

## Recenzja rozprawy doktorskiej Pani mgr Agaty Krywko-Cendrowskiej

Przedłożona mi do recenzji praca doktorska zatytułowana: „*Low temperature, electrochemical deposition of silicon based films and their characterization by electrochemical, spectroscopic and microscopic techniques*” powstała na Wydziale Chemii Uniwersytetu Warszawskiego pod kierunkiem Pana dr hab. Marka Szklarczyka oraz Pana dr Laurent’a Marot z Wydziału Fizyki Uniwersytetu w Bazylei. Pan dr hab. Marek Szklarczyk pełnił rolę promotora pracy.

Rozprawa dotyczy poszukiwania materiałów anodowych o fotoaktywności umożliwiającej ich wykorzystanie w procesie aktywowanego promieniowaniem UV VIS elektrolitycznego rozkładu wody. Chemia i elektrochemia materiałów to dziedzina najbardziej dynamicznie rozwijających się obszarów naukowych w ostatnich dwóch dekadach. Dowodem na to niech będzie cały szereg względnie nowych czasopism naukowych takich jak Nature Materials, Advanced Functional Materials, Functional Materials Letters, Energy and Environment. Choć istota działania fotoanod jest znana od niemal pół wieku, to znalezienie wydajnego układu fotoelektrochemicznego ciągle stanowi wyzwanie. Poszukiwania materiału o konkurencyjnej w stosunku do  $\text{TiO}_2$  fotoaktywności, szczególnie w zakresie światła widzialnego, są podejmowane przez wiele znamienitych ośrodków.

Tlenki krzemu  $\text{SiO}_x$ , dzięki mniejszej niż dla  $\text{TiO}_2$  szerokości pasma wzbronionego, mogłyby być alternatywą dla ditlenku tytanu, czy jego modyfikacji. Zatem wybór tlenków krzemu o stechiometrii  $\text{SiO}_x$  ( $x < 2$ ), podyktowany właściwościami elektronowymi tychże, w ocenie recenzenta jest trafny. Autorka we wstępie określa rolę elektrody  $\text{SiO}_x$  jako potencjalnej wydajnej fotoanody, co jest w zgodzie z dotychczasowymi doniesieniami literaturowymi.

Jako cel pracy podano opracowanie warunków osadzania elektrodowego warstw  $\text{SiO}_x$  i ich charakterystykę w kontekście ewentualnego zastosowania w ogniwach fotowoltaicznych i fotogalwanicznych. Zakres prac obejmował optymalizację warunków wytwarzania warstw

elektrodowych na podłożu Au, Pt, i Cu z elektrolitów organicznych. Jako źródło krzemu zastosowano trichlorosilan ( $\text{SiHCl}_3$ ) wprowadzony do elektrolitu podstawowego, którym był roztwór bromku tertabutyloamoniowego w węglanie propylenu (TBAB/PC). Zaproponowano metodę elektrochemicznego osadzania jako alternatywę dla metod fizycznych. Jest to dość konkurencyjny obszar działań, zważywszy mnogość metod fizycznych wytwarzania warstw półprzewodnikowych o zdefiniowanej strukturze i czystości. Według danych Web of Science<sup>1</sup> opublikowano do tej pory ponad 198 prac dotyczących tlenków  $\text{SiO}_x$  w kontekście ich wykorzystania w charakterze warstw elektrodowych zarówno jako materiałów fotoaktywnych jak i materiałów anodowych ogniw litowo-jonowych. Większość prac dotyczy otrzymywania filmów  $\text{SiO}_x$  metodami fizycznymi. Znacznie mniej liczne prace dotyczą prób otrzymywania w wyniku elektrolizy. Te głównie odnoszą się do wytwarzania warstw Si z cieczy jonowych i rozpuszczalników organicznych, gdzie forma utleniona krzemu pojawia się jako produkt uboczny.

