

dr hab. Sławomir Kulesza, prof. UWM

Wydział Nauk Technicznych

Uniwersytet Warmińsko-Mazurski w Olsztynie



DF-63/61/2022

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr. Wojciecha Frankowa:

„Polikrystaliczne warstwy diamentowe jako potencjalny materiał dozymetryczny”

Skróty użyte w tekście recenzji:

- PCD – diament polikrystaliczny (polycrystalline diamond)
- CVD – chemiczne osadzanie z fazy gazowej (Chemical Vapor Deposition)
- HF-CVD – metoda gorącego włókna (Hot Filament CVD)
- TL – termoluminescencja (thermoluminescence)
- SEM – elektronowa mikroskopia skaningowa (scanning electron microscopy)
- XRD – dyfraktometria rentgenowska (X-ray diffractometry)
- FOK – kinetyka pierwszego rzędu (first-order kinetics)
- GOK – kinetyka ogólnego rzędu (general-order kinetics)

1. Charakterystyka rozprawy

Przedstawiona mi do recenzji rozprawa doktorska mgr. Wojciecha Frankowa pt. „Polikrystaliczne warstwy diamentowe jako potencjalny materiał dozymetryczny” została napisana na Wydziale Inżynierii Materiałowej i Fizyki Technicznej Politechniki Poznańskiej. Rozprawa liczy łącznie 127 stron tekstu podzielonego na dwie główne części: teoretyczną i doświadczalną, **które tworzą zamkniętą całość**. Część teoretyczna składa się ze wstępu i trzech rozdziałów, część doświadczalna składa się z dwóch rozdziałów, po których umieszczono podsumowanie, streszczenia (polskie oraz angielskie) oraz spisy: tabel, rysunków i literatury. We wstępie przedstawiono uzasadnienie podjęcia przeprowadzonych badań i ich zakres. Oprócz tego dokonano także krótkiego przeglądu najważniejszych prac dotyczących zjawiska termoluminescencji i ich wykorzystania w dozymetrii radiacyjnej. W rozdziale drugim opisano dwie metody CVD: plazmy mikrofalowej oraz gorącego włókna, po czym przedstawiono najważniejsze defekty obserwowane w diamentach naturalnych i sztucznych. Rozdział trzeci poświęcono biologicznym skutkom oddziaływania promieniowania na tkanki, zaś rozdział czwarty opisuje zjawisko termoluminescencji i wykorzystywane w doświadczalnej części pracy modele jego kinetyki rzędów pierwszego, drugiego oraz ogólnego. W części doświadczalnej, w rozdziale piątym przedstawiono szczegóły dotyczące procesów wytwarzania cienkich warstw PCD metodą gorącego włókna oraz wyniki badań strukturalnych tych warstw przy pomocy: skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM), dyfrakcji rentgenowskiej (XRD), spektroskopii Ramana, jak również badań foto-, katodo- i termoluminescencji. W rozdziale szóstym przedstawiono wyniki badań termoluminescencyjnych wybranej warstwy niedomieszkowanego, polikrystalicznego diamentu pod kątem jej

przydatności w dozymetrii różnych typów promieniowania, a więc: jej czułości, powtarzalności odczytu, zdolności akumulacyjnej i czasu przechowywania zdeponowanej dawki. Kończące pracę podsumowanie zawiera skrócony opis najważniejszych otrzymanych wyników oraz wyciągniętych na ich podstawie wniosków.

