

AUTOREFERAT

do wniosku o przeprowadzenie postępowania habilitacyjnego

Dr inż. Anna Sobczyk-Guzenda

*Institut inżynierii Materiałowej
Wydział Mechaniczny
Politechnika Łódzka*

Łódź, maj 2018

SPIS TREŚCI

1. Imię i nazwisko	3
2. Wykształcenie, posiadane dyplomy, stopnie naukowe	3
3. Przebieg kariery zawodowej	3
4. Staże naukowe	3
5. Wskazanie i tytuł osiągnięcia naukowego	4
5.1. Wykaz publikacji stanowiących podstawę do ubiegania się o stopień doktora habilitowanego	4
5.2. Omówienie celu naukowego i osiągniętych wyników	6
5.2.1. Wprowadzenie wraz z uzasadnieniem celowości podjętej tematyki badawczej	6
5.2.2. Cel naukowy osiągnięcia habilitacyjnego	11
5.2.3. Omówienie osiągniętych wyników	12
5.3. Perspektywy dalszego rozwoju	34
6. Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo – badawczych, dydaktycznych i organizacyjnych	36
6.1. Działalność naukowa przed uzyskaniem stopnia doktora	36
6.2. Dorobek po uzyskaniu stopnia doktora	36
6.3. Podsumowanie dorobku naukowego przed i po uzyskaniu stopnia doktora wraz z przedstawieniem osiągnięć w zakresie działalności międzynarodowej, organizacyjnej oraz dydaktycznej	42

1. Imię i nazwisko: Anna Sobczyk-Guzenda

2. Posiadane dyplomy i stopnie naukowe:

28.06.2002

Magister inżynier

Politechnika Łódzka

Wydział Chemii Spożywczej i Biotechnologii

Kierunek: Technologia Chemiczna

Promotor: dr inż. Zbigniew Irzyniec

Ocena na dyplomie: celujący z wyróżnieniem

23.11.2007

Doktor nauk technicznych

Tytuł rozprawy: *“Cienkie warstwy dwutlenku tytanu (TiO₂) o właściwościach fotokatalitycznych”*

Politechnika Łódzka

Wydział Mechaniczny

Dyscyplina: Inżynieria Materiałowa

Promotor: prof. dr hab. inż. Maciej Gazicki-Lipman

3. Przebieg kariery zawodowej:

03.09-16.11. 2007

starszy referent techniczny, Instytut Inżynierii Materiałowej,
Wydział Mechaniczny, Politechnika Łódzka

17.12.2007- obecnie

adiunkt, Instytut Inżynierii Materiałowej,
Wydział Mechaniczny, Politechnika Łódzka

4. Staże naukowe

grudzień 2003

Institute for Microsystem Technology – IMTEK, Albert-Ludwigs University Freiburg, Niemcy, realizacja projektu w ramach porozumienia polsko – niemieckiego DAAD/KBN, stanowisko – badacz

listopad 2004

Institute for Microsystem Technology – IMTEK, Albert-Ludwigs University Freiburg, Niemcy, realizacja projektu w ramach porozumienia polsko – niemieckiego DAAD/KBN, stanowisko – badacz

27.01-28.09.2014

Institute for Nanomaterials, Advanced Technologies and Innovation, Technical University of Liberec, Czechy, stanowisko - badacz

5. Wskazanie i tytuł osiągnięcia naukowego

Jako osiągnięcie naukowe wynikające z art. 16 ust. 2 z dnia 14 marca 2003 roku o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. 2016 r. poz. 882 ze zm. w Dz. U. z 2016 r. poz. 1311.) wskazuję cykl dziesięciu powiązanych tematycznie publikacji pod wspólnym tytułem: „*Wielofunkcyjne powłoki na bazie tlenku tytanu (IV) wytwarzane metodą plazmochemicznego osadzania z fazy gazowej*”.

5.1. Wykaz publikacji stanowiących podstawę do ubiegania się o stopień doktora habilitowanego

1. **A. Sobczyk-Guzenda***, S. Owczarek, H. Szymanowski, M. Gazicki-Lipman, Amorphous and crystalline TiO₂ coatings synthesized with the RF PECVD technique from metalorganic precursor, Vacuum 117 (2015) 104-111.

*IF JCR₍₂₀₁₅₎: 1.558; 5-letni IF JCR^{**}_(aktualny): 1.553 [na podstawie strony <https://jcr.incites.thomsonreuters.com>]; pkt MNISW: 25 [na podstawie załącznika do komunikatu Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego z grudnia 2015].*

2. **A. Sobczyk-Guzenda***, B. Pietrzyk, W. Jakubowski, H. Szymanowski, W. Szymański, J. Kowalski, K. Oleśko, M. Gazicki-Lipman, Mechanical, photocatalytic and microbiological properties of titanium dioxide thin films synthesized with the sol-gel and low temperature plasma deposition techniques, Materials Research Bulletin 48 (2013) 4022-4031.

*IF JCR₍₂₀₁₃₎: 1.968; 5-letni IF JCR_(aktualny)^{**}: 2.365 [na podstawie strony <https://jcr.incites.thomsonreuters.com>]; pkt MNISW: 20 [na podstawie załącznika do komunikatu Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego z grudnia 2013].*

3. J. Kowalski, **A. Sobczyk-Guzenda**, H. Szymanowski, M. Gazicki-Lipman, Optical properties and morphology of PECVD deposited titanium dioxide films, Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering 37 (2009) 298-303.

IF JCR: -; 5-letni IF JCR_(aktualny): -; pkt MNISW: 9 [na podstawie załącznika do komunikatu Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego z czerwca 2009].

4. J. Kowalski, H. Szymanowski, **A. Sobczyk-Guzenda**, M. Gazicki-Lipman, A stack multilayer high reflectance optical filter produced on polyester substrate with the PECVD technique, Bulletin of the Polish Academy of Sciences-Technical Science 57 (2009) 171-176.

*IF JCR₍₂₀₀₉₎: -; 5-letni IF JCR_(aktualny)^{**}: 1.238 [na podstawie strony <https://jcr.incites.thomsonreuters.com>]; pkt MNISW: 6 [na podstawie załącznika do komunikatu Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego z czerwca 2009].*

5. **A. Sobczyk-Guzenda***, S. Owczarek, H. Szymanowski, A. Wypych-Puszkarcz, L. Volesky, M. Gazicki-Lipman, Plasma enhanced chemical vapor deposition of iron doped thin

dioxide films, their structure and photowetting effect, Thin Solid Films 589 (2015) 605–612.

*IF JCR₍₂₀₁₅₎: 1.759; 5-letni IF JCR^{**}_(aktualny): 1.771 [na podstawie strony <https://jcr.incites.thomsonreuters.com>]; pkt MNISW: 30 [na podstawie załącznika do komunikatu Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego z grudnia 2015].*

6. **A. Sobczyk-Guzenda***, S. Owczarek, D. Batory, J. Balcerzak, M. Gazicki-Lipman, H. Szymanowski, The effect of thermal annealing on Fe/TiO₂ coatings deposited with the help of RF PECVD method. Part I. Chemical and phase composition, Ceramics International 43 (2017) 3993-4004.

IF JCR^{}₍₂₀₁₆₎: 2.986; 5-letni IF JCR^{**}_(aktualny): 2.814 [na podstawie strony <https://jcr.incites.thomsonreuters.com>]; pkt MNISW^{***}: 40 [na podstawie załącznika do komunikatu Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego z grudnia 2016].*

7. **A. Sobczyk-Guzenda***, S. Owczarek, Ł. Kołodziejczyk, W. Jakubowski, M. Gazicki-Lipman, H. Szymanowski, The effect of thermal annealing on Fe/TiO₂ coatings deposited with the help of RF PECVD method. Part II. Optical and photocatalytic properties, Ceramics International 43 (2017) 4005-4014.

IF JCR^{}₍₂₀₁₆₎: 2.986; 5-letni IF JCR^{**}_(aktualny): 2.814 [na podstawie strony <https://jcr.incites.thomsonreuters.com>]; pkt MNISW^{***}: 40 [na podstawie załącznika do komunikatu Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego z grudnia 2016].*

8. **A. Sobczyk-Guzenda***, S. Owczarek, M. Fijałkowski, D. Batory, M. Gazicki-Lipman, Morphology, structure and photowettability of TiO₂ coatings doped with copper and fluorine, Ceramics International 44 (2018) 5076–5085.

IF JCR^{}₍₂₀₁₆₎: 2.986; 5-letni IF JCR^{**}_(aktualny): 2.814 [na podstawie strony <https://jcr.incites.thomsonreuters.com>]; pkt MNISW^{***}: 40 [na podstawie załącznika do komunikatu Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego z grudnia 2016].*

9. **A. Sobczyk-Guzenda***, S. Owczarek, A. Wojciechowska, D. Batory, M. Fijałkowski, M. Gazicki-Lipman, Fluorine doped titanium dioxide films manufactured with the help of plasma enhanced chemical vapour deposition technique, Thin Solid Films 650 (2018) 78–87.

IF JCR^{}₍₂₀₁₆₎: 1.879; 5-letni IF JCR^{**}_(aktualny): 1.771 [na podstawie strony <https://jcr.incites.thomsonreuters.com>]; pkt MNISW^{***}: 30 [na podstawie załącznika do komunikatu Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego z grudnia 2016].*

10. **A. Sobczyk-Guzenda***, W. Szymanski, A. Jedrzejczak, D. Batory, W. Jakubowski, S. Owczarek, Bactericidal and photowetting effects of titanium dioxide coatings doped with iron and copper/fluorine deposited on stainless steel substrates, Surface & Coatings Technology 347 (2018) 66-75.

IF JCR^{*}₍₂₀₁₆₎: 2.589; 5-letni IF JCR^{}_(aktualny): 2.538** [na podstawie strony <https://jcr.incites.thomsonreuters.com>]; **pkt MNISW^{***}: 35** [na podstawie załącznika do komunikatu Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego z grudnia 2016].

IF JCR: 18.711 (zgodny z rokiem opublikowania)

5-letni IF JCR: 19.678 (aktualny)

Pkt. MNiSW: 275 (zgodne z rokiem opublikowania)

Objaśnienia: * autor korespondencyjny

5 letni-IF JCR^{**}_(aktualny) – dane pochodzą z 2016 r.; IF JCR^{**}₍₂₀₁₆₎, pkt MNISW^{***} – ze względu na rok publikacji artykułów z 2017 i 2018 dostępne są jedynie dane z 2016 r.

Powyżej przedstawione prace zostały uporządkowane tematycznie, aby ułatwić opis otrzymanych wyników i osiągnięć naukowych.

Opisany wkład własny w powstanie wyżej wymienionych prac wraz z moim udziałem procentowym został umieszczony w załączniku nr 6 pt. „Wykaz opublikowanych prac naukowych lub twórczych prac zawodowych oraz informacja o osiągnięciach dydaktycznych, współpracy naukowej i popularyzacji nauki”. Oświadczenia poszczególnych autorów znajdują się w załączniku nr 5.

5.2. Omówienie celu naukowego i osiągniętych wyników

5.2.1. Wprowadzenie wraz z uzasadnieniem celowości podjętej tematyki badawczej

Tlenek tytanu (IV) nazywany ditlenkiem tytanu jest szeroko opisywany w literaturze ze względu na swoją aktywność fotokatalityczną, która głównie przejawia się zdolnością do foto-utleniania zanieczyszczeń, zarówno organicznych [1] jak i nieorganicznych [2], obecnych w wodzie [1] oraz w powietrzu [3]. Wykazuje on przy tym właściwości bakterio- [4], wiruso- [5] a także grzybobójcze [6]. Dodatkowo, efekt super-hydrofilowy charakterystyczny dla jego powierzchni po naświetlaniu światłem w zakresie UV sprawia, że ditlenek tytanu (TiO₂) postrzegany jest jako materiał samoczyszczący [7]. Ze względu na wysoki współczynnik załamania światła (n) oraz niski współczynnik ekstynkcji (k) materiał ten znajduje również zastosowanie jako składnik filtrów optycznych [8]. Ponadto TiO₂ cechuje się dobrą biogodnością, stabilnością chemiczną i odpornością na korozję co sprawia, że uznawany jest za biomateriał [9]. Każde z wymienionych zastosowań wymaga jednak ścisłej kontroli stanu termodynamicznego, struktury chemicznej, morfologii powierzchni, chropowatości oraz homogeniczności ditlenku tytanu.

Ze względu na przedstawiony powyżej wachlarz korzystnych właściwości TiO₂, zarówno w formie proszku jak i pod postacią cienkich powłok, stanowi on obiekt zainteresowania licznych naukowców na całym świecie. Moje zainteresowanie tym materiałem datuje się na rok 2003 kiedy, na początku swojej kariery zawodowej, poszukiwałam tematyki pracy doktorskiej. Jako metodę wytwarzania cienkich powłok TiO₂ wybrałam technikę osadzania z fazy gazowej wspomaganą plazmą generowaną polem elektromagnetycznym wysokiej częstotliwości (RF PECVD – *Radio Frequency Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition*). Po pierwsze była to metoda bardzo rzadko używana do syntezy TiO₂, w

szczegółności do jego zastosowań foto-czyszczących, po drugie zaś zespół w którym pracowałam posiadał wieloletnie doświadczenie w wytwarzaniu tą techniką innych materiałów półprzewodnikowych. W swojej dysertacji doktorskiej, obronionej w 2007 roku, przedstawiłam wyniki dotyczące powłok TiO_2 syntetyzowanych z chlorku tytanu (IV) (TiCl_4). W mojej pracy wchodzącej w zakres doktoratu wytwarzałam i badałam skład, strukturę chemiczną, właściwości optyczne oraz fotokataliczne cienkich powłok TiO_2 nanoszonych na podłoża krzemowe i szklane, a także na kwarcowe pierścienie Raschiga oraz tkaniny bawełniane i poliestrowe. Parametrami operacyjnymi procesu były moc wyładowania jarzeniowego oraz czas nakładania powłok. W badaniach dyfrakcji rentgenowskiej oraz spektroskopii Ramana otrzymane powłoki wykazywały strukturę amorficzną. Uzyskano powłoki o wysokim współczynniku załamania światła n (osiągającym wartość 2,3) oraz niskim współczynniku ekstynkcji k (na poziomie 10^{-5} - 10^{-6}). Powłoki te wykazywały bardzo silny efekt bakteriobójczy w stosunku do komórek *E. coli*, a także zadawałającą zdolność do fotoutleniania aniliny i benzenu. Materiał uzyskany w trakcie realizacji pracy doktorskiej opisany został w 7 artykułach [poz. II.A1; II.A13; II.A14; II.E21; II.E22; II.E24; II.E25 w załączniku nr 6], w tym 3 znajdujących się na liście JCR. W kolejnych 2 pracach opublikowanych po 2007 roku (poz. IIA2; IIA4 w załączniku nr 6) zostały częściowo umieszczone wyniki uzyskane w trakcie realizacji pracy doktorskiej, które uzupełniłam o nowe pomysły oraz dodatkowe badania. Publikacje te znajdują się w wykazie publikacji niewchodzących w skład osiągnięcia habilitacyjnego. W moim przypadku praca doktorska stanowiła fundament do dalszego rozwoju tematyki związanej z TiO_2 .

W kolejnej fazie mojego rozwoju naukowego, wchodzącego już w zakres dorobku habilitacyjnego, zaplanowałam wytworzenie i zbadanie powłok TiO_2 do zastosowań fotooczyszczających, otrzymanych z prekursora metaloorganicznego (tetraetoksytytanu - TEOT), z dodatkową oceną wpływu temperatury wygrzewania na jego skład fazowy i omawiane właściwości [A. Sobczyk-Guzenda, S. Owczarek, H. Szymanowski, M. Gazicki-Lipman, *Amorphous and crystalline TiO_2 coatings synthesized with the RF PECVD technique from metalorganic precursor*, *Vacuum* 117 (2015) 104-111]. Badania te miały, między innymi, na celu wybór odpowiedniego prekursora do syntezy powłok TiO_2 , modyfikowanych różnymi metalicznymi i niemetalicznymi dodatkami, co zostało opisano szczegółowo w dalszej części mojego autoreferatu.

Kolejnym kierunkiem badań było nanoszenie powłok TiO_2 na stal chirurgiczną 316 LVM oraz dodatkowo wygrzewanie ich w temperaturze 500°C , jak również porównanie ich struktury i właściwości do powłok otrzymanych metodą zol-żel. Powłoki uzyskane tą techniką nakładane z różnych związków wyjściowych i modyfikatorów są dobrze zdefiniowane i opisane w literaturze. Metoda ta cieszy się dużym zainteresowaniem ze względu na swoją prostotę oraz niskie koszty w połączeniu z dobrą jakością otrzymywanych powłok. Niewątpliwą jej wadą w tradycyjnej postaci jest konieczność stosowania, w celu usieciowania, wysokiej temperatury istotnie ograniczającej zakres stosowanych podłoży. W odróżnieniu od tego, proponowana przez mnie technika RF PECVD pozwala wykorzystywać różne typy podłoży, w tym także termolabilne polimery. W literaturze brak jest jednak szczegółowych porównań (prowadzonych w tych samych warunkach) właściwości fotooczyszczających powłok nakładanych metodami RF PECVD oraz zol-żel. W opracowaniach naukowych dostępnych do 2013 roku pojawiła się w tej dziedzinie jedna praca, autorstwa

Guillarda i współpracowników [10]. Badacze scharakteryzowali powłoki TiO_2 nanoszone z izopropoksytanu (TTIP) pod kątem wpływu wielkości ziarna oraz ich porowatości na fotoutlenianie kwasu malonowego [10]. W roku 2013 opublikowałam dwie prace dotyczące porównania struktury i właściwości powłok nakładanych tymi dwoma metodami. W pierwszej z nich, opublikowanej w czasopiśmie *Ceramics International* [poz. II.A2 w zał. nr 6], porównałam otrzymane metodą plazmo-chemiczną z prekursora nieorganicznego powłoki TiO_2 na podłożach szklanych i krzemowych z wynikami otrzymanymi dla powłok uzyskanymi metodą zol-żel. Publikacja ta nie została ujęta w dorobku habilitacyjnym ze względu na fakt, że zawierała wyniki z części zakresu mojej pracy doktorskiej. Następną pracą dotyczącą porównania obydwu metod w zastosowaniu do nanoszenia powłok TiO_2 otrzymanych z prekursorów metaloorganicznych na podłoża ze stali 316LVM, był artykuł opublikowany w 2013 w *Materials Research Bulletin* [A. Sobczyk-Guzenda, B. Pietrzyk, W. Jakubowski, H. Szymanowski, W. Szymański, J. Kowalski, K. Oleśko, M. Gazicki-Lipman, *Mechanical, photocatalytic and microbiological properties of titanium dioxide thin films synthesized with the sol-gel and low temperature plasma deposition techniques, Materials Research Bulletin* 48 (2013) 4022-4031].