### **Ocena części literaturowej pracy**

Stanowiąca połowę objętości pracy część literaturowa to opis danych literaturowych na temat struktury elektronowej półprzewodników i jej zmian pod wpływem fali elektromagnetycznej. Krótki opis poświęcono fotoanodom, wprowadzając czytelnika we właściwy temat jakim jest struktura niższych tlenków krzemu  $\text{SiO}_x$  ( $x < 2$ ) i samej krzemionki. Dobór danych literaturowych świadczy o dobrej znajomości tematu. Jako podsumowanie przedstawiono zbiorcze tabele zawierające dane fizykochemiczne omawianych związków krzemu. Autorka dokonała przeglądu doniesień literaturowych dotyczących otrzymywania warstw Si i  $\text{SiO}_x$  na drodze elektrolizy ze szczególnym uwzględnieniem osadzania z rozpuszczalników organicznych i cieczy jonowych. Doktorantka wnikliwie analizując treści zawarte w publikacjach wskazała m. in. na rozbieżności w analizie wyników XPS zaproponowane przez cytowanych autorów.

W dalszej części Pani Krywko-Cendrowska przedstawia podstawowe informacje dotyczące stosowanych metod pomiarowych. Przywołany opis metody cyklowoltamperometrycznej dotyczy przypadku, gdy forma utleniona i zredukowana pozostają w elektrolicie, a powierzchnia elektrody jest stała. Natomiast przypadek badany w pracy dotyczy przemiany, w której tworzy się nowa faza. Autorka nie wyznacza parametrów kinetycznych badanych reakcji, gdyż rozkład elektrolitu podstawowego uniemożliwia tego rodzaju analizę. Metoda

---

<sup>1</sup> Wyszukiwanie w systemie Web of Science dotyczyło haseł jednocześnie występujących w abstrakcie. Były to słowa „electrode” oraz „SiOx”

woltamperometrii została wykorzystana do wyznaczenia zakresu potencjałów aktywności związku krzemu.

Dalej Autorka opisuje metodę chronoamperometryczną i powołuje się na pracę [244] przy opisie krzywej chronoamperometrycznej, (Fig.III.7.). Oryginalna praca 244 (DOI: 10.1002/jbm.a.30944) nie zawiera omawianego wykresu i dotyczy szczególnego przypadku tworzenia hydroksyapatytu na powierzchni tytanu. Jeśli miałyby to być ogólny przypadek przedstawiony w tej części dla zilustrowania procesu nukleacji i wzrostu kryształów nowej fazy, można byłoby sięgnąć do powszechnie dostępnych opracowań monograficznych.

W oddzielnym podrozdziale opisano metody spektroskopowe (FTIR, spektroskopię Ramana) przywołując dane dotyczące częstotliwości drgań charakterystyczne dla spodziewanych połączeń krzemu. Szczególnie dużo uwagi poświęcono metodzie XPS, która została wykorzystana do badań jakościowych i ilościowych otrzymanych kompozytów. Opisano sposób wykorzystania metody XPS do wyznaczenia szerokości pasma wzbronionego otrzymanych warstw półprzewodnikowych  $\text{SiO}_x$ . Autorka ma świadomość, iż założenia przyjęte w metodzie dają w efekcie wartość  $E_g$  jako wielkość szacunkową. Stąd pytanie się pojawia, czy nie należałoby zastosować dodatkowo innych metod pozwalających na wyznaczenie szerokości pasma wzbronionego i położenia pasma płaskiego? Opinię Autorki w tej kwestii chciałabym poznać w trakcie obrony pracy.

Spektrometria mas jonów wtórnych została zilustrowana rysunkiem z dość mało czytelnymi fragmentami, co prawdopodobnie wynikało z nieodpowiedniej rozdzielczości skopiowanego rysunku źródłowego (Fig. III 14). Dalej scharakteryzowano optyczną spektroskopię emisyjną z wyładowaniem jarzeniowym (GD-OES), jako technikę umożliwiającą śledzenie składu filmu w funkcji jego grubości.