2. Ocena znaczenia i nowatorstwa przeprowadzonych badań

Wykorzystanie diamentu jako materiału dozymetrycznego uważam za **zagadnienie niezmiernie ważne i aktualne**, choćby w związku ze stałym rozwojem coraz bardziej wyrafinowanych metod selektywnego napromieniania tkanek w onkologii radiacyjnej. Wymóg monitorowania dawek pochłoniętych przez pacjenta i personel medyczny podczas zabiegów radioterapii rodzi potrzebę posiadania dozymetru pasywnego, który będzie spełniał szereg wyśrubowanych kryteriów, m.in.: biogodności tkankowej, bezpieczeństwa aplikacji *in vivo*, wysokiej czułości, stabilności w czasie, powtarzalności odczytów, wielorazowości użytku itd. Liczby atomowe diamentu i tkanek biologicznych są zbliżone (np. efektywna liczba atomowa tkanki mięśniowej wynosi ok. 7), dzięki czemu mają one podobne współczynniki absorpcji. Podczas jednoczesnej ekspozycji obu substancji zostaną więc w nich zdeponowane niemal identyczne dawki promieniowania, z czego wynika możliwość pomiaru rzeczywistych dawek pochłoniętych. O ile jednak zagadnienia wytwarzania cienkich warstw diamentu metodami CVD, optymalizacji jego czystości chemicznej i fazowej oraz obserwacji termoluminescencji są już dość dobrze zbadane każde z osobna, o tyle **pozostaje otwartych wiele kwestii wynikających z ich połączenia w obszarze dozymetrii promieniowania jonizującego i UV**. Mowa tu m.in. o: powiązaniu składowych sygnału TL z konkretnymi defektami strukturalnymi w polikrystalicznym diamencie i wynikająca stąd znajomość procesów zapełniania i opróżniania stanów pułapkowych, mająca olbrzymi wpływ na akumulację dawek oraz czas ich przetrzymywania w kryształach. **W tym świetle, za oryginalne osiągnięcia Doktoranta uznaję następujące wyniki:**

- wykazanie podobieństwa odpowiedzi TL na wzbudzenie niedomieszkowanego PCD różnymi rodzajami promieniowania jonizującego i UV,
- wykazanie kumulatywności odpowiedzi TL niedomieszkowanego PCD na wzbudzenie promieniowaniem beta oraz X,
- ujawnienie w strukturze niedomieszkowanego PCD stanów pułapkowych o odmiennych mechanizmach depopulacji (różne rzędy kinetyki – GOK oraz FOK),
- zbadanie procesu redystrybucji nośników ładunku między stanami GOK/FOK.

Wymienione osiągnięcia stanowią jednocześnie interesujący punkt wyjścia do dalszych badań procesów zachodzących w centrach pułapkowych i rekombinacyjnych w niedomieszkowanym PCD, w odniesieniu do występujących w nim defektów strukturalnych.

3. Ocena merytoryczna rozprawy

Tematem rozprawy jest powiązanie termoluminescencji niedomieszkowanego polikrystalicznego diamentu ze strukturą energetyczną defektów istniejących w jego sieci i wielkością dawki zdeponowanej podczas napromieniania. Otrzymane dzięki temu wyniki można będzie wykorzystać w dozymetrii promieniowania jonizującego i UV. W celu realizacji tego tematu zrealizowano następujące zadania układające się w spójny ciąg:

- skonkretyzowano temat stawiając w tytule rozprawy zgodną z nim **tezę badawczą**: *polikrystaliczne warstwy diamentowe są potencjalnym materiałem dozymetrycznym*,
- sformułowano weryfikujący tą tezę **cel badań**: *opracowanie warunków technologicznych konstrukcji dozymetrów diamentowych charakteryzujących się występowaniem pojedynczego piku termoluminescencji (TL) oraz zbadanie stanów defektowych odpowiedzialnych za zjawisko TL*,
- stworzono wynikający z założonego celu **plan badań**, na który składają się: *przeгляд dotychczasowych prac w zakresie termoluminescencji PCD, ustalenie warunków technologicznych wytwarzania cienkich warstw metodą HF-CVD, przeprowadzenie badań strukturalnych (SEM, XRD, spektroskopia Ramana), przeprowadzenie badań tła luminescencyjnego, pomiary odpowiedzi termoluminescencyjnej wybranych próbek PCD po napromienianiu różnymi rodzajami promieniowania jonizującego i UV*,
- dokonano **analizy** otrzymanych wyników pod kątem wykrycia kinetyki redystrybucji nośników ładunku w obrębie stanów pułapkowych na podstawie rozplotu składowych sygnału TL, zdolności akumulacji deponowanych dawek przez PCD oraz trwałości ich przechowywania w pułapkach,
- na podstawie otrzymanych wyników sformułowano **wnioski**, które **pozwalają na przyjęcie postawionej tezy**.