Kolejnym zadaniem badawczym jakie postawiłam na swojej drodze było przeprowadzenie szczegółowych pomiarów kinetyki nanoszenia powłok TiO_2 z dwóch stosowanych przeze mnie prekursorów, tak aby otrzymać interferencyjny wielowarstwowy filtr optyczny składający się z materiału o wysokim (TiO_2) oraz niskim (SiO_2) współczynniku załamania światła [J. Kowalski, A. Sobczyk-Guzenda, H. Szymanowski, M. Gazicki-Lipman, *Optical properties and morphology of PECVD deposited titanium dioxide films, Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering* 37 (2009) 298-3012]. W tym przypadku bardziej obiecujące wyniki otrzymano dla powłok TiO_2 nanoszonych z TiCl_4 i to ten właśnie prekursor został wybrany do wytworzenia układu wielowarstwowego. Należy podkreślić przy tym fakt że, ze względu na niską temperaturę nanoszenia, metoda RF PECVD doskonale nadaje się do nanoszenia powłok na podłoża termolabilne. Z tego powodu wspomniany wielowarstwowy filtr interferencyjny został wytworzony na podłożu polimerowym, co stanowi nowatorskie podejście do opisywanego problemu [J. Kowalski, H. Szymanowski, A. Sobczyk-Guzenda, M. Gazicki-Lipman, *A stack multilayer high reflectance optical filter produced on polyester substrate with the PECVD technique, Bulletin of the Polish Academy of Sciences-Technical Science* 57 (2009) 171-176].

Dysponując wynikami z obszernego zakresu badań nad powłokami wytwarzanymi metodą RF PECVD, podjęłam decyzję o modyfikacji TiO_2 poprzez wprowadzanie dodatków (zarówno metalicznych jak i niemetalicznych) w celu zintensyfikowania jego fotoaktywności, wydłużenia czasu jej trwania oraz przesunięcia progu wzbudzenia w stronę dłuższych fal. Zaplanowałam zbadanie wpływu modyfikatora na strukturę chemiczną, skład fazowy oraz na właściwości optyczne powłok otrzymywanych metodą plazmo-chemiczną. Część badań była prowadzona w ramach projektu badawczego Nr N508 482638 pt „Cienkie powłoki TiO_2 o strukturze amorficznej i krystalicznej wykazujące efekt fotokatalityczny nanoszone metodą plazmo-chemiczną”, w którym byłam głównym wykonawcą. Biorąc pod uwagę bardziej obiecujące wyniki badań aplikacyjnych, jako prekursor do wytwarzania matrycy z TiO_2 wybrałam związek nieorganiczny.

W literaturze opisywanych jest wiele dodatków, w tym zarówno metali jak i niemetalu, służących do intensyfikacji i wydłużenia czasu trwania wzbudzenia w procesie fotokatalizy. Najczęściej są to miedź [11], cynk [12], cyrkon [13], srebro [14], czy żelazo [15], a w przypadku niemetalu głównie azot [16], siarka [17], fosfor [18], bor [19] oraz fluor [20]. Do

wytworzenia domieszkowanych powłok używa się najczęściej metod: zol-żel [12], pirolizy natryskowej [21], magnetronowego rozpylania [22], elektrochemicznej [23], hydrotermicznej [24], osadzania za pomocą lasera impulsowego (PLD) [25] oraz osadzania z fazy gazowej poprzez zastosowanie związków metalorganicznych (MOCVD) [26]. Metoda PECVD jest wskazywana głównie jako nadająca się do nanoszenia powłok z czystego, niemodyfikowanego TiO_2 do zastosowań optycznych oraz fotokatalitycznych. W przypadku metody RF PECVD modyfikacja struktury powłok TiO_2 innymi atomami w szczególności metalami jest szczególnie trudna do realizacji, co skutkuje niewielką ilością publikacji w tym zakresie. Częstym ograniczeniem jest dostępność prekursorów. Najłatwiej jest do komory reakcyjnej wprowadzać związki wyjściowe w stanie gazowym bez konieczności zmiany ich stanu skupienia. Dlatego w literaturze najczęściej można znaleźć prace, w których autorzy przedstawiają wytwarzanie i charakterystykę powłok TiO_2 domieszkowanych azotem [27] oraz borem [28]. Opisywane są także, nanoszone metodą plazmo-chemiczną, powłoki TiO_2 z dodatkiem Si oraz SiO_2 . Na przykład Y. Gazal i współpracownicy scharakteryzowali powłoki TiO_2 z dodatkiem SiO_2 nanoszone na podłożach krzemowych w wykorzystaniu metody PECVD prowadzonej przy ciśnieniu atmosferycznym, odpowiednio, z tetraizopropoksytitanu (TTIP) oraz heksametylodisiloksanu (HMDSO). Autorzy zaobserwowali powstanie dodatkowych wiązań Ti-O-Si, które zwiększyły aktywność fotokatalityczną otrzymanych powłok [29]. Podobny materiał cienkowarstwowy odznaczający się dobrymi właściwościami optycznymi otrzymali D. Li i współpracownicy [30]. Z kolei Y.B. Lin i współpracownicy wykazali, że wakancje tlenowe odgrywają znaczącą rolę w ferromagnetycznym sprzężeniu pomiędzy jonami Co^{2+} , w układzie $\text{Ti}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ wytworzonym metodą plazmo-chemiczną z dichlorku bis(cyklopentadienylu) tytanu (IV) ($\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{TiCl}_2$) oraz 2,4-pentandionianu kobaltu (III) ($\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{O}_6\text{Co}$) na podłożu Si(001) [31]. Jak już wspomniałam, precyzyjne wprowadzanie metali do struktury powłoki TiO_2 metodą RF PECVD w pojedynczym procesie jest bardzo problematyczne. Dlatego często proces nanoszenia dzieli się na dwie części, chemiczne osadzenie oraz modyfikację wytworzonego wcześniej TiO_2 . Przykładem jest praca P. Hájkova i współpracowników, w której powłoki TiO_2 nanoszone były metodą RF PECVD z prekursora TTIP, a następnie powierzchniowo wzbogacano je srebrem z wykorzystaniem techniki PVD, po czym prowadzono jego chemiczną redukcję. Powłoki te oddziaływały bakteriobójczo na gram ujemne bakterie *E. coli*. [32]. Kolejnym przykładem jest praca G. Carraro i współpracowników, w której nanokompozytowe powłoki typu $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ otrzymywane były na włóknach z węgla aktywnego (ACFs) z wykorzystaniem dwuetapowego procesu wytwarzania. Powłokę Fe_2O_3 otrzymano za pomocą metody PECVD, a TiO_2 uzyskano w wyniku magnetronowego rozpylania tytanu. Autorzy wskazali, że powłoki tego typu mogą znaleźć zastosowania w aktywowanych światłem systemach fotokatalitycznego otrzymywania wodoru, a także jako fotoutleniacze organicznych zanieczyszczeń [33].

W swoich badaniach wchodzących w zakres dorobku habilitacyjnego jako dodatki do ditlenku tytanu wybrałam dwa metale: żelazo oraz miedź [A. Sobczyk-Guzenda, S. Owczarek, H. Szymanowski, A. Wypych-Puszkarcz, L. Volesky, M. Gazicki-Lipman, *Plasma enhanced chemical vapor deposition of iron doped thin dioxide films, their structure and photowetting effect*, *Thin Solid Films* 589 (2015) 605–612; A. Sobczyk-Guzenda, S. Owczarek, D. Batory, J. Balcerzak, M. Gazicki-Lipman, H. Szymanowski, *The effect of thermal annealing on Fe/TiO₂ coatings deposited with the help of RF PECVD method. Part I. Chemical and phase composition*, *Ceramics International* 43 (2017) 3993-4004; A. Sobczyk-Guzenda, S. Owczarek, Ł. Kołodziejczyk, W. Jakubowski, M. Gazicki-Lipman, H. Szymanowski, *The effect of thermal*

annealing on Fe/TiO₂ coatings deposited with the help of RF PECVD method. Part II. Optical and photocatalytic properties, Ceramics International 43 (2017) 4005-4014; A. Sobczyk-Guzenda, S. Owczarek, M. Fijalkowski, D. Batory, M. Gazicki-Lipman, Morphology, structure and photowettability of TiO₂ coatings doped with copper and fluorine, Ceramics International 44 (2018) 5076-5085; A. Sobczyk-Guzenda, W. Szymanski, A. Jedrzejczak, D. Batory, W. Jakubowski, S. Owczarek, Bactericidal and photowetting effects of titanium dioxide coatings doped with iron and copper/fluorine deposited on stainless steel substrates, Surface & Coatings Technology 347 (2018) 66-75]. Metale te zostały wybrane dlatego, aby zbadać jak jony Fe^{3+} , Cu^{2+} oraz Cu^+ (różniące się strukturą elektronową oraz rozmiarem promienia atomowego) wpłyną na zmiany struktury, składu fazowego, a także właściwości samoczyszczących i optycznych powłok TiO₂. Jon Fe^{3+} ma tylko w połowie zapełnioną powłokę d, ale ma on promień atomowy zbliżony do jonu Ti^{4+} , dzięki czemu może swobodnie podstawiać tytan w sieci krystalicznej TiO₂. Z kolei miedź, w szczególności jon Cu^{2+} ma promień atomowy większy od Ti^{4+} , i dodatkowo duże różnice w liczbie elektronów walencyjnych sprawiają, że będzie ona raczej wbudowywać się międzywęzłowo w sieć przestrzenną TiO₂. Przy wyborze powyższych dodatków nie bez znaczenia była także ich zdecydowanie różna bakteriobójczość. Żelazo uznawane jest jako składnik odżywczy biorący udział w metabolizmie niezbędny do wzrostu bakterii, podobnie jak węgiel, azot i fosfor. Stanowi ono składnik hemu, cytochromów oraz hydroperoksydazy [34]. Dlatego bakterie chętnie zasiedlają powierzchnie bogate w żelazo, które stanowią zewnętrzne źródło tego potrzebnego do życia pierwiastka. Z kolei miedź jest materiałem powszechnie uważanym za bakteriostatyczny i bakteriobójczy. Oprócz żelaza i miedzi, prowadziłam także badania nad wprowadzeniem srebra do struktury TiO₂. Wbudowywało się ono jednak w strukturę powłoki w postaci metalicznej, nie tworząc żadnych wiązań chemicznych, co wpłynęło na brak poprawy właściwości fotokatalitycznych, foto-zwilżalności, a nawet pogorszyło właściwości optyczne w porównaniu do czystego, niedomieszkowanego TiO₂ [poz. II.E11 w załączniku nr 6]. Z tego powodu materiał ten nie został uwzględniony w dorobku habilitacyjnym.

W wielu najnowszych publikacjach (2015-2018) przedstawiane jest tzw. podwójne domieszkowanie, zazwyczaj w układach metal-metal i metal-niemetal. W wielu przypadkach łączenie materiałów o różnych właściwościach może wywołać efekt synergiczny przesunięcia progu absorpcji w stronę światła widzialnego oraz wydłużenia czasu trwania wzbudzenia. Stosowana są między innymi takie układy jak Pd/Cu/TiO₂ [35], Au/Cu/TiO₂ [36], N/Cu/TiO₂ [37], Cu/C/TiO₂ [38], Cu/S/TiO₂ [39] oraz Cu/F/TiO₂ [40], wytwarzane głównie z wykorzystaniem technik mokrych, polegających na impregnacji domieszkami powierzchni TiO₂ oraz metody zol-żel.

Poprzez zastosowanie odpowiedniego składu związku wyjściowego metoda PECVD umożliwia wprowadzanie kilku składników do struktury równocześnie. Do ukazania się w roku 2017 mojej ze współpracownikami publikacji na ten temat brak było doniesień literaturowych dotyczących jej wykorzystania do takiej modyfikacji fotooczyszczających powłok TiO₂. W swoich badaniach jako źródło miedzi użyłam związek wyjściowy, który dodatkowo pozwolił na wprowadzenie do struktury, w trakcie pojedynczego procesu nanoszenia, drugiego niemetalicznego składnika - fluoru [A. Sobczyk-Guzenda, S. Owczarek, M. Fijalkowski, D. Batory, M. Gazicki-Lipman, Morphology, structure and photowettability of TiO₂ coatings doped with copper and fluorine, Ceramics International 44 (2018) 5076-5085; A. Sobczyk-Guzenda, W. Szymanski, A. Jedrzejczak, D. Batory, W. Jakubowski, S. Owczarek, Bactericidal and photowetting effects of titanium dioxide coatings doped with iron and copper/fluorine deposited on stainless steel substrates, Surface & Coatings

Technology 347 (2018) 66-75]. W celu porównania zmian w strukturze, składzie fazowym oraz fotoaktywności spowodowanych obecnością samego fluoru przeprowadziłam także szereg badań powłok z wyłącznym jego dodatkiem [A. Sobczyk-Guzenda, S. Owczarek, A. Wojciechowska, D. Batory, M. Fijałkowski, M. Gazicki-Lipman, *Fluorine doped titanium dioxide films manufactured with the help of plasma enhanced chemical vapour deposition technique*, *Thin Solid Films* 650 (2018) 78–87]. Badania te są o tyle istotne, że wpływ fluoru jako dodatku poprawiającego fotoaktywność TiO_2 oraz powodującego wydłużenie czasu rekombinacji par elektron-dziura jest rzadko omawiany w literaturze.

5.2.2. Cel naukowy osiągnięcia habilitacyjnego

Celem prowadzonych przeze mnie badań było otrzymanie, metodą plazmo-chemicznego osadzania z fazy gazowej w polu wysokiej częstotliwości, cienkich powłok ditlenku tytanu, zarówno niemodyfikowanych jak i modyfikowanych metalami oraz/lub niemetalami, z zamiarem ich wykorzystania w charakterze powłok samoczyszczących i bakteriobójczych, a także w zastosowaniach optycznych.

Osiągnięcie tak postawionego celu wymagało sformułowania szczegółowego zakresu badań w formie następujących zadań:

- Zad.1.** Wytworzenie, z użyciem prekursora organicznego, bakteriobójczych powłok TiO_2 na podłożach krzemowych i szklanych oraz zbadanie ich składu fazowego, właściwości optycznych, fotozwilżalności przed i po wygrzewaniu w temperaturze 500°C .
- Zad.2.** Porównanie składu fazowego, właściwości mechanicznych, bakteriobójczych i samoczyszczących powłok TiO_2 otrzymanych na podłożach metalicznych metodą plazmo-chemiczną oraz metodą zol-żel.
- Zad.3.** Dobór optymalnych parametrów nanoszenia powłok TiO_2 o wysokim współczynniku załamania światła w celu jego wykorzystania jako materiału do budowy wielowarstwowych filtrów optycznych.
- Zad.4.** Dobór parametrów wytwarzania modyfikowanych powłok TiO_2 pozwalających na precyzyjne wprowadzanie poszczególnych dodatków, zarówno metalicznych jak i niemetalicznych. Ocena wpływu rodzaju tych dodatków oraz ich ilości na strukturę chemiczną, skład fazowy, topografię powierzchni, właściwości optyczne, fotozwilżalność, bakteriobójczość oraz fotoaktywność w świetle widzialnym powłok TiO_2 wytwarzanych na podłożach krzemowych i szklanych.
- Zad.5.** Określenie wpływu rodzaju i ilości wprowadzanego metalu na strukturę chemiczną, skład fazowy, topografię powierzchni, właściwości mechaniczne, bakteriobójczość i fotozwilżalność powłok TiO_2 nałożonych na podłoża metaliczne.

Cykl 10 wskazanych przeze mnie jako osiągnięcie naukowe publikacji, podzielony został na dwie części:

- **część A** - dotycząca powłok z niemodyfikowanego ditlenku tytanu [publikacje 1-4],
- **część B** - opisująca powłoki ditlenku tytanu modyfikowane metalami oraz niemetałem [publikacje 5-10].

5.2.3 Omówienie osiągniętych wyników

Część A – Powłoki niemodyfikowanego ditlenku tytanu

Zad.1. Wytworzenie, z użyciem prekursora organicznego, bakteriobójczych powłok TiO_2 na podłożach krzemowych i szklanych oraz zbadanie ich składu fazowego, właściwości optycznych, fotowilżalności przed i po wygrzewaniu w temperaturze 500°C .