Autorka opisuje pokrótce metody mikroskopowe: skaningową mikroskopię elektronową i mikroskopię sił atomowych z rozróżnieniem ich możliwości wykorzystania w obrazowaniu powierzchni.

Podsumowując, w tej części pracy Doktorantka wykazała się znajomością podstaw użytych technik, ich możliwości jak i znajomości ograniczeń omówionych metod pomiarowych. Należy podkreślić, że większość z opisanych technik to zaawansowane metody badania powierzchni i choć ich obecność w nauce liczymy na kilka dekad, to niezbędna aparatura nie jest podstawowym wyposażeniem szkół wyższych w Polsce (XPS, GDOES, SIMS).

## Ocena części eksperymentalnej

Część doświadczalna zaczyna się od opisu użytych elektrod i celek do pomiarów elektrochemicznych i fotoelektrochemicznych, Schematy instrumentarium zastąpiono zdjęciami bez podania wymiarów naczynia. Na zdjęciu oznaczonym Fig. IV.1. oznaczono skrótem „CE” elektrodę Ag, a elektrodę Pt oznaczono jako „RE”. Ani Pt ani Ag nie są dobrym wyborem, jeśli staramy się rzetelnie dokonywać pomiaru zmian potencjału. Obecność chlorosilanu powoduje modyfikację obu powierzchni (Ag, Pt), co powinno być uwzględnione w pomiarze. Z treści wynika, że elektrodą odniesienia jest elektroda srebrowa użyta jako quasi odniesienie (QRE). Takie podejście jest powszechne, ale wymaga uznania faktu, że dokładność pomiaru nie przekracza wartości  $\sim\pm 50$  mV. Tej informacji, ani też próby kalibracji skali potencjałowej nie znalazłam w doktoracie. Należałoby, tak jak w cytowanej pracy Bard’a [Electrochim. Acta 55 (2010) 3797–3803], przeprowadzić kalibrację układu w stosunku do reakcji redoksowej ferrocenu.

Opisano procedurę osadzania potencjostatycznego na podłożu Au, ilustrując krzywymi chronowoltamperometrycznymi. Znaleziona przez recenzenta rozbieżność pomiędzy podpisem pod rysunkiem i treścią zawartą na wykresie (Fig. IV.3., str. 105) nie stanowi większego problemu. Bezбłędny opis znajdujemy w opublikowanym artykule z czasopisma Electrochimica Acta 2013, gdzie Pani Agata Krywko-Cendrowska jest pierwszym autorem pracy.

Proces osadzania przy stałym potencjale prowadzono kierując się kryterium limitu czasu (1h), po czym odpowiednio kryterium limitu ładunku (str.105). W ogólnym opisie warunków eksperymentu autorka stwierdza, że nie zaobserwowano zmian na krzywych i-E dla eksperymentu przeprowadzonego w atmosferze powietrza i atmosferze argonu. Jak należy to rozumieć? Jakie jest równowagowe stężenie wody w elektrolicie przy danej wilgotności powietrza i jaki to ma wpływ na przebieg reakcji elektrodowych i ich mechanizm? O tym chciałabym porozmawiać z Autorką w czasie obrony.

Doktorantka kompetentnie opisuje aplikację metody XPS w swoich badaniach. Podaje zależności matematyczne, jakich użyto w celu obliczenia grubości usuniętej zewnętrznej warstwy za pomocą strumienia  $Ar^+$ . Nie znalazłam tu jednak informacji o możliwej modyfikacji chemicznej (nie tylko fizycznej zmiany grubości) próbki, poprzez długotrwałe działanie strumienia  $Ar^+$ .

