiła również zwięzły opis danych literaturowych dotyczących badań właściwości mechanicznych dla każdej z tych grup. Rozdział ten zawiera również informację o materiałach będących przedmiotem badań doktorantki. Pozwala on również zrozumieć motywację, którą kierowała się doktorantka przy wyborze materiałów do swoich badań.

W pierwszym rozdziale, nazwanym „Elastodynamics”, doktorantka przedstawiła podstawy teorii sprężystości i opisała zjawisko rozchodzenia się fal akustycznych w ciałach stałych. Dużą część stanowi opis rozchodzenia się powierzchniowych fal akustycznych. Ten rozdział jest dobrze napisany a prezentowane informacje są niezbędne do zrozumienia wyników przedstawianych w dalszej części rozprawy.

W drugim rozdziale, doktorantka opisała najważniejszą metodę eksperymentalną wykorzystaną w badaniach otrzymanych nanomateriałów, tj. spektroskopię Brillouina. Szczegółowy opis geometrii stosowanych w pomiarach Brillouina, reguł wyboru dla widm Brillouina oraz stosowanego w badaniach interferometru Fabry-Perot, jest niezbędny do zrozumienia dalszych rozdziałów rozprawy.

Trzeci rozdział został poświęcony wynikom badań cienkiego trójwymiarowego nanokompozytu. Powłoki nałożone na różne materiały mają bardzo duże znaczenie technologiczne i mogą wykazywać różne właściwości np. antykorozyjne. Jedną z ważnych technologicznie rodzin tego typu materiałów stanowią węgliki metali przejściowych. Doktorantka postanowiła więc sprawdzić, czy możliwe jest zastosowanie spektroskopii Brillouina do badań właściwości mechanicznych układu Ta-Hf-C. W tym celu badała cztery cienkie warstwy różniące się procentową zawartością tantalu i hafnu. Skład próbek był badany metodą XPS i opisany na stronie 52. Zabrakło mi informacji, czy podane % dotyczą składu molowego. Poza tym, suma powinna

wynosić 100% a tak nie jest. Przykładowo, analiza TaC dała 58.8% Ta i 33.4% C, co daje w sumie 92,2%, podczas gdy dla HfC było 63% Hf i 29.1% C, czyli w sumie 92,1%. Dlaczego suma jest mniejsza niż 100%? Dla tych próbek, doktorantka obserwowała piki rozpraszania Brillouina pochodzące od powierzchniowych fal akustycznych i w celu określenia relacji dyspersji tych fal, zmieniany był kąt padania promieniowania laserowego. Z uzyskanych danych eksperymentalnych obliczono moduły Younga dla badanych cienkich warstw korzystając z metody elementów skończonych (ang. *finite element method*). Eksperymentalne moduły Younga, uzyskane metodą rozpraszania Brillouina, okazały się trochę większe od analogicznych danych otrzymanych metodą nanoindentacji. Doktorantka wyjaśniła tę różnicę faktem, iż nieznaną jest rzeczywisty współczynnik Poissona (w obliczeniach założyła wartość 0.25) oraz faktem, iż metoda nanoindentacji mierzy zredukowany moduł Younga. Doktorantka podkreśliła, że najważniejszą zaletą spektroskopii Brillouina jest jej bezkontaktowy i nieniszczący powierzchni charakter. Zgadzam się z tym wnioskiem; jednak czy doktorantka widzi możliwość szerokiego zastosowania tej metody do badań cienkich warstw? Wydaje się ona bowiem znacznie bardziej skomplikowana i czasochłonna niż nanoindentacja.

W czwartym rozdziale przedstawione zostały wyniki badań litego 2H-MoSe_2 oraz cienkich membran wykonanych z tego materiału. Związki dwuwymiarowe, charakteryzujące się słabymi oddziaływaniami van der Waalsa między warstwami, są przedmiotem bardzo licznych badań ze względu na ich właściwości. Najbardziej znanym reprezentantem jest grafen, lecz duże znaczenie mają również dichalkogenidki metali przejściowych. Badania właściwości mechanicznych tego typu materiałów są trudne do wykonania, szczególnie w kierunku równoległym do warstw. Ponadto, literaturowe dane dotyczące zależności pomiędzy grubością warstw a właściwościami mechanicznymi są pełne sprzeczności. Doktorantka postanowiła więc zbadać, jak właściwości wybranego związku z tej grupy, 2H-MoSe_2 , zmieniają się w zależności od grubości warstw. Oprócz 8 membran o grubości kilku warstw, wykonała również pomiary składowych tensora sztywności sprężystej dla materiału litego, ponieważ nie wszystkie stałe były znane. Badanie te jednoznacznie wykazały, iż zmniejszenie grubości warstw prowadzi do zmniejszenia składowych tensora sztywności sprężystej C_{11} , C_{12} i C_{33} (Tabela 4.4., która błędnie została opisana jako 5.4.). Doktorantka pokazała również, iż spektroskopia Brillouina pozwala wyznaczyć grubość warstw. Poprawność tych wyników została potwierdzona metodą spektroskopii Ramana. Wyniki prezentowane w tym rozdziale są nowatorskie, ponieważ właściwości sprężyste membran MoSe_2 zbudowanych z kilku warstw nie były wcześniej znane. Ponadto, nieznaną był wpływ grubości warstw na właściwości sprężyste. Uzyskane wyniki mają więc bardzo duże znaczenie zarówno poznawcze jak i praktyczne. W tym drugim przypadku, mogą się okazać bardzo przydatne w projektowaniu nowych urządzeń w skali nano.