Pomimo wielu pozytywnych wyników uzyskanych w mojej pracy doktorskiej dla powłok TiO_2 otrzymywanych z prekursora nieorganicznego TiCl_4 , niedogodność tej metody wynikała z obecności w mieszaninie reakcyjnej chloru, który może reagować z niewielką nawet ilością pary wodnej tworząc silnie reaktywny chlorowodór. W tej sytuacji poszukiwałam możliwości wytworzenia powłok z innego, mniej agresywnego prekursora. Wybór padł na związek metaloorganiczny o możliwie niewielkiej liczbie atomów węgla w cząsteczce – tertraetoksytytan $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ (TEOT) [A. Sobczyk-Guzenda, S. Owczarek, H. Szymanowski, M. Gazicki-Lipman, *Amorphous and crystalline TiO_2 coatings synthesized with the RF PECVD technique from metalorganic precursor*, *Vacuum* 117 (2015) 104-111; A. Sobczyk-Guzenda, B. Pietrzyk, W. Jakubowski, H. Szymanowski, W. Szymański, J. Kowalski, K. Oleśko, M. Gazicki-Lipman, *Mechanical, photocatalytic and microbiological properties of titanium dioxide thin films synthesized with the sol-gel and low temperature plasma deposition techniques*, *Materials Research Bulletin* 48 (2013) 4022-4031; J. Kowalski, A. Sobczyk-Guzenda, H. Szymanowski, M. Gazicki-Lipman, *Optical properties and morphology of PECVD deposited titanium dioxide films*, *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*, 37 (2009) 298-3012]. Został on wytypowany również i z tego powodu, że niewiele można znaleźć opublikowanych badań powłok otrzymanych metodą RF PECVD z tego związku wyjściowego, przeznaczonych do zastosowań optycznych i fotokatalitycznych. Większość badaczy wykorzystuje w tym celu związek o dłuższym łańcuchu węglowym, a mianowicie tetraizopropoksytytan (TTIP).

Wybrany przeze mnie związek wyjściowy - TEOT posiada niską prężność par w temperaturze pokojowej, konieczne więc było ustalenie optymalnej temperatury jego dozowania. W tym celu zostało przeprowadzonych szereg procesów nanoszenia powłok w zakresie temperatur odparowywania TEOT od 50 do 90°C . Dla tych powłok wykonywany był pomiar współczynnika załamania światła (n) oraz współczynnika ekstynkcji (k) za pomocą spektroskopowej elipsometrii zmiennokątowej. Już w swojej pracy doktorskiej wykazałam, że w przypadku powłok TiO_2 właśnie te parametry, a w szczególności współczynnik n stanowi doskonały parametr zaświadczający o jakości otrzymanej powłoki. Można go więc z powodzeniem wykorzystywać w trakcie przeprowadzania optymalizacji procesu nanoszenia powłok bez konieczności wykonywania za każdym razem drogich i skomplikowanych pomiarów ich składu chemicznego. Najwyższy współczynnik n o wartości ok. 2,2 otrzymałam dla powłok nanoszonych przy temperaturze odparowywania TEOT z przedziału

80°C-90°C. W celu utrzymania równomiernego przepływu par TEOT przez naczynie przepuszczany był niereaktywny gaz nośny – argon, którego przepływ został ustalony na 2 sccm. [J. Kowalski, A. Sobczyk-Guzenda, H. Szymanowski, M. Gazicki-Lipman, *Optical properties and morphology of PECVD deposited titanium dioxide films*, *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering* 37 (2009) 298-3012]. Z punktu widzenia techniki PECVD kolejnym parametrem, który wymagał doboru była moc wyładowania jarzeniowego. W przypadku powłok otrzymywanych z prekursora organicznego moc była zmieniana w zakresie 100-300W. Przy niższych mocach, rzędu 100-200W, otrzymywałam niestechiometryczny TiO_2 z nadmiarem tlenu, co powodowało, że powłoki otrzymane przy tych mocach posiadały niski współczynnik n w zakresie 2,05-2,11. Powodem tego była wartość mocy niewystarczająca do pełnej fragmentacji organicznego prekursora, w wyniku czego pochodzące od niego grupy organiczne przyłączały się do struktury tworzącej się powłoki. Dopiero przy mocy 300W otrzymałam powłoki TiO_2 o stechiometrycznym składzie i zadawalającym współczynniku n wynoszącym 2,2. Współczynnik k mieścił się w tym przypadku na poziomie 10^{-4} [A. Sobczyk-Guzenda, S. Owczarek, H. Szymanowski, M. Gazicki-Lipman, *Amorphous and crystalline TiO_2 coatings synthesized with the RF PECVD technique from metalorganic precursor*, *Vacuum* 117 (2015) 104-111; J. Kowalski, A. Sobczyk-Guzenda, H. Szymanowski, M. Gazicki-Lipman, *Optical properties and morphology of PECVD deposited titanium dioxide films*, *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*, 37 (2009) 298-3012]. Dla porównania, w przypadku powłok otrzymanych z nieorganicznego prekursora (TiCl_4) wartość ta była niższa o jeden rząd wielkości. Badania transmisji światła w zakresie UV-Vis wykazały, że zastosowanie wyższych mocy wyładowania jarzeniowego powoduje przesunięcie progu absorpcji w kierunku światła widzialnego o około 60 nm. Niestety, nadal nie jest to zakres w którym powłoka mogła być wzbudzana światłem z zakresu widzialnego [A. Sobczyk-Guzenda, S. Owczarek, H. Szymanowski, M. Gazicki-Lipman, *Amorphous and crystalline TiO_2 coatings synthesized with the RF PECVD technique from metalorganic precursor*, *Vacuum* 117 (2015) 104-111]. Kolejnym parametrem, którego wpływ na jakość otrzymywanych powłok zbadałam był przepływ tlenu. Parametr ten zmieniałam w szerokich granicach od 100 do 500 sccm, zachowując moc wyładowania na stałym poziomie wynoszącym 300 W. Otrzymane w tym zakresie wartości współczynnika n mieściły się w przedziale od ok. 2,10 do 2,23. Wartości bliskie 2,20 występowały już przy przepływie powyżej 350 sccm [A. Sobczyk-Guzenda, S. Owczarek, H. Szymanowski, M. Gazicki-Lipman, *Amorphous and crystalline TiO_2 coatings synthesized with the RF PECVD technique from metalorganic precursor*, *Vacuum* 117 (2015) 104-111; J. Kowalski, A. Sobczyk-Guzenda, H. Szymanowski, M. Gazicki-Lipman, *Optical properties and morphology of PECVD deposited titanium dioxide films*, *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering* 37 (2009) 298-3012]. Grubość powłok wyznaczona z pomiarów elipsometrycznych znajdowała się w zakresie od 160 do 250 nm i wzrastała w miarę zwiększania się przepływu tlenu przy stałym czasie nanoszenia powłok wynoszącym 90 min. Dodatkowo zaobserwowałam też, że w miarę zwiększania się przepływu gazu, zwiększa się niehomogeniczność powierzchni w obrazie otrzymanym w mikroskopie SEM.

Badania składu fazowego jednoznacznie wykazały, że wszystkie powłoki TiO_2 nanoszone w warunkach wyładowania jarzeniowego z metalorganicznego prekursora na elektrodzie chłodzonej wodą lodową posiadały strukturę amorficzną. Powszechnie uważa się, że za aktywność fotokatalityczną TiO_2 odpowiedzialna jest jedna z jego odmian polimorficznych – anataz. Dlatego też otrzymane przeze mnie powłoki wygrzałam w temperaturze 500°C, w której ta odmiana polimorficzna krystalizuje. Refleksy pochodzące od

anatazu pojawiły się w dyfraktogramie tylko w przypadku powłok nanoszonych przy przepływie O_2 wyższym od 300 sccm, w których stosunek O:Ti był bliski 2:1 lub występował niewielki nadmiar tlenu. Pojawienie się fazy krystalicznej spowodowało podniesienie się wartości współczynnika załamania światła do 2,35, co jest związane z wzrostem gęstości upakowania atomów w komórce elementarnej.

Zarówno dla powłok wygrzewanych jak i niewygrzewanych, nakładanych przy tych przepływach tlenu, przeprowadziłam pomiar zmian zwilżalności aktywowanych światłem z zakresu UV-B. Powłoki różniły się jedynie od siebie początkową wartością kąta zwilżania. Dla powłok niewygrzewanych czyli amorficznych kąt zwilżania wynosił 90 deg, a po krystalizacji zmniejszył się on do 45-52 deg. **Po naświetlaniu, kąt zwilżania w obu przypadkach obniżył się do blisko 10 deg, co świadczy o osiągnięciu przez powierzchnię charakteru silnie hydrofilowego. W ten sposób udało mi się udowodnić, że zarówno powłoki niewygrzewane (amorficzne) jak i wygrzewane (krystaliczne) wykazują zmianę zwilżalności wodą w kierunku wysokiej hydrofilowości. Mój wkład w rozwój tematyki związanej z TiO_2 jest w tym przypadku o tyle znaczący, że część autorów twierdzi, iż ten efekt jest jedynie możliwy dla powłok krystalicznych.** [A. Sobczyk-Guzenda, S. Owczarek, H. Szymanowski, M. Gazicki-Lipman, *Amorphous and crystalline TiO_2 coatings synthesized with the RF PECVD technique from metalorganic precursor*, *Vacuum* 117 (2015) 104-111].

Zad.2. Porównanie składu fazowego, właściwości mechanicznych, bakteriobójczych i samoczyszczących powłok TiO_2 otrzymanych na podłożach metalicznych metodą plazmo-chemiczną oraz metodą zol-żel.

Najczęściej stosowaną metodą wytwarzania cienkich powłok TiO_2 do zastosowań fotokatalitycznych jest metoda zol-żel. Metodę tę wybrałam więc jako standard odniesienia przy ocenie wad i zalet stosowanej przeze mnie techniki RF PECVD. W tym celu, aby móc w sposób wiarygodny porównywać powłoki otrzymane obydwoma metodami, konieczne było prowadzenie wszystkich badań w tych samych warunkach, a przede wszystkim zaś użycie prekursorów o zbliżonym do siebie składzie chemicznym [A. Sobczyk-Guzenda, B. Pietrzyk, W. Jakubowski, H. Szymanowski, W. Szymański, J. Kowalski, K. Oleśko, M. Gazicki-Lipman, *Mechanical, photocatalytic and microbiological properties of titanium dioxide thin films synthesized with the sol-gel and low temperature plasma deposition techniques*, *Materials Research Bulletin* 48 (2013) 4022-4031].

W powyższej pracy przedstawiłam wyniki badań, między innymi, składu fazowego, topografii powierzchni, właściwości mechanicznych, fotozwilżalności, oraz bakteriobójczości powłok, zarówno przed jak i po ich naświetlaniu promieniowaniem UV-B. W celach porównawczych, powłoki naniesione metodą PECVD zostały dodatkowo wygrzane w temperaturze sieciowania powłok typu zol-żel. Temperatura ta, wynosząca 500°C, jest charakterystyczna dla powstawania anatazu. Analiza składu fazowego uzyskanych powłok wykazała, że niewygrzewane powłoki PECVD, otrzymywane przy mocach wyładowania w zakresie 100-300W, posiadają strukturę amorficzną. Refleksy charakterystyczne dla anatazu pojawiają się w dyfraktogramie dopiero po ich wygrzaniu. Wynik ten dobrze koreluje z właściwościami wcześniej opisanych powłok naniesionych na podłoża niemetaliczne. Przedstawione w pracy wyniki badań chropowatości powierzchni wykonanych techniką AFM dowiodły, że powłoki (zarówno niewygrzewane jak i wygrzewane) nakładane metodą RF PECVD posiadają nieco niższą chropowatość niż powłoki otrzymane metodą zol-żel. W

obrazach AFM widać wyraźnie, że ze wzrostem mocy wyładowania jarzeniowego na powierzchni powłok pojawia się coraz więcej struktur globularnych wyglądem przypominających powierzchnie brokuły czy kalafiora. W obrazach powłok otrzymanych metodą zol-żel globule posiadają mniejsze średnice niż w przypadku warstw nanoszonych techniką RF PECVD przy mocy 300 W.

Pomiary adhezji badanych powłok TiO_2 zostały wykonane w kilku wariantach przygotowania podłoża ze stali austenitycznej: bez wcześniejszego trawienia podłoża (zastosowano jedynie mycie w myjce ultradźwiękowej w roztworze izopropanolu), oraz po myciu i trawieniu z plazmie argonowej lub tlenowej. Podłoża dla powłok zol-żel były oczyszczane w ten sam sposób co podłoża użyte w metodzie plazmo-chemicznej. **Powłoki nakładane techniką RF PECVD na powierzchnie niewytrawione charakteryzują się znacznie gorszą adhezją od powłok nanoszonych metodą zol-żel. Dopiero zastosowanie aktywacji powierzchni w plazmie argonowej i tlenowej prowadzi do wyraźnego wzrostu adhezji. Siła adhezji zwiększa się o ponad 10 mN, jest także o 7 mN wyższa od tej otrzymanej dla powłok naniesionych metodą zol-żel. Moc wyładowania nie wpłynęła na poprawę adhezji, natomiast istotny wpływ miało wygrzewanie powłok. Stwierdzono też, powłoka TiO_2 o strukturze krystalicznej znacznie lepiej przylegała do podłoża stalowego niż powłoka amorficzna. Twardość powłoki uzyskanej metodą zol-żel była zbliżona do wartości twardości dla podłoża stalowego. Z kolei dla powłok otrzymanych metodą PECVD twardości były tylko nieco wyższe od wyników uzyskanych dla próbek otrzymanych metodą zol-żel. Dla próbki 300 W wartość twardości wynosiła 6 GPa, a jej wygrzanie poprawiło tą wartość jedynie o 0,5 GPa.**

Przeprowadzone przeze mnie badania fotozwilżalności wykazały, że nałożone na podłoża stalowe metodą RF PECVD powłoki, zarówno amorficzne jak i krystaliczne, udaje się wzbudzić naświetlaniem w zakresie UV-B, zaś uzyskane wyniki są porównywalne z otrzymanymi dla powłok zol-żel. Znacznie bardziej wyraźne różnice dotyczyły wyników badań bakteriobójczości różnych powłok pod wpływem ich naświetlania światłem UV. Dla przykładu, po 4 minutowym naświetlaniu powłoka zol-żel charakteryzowała się istotnie gorszą aktywnością bakteriobójczą w porównaniu do powłok otrzymanych techniką RF PECVD. Zaobserwowałam przy tym, że obecność anatazu nie polepszała tego efektu.

W dalszej części pracy przeprowadziłam badania podatności nie wzbudzonych powłok TiO_2 (nienaświetlanych promieniowaniem UV) na zasiedlanie komórek bakteryjnych *E. coli*. Na to, czy na danej powierzchni tworzył się będzie biofilm bakteryjny mają wpływ jej budowa chemiczna oraz właściwości termodynamiczne. Ilość komórek bakterii zaadherowanych na powłokach PECVD otrzymanych przy mocy wyładowania 100 i 200 W, zarówno wygrzewanych jak i niewygrzewanych, utrzymywała się na poziomie 60% w porównaniu do próby kontrolnej jaką była stal 316 LVM. W przypadku powłok otrzymanych metodą zol-żel ilość ta była tylko nieznacznie wyższa. Dopiero zastosowanie wyższej mocy 300 W, oraz wygrzewanie w temperaturze 500°C spowodowało spadek liczby komórek bakterii trwale związanych z badaną powierzchnią do 31,9%. W tym przypadku istotny wpływ może mieć pojawiająca się struktura krystaliczna jak również topografia powierzchni. Zaobserwowałam przy tym taką zależność, że im wyższa jest moc wyładowania jarzeniowego, czyli im bliższy stechiometrycznemu TiO_2 jest skład elementarny powłok, tym

wyższą wykazują one toksyczność wobec komórek *E. coli*. Uzyskane wyniki ukazują obiecujące perspektywy zastosowania metody plazmo-chemicznej do nakładania powłok TiO_2 na narzędzia chirurgiczne w celu ułatwienia ich sterylizacji [A. Sobczyk-Guzenda, B. Pietrzyk, W. Jakubowski, H. Szymanowski, W. Szymański, J. Kowalski, K. Oleśko, M. Gazicki-Lipman, *Mechanical, photocatalytic and microbiological properties of titanium dioxide thin films synthesized with the sol-gel and low temperature plasma deposition techniques*, *Materials Research Bulletin* 48 (2013) 4022-4031].

Zad.3. Dobór optymalnych parametrów nanoszenia powłok TiO_2 o wysokim współczynniku załamania światła w celu jego wykorzystania jako materiału do budowy wielowarstwowych filtrów optycznych.