Rozdział IV kończy opis procedur stosowanych w metodach mikroskopowych i krótki spis odczynników chemicznych, z którego wynika, że użyto węgla propylenu o niskiej zawartości wody (0.005%), określaną handlowo jako bezwodny. Ogólnie, nie biorąc pod

uwagę pojawiających się błędów w edycji, ta część pracy (stanowiąca 50 % objętości dysertacji) jest właściwym wprowadzeniem do części najistotniejszej to jest opisu wyników i ich interpretacji.

Rozdz. V zatytułowany „*Results and Discussion*” Autorka dzieli na trzy podrozdziały, opisując wyniki uzyskane dla warstw otrzymanych na podłożu Au, Pt i Cu. We wszystkich przypadkach otrzymywania warstw SiO<sub>x</sub>, na wybranych trzech podłożach, zastosowano zbliżone procedury. Warstwy zostały otrzymane metodą potencjostatyczną w zakresie potencjałów rozkładu elektrolitu podstawowego TBAB w PC. Stabilność elektrolitu wyznaczono za pomocą woltamperometrii w roztworach elektrolitu podstawowego, bez związków krzemu. Przebieg reakcji rozkładu TBAB uniemożliwił badania procesu wzrostu i nukleacji nowej fazy związków zawierających krzem.

Badania morfologii wszystkich wytworzonych elektrochemicznie warstw przeprowadzono za pomocą mikroskopii sił atomowych (AFM) oraz skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM). Warstwy poddano badaniom za pomocą XPS, dzięki którym określono stopień utlenienia atomów pierwiastków występujących w danej warstwie i zaproponowano skład chemiczny filmu. Ponadto, metoda XPS użyta została jako narzędzie pozwalające wyznaczyć poziom pasma Fermiego badanego półprzewodnika. Brakuje w pracy zbiorczej tabeli wyznaczonych wartości  $E_{fb}$  w skali potencjałów elektrodowych. Szerokość pasma wzbronionego okazała się w większości przypadków typowa dla materiałów półprzewodnikowych zdolnych, do absorpcji fali elektromagnetycznej z zakresu światła widzialnego, co można byłoby wykorzystać w badaniach fotoaktywności w tym zakresie promieniowania.

Badania strukturalne przeprowadzone zostały za pomocą spektroskopii Ramana oraz spektroskopii w podczerwieni (FTIR). Filmy wykazujące znaczącą fotoaktywność charakteryzowano dodatkowo za pomocą metody GD-OES oraz spektrometrii mas jonów wtórnych (SIMS). Wybór metod jest bardzo odpowiedni do obiektu badań, choć realizacja eksperymentów trudna byłaby do przeprowadzenia bez stażu zagranicznego.

Brak wykorzystania analizy elementarnej w określeniu składu chemicznego prawdopodobnie wynika z bardzo małej skali doświadczenia, prowadzonego na ograniczonej powierzchni elektrody.

Jak w większości prac znajdujemy pewne błędy edytorskie, które należałoby usunąć przed wprowadzeniem dysertacji do obiegu internetowego. Wskażę tu kilka z nich. Na stronie 113 reakcja redukcji HCl nie jest prawidłowo zapisana, brakuje dwóch elektronów do bilansu ładunku. Na tej samej stronie określenie „Si salt” w stosunku do związku SiHCl<sub>3</sub> mija się

z wiedzą z zakresu chemii związków krzemu oraz z ogólnie przyjętą definicją soli, (to wyrażenie można rozważać w kategoriach błędów merytorycznych).

Pojawił się błąd w odnośnikach literaturowych, str. 75, linia 4. od góry. Podpis pod rysunkiem Fig. V.22 nie odpowiada przedstawionym wykresom, choć można łatwo z legendy zawartej w samym polu rysunku, uzyskać właściwą informację. To dotyczy jeszcze kilku innych przypadków (str. 143, ...)

Nasuwa się kilka uwag i pytań dotyczących tej części pracy. Najważniejsze z nich podaję w treści recenzji poniżej, w celu podjęcia dyskusji z Panią Magister w trakcie obrony.