W piątym rozdziale doktorantka przedstawiła wyniki badań kryształu koloidalnego, zbudowanego z polistyrenowych nanocząstek o średnicy 268 nm. Kryształy koloidalne znalazły zastosowanie jako kryształy fotoniczne i fononiczne. Doktorantka podkreśliła, iż głównym problemem w zastosowaniu tych kryształów jest ich mała wytrzymałość. Zaproponowała więc nowe podejście w celu poprawienia wytrzymałości, tj. poddanie kryształów działaniu cieczy w stanie nadkrytycznym. Zastosowano w tym celu azot oraz argon. Ten proces nazwano „zimnym lutowaniem” (ang. *cold soldering*), ponieważ prowadzi on do silnego zwiększenia oddziaływań pomiędzy nanocząstkami. Pomiary Brillouina były wykonane w funkcji temperatury i ciśnienie gazu. Pozwoliło to na ustalenie temperatur T_s (mięknięcia) i T_g (zeszlenia) a następnie diagramu fazowego temperatura-ciśnienie dla faz szklistej, „lutowanej” (ang. *soldering*) i plastycznej (ang. *rubber*). W ten sposób ustalono zakres warunków ciśnienia i temperatury, w jakich istnieją silne oddziaływania pomiędzy nanocząstkami. Ciekawym wynikiem było również wykazanie, iż „lutowanie” argonem jest możliwe w niższej temperaturze, w porównaniu z „lutowaniem” azotem. Badania te mają duże znaczenie, ponieważ pokazały, iż możliwe jest wzmocnienie wytrzymałości mechanicznej kryształów koloidalnych poprzez ich oddziaływanie z cieciami w stanie nadkrytycznym w pobliżu temperatury pokojowej.

Podsumowując, uważam temat rozprawy za interesujący. Prezentowane wyniki mają dużą wartość naukową a doktorantka opublikowała je w trzech pracach o zasięgu międzynarodowym. O bardzo wysokiej wartości prowadzonych badań świadczy ranga czasopism, w których wyniki badań zostały opublikowane. W szczególności warto podkreślić, iż dwie najnowsze prace ukazały się w czasopismach o bardzo wysokich współczynnikach wpływu, tj. *Chemical Engineering Journal* (IF=13,273) i *Advanced Materials* (IF=30,849).

Rozprawa doktorska jest napisana w sposób przejrzysty a prezentowane wyniki są bardzo wartościowe. Bardzo szczegółowa dyskusja wyników pokazuje, że doktorantka ma bardzo głęboką wiedzę na temat właściwości mechanicznych materiałów oraz spektroskopii Brillouina. W mojej opinii, bogate dane eksperymentalne i teoretyczne oraz ich analiza pokazują, iż doktorantka posiada umiejętności prowadzenia badań właściwości mechanicznych nanomateriałów metodą spektroskopii Brillouina. Rozprawa jest bardzo starannie opracowana a liczba błędów edytorskich jest bardzo mała.

Stwierdzam, iż rozprawa doktorska spełnia warunki określone w ustawie o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki z dnia 14.03.2003 roku (Dz. U. nr 65/03, poz. 595 z późniejszymi zmianami) i rozporządzeniu Ministra Edukacji Narodowej i Sportu z dnia 15.01.2004 w sprawie szczegółowego trybu przeprowadzania czynności w przewodach doktorskim i habilitacyjnym oraz w postępowaniu o nadaniu tytułu profesora (Dz.U. nr 15/04, poz. 128 ze zmianami).

Stawiam więc wniosek o przyjęcie rozprawy i dopuszczenie mgr Višnja Babačić do dalszych

etapów przewodu doktorskiego.

Institute of Law, Technology and Structure Research

Waciba

RECENZJA

rozprawy doktorskiej p. Waciba Robert „Evaluation of static properties of nanomaterials by Brillouin light scattering”

Recenzja doktorskiej rozprawy pt. „Evaluation of static properties of nanomaterials by Brillouin light scattering” autorstwa Waciba Roberta. Rozprawa dotyczy oceny właściwości statycznych materiałów nanoskalowych za pomocą rozpraszania światła Brillouina. Autor przedstawia metodologię badań, wyniki pomiarów oraz ich interpretację. Rozprawa jest napisana w sposób przejrzysty i zawiera wszystkie niezbędne dane i odwołania. Wskazuję na kilka miejsc, które wymagają doprecyzowania lub uzupełnienia. W szczególności dotyczy to: 1) sformułowania celów i zakresu pracy, 2) opisu metodologii, 3) omówienia wyników i 4) wniosków końcowych. Proszę o uwzględnienie moich uwag w poprawionej wersji rozprawy.

Recenzent: dr hab. inż. Andrzej Kozłowski

- 1) Wskazać na konkretne dane i odwołania w celu potwierdzenia poprawności danych i wyników.
- 2) Wskazać na konkretne dane i odwołania w celu potwierdzenia poprawności danych i wyników.
- 3) Wskazać na konkretne dane i odwołania w celu potwierdzenia poprawności danych i wyników.

Recenzja niniejsza jest zgodna z zasadami etyki zawodowej i nie zawiera żadnych treści obraźliwych ani niezgodnych z prawem.