Ze względu na wysoki współczynnik n , niski współczynnik k , oraz dużą stabilność w trudnych warunkach atmosferycznych ditlenek tytanu może być wykorzystywany jako składnik interferencyjnych filtrów optycznych. Aby zbudować taki filtr, należy naprzemiennie nałożyć na podłoże warstwy materiałów o niskim i wysokim współczynniku n . Doskonałym kandydatem na składnik o niskiej wartości n jest ditlenek krzemu (SiO_2). Do wytwarzania powłok optycznych najczęściej stosuje się procesy fizycznego nanoszenia z fazy gazowej [41]. **Zarówno w latach, w których realizowane było to zadanie badawcze jak również i dzisiaj niewiele powstaje prac prezentujących filtry optyczne otrzymane z SiO_2 oraz TiO_2 nanoszonych metodą RF PECVD. Całkowitą zaś nowością było wykorzystanie tej techniki w celu wytworzenia wysokoodbiciowego filtra optycznego na podłożu polimerowym.**

Ponieważ omawiane powłoki TiO_2 wytwarzane były z dwóch różnych prekursorów, TiCl_4 oraz TEOT, konieczne było przeprowadzenie optymalizacji obydwu procesów nanoszenia pod kątem ich zastosowania do wytwarzania powłok dla celów ściśle optycznych. Pierwszym parametrem podlegającym optymalizacji była moc wyładowania jarzeniowego i jej wpływ na wartość współczynnika n otrzymywanych powłok. Dla obu zastosowanych prekursorów współczynnik wzrastał wraz ze zwiększającą się mocą wyładowania jarzeniowego. Dla mocy z zakresu 200 - 300 W, osiągał on wartości atrakcyjne z punktu widzenia ich zastosowania do wytwarzania filtrów interferencyjnych. **Powłoki wytworzone z TiCl_4 posiadały nieco wyższe wartości współczynnika n od wytworzonych z prekursora organicznego. Maksymalne wartości współczynnika n uzyskane zostały dla mocy w.cz. równej 300 W i wyniosły w pierwszym przypadku 2,39, w drugim zaś 2,25.**

Innym parametrem, który określa wysoką jakość optyczną uzyskanych powłok jest współczynnik k . W obydwu przypadkach jego wartości były bardzo niskie niemal w całym analizowanym zakresie stosowanych parametrów operacyjnych procesu nanoszenia. Oznacza to, że omawiane powłoki nie wykazywały ani efektów rozpraszania ani absorpcji. Należy podkreślić przy tym fakt, że w zakresie wyższych mocy wyładowania wartości k dla powłok otrzymywanych z TiCl_4 są o jeden rząd wielkości niższe i wynoszą 10^{-6} w porównaniu do 10^{-5} dla warstw otrzymanych z TEOT. Wyższa wartość współczynnika ekstynkcji w tym drugim przypadku związana była z obecnością w powłoce węgla pochodzącego z metaloorganicznego związku wyjściowego. Doskonałe właściwości optyczne otrzymanych powłok sprawiły, że mogą one być podstawą wytwarzania nie tylko interferencyjnych filtrów optycznych, ale także cienkowarstwowych światłowodów dla zastosowań optoelektronicznych.

Kolejnym podlegającym optymalizacji parametrem decydującym o właściwościach optycznych powłok jest szybkość przepływu tlenu w warunkach stałej ilości par prekursora dostarczanych do środowiska reakcji. Szczegółowe zależności zostały zbadane jedynie dla prekursora organicznego TEOT, w przypadku którego najwyższe wartości współczynnika światła n uzyskałam dla przepływu O_2 pomiędzy 400 a 500 sccm. Co się tyczy prekursora chlorkowego $TiCl_4$ to, jak wykazałam w swojej pracy doktorskiej, powłoki o dobrych właściwościach optycznych udawało się uzyskać jedynie w bardzo wąskim zakresie szybkości przepływu tlenu.

Dla właściwej kontroli procesu wytwarzania filtra optycznego niezwykle ważna jest dokładna znajomość szybkości nanoszenia powłok oraz jej zależność od parametrów operacyjnych tego procesu. Poszczególne warstwy powinny mieć grubość od kilku do kilkudziesięciu nm, zaś z ekonomicznego punktu widzenia pożądane są wysokie szybkości nanoszenia. Z przeprowadzonych badań wynika, że przebieg zmian szybkości nanoszenia ze wzrostem mocy wyładowania wykazywał istotne różnice. Przede wszystkim dla powłok nakładanych z $TiCl_4$ szybkość nanoszenia zwiększała się wraz ze wzrostem mocy wyładowania podczas gdy dla powłok nakładanych z TEOT zmniejszała się. Otrzymane wyniki badań pokazują, że dla mocy 200 W szybkości nanoszenia są bardzo zbliżone do siebie i w obydwu przypadkach wynoszą 3 nm/min. Przy wzroście mocy do 300W szybkość nanoszenia powłok z prekursora chlorkowego jest już ponad pięciokrotnie wyższa od obserwowanej dla prekursora organicznego. Na to zjawisko mają wpływ zarówno różnice w geometrii reaktorów wykorzystanych w obydwu eksperymentach jak i natura chemiczna zastosowanych prekursorów. Przy niskich mocach, rzędu 50W, szybkość nanoszenia powłok z TEOT była o wiele większa niż w przypadku $TiCl_4$, ponieważ w jej strukturę wbudowywały się całe organiczne fragmenty pochodzące od związku wyjściowego. Przy zastosowaniu wyższych mocy, miała miejsce daleko posunięta fragmentacja cząsteczek organicznego związku wyjściowego i następująca po niej reakcja tytanu z tlenem, co prowadziło do zmniejszenia szybkości nanoszenia powłok o składzie stechiometrycznych. Z kolei w przypadku prekursora chlorkowego następowało stosunkowo łatwe rozrywanie wiązań Ti-Cl już nawet przy niższych mocach wyładowania jarzeniowego. Zwiększenie mocy prowadziło do wzrostu liczby zerwanych wiązań, dzięki czemu następował wzrost szybkości nanoszenia powłoki.

Z punktu widzenia zastosowań optycznych powłok niezwykle ważna jest morfologia ich powierzchni - powinna ona być gładka nawet w skali nanometrycznej. W przeciwnym razie nie da się uniknąć niekontrolowanego rozpraszania światła. Wszystkie powłoki wytworzone z prekursora organicznego charakteryzowały się dobrą, zwartą budową, korzystną dla zastosowań optycznych. Podobne właściwości miały powłoki nanoszone z nieorganicznego związku wyjściowego przy mocach wyładowania niższych lub równych 200 W. W powłokach nanoszonych przy mocy 300 W na powierzchni zaczęły pojawiać się globule niekorzystnie wpływające na ich zastosowania optyczne. **W wyniku porównania danych uzyskanych z pomiarów właściwości optycznych oraz szybkości nanoszenia powłok jako związek wyjściowy do wytwarzania filtrów optycznych został wybrany $TiCl_4$. Ze względu na niejednorodność powierzchni powłok nanoszonych przy wyższych mocach, jako optymalną wybrano moc wyładowania wynoszącą 200 W** [J. Kowalski, A. Sobczyk-Guzenda, H. Szymanowski, M. Gazicki-Lipman, *Optical properties and morphology of PECVD*

deposited titanium dioxide films, Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering 37 (2009) 298-3012].

Drugim składnikiem do wytworzenia filtra optycznego był ditlenek krzemu SiO_2 . W tym przypadku również konieczna była optymalizacja procesu nanoszenia powłok. Jako związek wyjściowy do nanoszenia powłok SiO_2 użyty został heksametylodioksolan (HMDSO). Wyniki badań szybkości nanoszenia powłok wykazywały silną zależność rosnącą od mocy wyładowania jarzeniowego, przy czym w zakresie 100-200 W następowało nasycenie na poziomie 17 nm/min, świadczące o zmianie mechanizmu reakcji. Kolejnym parametrem, który miał istotny wpływ na grubość powłoki był stosunek O_2/HMDSO . Z badań przedstawionych w pracy [J. Kowalski, H. Szymanowski, A. Sobczyk-Guzenda, M. Gazicki-Lipman, *A stack multilayer high reflectance optical filter produced on polyester substrate with the PECVD technique, Bulletin of the Polish Academy of Sciences-Technical Science 57 (2009) 171-176]* wynika, że zwiększenie tego stosunku do wartości 20:1 powoduje sukcesywne zmniejszanie grubości powłok, która po przekroczeniu tej wartości pozostaje stała. Badania morfologii otrzymanych powłok wykazały, że wszystkie powłoki wytworzone przy mocach 300W i niższych były gładkie, homogeniczne oraz pozbawione uszkodzeń. **Przedstawione powyżej wyniki, wraz z badaniami składu chemicznego, pozwoliły, jako najbardziej optymalne parametry wytwarzania powłok SiO_2 dla filtrów optycznych, wybrać moc 200W oraz stosunek objętościowy O_2/HMDSO 20:1.**

Opisane powyżej optymalizacje procesów nanoszenia materiałów o niskim i wysokim współczynniku załamania światła pozwoliły na zaprojektowanie i wytworzenie wysokoodbiciowego filtra optycznego składającego się z 5 naprzemian nałożonych powłok TiO_2 z 4 powłokami SiO_2 naniesionych na poliestrowe podłoże. Do zaprojektowania układu warstw wykorzystany został program TFCalc™ firmy Software Spektra Inc. Wynikające z projektu grubości poszczególnych warstw filtra wynosiły 50 nm dla TiO_2 i 35 nm SiO_2 . Przy założonych współczynnikach załamania światła dla poszczególnych materiałów wynoszących 2,25 oraz 1,4, ćwierćfalowe grubości optyczne wynosiły odpowiednio 0,84 i 1,37. **Przebieg zmian transmisji zaprojektowanego filtra był zbliżony do rzeczywistego. W zaprojektowanym układzie minimalna transmitancja wynosiła 5,3 % dla długości fali 603 nm, podczas gdy maksymalna transmitancja równała się 96,6 % dla długości fali 406 nm. W rzeczywistym filtrze minimum transmitancji wynoszące 3,9% przypadało na 583 nm, zaś maksimum wynoszące 99,8% na 433 nm.** Całe widmo minimalnie przesunięte było w kierunku dłuższych fal. Odnotowane powyżej różnice wynikają z niewielkiego rozrzutu grubości poszczególnych wytworzonych warstw oraz obecności dodatkowej warstwy ochronnej, która została pominięta w fazie projektowania filtra. **Wyniki przedstawionych badań dowodzą, że metoda RF PECVD może być powodzeniem wykorzystywana do wytwarzania wielowarstwowych interferencyjnych filtrów optycznych na giętkich podłożach polimerowych, co niewątpliwie stanowi istotny wkład w rozwój Inżynierii Materiałowej** [J. Kowalski, H. Szymanowski, A. Sobczyk-Guzenda, M. Gazicki-Lipman, *A stack multilayer high reflectance optical filter produced on polyester substrate with the PECVD technique, Bulletin of the Polish Academy of Sciences-Technical Science 57 (2009) 171-176]*. Otrzymane wyniki oraz zdobyte doświadczenie stały się podstawą napisania wniosku projektowego dotyczącego opracowanie metody wytwarzania niehomogenicznych, jednowarstwowych filtrów ze związków krzemoorganicznych. Projekt,

którego byłam kierownikiem pod tytułem „Powłoki $(\text{SiO}_2)_x(\text{Si}_3\text{N}_4)_{1-x}$ z gradientem właściwości optycznych nakładane metodą PECVD” realizowany był w latach 2015-2018.

Część B – Powłoki ditlenku tytanu modyfikowane metalami oraz niemetalem

Zad.4. Dobór parametrów wytwarzania modyfikowanych powłok TiO_2 pozwalających na precyzyjne wprowadzanie poszczególnych dodatków zarówno metalicznych jak i niemetalicznych. Ocena wpływu rodzaju tych dodatków oraz ich ilości na strukturę chemiczną, skład fazowy, topografię powierzchni, właściwości optyczne, fotozwilżalność, bakteriobójczość oraz fotoaktywność w świetle widzialnym powłok TiO_2 wytworzonych na podłożach krzemowych i szklanych.

Zarówno doniesienia literaturowe jak i uzyskane przeze mnie wyniki wieloletnich badań skłoniły mnie do podjęcia decyzji o modyfikacji powłok TiO_2 w celu zintensyfikowania procesów fotokatalizy oraz fotozwilżalności, wydłużenia czasu ich aktywności, oraz poszerzenia zakresu wzbudzenia na część widzialną promieniowania elektromagnetycznego. Jako związek wyjściowy do wytwarzania matrycy TiO_2 wybrany został TiCl_4 ze względu na to, że otrzymane z tego prekursora powłoki posiadały znacznie lepsze właściwości fotokatalityczne i optyczne. **Powyższe zadanie zrealizowałam poprzez wprowadzenie do struktury TiO_2 obcego dodatku należącego do grupy metali przejściowych – żelaza** [A. Sobczyk-Guzenda, S. Owczarek, H. Szymanowski, A. Wypych-Puszkarcz, L. Volesky, M. Gazicki-Lipman, *Plasma enhanced chemical vapor deposition of iron doped thin dioxide films, their structure and photowetting effect*, *Thin Solid Films* 589 (2015) 605–612; A. Sobczyk-Guzenda, S. Owczarek, D. Batory, J. Balcerzak, M. Gazicki-Lipman, H. Szymanowski, *The effect of thermal annealing on Fe/ TiO_2 coatings deposited with the help of RF PECVD method. Part I. Chemical and phase composition*, *Ceramics International* 43 (2017) 3993-4004; A. Sobczyk-Guzenda, S. Owczarek, Ł. Kołodziejczyk, W. Jakubowski, M. Gazicki-Lipman, H. Szymanowski, *The effect of thermal annealing on Fe/ TiO_2 coatings deposited with the help of RF PECVD method. Part II. Optical and photocatalytic properties*, *Ceramics International* 43 (2017) 4005-4014; A. Sobczyk-Guzenda, W. Szymanski, A. Jedrzejczak, D. Batory, W. Jakubowski, S. Owczarek, *Bactericidal and photowetting effects of titanium dioxide coatings doped with iron and copper/fluorine deposited on stainless steel substrates*, *Surface & Coatings Technology* 347 (2018) 66-75], **miedzi wraz fluorem** [A. Sobczyk-Guzenda, S. Owczarek, M. Fijałkowski, D. Batory, M. Gazicki-Lipman, *Morphology, structure and photowettability of TiO_2 coatings doped with copper and fluorine*, *Ceramics International* 44 (2018) 5076–5085, A. Sobczyk-Guzenda, W. Szymanski, A. Jedrzejczak, D. Batory, W. Jakubowski, S. Owczarek, *Bactericidal and photowetting effects of titanium dioxide coatings doped with iron and copper/fluorine deposited on stainless steel substrates*, *Surface & Coatings Technology* 347 (2018) 66-75] **oraz samego fluoru** [A. Sobczyk-Guzenda, S. Owczarek, A. Wojciechowska, D. Batory, M. Fijałkowski, M. Gazicki-Lipman, *Fluorine doped titanium dioxide films manufactured with the help of plasma enhanced chemical vapour deposition technique*, *Thin Solid Films* 650 (2018) 78–87].

Modyfikacja struktury chemicznej TiO_2 poprzez wprowadzenie żelaza

Jako związek wyjściowy stanowiący źródło żelaza wybrałam ciekły pentakarbonyl żelaza ($\text{Fe}(\text{CO})_5$). W celu wprowadzanie par tego prekursora do komory reakcyjnej, konieczna była rozbudowa istniejącej aparatury o system zasilania jego parami, w skład którego wchodził utrzymywany w temperaturze 25°C pojemnik na ciekły prekursor oraz układ precyzyjnych zaworów kontrolnych. Jako podłoża używałam, w zależności od potrzeb, płytki krzemu oraz amorficznego kwarcu. Podczas nanoszenia powłoki podłoża te znajdowały

się bezpośrednio na chłodzonej elektrodzie, której temperatura w trakcie procesu wynosiła ok. 80°C.

Kolejnym krokiem było ustalenie optymalnej zawartości żelaza w powłoce. W literaturze znaleźć można sporo pozycji opisujących domieszkowanie żelazem powłok TiO_2 nanoszonych różnymi metodami. Na podstawie tych danych trudno jest jednak ustalić jaka będzie optymalna dawka żelaza w powłokach otrzymanych metodą RF PECVD z proponowanych przeze mnie związków wyjściowych. Różni autorzy uzyskują zadawalające efekt fotokatalityczne przy różnych stężeniach tego dodatku, w zależności od zastosowanej metody otrzymywania i użytych związków wyjściowych. Końcowy wynik (efekt fotoaktywności powłok TiO_2) zawsze będzie od wielu takich czynników jak skład fazowy, struktura chemiczna, topografia powierzchni oraz rodzaj i stężenie dodatków. Wpływ na te parametry ma rodzaj materiału wyjściowego i użytych prekursorów, szybkości nanoszenia i wygrzewania, temperatura nanoszenia powłoki, które z kolei uzależnione są od samej metody otrzymywania. Specyfika każdej z metod może powodować powstanie w strukturze i w morfologii powierzchni efektów czy zmian, które ciężko jest uzyskać inną metodą. Z kolei te zmiany w strukturze mogą w znacznym stopniu zwiększać lub zmniejszać fotoaktywność powłok TiO_2 . Dlatego pierwszy etap mojej pracy nad wzbogacaniem powłok TiO_2 żelazem obejmował ustalenie takiego zakresu stężeń tego pierwiastka, aby powłoka dawała pozytywną odpowiedź na fotowzbudzenie, oraz wyznaczenie wartości przerw optycznych a zatem przedziału długości fal elektromagnetycznych przy których może nastąpić fotoaktywacja [A. Sobczyk-Guzenda, S. Owczarek, H. Szymanowski, A. Wypych-Puszkarz, L. Volesky, M. Gazicki-Lipman, *Plasma enhanced chemical vapor deposition of iron doped thin dioxide films, their structure and photowetting effect*, *Thin Solid Films* 589 (2015) 605–612].