- Wyjaśnienia wymaga nieprecyzyjne sformułowanie „it was assumed that at the plateau no electrode reaction occurred.” Zdanie to dotyczy krzywych chronoamperometrycznych zarejestrowanych dla elektrody Au, Pt, Cu. Przykładowo dla potencjału -2,75 V gęstość prądowa plateau wynosi  $\sim 15 \text{ mA/cm}^2$  (Fig. V.32). Skoro nie reakcja elektrodowa, to co jest przyczyną przepływu prądu?
- Nie ma spójności pomiędzy interpretacją obniżenia intensywności pików dla  $\text{SiH}_x$  na widmie FTIR oraz wzrostem koncentracji wyższych tlenków potwierdzonym badaniem XPS (Fig. V.51.) a zapisem równania Eq. V.13. dla warstw naświetlanych. Czy rzeczywiście reakcja tak zapisana, może dotyczyć obu produktów gazowych jednocześnie na powierzchni zupełnie niezmienionej chemicznie elektrody  $\text{SiO}_x/\text{Si:H}$ ?
- Widma XPS uzyskane dla warstw otrzymanych na podłożu Au i Pt wskazują dobitnie na tworzenie się ditlenku krzemu w trakcie ich naświetlania w kontakcie z elektrolitem wodnym. Jak należy rozumieć mechanizm tworzenia ditlenku krzemu?
- Badania fotoaktywności warstw  $\text{Cu/SiO}_x$  w elektrolicie organicznym Autorka interpretuje jako foto-prąd półprzewodnika typu p (str. 191 Fig. V.69, 70, „the registered photocurrent was of a p-type”). Oznaczone na wykresie  $j = f(t)$  zmiany wywołane absorpcją światła to przesunięcie wartości prądowych w kierunku anodowym. Jakie kryteria zostały przyjęte w tej interpretacji?

Spśród badanych warstw najlepsze efekty osiągnięto dla podłoża Au. Tak też ocenia uzyskane wyniki Autorka w ostatnim części pracy. (Ta część pracy została częściowo opublikowana). Jednak w porównaniu z innymi materiałami używanymi w charakterze

fotoanod *m.in.*  $\text{BiVO}_4$  zaproponowane warstwy  $\text{SiO}_x/\text{Si:H}$  nie są zbyt konkurencyjne jako odrębne, pojedyncze filmy. Natomiast ich aktywność w układach z innymi materiałami półprzewodnikowymi okazuje się bardzo efektywna w separacji ładunków. Świadczą o tym ostatnie doniesienia dotyczące użycia kompozytów wielowarstwowych  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_x$  (Electrochem. Com. 48 (2014) 17–20). Choć i w tym przypadku ultra cienkie powłoki  $\text{SiO}_x$  otrzymano na drodze techniki laserowej LPD.

Pomimo uwag krytycznych, do których zobowiązuje rola recenzenta, chcę wyrazić moje uznanie dla wkładu pracy Pani Magister Agaty Krywko-Cendrowskiej w badania nad nowymi materiałami elektrodowymi wykazującymi fotoaktywność w elektrolitach wodnych. Szczególnie chciałabym podkreślić znaczenie poznawcze wypracowanej metodyki otrzymywania powłok tlenkowych  $\text{SiO}_x/\text{Si:H}$  na drodze elektrochemicznego osadzania z elektrolitów w węglanie propylenu. Zwłaszcza cenne jest tu przeprowadzenie systematycznych badań powierzchni otrzymanych warstw wzajemnie dopełniającymi się technikami pomiarowymi. Autorka wykazała się biegłością w interpretacji wyników trudnych eksperymentalnie i żmudnych pomiarów.