Przedstawione powyżej etapy pracy uznaję za adekwatne do realizowanego zadania, chciałbym jednak zwrócić uwagę na pewne kwestie, które – moim zdaniem – wymagają dokładniejszego wyjaśnienia. Przede wszystkim zauważam brak hipotez roboczych podlegających weryfikacji w trakcie realizacji pracy, jednak nie jest to błąd merytoryczny, a jedynie przejaw dobrej praktyki. Stawianie hipotez roboczych i definiowanie celów szczegółowych pozwoliłoby lepiej zorientować się co do bieżących zamierzeń Doktoranta i mogłoby uporządkować realizację kolejnych etapów planu badań.

Niejasne pozostają dla mnie niektóre kwestie dotyczące badanych warstw PCD:

- kryteria selekcji warstw po procesie HF-CVD, która została przeprowadzona **przed** badaniami strukturalnymi – wydaje mi się, że rozsądniejsze byłoby wykonanie strukturalnych badań przesiewowych w celu dookreślenia warunków procesu lub przeprowadzenie badań strukturalnych na wszystkich wykonanych warstwach w celu wyboru grupy do dalszych badań luminescencyjnych.
- zestawienie w opisie parametrów procesu warstw PCD osadzanych przy równoczesnej zmianie dwóch parametrów, co utrudnia uchwycenie ich wpływu na pokrój powstających kryształów – wiąże się to z punktem wcześniejszym, gdyż w pracy przedstawiono dane dotyczące tylko wąskiego, wyselekcjonowanego zestawu warstw PCD,
- użycie dwóch reaktorów HF CVD o różnych geometriach, w których stosowano odmienne nośniki węgla (pary metanolu i metan), co praktycznie uniemożliwia porównywanie otrzymywanych struktur, aczkolwiek zwiększa paletę pokrojów otrzymywanych polikryształów – znowu wynika to z przyjętej metodyki selekcji warstw do badań luminescencyjnych,
- poddanie badaniom dwóch próbek diamentu monokrystalicznego – domyślam się, że Doktorantowi chodziło prawdopodobnie o możliwość porównania wyników otrzymywanych dla polikryształów i monokryształów, aby stwierdzić, które obserwacje można powiązać z defektami czysto strukturalnymi (luki, międzywęzła, obszary nieciągłości kryształu).

W tym ostatnim przypadku doszło do niesłychanie ciekawej sytuacji, w której wyniki warstwy wybranej jako mającej potencjalnie najkorzystniejsze cechy dozymetryczne (WF28 z reaktora Kr-1) są znacznie lepsze jeśli chodzi o czystość fazową niż warstw z reaktora Kr-2. Z kolei inne wyniki otrzymane dla próbek pochodzących z reaktora Kr-2 (np. widma fotoluminescencji z rys. 32, katodoluminescencji z rys. 37 oraz termoluminescencji z rys. 41-43) świadczą o ich dużym podobieństwie do monokryształów. Może to sugerować, że stosowane kryterium czystości fazowej jest nieprecyzyjne lub – co zaskakujące – że **niskie zdefektowanie niedomieszkowanych struktur mono- i polikrystalicznego diamentu jest raczej przeszkodą w dozymetrii**, inaczej niż to ma miejsce w przypadku doniesień literaturowych dotyczących warstw domieszkowanych. Jest to interesujący punkt wyjścia do poszukiwań optymalnego z tego punktu widzenia stopnia zaburzenia sieci diamentu.