W pierwszym etapie badań wytworzyłam powłoki o zawartości żelaza w szerokim zakresie od 0,1 do 11,5% at.. **Analiza składu fazowego i struktury chemicznej wykonana za pomocą spektroskopii Ramana wykazała, że powłoka o najmniejszej zawartości żelaza wynoszącej około 0,1 % at. posiada strukturę amorficzną zbliżoną do czystego, niemodyfikowanego TiO_2 . Wzrost stężenia Fe do około 1% at. powodował pojawienie się wyraźnych sygnałów pochodzących zarówno od anatazu i rutyłu. Przy zawartości Fe równej około 5,5 % at. pik pochodzący od anatazu zniknął, zaś piki rutyłowe zmniejszyły znacznie swoją intensywność na rzecz pojawiających się sygnałów odpowiadających krystalicznej fazie Fe_2O_3 . Przy zawartości żelaza wynoszącej 11,5 % powłoka TiO_2 była ponownie całkowicie amorficzna. Analiza budowy chemicznej badanych powłok prowadzona przy użyciu spektroskopii FTIR wykazuje, że żelazo wbudowywane jest w strukturę TiO_2 poprzez powstające wiązania Fe-O-Ti. Wynik ten jest o tyle interesujący, że w zastosowanym prekursorze żelazo znajduje się na zerowym stopniu utlenienia. Z analizy widm FTIR wynika więc, że w strefie plazmy ulega ono utlenieniu i jest zdolne do wytworzenia wiązań chemicznych z matrycą TiO_2 . Świadczy o tym również brak pik przy długości fali 2014 cm^{-1} pochodzącego od drgań wiązania Fe-CO występującego w związku $\text{Fe}(\text{CO})_5$.**

Do najbardziej charakterystycznych pasm absorpcji obecnych w widmach FTIR powłok ditlenku tytanu domieszkowanych żelazem należą pasma leżące poniżej 510 cm^{-1} . Są one związane z drganiami wiązań Ti-O pochodzących od rutyłu oraz (przy 434 cm^{-1}) od anatazu. **Przy dużych zawartościach żelaza w widmie pojawia się także szeroki pik, który**

ze wzrostem tej zawartości przesuwają się w stronę wyższych długości fal. Dowodzi to obecności w powłoce struktur typu Fe_xO_y w szczególności Fe_2O_3 , która daje charakterystyczne pasmo przy długościach fal powyżej 667 nm^{-1} .

Badania morfologii powierzchni wykonane za pomocą mikroskopu SEM dowodzą, że powierzchnia wszystkich otrzymanych powłok jest praktycznie pozbawiona uszkodzeń. Widoczny jest przy tym wyraźny wpływ żelaza na morfologię powierzchni. Im wyższe jest jego stężenie, tym więcej na powierzchni pojawiają się wyraźne struktury globularne. Analiza powierzchni wykonana za pomocą mikroskopu AFM pokazuje, że wraz ze wzrostem stężenia Fe wzrasta jej chropowatość. **Dodatkowo, przy stężeniu około 5 % at. pojawiają się większe sferyczne aglomeraty, które najprawdopodobniej odpowiadają fazie Fe_2O_3 .**

Wartości przerw optycznych (E_g) dla powłok TiO_2 niemodyfikowanych i modyfikowanych żelazem obliczone zostały z ich widm absorpcyjnych w zakresie UV-Vis z wykorzystaniem modelu Tauc'a. Uzyskane wyniki pokazują, że niewielki dodatek żelaza powoduje obniżenie wartości przerwy optycznej w porównaniu do czystego TiO_2 , a więc przesunięcie progu absorpcji w kierunku światła widzialnego (tzw. „red shift”). Po przekroczeniu pewnego stężenia granicznego, mieszczącego się w przedziale 1,5-2,5% at., następuje ponowny wzrost wartości E_g , czyli przesunięcie progu absorpcji w kierunku przeciwnym (tzw. „blue shift”). O ile w pierwszym przypadku mamy do czynienia z prostym efektem substytucji odpowiednich wartości dla tlenków tytanu i żelaza, związanym ze stopniową wymianą, w strukturze powłoki, atomów pierwszego z nich na atomy drugiego, to efekt drugi jest efektem kwantowym wynikającym z obecności w powłoce odrębnej fazy Fe_2O_3 . Faza ta, o niskiej wartości przerwy optycznej stanowi wyspy rozłożone w matrycy TiO_2 o wysokiej wartości E_g , a taki układ jest zdolny, w przypadku równomiernego rozkładu, do wytworzenia efektów kwantowych polegających na przesunięciu progu absorpcji w kierunku wyższych energii.

Badanie zmian zwilżalności pod wpływem naświetlania światłem z zakresu UV pokazują, że dodatek żelaza znacznie intensyfikuje ten proces. W tym przypadku już po 5 minutach naświetlania udało mi się uzyskać, nieosiągalny w przypadku czystego TiO_2 , efekt super-hydrofilowy czyli zjawisko całkowitego rozpląnięcia się wody po powierzchni. Dla stężeń Fe powyżej 5% at. następowało znaczne pogorszenie tego efektu. Wyniki uzyskane w tej pracy pozwoliły mi wykluczyć z dalszych rozważań stężenia żelaza wyższe od 5% at.. [A. Sobczyk-Guzenda, S. Owczarek, H. Szymanowski, A. Wypych-Puszkarczyk, L. Volesky, M. Gazicki-Lipman, *Plasma enhanced chemical vapor deposition of iron doped thin dioxide films, their structure and photowetting effect*, *Thin Solid Films* 589 (2015) 605–612].

W kolejnych dwóch pracach opublikowanych w czasopiśmie *Ceramics International* szczegółowo scharakteryzowałam, pod kątem ich składu elementarnego, struktury chemicznej, składu fazowego, właściwości optycznych oraz fotozwilżalności, powłoki TiO_2 z zawartością Fe ograniczoną do 5% at. Powłoki te nakładane były na podłoża, tym razem znajdujące się na elektrodzie o temperaturze 200°C [A. Sobczyk-Guzenda, S. Owczarek, D. Batory, J. Balcerzak, M. Gazicki-Lipman, H. Szymanowski, *The effect of thermal annealing on Fe/TiO₂ coatings deposited with the help of RF PECVD method. Part I. Chemical and phase composition*, *Ceramics International* 43 (2017) 3993-4004; A. Sobczyk-Guzenda, S. Owczarek, Ł. Kołodziejczyk, W. Jakubowski, M. Gazicki-Lipman, H. Szymanowski, *The effect of thermal annealing on Fe/TiO₂ coatings deposited with the help of RF PECVD method. Part II. Optical and photocatalytic properties*, *Ceramics International* 43 (2017) 4005-4014].

Dodatkowo zbadalam wpływ wygrzewania wytworzonych powłok w temperaturze 500°C na zmianę wymienionych właściwości.

Analiza spektroskopii fotoelektronów (XPS) potwierdziła, że w otrzymanych powłokach zawartość żelaza waha się od 0,5 do 4,7 % at. Próbą odniesienia była powłoka z czystego TiO₂, dla której obliczony stosunek Ti:O był bliski stechiometrycznemu. W przypadku powłok z dodatkiem żelaza zaobserwowałam lekki nadmiar tlenu. Był to prawdopodobnie tlen związany z węglem, którego ilość na powierzchni powłok modyfikowanych zwiększyła się w porównaniu z czystym TiO₂. Dodatkowo, wraz ze zwiększającą się zawartością żelaza zmniejszała się zawartość tytanu. Stanowić to może pośredni dowód na podstawianie atomów żelaza przez atomy tytanu w matrycy TiO₂. Zawartość węgla na powierzchni wynosiła około 20 % at. i wzrastała w przypadku powłok o najwyższej fotoaktywności. Zaobserwowane zjawisko sugeruje, że węgiel pochodzi głównie od aktywności fotokatalitycznej powłok, nie zaś z zastosowanych prekursorów. Taką tezę potwierdza wgłębna analiza składu, która wykazała że w objętości powłoki węgiel, w ilości ok. 2,2 % at., pojawia się dopiero przy stężeniu Fe powyżej 3 % at. Jego stężenie zwiększa się dalej wraz ze wzrostem zawartości żelaza w powłoce osiągając maksymalną wartość 4,2 % at. Znaczy to, że tylko ta ilość węgla pochodzi od użytego prekursora - Fe(CO)₅.

Niezależnie od stężenia żelaza przed wygrzewaniem zawartość chloru utrzymuje się na stałym poziomie wynoszącym ok. 1% at. Analiza struktury chemicznej wykonana techniką XPS pokazała, że żelazo w otrzymanych powłokach znajduje się głównie na trzecim stopniu utleniania. Na drugim stopniu utlenienia pojawia się ono w niewielkiej ilości tylko w powłoce o najwyższym stężeniu. Jest to najprawdopodobniej związane z faktem, że przy wyższych stężeniach Fe(CO)₅ w mieszaninie reakcyjnej w trakcie nakładania powłok powstaje niedomiar tlenu. W nieco większych ilościach jony Fe²⁺ wykryto w powłokach wygrzewanych. Powodem jest tworzenie się w powłoce, przy wyższych stężeniach Fe, odrębnych faz tlenków żelaza, które ulegają redukcji pod wpływem wysokiej temperatury co pozostaje w zgodzie z diagramem fazowym Fe-O p(O₂)-T.

Nałożenie powłok na podłoże znajdujące na elektrodzie gorącej, której temperatura osiąga wartość ok. 200°C wywołuje zmiany w składzie fazowym w porównaniu do powłok nakładanych na podłoża chłodzone, w których temperatura wynosi poniżej 100°C. Już w powłoce z czystego TiO₂ pojawiają się słabe piki charakterystyczne dla rutylu, o średniej wielkości domen wynoszącej 2,8 nm. Dla przypomnienia wspomnę, że w przypadku powłok nanoszonych na podłożu chłodzonym otrzymano czystą strukturę amorficzną TiO₂. **Oznacza to, że w wyniku oddziaływania wyładowania jarzeniowego wysokotemperaturowa odmiana polimorficzna TiO₂ jaką jest rutyl może pojawić się już w stosunkowo niskiej temperaturze podłoża wynoszącej 200°C.** Po kolejnym wygrzaniu w temperaturze 500°C refleksy od rutylu zwiększają swoją intensywność, przy czym dodatkowo pojawiają się piki pochodzące od anatazu. **Dyfraktogramy uzyskane dla powłok domieszkowanych żelazem dowodzą, że istnieje wyraźny wpływ żelaza na krystalizację powłok. Dodatek żelaza w powłokach do zawartości ok 2,5 % at. wpływa na znaczny wzrost stopnia krystaliczności tych powłok. Po przekroczeniu tego stężenia intensywność refleksów od rutylu maleje, maksyma te poszerzają się, zaś najbardziej intensywny pik hkl (110) zanika.** Zaobserwowane zjawisko spowodowane jest tworzeniem się odrębnej fazy, składającej się z tlenków żelaza, co najprawdopodobniej wpływa na utrudnienie krystalizacji TiO₂. Ponadto

przy wyższych stężeniach Fe obserwujemy przesunięcie pików (110) w kierunku niższych wartości 2θ co sugeruje, że część żelaza wbudowuje się także międzywęzłowo w strukturę TiO_2 . Może to być związane z pojawieniem się w strukturze jonów Fe^{2+} o mniejszym promieniu atomowym niż jony Fe^{3+} . Wygrzanie powłok z dodatkiem żelaza prowadzi do zwiększenia stopnia krystaliczności oraz do dwukrotnego zwiększenia wielkości koherentnych domen rutylu.

W przedstawionym artykule opisałam także szczegółowo strukturę chemiczną powłok, uzyskaną techniką FTIR z zastosowaniem detektora umożliwiającego rejestrację widm w zakresie dalekiej podczerwieni $600\text{--}50\text{ cm}^{-1}$. W tym przedziale identyfikowanych jest wiele pasm absorpcji związanych z drganiami wiązań należących do związków nieorganicznych, w tym także TiO_2 . Absorpcja w tym zakresie nie tylko pozwala na identyfikację poszczególnych wiązań, ale także dostarcza informacje o postaci krystalicznej otrzymanego materiału. **Zakres ten jest bardzo słabo opisany w literaturze. W oparciu o szczątkowe dane literaturowe, a także o wyniki własnych badań powłok TiO_2 , udało mi się szczegółowo zinterpretować ten obszar absorpcji, co stanowi niewątpliwie wkład w stan wiedzy dotyczącej inżynierii powierzchni tego materiału, a więc i ogólnie Inżynierii Materiałowej.** W przedstawionych w tym artykule widmach FTIR niewygrzewanego TiO_2 wyodrębniłam trzy główne maksima pochodzące od drgań wiązań Ti-O, kulminujące przy liczbach falowych 212 cm^{-1} , 382 cm^{-1} oraz 510 cm^{-1} . Dwa ostatnie znajdują się w położeniach typowych dla rutylu. Pik o najwyższej intensywności znajduje się przy 212 cm^{-1} . Jest to jednocześnie najbardziej charakterystyczne maksimum absorpcji TiO_2 w opisywanym zakresie. Wartość ta nie odpowiada ani położeniu maksimum absorpcji anatazu, ani rutylu, choć leży znacznie bliżej wartości teoretycznej dla odmiany wysokotemperaturowej. Przesunięcie to może być spowodowane faktem, że w powłoce generalnie zdominowanej przez fazę amorficzną znajduje się niewielka ilość koherentnych domen rutylu. W miarę wzrostu zawartości żelaza w powłoce położenie tego maksimum przesunęło się w kierunku wyższych wartości liczb falowych. Po wygrzaniu powłoki TiO_2 pozbawionej dodatku żelaza pasmo to znajduje się już we właściwym położeniu, charakterystycznym dla rutylu przy 190 cm^{-1} . Dodatkowo, przy liczbie falowej 440 cm^{-1} pojawia się nieobecny przed wygrzaniem pik, pochodzący od anatazu, który wykrył się z fazy amorficznej. Interpretacja ta znajduje potwierdzenie w badaniach XRD. Podobny układ charakteryzuje powłoki z dodatkiem żelaza, przy czym po wygrzaniu położenie głównego pików pochodzącego od rutylu jest znacznie bliższe wartości teoretycznej niż w powłokach niewygrzewanych. Dodatkowo, dla stężeń żelaza wynoszących 1,4 % at. oraz powyżej, pasmo znajdujące się przy 190 cm^{-1} staje się niesymetryczne. Poszerzone od strony wyższych wartości liczb falowych zbocze wynika z pojawienia się dodatkowego maksimum przy liczbie falowej około 278 cm^{-1} . Z uwagi na fakt, że analiza XRD nie wykazuje obecności anatazu, można przypuszczać, że maksimum to pochodzi od wiązania Fe-O-Ti, zwłaszcza, że wraz ze wzrostem ilości Fe w powłokach zwiększa ono swoją intensywność [A. Sobczyk-Guzenda, S. Owczarek, D. Batory, J. Balcerzak, M. Gazicki-Lipman, H. Szymanowski, *The effect of thermal annealing on Fe/TiO₂ coatings deposited with the help of RF PECVD method. Part I. Chemical and phase composition*, *Ceramics International* 43 (2017) 3993-4004].

Kontynuacją opisanych powyżej badań była kolejna praca opublikowana w czasopiśmie *Ceramics International* [A. Sobczyk-Guzenda, S. Owczarek, Ł. Kołodziejczyk, W. Jakubowski, M. Gazicki-Lipman, H. Szymanowski, *The effect of thermal annealing on Fe/TiO₂ coatings*

deposited with the help of RF PECVD method. Part II. Optical and photocatalytic properties, *Ceramics International* 43 (2017) 4005-4014]. W publikacji tej przedstawiłam topografię powierzchni, właściwości optyczne, bakteriobójczość oraz fotozwilżalność aktywowane zarówno promieniowaniem z zakresu UV jak i światłem widzialnym. Na obrazie powierzchni powłoki czystego TiO_2 , zarejestrowanym za pomocą mikroskopu AFM, widać drobne globule równomiernie rozłożone na całej powierzchni powłoki. Dla powłok niewygrzewanych przy niskich zawartości żelaza pojawia się większa ilość struktur globularnych o różnym rozmiarze i dodatkowo zwiększa się ich stopień upakowania. Wygrzanie powłoki powoduje ujednoludnienie jej tekstury, co zapewne związane jest ze znacznym wzrostem stopnia krystaliczności. Zarówno w powłokach niewygrzewanych jak i wygrzewanych przy stężeniu Fe około 4,5 % at. powstałe struktury są już znacznie mniej wyodrębnione, co potwierdza zwiększający się udział fazy amorficznej. Obserwowane zmiany w topografii korelują z wyznaczonymi wartościami chropowatości.

Przebieg widm transmisyjnych w zakresie widzialnym jest typowy dla powłok TiO_2 . Pojawiające się interferencje związane są z różnicami w wartościach współczynnika n powłoki oraz podłoża oraz ich grubością. Największe różnice zaobserwowałam w położeniu progu absorpcji. **Dodatek żelaza do powłoki powoduje przesunięcie progu absorpcji w kierunku światła widzialnego. Po przekroczeniu zawartości żelaza powyżej 2,5 % at. Fe następuje powolny powrót progu absorpcji w kierunku światła ultrafioletowego.** W celu wyznaczenia wartości długości fali przy której powłoka może być wzbudzana wyznaczyłam wartości przerw optycznych (E_g). Otrzymane przerwy optyczne dla powłok niewygrzewanych mieściły się w przedziale 3,16, a 2,90 eV, a dla powłok wygrzewanych od 3,19 do 3,03 eV. Zarówno w jednym jak i w drugim przypadku ich wielkość uzależniona była od zawartości żelaza w powłokach. **Oznacza to, że niewygrzewane jak i wygrzewane powłoki o zawartości żelaza około 2,5 at.% mogą być wzbudzane światłem z zakresu Vis odpowiednio o długości fali 428 i 409 nm. Należy podkreślić fakt, że niewygrzewane powłoki o niższym stopniu krystaliczności wykazują bardziej wyraźny ten efekt.** Po przekroczeniu wartości ok. 2,5% at. Fe, wartości E_g zarówno dla powłok wygrzewanych jak niewygrzewanych zaczynały ponownie rosnąć.

Grubość otrzymanych powłok wahała się w przedziale pomiędzy 240, a 350 nm. Najwyższą grubość posiadała powłoka o najwyższym stężeniu żelaza. Jest to prawdopodobnie związane z tym, że szybkość wzrostu w plazmie niskotemperaturowej powłoki składającej się z tlenków żelaza jest większa niż dla tlenku tytanu. Wygrzanie powłok dla większości próbek powoduje jedynie niewielki spadek grubości otrzymanych powłok.