Stwierdzam, że praca doktorska Pani Magister Agaty Krywko-Cendrowskiej spełnia kryteria ustawowe stawiane rozprawom doktorskim w zakresie nauk chemicznych. Zatem wnoszę o dopuszczenie Doktorantki do publicznej obrony rozprawy.

*Anna Lisowska-Oleksiak*

Anna Lisowska-Oleksiak

Andrzej Sobkowiak  
Wydział Chemiczny  
Politechniki Rzeszowskiej

Rzeszów, dnia 4 grudnia 2014 r.

**Recenzja pracy doktorskiej p. mgr Agaty Krywko-Cendrowskiej zatytułowanej  
„Low temperature, electrochemical deposition of silicon based films and their  
characterization by electrochemical, spectroscopic and microscopic techniques”**

Przedstawiona mi do recenzji praca doktorska p. mgr Agaty Krywko-Cendrowskiej została wykonana na Wydziale Chemii Uniwersytetu Warszawskiego oraz częściowo, w czasie pobytu Doktorantki na stażu naukowym, na Wydziale Fizyki Uniwersytetu w Bazylei. Promotorem pracy jest p. dr hab. Marek Szklarczyk, natomiast promotorem pomocniczym p. dr Laurent Marot.

Celem pracy było znalezienie warunków elektroosadzania warstw zawierających tlenki krzemu na elektrodach metalicznych, zbadanie ich składu i struktury oraz ustalenie możliwości występowania fotoprądów przy użyciu otrzymanych elektrod. Tego typu elektrody mogą być zastosowane w celu znalezienia układów efektywnego procesu rozkładu wody do wodoru i tlenu.

Praca napisana w języku angielskim, posiada typowy dla rozpraw doktorskich układ. We wstępie Autorka wykazała znaczenie podjętych badań w aspekcie poszukiwań odnawialnych źródeł energii oraz omówiła właściwości fotoaktywnych warstw krzemowych. Część teoretyczna obejmuje przegląd literatury dotyczący właściwości półprzewodników oraz krzemu i jego tlenków ze szczególnym uwzględnieniem metod ich elektrochemicznego wytwarzania. Trzeci, ostatni rozdział tej części pracy, poświęcony jest krótkiemu omówieniu wszystkich, stosowanych w pracy metod pomiarowych, począwszy od metod



elektrochemicznych (woltamperometria cykliczna, amperometria, pomiary fotoelektrochemiczne) poprzez metody spektroskopowe (spektroskopia Ramana, FTIR, rentgenowska spektroskopia fotoelektronowa – XPS, spektroskopia mas jonów wtórnych SIMS i optyczna spektrometria emisyjna z wyładowaniem jarzeniowym – GD OES) do metod mikroskopowych obrazowania powierzchni – elektronowa mikroskopia skaningowa – SEM i mikroskopia sił atomowych – AFM).

Część teoretyczna pracy jest dobrze napisana, daje gruntowną podstawę do zrozumienia dyskusji przedstawionych przez Autorkę wyników badań. Zwróciłbym jedynie uwagę na brak opisu wprowadzonych skrótów, jak TBAB (str. 57), TCO (str. 66), ITO (str. 68), które czytelnikom, niebędącym specjalistami w tym obszarze badań mogą utrudniać czytanie tekstu. Poza tym na Rys. II. 13. A. (str. 41) podanie wartości potencjałów ułatwiłoby jego interpretację.

Część doświadczalna pracy jest typowa dla prac naukowych, zawiera wszystkie elementy pozwalające na odtworzenie opisanych w rozprawie doktorskiej badań. Brakuje jedynie opisu elektrody odniesienia. Z opisu w dalszej części pracy wynika, że elektrodą tą był drut srebrny. Przeczą temu natomiast oznaczenia na rysunku przedstawiającym elektrochemiczne naczynko pomiarowe Rys. IV. 1. na str. 102. Moje uwagi w tej części dotyczą również niezgodności opisu na Rys. IV. 3. (str. 105) z podpisem pod tym rysunkiem, ta sama uwaga dotyczy Rys. IV.4., przy czym na tym rysunku brakuje skali na dwóch osiach (przeciwległych do osi x i y), co utrudnia jego czytelność. Poza tym na woltamperogramach powinien być wyraźnie zaznaczony potencjał, od którego zaczęto ich rejestrację, co pozwala na ich prawidłową interpretację. Dodatkowo na str. 112 nazwa TBAB jest podana niepoprawnie.