Moje wątpliwości rodzi utożsamianie „preferencyjnego uporządkowania krystalitów w warstwie” z „udziałem krystalitów o określonej orientacji (hkl)”. Z symetrii komórki elementarnej diamentu wynika np. zakaz obserwacji refleksów (100), a jednak na rys. 17 krystality o takim pokroju są widoczne (ściany o kształcie prostokątnym). Autorowi chodziło zapewne w tym miejscu o określenie uprzywilejowanego kierunku wzrostu kryształów w warstwie, co jednak prowadzi do wniosku, że z uwagi na możliwe sterowanie warstw należałoby raczej zbadać figury biegunowe poszczególnych refleksów (hkl) niż standardowe widma theta-2theta jak dla przypadkowo zorientowanych proszków. W związku z tym moje wątpliwości rodzi szacowanie udziałów krystalitów o określonych

pokrojach na podstawie średniej ważonej natężeń linii dyfrakcyjnych w odniesieniu do widma proszku. Z pomiarami XRD wiąże się jeszcze jeden problem: wynikające z nich wielkości domen (25-45 nm) zostały uznane za zaniżone rozmiary krystalitów widocznych w SEM (1-10 μm). W rzeczywistości XRD ujawnia mozaikę struktur rozdzielonych granicami niskokątowymi, zaś na obrazach SEM widoczne są obszary oddzielone granicami wysokokątowymi.

Oprócz powyższych uwag, nie jest dla mnie zrozumiałe, po co Autor zdecydował się na doświadczalną weryfikację widm XRD proszków diamentowych (Tabela 4), tym bardziej, że otrzymanych przez siebie wyników nie wykorzystał w dalszej części pracy. Podobnie ma się sprawa z zależnością między średnią wielkością krystalitów a grubością warstwy (rys. 19), która nie wnosi niczego istotnego do treści pracy, oraz wyliczeniem widma XRD diamentu (rys. 22), którego kształt odbiega od danych referencyjnych. W podpisie do tego samego rysunku nie mogą także pominąć użycia sformułowania „sieć powierzchniowo centrowana sześcienna” zamiast „sieć regularna, powierzchniowo centrowana” dla określenia sieci fcc.

Z Tabeli 5 wynika silne zróżnicowanie udziałów krystalitów o pokroju (111) w próbkach WF22 (7.7 %) oraz WF28 (58.3 %), co nie przekłada się wszakże na podobnie silne zróżnicowanie linii 540 nm katodoluminescencji (rys. 37), charakterystycznej dla krystalitów (111). Z drugiej strony, różnice położenia maksimów linii katodoluminescencyjnych wydają się korelować z rozmiarami krystalitów widocznymi w SEM (rys. 17). Podobne zależności rozmiarowe można zobaczyć w widmach TL. Z analizy porównawczej rysunku 42 z parametrami procesu wytwarzania warstw wynika, że jedynym czynnikiem różnicującym warstwę WF82 na tle pozostałych warstw w swojej grupie Kr-2 jest ciśnienie. Jednak podobne porównanie wykresów na rys. 41 takiego zróżnicowania nie ujawnia. Powstaje pytanie o możliwą przyczynę obserwowanych rozbieżności. W przypadku warstw oznaczonych WF68 oraz WF77 wielkości ziaren oddzielonych granicami wysokokątowymi są znacznie większe niż w pozostałych czterech, co może być przyczyną pojawienia się niskotemperaturowego piku TL dla 373 K. Potwierdzeniem tej sugestii jest pojawienie się linii 350 K w obu próbkach monokrystalicznych. Kwestia ta wymagałaby dokładniejszego zbadania.