Przy zawartości Fe wynoszącej ok. 2,5% at współczynnik n osiąga najwyższe wartości, dla długości fali 550 nm równe 2,35 i 2,45, odpowiednio, dla powłok niewygrzewanych oraz wygrzewanych. Współczynnik k z kolei osiąga wartości rzędu 10^{-5} - 10^{-4} dla powłok niewygrzewanych, oraz nieco tylko wyższe rzędu 10^{-4} - 10^{-3} dla powłok wygrzewanych. Powyższe wartości współczynnika ekstynkcji świadczą o dobrej jakości optycznej otrzymanych powłok.

Badania zwilżalności powierzchni otrzymanych powłok wykonałam w dwóch różnych wariantach: naświetlając je albo promieniowaniem UV-B albo też światłem słonecznym przez okres 4 godzin. **Po wzbudzeniu światłem z zakresu UV-B, większość badanych powłok z dodatkiem Fe wykazała charakter silnie hydrofilowy. Dla niewygrzewanych powłok o**

zawartości Fe do ok. 1,4 % at. efekt super-hydrofilowości, czyli całkowitego rozplynięcia się wody po badanej powierzchni, uzyskałam już po 6 minutach naświetlania. Dalszy wzrost zawartości żelaza w powłoce prowadził do pogorszenia się efektu fotozwilżalności. W przypadku powłok wygrzewanych dla dwóch najniższych stężeń Fe również uzyskałam efekt super-hydrofilowości, jednak po znacznie dłuższym czasie (18 - 24 minut). Ponadto zauważyć można było też efekt „przesycenia”, po przekroczeniu którego wartość kąta zwilżania zaczynała wracać do wartości początkowej pomimo dalszego naświetlania. Tak silnej zwilżalności wodą nie osiągnięto w przypadku powłok z niemodyfikowanego TiO_2 . Po wzbudzeniu, zarówno powłoki TiO_2 jak i Fe/TiO_2 przechowywane były w ciemności w celu sprawdzenia czasu powrotu kąta zwilżania do wartości wyjściowej. Najdłużej efekt silnej hydrofilowości utrzymywały powłoki o niskich stężeniach Fe. W trakcie ciągłego, trwającego 10 godzin, pomiaru nie udało się uzyskać wyjściowej wartości kąta zwilżania. Wartość ta została dopiero osiągnięta po upływie 3 dni przetrzymywania w ciemni. Dla powłoki czystego TiO_2 oraz dla powłok o wyższych stężeniach żelaza efekt powrotu następował szybciej - wartość wyjściowa kątów zwilżania została osiągnięta już po 24 godzinach. Powłoki wygrzewane również znacznie szybciej wracały do stanu sprzed wzbudzenia. Powyższe doświadczenie jednoznacznie pokazuje, że udało mi się otrzymać powłokę TiO_2 , którą charakteryzują (w wyniku wprowadzenia modyfikatora) bardzo silne właściwości fotoaktywne po naświetlaniu światłem UV-B. Dodatkowo, efekt ten utrzymuje się przez znacznie dłuższy czas niż w przypadku powłoki z czystego TiO_2 .

W celu sprawdzenia efektywności otrzymanych powłok w warunkach nielaboratoryjnych (naturalnych), poddałam je czterogodzinnemu naświetlaniu promieniowaniem słonecznym. I tym razem najbardziej efektywne okazały się powłoki niewygrzewane o zawartości żelaza od 0,5 do 1,4 % at. Po upływie 4 godzin naświetlania powłoki te wykazywały już znaczną aktywność. Z kolei dla powłok wygrzewanych nastąpiła niewielka poprawa zwilżalności powierzchni w porównaniu do powłoki z niemodyfikowanego TiO_2 . Mimo iż efekt super-hydrofilowości nie został osiągnięty po 4 godzinach naświetlania światłem słonecznym, można śmiało stwierdzić, że otrzymane przeze mnie niewygrzewane powłoki ulegają wzbudzeniu światłem widzialnym. Do osiągnięcia stanu super-hydrofilowości potrzebny jest jedynie dłuższy czas wzbudzenia lub większa dawka promieniowania.

Badania bakteriobójczości komórek *E. coli* pod wpływem promieniowania UV-B dowodzą, że najwyższą moc niszczącą komórki bakterii wykazuje wygrzewana powłoka niemodyfikowanego TiO_2 . Najprawdopodobniej związane jest to z obecnością anatazu. Nieco tylko gorszy wynik (przeżywalność wyższa o 7%) uzyskałam dla niewygrzewanych powłok czystego TiO_2 oraz dla powłok modyfikowanych żelazem o zawartości do 1,5 % at. Podsumowując, spośród powłok samoczyszczących otrzymywanych metodą RF PECVD z zastosowaniem, jako związków wyjściowych, TiCl_4 oraz $\text{Fe}(\text{CO})_5$ najlepszymi możliwościami aplikacyjnymi odznaczają się powłoki w których zawartość żelaza pozostaje poniżej 2% at. [A. Sobczyk-Guzenda, S. Owczarek, Ł. Kołodziejczyk, W. Jakubowski, M. Gazicki-Lipman, H. Szymanowski, The effect of thermal annealing on Fe/TiO_2 coatings deposited with the help of RF PECVD method. Part II. Optical and photocatalytic properties, *Ceramics International* 43 (2017) 4005-4014].

Modyfikacja struktury chemicznej TiO₂ poprzez wprowadzenie miedzi i fluoru

Miedź była kolejnym dodatkiem metalicznym wprowadzanym do struktury TiO₂ w celu sprawdzenia jego wpływu na poprawę właściwości fotokatalitycznych powłoki poprzez przesunięcie progu absorpcji w kierunku światła widzialnego. Z powodu braku dostępnych ciekłych metaloorganicznych połączeń tego metalu, jako prekursor wybrałam stały w warunkach normalnych bis(6,6,7,7,8,8,8-heptafluoro-2,2-dimetylo-3,5-oktanodionian) miedzi. Zaletą tego związku jest wysoka prężność jego par. Dodatkowo zawiera on pierwiastek niemetaliczny – fluor, co odpowiada najnowszym trendom w literaturze światowej promującym, jako kolejny sposób na intensyfikację zjawiska fotoaktywności, podwójne domieszkowanie powłok TiO₂ układami metal - metal lub metal-niemetal [35-40]. W celu umożliwienia wprowadzania do reaktora plazmochemicznego par stałego prekursora konieczna była kolejna rozbudowa komory tego reaktora o dodatkowy, oporowo podgrzewany, element z którego był on sublimowany. Ilość wprowadzanego do komory związku wyjściowego regulowana była poprzez kontrolę temperatury sublimacji. Pozostałe parametry nanoszenia pozostały bez zmian. Jako podłoża stosowałam tradycyjnie krzem oraz kwarc. W trakcie nanoszenia powłoki, temperatura elektrody, na której znajdowały się podłoża wynosiła 200°C. W procesie depozycji, obydwa pierwiastki były wprowadzane w strukturę powłok. W zależności od temperatury sublimacji prekursora, zmienianej w zakresie od 60°C do 100°C, zawartość miedzi w powłoce TiO₂ zmieniała się w przedziale od 0,4 do 3,4 at.%, zaś zawartość fluoru w przedziale od 1,7 do 9,4 % at. Podwyższenie temperatury sublimacji powyżej 100°C skutkowało termiczną degradacją związku wyjściowego już w początkowej fazie trwania procesu nanoszenia. Podobnie jak w przypadku dodatku żelaza, na powierzchni powłok znajdowała się duża ilość depozytu węglowego, którego ilość w głębszych warstwach powłoki znacznie się zmniejszała. Wykonana metodą XPS analiza struktury chemicznej uzyskanych powłok wykazała, że tytan znajduje się na czwartym stopniu utlenienia, natomiast przeważająca ilość miedzi pozostaje na drugim stopniu utlenienia i jest związana z tlenem, choć występuje także w połączeniach Cu-F. Ponadto analiza XPS potwierdziła obecność w powłoce wiązań Cu-O, w których miedź została zredukowana, w warunkach wyładowania jarzeniowego, do pierwszego stopnia utlenienia. Rozkład pasma fluoru F 1s dowodzi, że największa ilość fluoru łączy się z tytanem. Dodatkowo, znaleźć tam można również maksima odpowiadające takim połączeniom jak Ti-O-F, C-F oraz wiązanie Cu-F. Analiza struktury chemicznej wykonana metodą FTIR potwierdza obecność wiązań Ti-O w położeniu charakterystycznym dla rutylu. Pasma te są szczególnie intensywne w przypadku powłok o zawartości Cu wynoszącej 0,9 i 1,4 % at. Analiza XRD tych powłok potwierdza też najwyższy stopień ich krystaliczności - po przekroczeniu stężenia 1,4% at. stopień ten ponownie się zmniejsza. W przypadku wyższych stężeń wprowadzanych do powłok dodatków, wspomniane pasmo FTIR ulega przesunięciu w stronę wyższych wartości liczb falowych co może świadczyć o zwiększającym się udziale fazy amorficznej. Kolejne wyraźne pasmo absorpcji, obecne jedynie w widmach powłok modyfikowanych dodatkami, znajduje się przy liczbie falowej około 620 cm⁻¹ i należy do drgań wiązania Ti-F utworzonego w wyniku wprowadzenia fluoru. Pasma to zwiększa swoją intensywność wraz ze wzrostem ilości wprowadzanych domieszek. Podobnie zachowują się również dwa inne piki, obecne przy liczbach falowych 900 cm⁻¹ oraz 735 cm⁻¹. Piki te należą,

odpowiednio, do drgań wiązań Cu-O-Ti oraz Cu-O. **Przedstawione powyżej wyniki dowodzą, że udało mi się w taki sposób wprowadzić dodatki do matrycy TiO₂ i że zostały one z nią trwale związane chemicznie.**

Analiza SEM wytworzonych powłok dowiodła, że żadna z badanych powierzchni nie jest całkowicie gładka. W obrazie mikroskopowym znajdują się struktury globularne, typowe dla powłok TiO₂. Dodatek miedzi i fluoru powodował jedynie zwiększanie niejednorodności powłoki. Wyniki badań topografii powierzchni wykonanych techniką AFM zgadzają się z wynikami składu fazowego uzyskanymi za pomocą techniki XRD. Najbardziej zbliżone do siebie pod względem wyglądu są powłoki o zawartości Cu 0,9 oraz 1,4 % at. Powłoki te cechują się największym stopniem upakowania widocznych strzelistych struktur. Z kolei powłoki o stężeniu dodatków wynoszącym 3,4 % at. Cu oraz 9,4 % at. F posiadają dużą ilość zagłębień, które widoczne są także w przypadku materiałów z samym dodatkiem fluoru (opisanych w dalszej części autoreferatu). Wynik ten sugeruje, że przy określonym stężeniu zaczyna pojawiać się efekt podtrawiania powłoki przez powstające w plazmie związki fluoru. Powyższe obserwacje znajdują potwierdzenie w pomiarach chropowatości powierzchni.

Badania transmisji w świetle UV-Vis, dowodzą że niemal wszystkie powłoki charakteryzuje wysoki poziom przepuszczalności światła w zakresie Vis. Wyjątek stanowią powłoki o najwyższym stężeniu zastosowanych dodatków. Uzyskane wyniki wskazują także, że najniższe wartości E_g wynoszące 2,95 i 2,96 eV otrzymałam dla powłok odznaczających się najwyższym stopniem krystaliczności. Są to wartości tylko nieco wyższe niż otrzymane dla powłok z dodatkiem żelaza. Materiały te mogą być wzbudzane światłem o długości fali 420 nm, co oznacza, że i w tym przypadku udało mi się otrzymać powłoki aktywne w świetle widzialnym. Po przekroczeniu progowych stężeń dodatków wynoszących 1,4 % at. dla miedzi oraz 3,5 % at. dla fluoru, podobnie jak przypadku domieszkowania żelazem następuje ponowny wzrost wartości E_g. Badania elipsometryczne wykazały, że wszystkie powłoki z dodatkiem miedzi oraz fluoru posiadają wyższy współczynnik załamania światła niż powłoki czystego TiO₂. **Najwyższą wynoszącą 2,359 wartość współczynnika n otrzymałam dla powłoki o zawartości 0,9% at. Cu i 2,0% at. F** [A. Sobczyk-Guzenda, S. Owczarek, M. Fijałkowski, D. Batory, M. Gazicki-Lipman, *Morphology, structure and photowettability of TiO₂ coatings doped with copper and fluorine*, *Ceramics International* 44 (2018) 5076–5085]. **Jest to wartość porównywalna do uzyskanej dla powłok modyfikowanych żelazem** [A. Sobczyk-Guzenda, S. Owczarek, Ł. Kołodziejczyk, W. Jakubowski, M. Gazicki-Lipman, H. Szymanowski, *The effect of thermal annealing on Fe/TiO₂ coatings deposited with the help of RF PECVD method. Part II. Optical and photocatalytic properties*, *Ceramics International* 43 (2017) 4005–4014], **oraz wyższa niż otrzymana dla powłok z dodatkiem fluoru** [A. Sobczyk-Guzenda, S. Owczarek, A. Wojciechowska, D. Batory, M. Fijałkowski, M. Gazicki-Lipman, *Fluorine doped titanium dioxide films manufactured with the help of plasma enhanced chemical vapour deposition technique*, *Thin Solid Films* 650 (2018) 78–87].

Efekt całkowitej superhydrofilowości uzyskałam dla dwóch powłok, które posiadały wyraźne refleksy pochodzące od rutylu w dyfraktogramie. Efekt ten został uzyskany po 10 minutach. Jest to czas nieco dłuższy niż w przypadku powłok z dodatkiem żelaza i samego fluoru. Jednak wydłużenie czasu trwania efektu superhydrofilowego w trakcie przechowywania powłok w ciemni stanowi o konkurencyjności omawianych powłok. W przypadku powłok o zawartości Cu 1,4% at. wartość kąta zwilżania wykazuje znacznie powolniejszą dynamikę powrotu, a wartość

początkowa zostaje osiągnięta dopiero po upływie 5 dni. Zaobserwowane zjawisko jest dowodem na trwałość efektu fotoaktywności, która w przypadku powłok z dodatkiem miedzi i fluoru jest większa niż dla materiałów z dodatkiem żelaza. Dzieje się tak pomimo dłuższego czasu wzbudzenia, co również stanowi ważną informację poszerzającą zakres wiedzy dotyczącej modyfikacji struktury TiO_2 .

Potwierdzenie fotoaktywności powłok poddanych działaniu światła widzialnego znalazłam również w wynikach zmian wartości kąta zwilżania wodą. Powłoki o stężeniach do 1,4 % at. Cu oraz do 3,5 % at. F ulegały wzbudzeniu, kąt zwilżania zmniejszał swoją wartość o 40 deg. Powrót kąta zwilżania do wartości początkowej nastąpił szybciej niż w przypadku wzbudzenia światłem z zakresu UV [A. Sobczyk-Guzenda, S. Owczarek, M. Fijalkowski, D. Batory, M. Gazicki-Lipman, *Morphology, structure and photowettability of TiO_2 coatings doped with copper and fluorine*, *Ceramics International* 44 (2018) 5076–5085].

Modyfikacja struktury chemicznej TiO_2 poprzez wprowadzenie fluoru

Kolejnym zagadnieniem, jakie postawiłam sobie w swojej pracy nad powłokami TiO_2 było zmodyfikowanie jego struktury wyłącznie fluorem [A. Sobczyk-Guzenda, S. Owczarek, A. Wojciechowska, D. Batory, M. Fijalkowski, M. Gazicki-Lipman, *Fluorine doped titanium dioxide films manufactured with the help of plasma enhanced chemical vapour deposition technique*, *Thin Solid Films* 650 (2018) 78–87]. W ten sposób chciałam między innymi ustalić jaki jest wkład tego pierwiastka przy podwójnej modyfikacji TiO_2 miedzią oraz fluorem. [A. Sobczyk-Guzenda, S. Owczarek, M. Fijalkowski, D. Batory, M. Gazicki-Lipman, *Morphology, structure and photowettability of TiO_2 coatings doped with copper and fluorine*, *Ceramics International* 44 (2018) 5076–5085]. Jako źródło fluoru wybrałam ciekły kwas pentafluoropropionowy, zaś krzemowe oraz kwarcowe podłoża w trakcie nakładania powłok znajdowały się na elektrodzie gorącej o temperaturze 200°C. Po przeprowadzeniu wstępnych procesów nanoszenia ustaliłam, że znaczące zmiany mają miejsce w zakresie stężeń fluoru od ok. 0,6 do ok. 6,7 % at.

Badania składu chemicznego wykonane za pomocą analizy XPS wykazały zwiększony stosunek tlenu do tytanu dla powłok z dodatkiem fluoru, w porównaniu do czystego TiO_2 . Związane to jest z wprowadzeniem dodatkowej ilości tlenu pochodzącej z grupy karboksylowej kwasu pentafluoropropionowego, użytego jako prekursor. Podobnie jak w przypadku powłok Fe/TiO_2 oraz Cu/F/TiO_2 , na badanych powierzchniach znajdowała się znaczna ilość depozytu węgla pochodząca z aktywności fotokatalitycznej powłoki. Rozkład pasma Ti 2p wykazał, że w przypadku powłoki czystej oraz zawierającej niewielką ilość fluoru (0,6 % at.) położenie pików Ti 2p_{3/2} i Ti 2p_{1/2} jest typowe dla Ti^{4+} . Po przekroczeniu 1% at. zawartości F zaobserwowałam przesunięcie ich położenia w stronę wyższych energii wiązań. W przypadku powłoki o najwyższej zawartości fluoru miało miejsce przesunięcie nawet o 1.1 eV. Zjawisko to związane jest z obecnością wiązań Ti-F. Z kolei rozkład pasma O 1s dowodzi, że obok, typowych dla ditlenku tytanu, wiązań Ti-O, Ti-OH(C-OH) w powłoce znajdują się także wiązania O-F. Składowe pasma XPS F 1s obejmują głównie pik odpowiadający wiązaniu Ti-F, a także, dodatkowo, sygnały połączeń znajdujących się w tlenofluorku tytanu (TiOF_x), których ilość zwiększa się ze wzrostem zawartości fluoru w powłoce.