Część doświadczalna rozprawy jest bardzo usystematyzowana. Autorka przeprowadziła proces elektrochemicznego osadzania warstwy tlenków krzemu na

elektrodach złotej, platynowej i miedzianej. Proces elektroosadzania zachodził z roztworu trichlorosilanu w węglanie propylenu, zawierającym bromek tetrabutylamonowy, jako elektrolit podstawowy. W obecności trichlorosilanu na każdej z badanych elektrod na woltamperogramach występował słabo wykształcony, szeroki pik w zakresie potencjałów 2 – 3 V względem elektrody srebrowej. Dla każdej elektrody w obrębie tego piku zostały wybrane trzy potencjały: w początkowym zakresie, w połowie i w końcowym obszarze potencjałów występowania piku redukcji trichlorosilanu, przy których prowadzono proces elektrochemicznego osadzania krzemu i jego tlenków. Proces ten każdorazowo prowadzono przez 1 godz. mierząc wartości natężenia prądu. Otrzymane warstwy poddawano dokładnej charakterystyce fizykochemicznej. Spektroskopia Ramana i w podczerwieni pozwalała na określenie grup funkcyjnych i występujących grup atomów, metodą XPS wyznaczono zawartość procentową indywidualów występujących w warstwie powierzchniowej oraz przerwę energetyczną między pasmem walencyjnym a pasmem przewodnictwa. Zastosowanie metody spektroskopii mas jonów wtórnych (SIMS) pozwoliło określić dystrybucję krzemu i tlenu na powierzchni nałożonej warstwy oraz w przekroju poprzecznym tej warstwy, natomiast zastosowanie metody optycznej spektroskopii emisyjnej z wyładowaniem jarzeniowym (GD OES) rozkład zawartości atomów krzemu i atomów materiału elektrody w przekroju poprzecznym warstwy. Metody AFM i SEM użyto do określenia morfologii otrzymanych warstw. Najbardziej istotne z punktu widzenia recenzowanej pracy były badania możliwości występowania fotoprądów, po naświetleniu lampą ksenonową, elektrod z nałożoną warstwą tlenków krzemu, zarówno w rozpuszczalniku organicznym (węglan propylenu) jak i w środowisku wodnym. Podobny zestaw pomiarów prowadzący do otrzymania charakterystyki warstw, wykonywano również po ich użyciu do generacji fotoprądów.

Przeprowadzone badania pozwoliły na ustalenie, że  $\text{Si}_2\text{O}$  na elektrodzie złotej i niestechiometryczny tlenek  $\text{SiO}_{0,91}$  na elektrodzie platynowej są w głównej mierze odpowiedzialne za występowanie efektu fotoelektrycznego. Na elektrodzie miedzianej stwierdzono znaczący udział fotoaktywności  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Badania te wykazały również, nieopisaną wcześniej w literaturze, możliwość otrzymania fotoprądów w środowisku wodnym przy użyciu warstw  $\text{SiO}_x$  wytworzonych w rozpuszczalniku organicznym. Wykazano także, że rejestrowane fotoprądy w rozpuszczalniku organicznym są wywołane procesem utleniania tlenków krzemu, natomiast w środowisku wodnym dodatkowo obserwowany był fotoprąd związany z reakcją wydzielania tlenu. Rezultaty te, w znacznym stopniu przyczyniają się do rozszerzenia wiedzy na temat fotoaktywności warstw krzemowych osadzonych na elektrodach metalicznych. Należy w tym miejscu również podkreślić metodyczne podejście do realizowanego tematu badawczego, z wykorzystaniem nowoczesnych technik pomiarowych oraz systematyczność wykonanych pomiarów.