Osobnego komentarza wymagają wyniki zamieszczone w rozdziale 6 dotyczącym pomiarów TL. W Tabelach 9-14 zamieszczono oszacowania parametru „b”, które przyjmują wartości na poziomie 0.6, a mimo to Autor twierdzi, że świadczy to o kinetyce 2-go rzędu. Z drugiej strony podobne twierdzenie pada dla napromieniania wiązką UV, dla której parametr ten został oszacowany na 1.951. Rodzi się zatem pytanie o zakres wartości parametru „b”, który pozwala przyporządkować obserwowane zmiany do odpowiedniego rzędu kinetyki. Oprócz tego, w p. 6.4. przedstawiono obliczenia procentowej zmiany obsadzeń stanów na podstawie zmian natężeń składowych GOK/FOK sygnału TL, które – moim zdaniem – powinno być zastąpione oszacowaniem stałych czasowych

wzrostu/zaniku. Zabieg taki pozwoliłby uzyskać lepszy wgląd w kinetykę redystrybucji obsadzeń i dałby może nawet sposobność wydzielenia procesów niestacjonarnych o różnej skali czasowej w odniesieniu do konkretnej pułapki. Byłoby to niezmiernie interesujące z punktu widzenia fizyki procesów wzbudzenia i relaksacji nośników z udziałem stanów pułapkowych. Dałoby to też możliwość teoretycznego powiązania dawki pochłoniętej z natężeniem sygnału TL (maksymalnym lub całkowym), wzbogacając aspekt ilościowy przeprowadzonych badań.

4. Ocena innych aspektów rozprawy

Jak wspomniałem, **rozprawa stanowi kompletną całość, poprawnie dokumentującą proces weryfikowania postawionej tezy badawczej**. Tym niemniej, chciałbym jeszcze zwrócić uwagę na kilka kwestii natury redakcyjnej. W pierwszej kolejności chodzi o pewien rozdźwięk między tym, co sugeruje tytuł danej części rozprawy, a jej faktyczną zawartością. I tak, w części 1.2 dokonano krótkiego przeglądu najważniejszych prac dotyczących zjawiska termoluminescencji i ich wykorzystania w dozymetrii radiacyjnej nieco rozszerzając tytuł, który sugeruje literaturę z zakresu termoluminescencji w diamentach. Z kolei tytuł rozdziału trzeciego mówi o oddziaływaniu promieniowania z materią, a więc na gruncie fizycznym sugeruje treści dotyczące zamiany energii promienistej na wzbudzenia w ciałach stałych. W rzeczywistości jest on jednak poświęcony biologicznym skutkom działania promieniowania na tkanki, co samo w sobie także jest zagadnieniem niezmiernie ważnym z punktu widzenia tematu pracy.

Uważam, że można byłoby także dokonać modyfikacji układu treści pracy. Opisowi mechanizmów TL poświęcono cały rozdział czwarty w części teoretycznej pracy, podczas gdy opisy pozostałych metod wykorzystanych podczas badań: SEM, XRD, spektroskopii Ramana, fotoluminescencji, katodoluminescencji, zawarto w części doświadczalnej, łącząc je z wynikami wykonanych za ich pomocą pomiarów. Jedną z konsekwencji takiego podziału jest powtarzanie niektórych treści w tekście pracy, np. szczegółowy opis kinetyki TL znajdziemy w rozdziale 4, zaś nieco ogólniejszy następnie w punkcie 5.3.3, czy choćby wyniki badań TL w diamencie w zależności od rodzaju promieniowania w rozdziale 6.1 oraz 6.3. Inną konsekwencją jest powtarzanie się rysunków obrazujących schematyczne mechanizmy TL, które wszakże różnią się detalami konkretnych modeli tego zjawiska (por. rys. 11, 14, 31 oraz 40). Oprócz tego w tekście pracy znajdują także treści zbędne z punktu widzenia celu badań, tematu pracy czy też prowadzonego wyводу. Myślę tu o części 2.1.1 zawierającej opis metody plazmy mikrofalowej (MP-CVD), która nie jest wykorzystywana podczas syntezy badanych warstw PCD, aczkolwiek jest to bodajże jedyna spośród metod CVD pozwalająca wytwarzać diament monokrystaliczny. Podobnie sędzę odnośnie punktu 2.2.1, w którym przedstawiono najważniejsze defekty sieci krystalicznej diamentu powstające w wyniku domieszkowania. Biorąc pod uwagę fakt,