Przeprowadzona przeze mnie analiza FTIR w zakresie zarówno średniej jak i dalekiej podczerwieni oprócz charakterystycznych drgań wiązań Ti-O potwierdziła obecność takich

wiązań jak: Ti-OH, Ti-F oraz O-F, Ti-O i Ti-O-C, których nie udało się przyporządkować do żadnej z odmian polimorficznych TiO_2 . **Analiza FTIR potwierdziła zarówno zastępowanie fluorem atomów tlenu w wiązaniu Ti-O, jak i tworzenie się dodatkowych wiązań Ti-O-F.**

Dodatek fluoru do powłoki TiO_2 prowadzi do zahamowania krystalizacji rutylu, który jest obecny w niemodyfikowanej powłoce TiO_2 . Potwierdza to analiza składu fazowego wykonana techniką XRD. Im wyższe stężenie fluoru, tym efekt ten jest bardziej wyraźny.

Analiza morfologii powierzchni warstw, wykonana za pomocą mikroskopu SEM, wykazuje, że przy niewielkich stężeniach fluoru powłoka TiO_2 jest gładka i homogeniczna. Przy stężeniach fluoru powyżej 1% at. powierzchnia staje się niehomogeniczna, pojawiają się na niej kuliste struktury, a ich ilość zwiększa się wraz ze wzrostem stężenia fluoru. Wyniki badań składu fazowego oraz morfologii powierzchni zobrazowanej przy użyciu mikroskopu SEM znajdują potwierdzenie w mikroskopii AFM. Na powierzchni powłoki czystego TiO_2 widoczne są strzeliste struktury niewielkich rozmiarów. W miarę wzrostu zawartości fluoru struktury te zaczynają zanikać, a na ich miejsce pojawiają się wgłębienia związane z widoczną w obrazie SEM niejednorodnością powłoki.

Widma absorpcyjne UV-Vis wszystkich powłok potwierdzają bardzo wysoki poziom transmisji, wynoszący 90% w zakresie spektralnym 400-1100 nm. Jest to poziom transmisji kwarcu, który został użyty jako podłoże. Wynik ten pokazuje też, że wydzielający się w trakcie procesu nanoszenia fluor nie wytrawia kwarcu. **Z obliczeń przerw optycznych badanych powłok wynika, że w przypadku modyfikacji ditlenku tytanu czystym fluorem nie uzyskałam przesunięcia progu absorpcji w kierunku światła widzialnego. Wartości E_g dla powłok z dodatkiem fluoru są porównywalne z wartością otrzymaną dla czystego TiO_2 .** Spowodowane jest to tym, że powłoki o zawartości fluoru powyżej 1% at. posiadają strukturę amorficzną. W tym przypadku mamy więc do czynienia z dwoma przeciwstawnymi zjawiskami. Pierwsze zjawisko, spowodowane modyfikowaniem powłok, wpływa na obniżenie wartości E_g . Drugie, związane ze spadkiem krystaliczności, wywołuje wzrost wartości E_g . Oba efekty prawdopodobnie się znoszą i w efekcie wartość przerwy optycznej pozostaje na tym samym poziomie. Wartości współczynnika n oraz współczynnika k zostały wyznaczone dla długości fali 550 nm z badań elipsometrycznych. Dla czystej powłoki TiO_2 wartość współczynnika n wynosi 2,28, a po dodaniu niewielkiej ilości F wzrasta ona do 2,31. Następnie wraz ze zwiększającą się zawartością fluoru w powłoce sukcesywnie się zmniejsza. Obniżenie się wartości współczynnika n jest spowodowane pojawianiem się w strukturze dużej ilości ugrupowań Ti-F oraz TiOF_x . Dla wszystkich badanych powłok współczynnik k utrzymuje się na niskim poziomie wynoszącym 10^{-5} . Ponadto, dodatek fluoru powoduje także obniżenie szybkości nanoszenia powłoki.

Pomimo, że otrzymane powłoki nie wykazywały struktury krystalicznej, efekt super-hydrofilowości został uzyskany w bardzo krótkim czasie naświetlania dla wszystkich powłok o zawartości powyżej 1,8 % at. fluoru. Niewątpliwie wpływ na uzyskanie wysokiej zwilżalności miały powstające ugrupowania TiOF_x , w tym najprawdopodobniej TiOF_2 , które odznaczają się dużą aktywnością fotokatalityczną oraz zdolnością do tworzenia wiązań z grupami hydroksylowymi. **W trakcie przechowywania**

powłok w ciemności, nie stwierdziłam różnic pomiędzy czystym TiO_2 , a materiałem domieszkowanym fluorem. We wszystkich przypadkach kąt zwilżania wracał do wartości początkowej w przeciągu 10 godzin od momentu zaprzestania naświetlania próbki [A. Sobczyk-Guzenda, S. Owczarek, A. Wojciechowska, D. Batory, M. Fijałkowski, M. Gazicki-Lipman, *Fluorine doped titanium dioxide films manufactured with the help of plasma enhanced chemical vapour deposition technique, Thin Solid Films* 650 (2018) 78–87].

Zad.5. Określenie wpływu rodzaju i ilości wprowadzonego metalu na strukturę chemiczną, skład fazowy, topografię powierzchni, właściwości mechaniczne, bakteriobójczość i fotozwilżalność powłok TiO_2 nałożonych na podłoża metaliczne.

Większość doniesień literaturowych obejmuje powłoki TiO_2 nanoszone na takie podłoża jak szkło, kwarc czy monokrystaliczny krzem. Zakłada się, że właściwości powłok TiO_2 otrzymanych w tych warunkach będą zbliżone do właściwości powłok osadzanych na innych rodzajach podłoży takich jak polimery czy materiały przewodzące. W rezultacie niewiele jest w literaturze pozycji opisujących cienkie powłoki TiO_2 nakładane na podłoża metaliczne, w szczególności wykonane ze stali chirurgicznej 316LVM. Użycie tego typu podłoży pozwala znacznie poszerzyć zakres zastosowań opisywanych powłok, między innymi na implanty oraz sprzęt medyczny. We wcześniejszej mojej pracy dotyczącej tego zagadnienia opisałam powłoki czystego TiO_2 nanoszone z metaloorganicznego prekursora i porównałam je do powłok otrzymanych metodą zol-żel [A. Sobczyk-Guzenda, B. Pietrzyk, W. Jakubowski, H. Szymanowski, W. Szymański, J. Kowalski, K. Oleśko, M. Gazicki-Lipman, *Mechanical, photocatalytic and microbiological properties of titanium dioxide thin films synthesized with the sol-gel and low temperature plasma deposition techniques, Materials Research Bulletin* 48 (2013) 4022-4031]. Praca opublikowana w *Surface and Coatings Technology* jest kontynuacją tych badań [A. Sobczyk-Guzenda, W. Szymanski, A. Jedrzejczak, D. Batory, W. Jakubowski, S. Owczarek, *Bactericidal and photowetting effects of titanium dioxide coatings doped with iron and copper/fluorine deposited on stainless steel substrates, Surface & Coatings Technology* 347 (2018) 66-75]. Opisane w niej wyniki dotyczą powłok otrzymanych z chlorku tytanu (IV), tak niemodyfikowanych jak i z wprowadzonymi atomami żelaza oraz miedzi i fluoru, naniesionych na podłoża ze stali 316LVM. W artykule tym opisałam wpływ rodzaju i stężenia wprowadzanego dodatku na skład, strukturę właściwości mechaniczne, topografię powierzchni, bakteriobójczość oraz fotozwilżalność powłok. Dla każdego z dodatków, Fe oraz Cu z F, wybrałam trzy najbardziej reprezentatywne stężenia. Zawartość dodatków została tak dobrana, aby maksymalne ich stężenie nie przekraczało 3,5% at.

Badania topografii powierzchni, wykonane za pomocą mikroskopu AFM, w obrazie większości powłok wykazują obecność globuli charakterystycznych dla powłok ditlenku tytanu. Najmniej jednorodną powierzchnią charakteryzuje się powłoka z czystego TiO_2 . Występuje w tym przypadku bardzo duży, w przedziale od 10-120 nm, rozrzut wielkości widocznych globul. Dodatkowo, część z nich tworzy aglomeraty. Przy niewielkiej zawartości metalicznego dodatku powierzchnia staje się bardziej homogeniczna. Rozrzut średnicy globul wynosi wówczas od 10 do 70 nm. Wzrost stężenia wprowadzanego dodatku metalicznego do 1,4 % at. powoduje ponowne zwiększenie rozrzutu średnicy globul.

Badania składu fazowego dowodzą, że większość badanych powłok posiada strukturę amorficzną. Wyjątek stanowią powłoki o zawartości Fe 0,5 i 1,4% at., w

których zidentyfikowano maksima charakterystyczne dla odmian polimorficznych TiO_2 . Powłoka o niższym stężeniu cechuje się większym stopniem krystaliczności. W jej składzie zidentyfikowano mieszaninę anatazu i rutylu. Przeprowadzona analiza Ramana potwierdziła wyniki analizy XRD. Wyniki składu fazowego wskazują, że zastosowane podłoże ma znaczący wpływ na strukturę powstającej powłoki. Odgrywają tutaj znaczącą rolę dwa czynniki, różnice w przewodnictwie podłoża w trakcie nanoszenia powłok jak i zjawisko epitaksji pochodzące od podłoża krzemowego.

Analiza struktury FTIR wykazuje obecność zarówno wiązań Ti-O jak i wiązań Fe-O oraz Cu-O, a także połączeń typu Ti-F. Potwierdza to hipotezę, że podobnie jak w przypadku powłok nakładanych na podłoża krzemowe, wprowadzane dodatki wiążą się chemicznie z matrycą TiO_2 .

Zmierzona metodą nanoindentacji twardość czystej powłoki TiO_2 wynosiła 8,9 GPa, i była ona porównywalna z powłokami naniesionymi metodą magnetronowego rozpylania przez Skowronskiego i wsp. [42] oraz wyższa od wyników prezentowanych przeze mnie w publikacji dotyczącej powłok otrzymywanych z prekursora metalorganicznego [A. Sobczyk-Guzenda, B. Pietrzyk, W. Jakubowski, H. Szymanowski, W. Szymański, J. Kowalski, K. Oleśko, M. Gazicki-Lipman, *Mechanical, photocatalytic and microbiological properties of titanium dioxide thin films synthesized with the sol-gel and low temperature plasma deposition techniques*, *Materials Research Bulletin* 48 (2013) 4022-4031]. **Modyfikacja powłoki TiO_2 poprzez wprowadzenie obcego metalu w niewielkiej ilości (do 1% at.) wpłynęła na zwiększenie twardości do 11,2 GPa i 12,3 GPa, odpowiednio dla dodatków Cu z F oraz Fe. Dalsze zwiększanie zawartości dodatków wpływało już na sukcesywne obniżenie twardości, przy czym w przypadku żelaza ten spadek był znacznie mniej zauważalny niż dla dodatku miedzi z fluorem.** Opisane powyżej wyniki nie pozwalają jednoznacznie stwierdzić, że twardość uzależniona jest wyłącznie od składu fazowego TiO_2 . Potwierdza się hipoteza, że zależy ona także od mikrostruktury, a więc od porowatości, chropowatości oraz wielkości ziaren widocznych w zdjęciach AFM. Zgodnie z teorią Hall-Petch, a im mniejsza wielkość ziaren, tym większa jest twardość powłoki [43]. Tendencja zmian modułu Younga jest podobna do wyników twardości. Dla powłok TiO_2 z dodatkiem niewielkiej ilości obcego metalu (do 1% at.) jego wartość zwiększa się, by przy wyższych zawartościach ponownie zmaleć. Kolejnym badaniem właściwości mechanicznych była ocena adhezji otrzymanych powłok do podłoża ze stali 316LVM. W tym celu przeprowadzono pomiar krytycznej siły (CL) za pomocą nanointendera. Wartości otrzymanej siły krytycznej (CL) mieściły się w przedziale od 8 do 13,5 mN. Wartość CL dla powłoki czystego TiO_2 wynosiła 8,8 mN, dodatek niewielkiej zawartości modyfikatora powodował wzrost tej wartości do 11,4 i 12,5 mN, odpowiednio dla dodatków Cu/F oraz Fe, zaś dalsze zwiększanie ich stężenia doprowadziło do ponownego obniżenia tej wartości.

Badania mikrobiologiczne stanowią nieodzowny element diagnostyki materiałów mających zastosowanie jako implanty czy narzędzia chirurgiczne. Ważne jest aby badany materiał, w tym przypadku powłoka TiO_2 , nie był chętnie zasiedlany przez komórki bakterii. W tym celu przeprowadzono badania mające na celu sprawdzenie liczby komórek bakterii *E. coli* zasiedlających badane powłoki. W stosunku do kontroli, którą stanowiło czyste podłoże ze stali 316LV, na powierzchni niemodyfikowanej powłoki TiO_2 zaadherowało 19,7% komórek bakterii [A. Sobczyk-Guzenda, W. Szymanski, A. Jedrzejczak, D. Batory, W. Jakubowski, S.

Owczarek, *Bactericidal and photowetting effects of titanium dioxide coatings doped with iron and copper/fluorine deposited on stainless steel substrates*, *Surface & Coatings Technology* 347 (2018) 66-75]. Jest to ilość mniejsza niż otrzymana we wcześniejszej pracy, w której dla powłoki RF PECVD otrzymanej z metalorganicznego prekursora uzyskano 39%, zaś dla powłoki zol-żel około 50% zasiedlenia. [A. Sobczyk-Guzenda, B. Pietrzyk, W. Jakubowski, H. Szymanowski, W. Szymański, J. Kowalski, K. Oleśko, M. Gazicki-Lipman, *Mechanical, photocatalytic and microbiological properties of titanium dioxide thin films synthesized with the sol-gel and low temperature plasma deposition techniques*, *Materials Research Bulletin* 48 (2013) 4022-4031]. W przypadku zawartości miedzi wyższej niż 1 % at. zaobserwowałam spadek ilości komórek *E. coli* do 10%. **Wynik ten pozwala stwierdzić, że dodatek miedzi w ilości już powyżej 1% może spowodować znaczne wzmocnienie efektu bakteriostatycznego otrzymywanych powłok. W przypadku wprowadzenia niewielkiej ilości żelaza ilość zaadherowanych bakterii była porównywalna z powłoką czystego TiO₂. Dalsze zwiększanie ilości żelaza prowadziło do większej podatności powłoki na tworzenie biofilmu.**

Kolejnym testem mikrobiologicznym przeprowadzonym w niniejszym cyklu badań była ocena bakteriobójczości otrzymanych materiałów w stosunku do komórek *E. coli*. **Dla niemodyfikowanego TiO₂, przeżywalność bakterii wynosiła około 60%, niezależnie od tego czy prekursorem był organiczny TEOT czy nieorganiczny TiCl₄. Zgodnie z przyjętymi założeniami, w powłokach domieszkowanych Cu/F bakteriobójczość zwiększała się wraz ze wzrostem stężenia osiągając najniższą wartość przeżywalności wynoszącą 20% dla najwyższych zawartości wprowadzonych dodatków. Z kolei niewielki dodatek żelaza poniżej 1% powodował, że przeżywalność bakterii wynosiła 71%, ale dalsze zwiększanie zawartości żelaza w powłoce powodowało postępujące zmniejszanie efektu bakteriobójczego otrzymanych powłok. Nie zaobserwowałam też żadnej korelacji pomiędzy wynikami z badań mikrobiologicznych, a składem fazowym otrzymanych powłok.**

W przeciwieństwie do badań mikrobiologicznych, wyniki pomiarów zwilżalności można powiązać z danymi otrzymanymi z analizy XRD. Z uzyskanych wartości kątów zwilżania wodą próbek nienaświetlonych wynika, że powłoki wykazujące strukturę amorficzną posiadają powierzchnię hydrofobową. Krystalizacja powłoki i pojawienie się w strukturze anatazu z rutylem prowadzi do zmiany charakteru powierzchni na hydrofilowy. Po naświetlaniu światłem z zakresu UV wszystkie modyfikowane powłoki opisywane w tej pracy wykazywały zwilżalność większą od powłoki z czystego TiO₂. Ponadto, powłoki otrzymane z dodatkiem żelazem odznaczały się znacznie większą fotoaktywnością. Dla stężeń Fe 0,5 i 1,4 % at. na badanych powierzchniach uzyskałam efekt super-hydrofilowy. Są to jednocześnie powłoki odznaczające się najwyższym stopniem krystaliczności. Zaobserwowałam także, że powłoka z najmniejszą zawartością miedzi i fluoru również wykazywała dość wysoką foto-zwilżalność pomimo, że zgodnie z wynikami badania XRD posiadała ona jedynie strukturę amorficzną.

Reasumując, głównym moim osiągnięciem, mającym znaczący wkład w rozwój dyscypliny naukowej Inżynieria Materiałowa jest wykazanie, że za pomocą metody RF PECVD (*Radio Frequency Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition*) możliwe jest wytworzenie fotoaktywnych powłok TiO_2 zarówno niemodyfikowanych jak i modyfikowanych metalami oraz/lub niemetalem.

Uzyskane przeze mnie wyniki badań, umieszczone w cyklu 10 wybranych najważniejszych publikacji wpłynęły w istotny sposób na rozwój wiedzy związanej z tematyką dotyczącą ditlenku tytanu, poszerzając ją o materiał otrzymywany metodą plazmowo-chemiczną o potencjalnych zastosowaniach optycznych, samoczyszczących i bakteriobójczych.