Obowiązkiem recenzenta jest również uwypuklenie wszelkich wątpliwości powstających w czasie czytania pracy. Pierwsza moja uwaga dotyczy elektrolitu podstawowego. Autorka nie ustrzegła się wprowadzenia w tekście rozprawy dość istotnej pomyłki. Jak już wspomniałem, w wykazie użytych odczynników na str. 112, podana jest błędna nazwa TBAB – „*tert-butyl ammonium bromide*” zamiast „*tetrabutylammonium bromide*”, co można przypisać prostej pomyłce, ale już na stronie 133, tej nazwie przypisany jest wzór bromku *tert*-butylowego, co należy uznać za błąd. Co więcej, elektrochemicznej redukcji bromku *tert*-butylowego, (którego w środowisku reakcji nie było) prowadzącej do powstania rodnika *tert*-butylowego, Autorka przypisuje powstawanie wiązania węgiel-krzem, którego sygnały pojawiają się na rejestrowanych widmach Ramana i FTIR. Tak więc przedstawiona interpretacja jest niewłaściwa. Podobnie na str. 143 założenie, że wzrost sygnału drgań rozciągających Si-CH<sub>x</sub> na widmach FTIR po pomiarach fotowoltaicznych spowodowany jest fotodekompozycją elektrolitu podstawowego

nie można uznać za właściwe. Dyskutując sprawę elektrolitu podstawowego zastanawiam się, dlaczego Autorka użyła bromku tetrabutylamonowego, a nie przykładowo nadchloranu czy fluoroboranu tetrabutylamonowego? Anion bromkowy może być łatwo utleniany na elektrodzie pomocniczej podczas procesu elektrochemicznego wytwarzania warstwy tlenków krzemu komplikując przebieg procesów katodowych.

Drugie zagadnienie budzące moje wątpliwości związane jest z wyznaczaniem przerwy energetycznej elektronów w wytwarzanej warstwie. Wykresy, które były podstawą wyznaczania tej wielkości (np. na str. 131) wykazują sygnały przy ujemnej wartości energii wiązania. Jaki jest sens fizyczny takiego przedstawienia diskutowanych zależności?

Oceniając formalną stronę pracy mogę stwierdzić, że jest ona napisana przejrzysto, Autorka logicznie prowadzi ciąg swoich wywodów. Występują w niej pewne niedoskonałości, których kilka wymieniłem przy omawianiu części teoretycznej pracy. Dodatkowo, na str. 75 brakuje odnośnika literaturowego, na Rys. V. 1. woltamperogram elektrolitu podstawowego powinien być zarejestrowany w takim samym zakresie potencjałów jak w przypadku roztworu zawierającego depolaryzator. Oznaczenia na Rys. V. 18. na str. 138 nie pokrywają się z oznaczeniami podanymi w opisie rysunku. Podobna sytuacja występuje na Rys. V. 24. na str. 144. Usterki te nie wpływają jednak na ocenę merytoryczną pracy.

Reasumując stwierdzam, że recenzowana praca doktorska spełnia ustawowe i zwyczajowe wymagania. W szczególności przedstawione w niej badania wnoszą, mimo błędnej interpretacji pojawiania się sygnałów pochodzących od wiązania węgiel – krzem w otrzymanych warstwach, ważny wkład do rozwoju wiedzy na temat właściwości tlenkowych warstw krzemowych, elektrochemicznie osadzonych na elektrodach metalicznych i mechanizmów generowania fotoprądów przez te

warstwy. Wnoszę więc do Rady Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego o przyjęcie pracy i dopuszczenie p. mgr Agaty Krywko-Cendrowskiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

*Andrzej Sobczak*