iż badane warstwy nie są domieszkowane i gros defektów jest wynikiem pojawienia się odstępstw od dominującej hybrydyzacji sp^3 atomów węgla (luki, międzywęzła, granice ziaren), szczegółowe omawianie defektów związanych z obecnością azotu lub boru jest co najmniej dyskusyjne. Ewentualna obecność takich centrów w badanych warstwach PCD byłaby raczej skutkiem niezamierzonego zanieczyszczenia materiału niż celowego działania. Zbędne są również podsumowania zawarte w środku tekstu, które są i tak powtórzone we wnioskach końcowych.

Chciałbym także zwrócić uwagę na brak źródeł danych, na które powołuje się Doktorant, np. na str. 5 („Prowadzone w krajach wysoko rozwiniętych badania wskazują na rosnące wskaźniki zachorowań na choroby onkologiczne. W krajach tych, ponad połowę stwierdzonych nowotworów leczonych jest metodami onkologii radiacyjnej”) lub w podpisach do rys. 1 („Liczba publikacji naukowych na temat termoluminescencji w różnych materiałach”) oraz rys. 2 („Liczba publikacji dotyczących termoluminescencyjnych materiałów dozymetrycznych”). Warto byłoby też wspomnieć, skąd zaczerpnięto dane procesowe opisując metody syntezy diamentu na str. 15-20.

Na koniec chciałbym zwrócić uwagę na niezręczności składniowe pojawiające się niekiedy w tekście rozprawy. Na str. 29 znajdziemy stwierdzenie: „[...] W sieci diamentu zaobserwowano za pomocą EPR kompleksy typu luka-wodór [88] i wakansu wodór-azot [89]”. Moim zdaniem takie sformułowanie nie oddaje fizycznej istoty sprawy, gdyż w przytoczonym fragmencie chodzi o kompleksy typu V-H oraz N-V-H. Z kolei na str. 44 znajdziemy zdanie: „Przybliżeniem (19) dla przypadku ogólnego równanie kinetyczne (15) dla $b = 2$ otrzymujemy równanie kinetyczne drugiego rzędu: [...]”, zaś na str. 26: „Diamenty, w których większość centrów azotowychB (sic) występują rzadko są klasyfikowane jako typ IaB.” Podobne sformułowania utrudniają śledzenie wywołu Doktoranta. Ponadto, w Tabeli 1 zamieszczono kilka niezależnych, przenikających się klasyfikacji promieniowania UV, podczas gdy podpis sugeruje jakoby był to jeden spójny podział.

5. Podsumowanie

Podsumowując, przedstawiona do recenzji praca „Polikrystaliczne warstwy diamentowe jako potencjalny materiał dozymetryczny” **stanowi cenny wkład do badań dotyczących wykorzystania nie-domieszkowanych polikrystalicznych warstw diamentowych jako biokompatybilnego materiału dozymetrycznego.** Zawiera oryginalne wyniki dotyczące termoluminescencji cienkich warstw diamentowych powiązane z czasem ich napromieniania dawkami różnych rodzajów promieniowania jonizującego oraz UV. Po powiązaniu otrzymanych wyników TL z rzeczywistymi dawkami zdeponowanymi w tkankach dostaniemy komplet danych do konstrukcji pełnowartościowego dozymetru różnych rodzajów promieniowania. Praca jest samodzielna, oryginalna, a przedstawione wyniki

pomiarów i wynikające z nich oszacowania wspierają postawioną tezę badawczą. Mimo przedstawionych w recenzji uwag, moim zdaniem praca **całkowicie wypełnia wymogi rozprawy doktorskiej**. Jest opracowaniem, które oceniam zdecydowanie pozytywnie, gdyż stanowi dowód biegłości Autora w projektowaniu i przeprowadzaniu badań doświadczalnych z fizyki, analizie danych i konstruowaniu wpływających z nich wniosków.

Stawomir Kulesze