Aby zilustrować wagę tego osiągnięcia pozwalam sobie przytoczyć kilka danych bibliograficznych. W latach 2007-2018, w dziedzinie nanoszenia modyfikowanych różnymi dodatkami (wprowadzanymi bezpośrednio do struktury TiO_2), z wykorzystaniem metody PECVD ukazało się **12 prac naukowych** odnotowanych w bazie danych ScienceDirect. W tej liczbie, **6 publikacji jest mojego autorstwa**. We wszystkich jestem zarówno pierwszym autorem jak i korespondencyjnym. Żaden z pozostałych 6 artykułów nie dotyczy badanych przeze mnie dodatków.

Oprócz tak szeroko rozumianego głównego osiągnięcia naukowego, w trakcie realizacji zakresu badań, odnotowałam jedenaście osiągnięć szczegółowych dotyczących powłok TiO_2 otrzymanych metodą PECVD:

1. Określiłam optymalne parametry nanoszenia powłok TiO_2 z prekursora organicznego, jakim jest tetraetoksytytan (TEOT), na podłożach metalowych, krzemowych oraz szklanych.
2. Przeprowadziłam szczegółowe badania porównawcze składu fazowego, właściwości samoczyszczących oraz mechanicznych powłok TiO_2 nanoszonych metodą PECVD i metodą zol-żel.
3. Udowodniłam, że efekt fotozwilżalności może być również udziałem powłok TiO_2 (nanoszonych z TEOT) o strukturze amorficznej.
4. Opracowałam sposób nanoszenia powłok TiO_2 oraz SiO_2 pozwalający na ich skuteczne zastosowanie w wielowarstwowych interferencyjnych filtrach optycznych.
5. Wykazałam, że używając ciekłych lub stałych prekursorów można z powodzeniem, stosując technikę RF PECVD wprowadzić w strukturę TiO_2 , w szerokim zakresie stężeń, takie dodatki jak żelazo, miedź oraz/lub fluor.
6. Wykazałam, że poprzez niewielką zmianę temperatury podłoża w trakcie wyładowania jarzeniowego podczas nanoszenia powłok TiO_2 można kształtować ich skład fazowy, co z kolei ma wpływ na przyszłe aplikacje tych materiałów.

- 7. Określiłam zakres stężeń dodatków metalicznych wpływających na stopień krystaliczności powłok TiO₂.**
- 8. Wykazałam, że wprowadzenie fluoru do struktury TiO₂ ogranicza jego krystalizację, co pośrednio wpływa się na brak przesunięcia wzbudzenia w kierunku światła widzialnego.**
- 9. Wytworzyłam domieszkowane żelazem i miedzią powłoki TiO₂, charakteryzujące się progiem absorpcji przesuniętym w kierunku niższych energii (względem czystego TiO₂), odpowiednio, o wartość ok. 40 nm oraz ok. 30 nm.**
- 10. Udowodniłam że wprowadzenie do struktury TiO₂ miedzi z fluorem powoduje wydłużenie czasu trwania efektu fotowilżalności w porównaniu do powłok zmodyfikowanych żelazem.**
- 11. Dostarczyłam udokumentowane dane, które wpłynęły na poszerzenie stanu wiedzy dotyczącej interpretacji pasm absorpcji powłok TiO₂, zarówno niemodyfikowanych jak i modyfikowanych żelazem oraz fluorem, w zakresie dalekiej podczerwieni.**

5.3. Perspektywy dalszego rozwoju

Dalsze moje prace badawcze będą przebiegać wielokierunkowo. Między innymi planuję:

1. Poszerzyć zakres aplikacyjny otrzymanych powłok TiO₂, zarówno niemodyfikowanych jak i modyfikowanych, jako potencjalnego składnika elastycznych polimerowych ogniw fotowoltaicznych. Powłoka ta ma jednocześnie pełnić funkcję ochronnej powłoki samoczyszczącej jak i stanowić powłokę antyrefleksyjną. Konieczne w tym zakresie będzie wykonanie szczegółowych badań elektrycznych, między innymi charakterystyk prądowo-napięciowych, pomiarów rezystywności oraz badań porowatości powłok, szczegółowych badań wytrzymałościowych wraz z testami starzeniowymi. Ponadto planowane jest wykonanie pomiarów czasów rekombinacji par elektron-dziura metodą fotoluminescencji.
2. Przeprowadzić badania biologiczne i cytotoksyczności w szerszym zakresie w celu sprawdzenia, czy otrzymane przeze mnie powłoki TiO₂ są bezpieczne dla organizmów żywych.
3. Przeprowadzić, metodą RF PECVD, modyfikację powierzchni TiO₂ w postaci sproszkowanej w celu zaszczepienia odpowiednich ugrupowań powodujących zwiększenie ich stopnia dyspersji w matrycy, zarówno polimeru naturalnego jak i syntetycznego. Planowane jest wytworzenie kompozytu fotobiodegradowalnego będącego wykorzystywaną w rolnictwie folią pakową o z góry założonej trwałości. Będzie to kontynuacja wstępnych badań, które dały obiecujące wyniki [poz. II.E5, II.E7, IIE.10 w załączniku nr 6].

4. Wytworzyć metodą RF PECVD i przebadac inne półprzewodnikowe materiały tlenkowe m.in. ZnO_2 czy ZrO_2 wykazujące podobny efekt samoczyszczący, co otrzymane przeze mnie modyfikowane powłoki TiO_2 .
5. Prowadzić badania nad otrzymaniem nowej grupy metamateriałów składających się z warstwowych układów typu grafen i powłoka ceramiczna.

Literatura:

- [1] Y. Kuwahara, J. Aoyama, K. Miyakubo, T. Eguchi, T. Kamegawa, K. Mori, H. Yamashita, J. Catal. 285 (2012) 223-234.
- [2] I. Nogueira, I. Lopes, T. Rocha-Santos, F. Gonçalves, A. Duarte, R. Pereira, Toxicol. Lett. 229 (2014) S202.
- [3] C.H. Ao, S.C. Lee, Chem. Eng. Sci. 60 (2005) 103-109.
- [4] B. Kim, D. Kim, D. Cho, S. Cho, Chemosph. 52 (2003) 277-281.
- [5] P. Hajkova, P. Spatenka, J. Horsky, I. Horska, A. Kolouch, 4 (2007) S397-S401.
- [6] D. Mitoraj, A. Jańczyk, M. Strus, H. Kisch, G. Stochel, P.B. Heczko, W. Macyk, Photochem. Photobiol. Sci. 6 (2007) 642-648.
- [7] V.A. Ganesh, A.S. Nair, H.K. Raut, T.M. Walsh, S. Ramakrishna, RSC Adv. 2 (2012) 2067-2072.
- [8] S. Larouche, H. Szymanowski, J.E. Klemberg-Sapieha, and L. Martinu, J. Vac. Sci. Techn. A 22 (2004) 1200-1207.
- [9] N. Kumar, N.S. Chauhan, A. Mittal, S. Sharma, Biometals., 31 (2018) 147-159.
- [10] Ch. Guillard, D. Debayle, A. Gagnaire, H. Jaffrezic, J.-M. Herrmann, Mater. Res. Bull. 39 (2004) 1445-1458.
- [11] B. Xin, P. Wang, D. Ding, J. Liu, Z. Ren, H. Fu, Appl. Surf. Sci., 254 (2008) 2569-2574.
- [12] J. Tian, L. Chen, Y. Yin, X. Wang, J. Dai, Z. Zhu, X. Liu, P. Wu, Surf. Coat. Technol. 204 (2009) 205-214.
- [13] B. Gao, T.M. Lim, D.P. Subagio, T.-T. Lim, A. Appl. Catal. A: Gen. 375 (2010) 107-115.
- [14] R. Liu, P. Wang, X. Wang, H. Yu, J. Yu, J. Phys. Chem. C116 (2012) 17721-17728.
- [15] A. Abidov, B. Allabergenov, J. Lee, H.-W. Jeon, S.-W. Jeong, S. Kim, Int. J. Mater., Mech. Manuf. 1 (2013) 294-296.
- [16] S.A. Ansari, M.M. Khan, M.O. Ansari, M. H. Cho, New J. Chem. 40 (2016) 3000-3009.
- [17] T. Ohno, M. Akiyoshi, T. Umebayashi, K. Asai, T. Mitsui, M. Matsumura, Appl. Catal. A: Gen. 265 (2004) 115-121.
- [18] H. Natori, K. Kobayashi, M. Takahashi, J. Oleo Sci. 58 (2009) 389-394.
- [19] E. Grabowska, A. Zaleska, J.W. Sobczak, M. Gazda, J. Hupka, Procedia Chemistry, 1 (2008) 1553-1559.
- [20] M.V. Dozzi, C. D'Andrea, B. Ohtani, G. Valentini, E. Selli, J. Phys. Chem. C 117 (2013) 25586-25595.
- [21] D. Mardare, F. Iacomi, N. Cornei, M. Girtan, D. Luca, Thin Solid Films, 518 (2010) 4586-4589.
- [22] J.O. Carneiro, V. Teixeira, A. Portinha, L. Dupák, A. Magalhães, P. Coutinho, Vac. 78 (2005) 37-46.
- [23] S. Shin, K. Kim, J. Choi, Electrochem. Commun. 36 (2013) 88-91.
- [24] H. Tian, J. Ma, K. Li, J. Li, Ceram. Int. 35 (2009) 1289-1292.
- [25] T. Yamaki, T. Sumita, S. Yamamoto, A. Miyashita, J. Cryst. Growth, 237-239 (2002) 574-579.
- [26] Y. Gao, S. Thevuthasan, D.E. McCready, M. Engelhard, J. Cryst. Growth, 212 (2000) 178-190.
- [27] S.-J. Cho, C.-K. Jung, J.-H. Boo, Curr. Appl. Phys. 12 (2012) S29-S34.
- [28] M. Quesada-Gonzalez, K. Baba, C. Sotelo-Vazquez, P. Choquet, C.J. Carmalt, I.P. Parkin, N.D. Boscher, J. Mater. Chem. A 5 (2017) 10836-10842.
- [29] Y. Gazal, C. Dublanche-Tixier, A. Antoine, M. Copas, C. Chazelas, P. Tristant, Thin Solid Films 619 (2016) 137-143.
- [30] D. Li, S. Elisabeth, A. Granier, M. Carette, A. Gouillet, J.-P. Landesman, Plasma Processes Polym. 13 (2016) 918-928.
- [31] Y.B. Lin, Y.M. Yang, B. Zhuang, S.L. Huang, L.P. Wu, Z.G. Huang, F.M. Zhang, Y.W. Du, J. Phys. D: Appl. Phys. 41 (2008) 195007-1-195007-5.
- [32] P. Hajkova, P. Spatenka, J. Krumeich, P. Exnar, A. Kolouch, J. Matousek, P. Koci, Eur. Phys. J. D 54 (2009) 189-193.
- [33] G. Carraro, A. Gasparotto, C. Maccato, E. Bontempi, D. Barreca, Surf. Coat. Technol. 307 (2016) 352-358.
- [34] B.M.R. Appenzeller, C. Yanez, F. Jorand, J.C. Block, Appl. Environ. Microbiol. 71 (2005) 5621-5623.
- [35] P. Lisowski, J.C. Colemanares, D. Lomot, O. Chemyayeva, D. Lisovyrskiy, J. Mol. Cat. A: Chem. 411 (2016) 247-256.
- [36] A. Monga, A. Bathla, B. Pal, Sol. Energy. 155 (2017) 1403-1410.
- [37] Z. Huang, P. Wu, B. Gong, X. Zhang, Z. Liao, P.-C. Chiang, X. Hu, L. Cui, Appl. Clay Sci. 142 (2017) 128-135.
- [38] Y. Yan, Y. Yu, C. Cao, S. Huang, Y. Yang, X. Yang, Y. Cao, Cryst. Eng. Comm. 18 (2016) 2956-2964.

- [39] S.T. Hussain, A. Siddiqua, M. Mazhar, H. Javid, M. Siddiq, Open Catal. J. 5 (2012) 21-30.
[40] N.S. Leyland, J. Podporska-Carroll, J. Browne, S.J. Hinder, B. Quilty, S.C. Pillai, Sci. Rep. 6 (2016) 24770.
[41] M. Rizwan Amirzada, A. Tatzel, V. Viereck, H. Hillmer, Appl. Nanosci. 6 (2016) 215-222
[42] L. Skowronski, K. Zdunek, K. Nowakowska-Langier, R. Chodun, M. Trzcinski, M. Kobierski, M.K. Kustra, A.A. Wachowiak, W. Wachowiak, T. Hiller, A. Grabowski, L. Kurpaska, M.K. Naparty, Surf. Coat. Technol. 282 (2015) 16–23.
[43] R. Venkatraman, J.C. Bravman, J. Mater. Res. 7 (1992) 2040–2048.

6. Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo - badawczych, dydaktycznych i organizacyjnych

6.1. Działalność naukowa przed uzyskaniem stopnia doktora

W 2002 roku podjęłam naukę na Studium Doktoranckim na Wydziale Mechanicznym, na kierunku Aparatura i Sprzęt Medyczny, które ukończyłam w 2006 r. W 2003 roku rozpoczęłam prace badawcze w Zakładzie Materiałów Niemetalowych Instytutu Inżynierii PŁ. Początkowo w zakres moich zainteresowań badawczych wchodziła plazmowa modyfikacja potencjalnych napelnaczy do biodegradowalnych kompozytów polietylenu i propylenu, takich jak skrobia ziemniaczana oraz sproszkowana serwatka pozyskana z mleka krowiego [poz. II.E20 w załączniku nr 6]. Uczestniczyłam także w realizacji grantu badawczego Nr 4 T08E 04923 pt. "Modyfikacja skrobi za pomocą plazmy niskotemperaturowej w reaktorze ze złożem fluidalnym". Począwszy od października 2003 roku zaczęłam zajmować się zagadnieniami związanymi z nakładaniem cienkich powłok ditlenku tytanu otrzymywanych z nieorganicznego związku wyjściowego do zastosowań fotokatalitycznych z wykorzystaniem techniki RF PECVD [poz. II.E21, II.E22, II.E24, II.E25, II.A1, II.A13, II.A14 w załączniku nr 6]. W grudniu 2003 r. i w listopadzie 2004 r. odbyłam miesięczne zagraniczne staże naukowe w Institute for Microsystem Technology – IMTEK, Albert-Ludwigs University Freiburg w Niemczech. Zajmowałam się tam nanoszeniem powłok z tlenku aluminium metodą hybrydową łączącą technikę magnetronowego rozpylania z techniką RF PECVD [poz. II.E23 w załączniku nr 6]. W listopadzie 2007 r. obroniłam rozprawę doktorską zatytułowaną „Cienkie powłoki ditlenku tytanu (TiO_2) o właściwościach fotokatalitycznych”. Praca ta została zgłoszona do wyróżnienia przez recenzenta zewnętrznego dr hab. Pawła Uznańskiego z Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych Państwowej Akademii Naukowej (CBMiM PAN) w Łodzi.

6.2. Dorobek po uzyskaniu stopnia doktora

W latach 2007-2008 zajmowałam się badaniami nad poprawą adhezji powłok poli-pa-ksylilenu i jego pochodnych do podłoży różnego typu, realizowanymi w ramach grantu finansowanego przez MNSW o nr N205 072 31/3208 pt. „Cienkie warstwy poli-pa-ksylilenu i jego pochodnych: topologia makrocząsteczki, adhezja do podłoża, biogodność oraz zastosowania biomedyczne” [poz. II.E1 w załączniku nr 6].

W latach 2008-2010 brałam udział w badaniach dotyczących wytworzenia kompozytów nieorganicznych na osnowie geopolimerów wzmocnionych włóknami szklanymi, węglowymi, bazaltowymi oraz badaniem zmian zwilżalności podbudowy metalicznej stosowanej w protetyce pod wpływem zmiennych parametrów obróbki strumieniowo-ściernej [poz. II.E3 w załączniku nr 6].

Od lutego 2012 byłam zaangażowana w pracę nad plazmochemiczną modyfikacją napełniaczy takich jak sadza, nanorurki, fulereny, krzemionka stosowanych do produkcji gumy w celu poprawy stopnia dyspersji tych napełniaczy w matrycy polimerowej. Prace badawcze były wykonywane we współpracy z zespołem Pana prof. Bielińskiego z Instytutu Technologii Polimerów i Barwników Wydziału Chemicznego PŁ. Wstępne wyniki były na tyle obiecujące, że zaowocowały zgłoszeniem do Narodowego Centrum Nauki wspólnego projektu pt. „Nowa generacja napełniaczy węglowych do otrzymywania nowoczesnych kompozytów polimerowych”, który realizowaliśmy w latach 2013-2016 r. i w którym byłam wykonawcą [poz. II.E9 w załączniku nr 6].

W latach 2013-2015 prowadziłam także badania nad zastosowaniem plazmy niskotemperaturowej do modyfikacji powierzchniowej polimerów naturalnych i sproszkowanego TiO_2 , jako napełniaczy do matrycy polimerowej (polichlorku winylu, polistyrenu) w celu otrzymania kompozytowych materiałów foto-biodegradowalnych. W 2012 i 2013 otrzymałam dofinansowanie z Funduszu Młodych Naukowców Wydziału Mechanicznego PŁ na badania dotyczące modyfikacji napełniaczy do kompozytów TiO_2 – polistyren i TiO_2 – polichlorek winylu. Zaowocowało to trzema publikacjami (poz. II.E5, II.E7, II.E10 w załączniku nr 6).

W latach 2012-2016 brałam udział w badaniach prowadzonych we współpracy z zespołem prof. Jacka Ulańskiego z Katedry Fizyki Molekularnej nad wytworzeniem elastycznego tranzystora w którym rolę dielektryka pełni cienka powłoka poli-pa-aryleno. Badania te finansowane były przez Narodowe Centrum Nauki z grantu o numerze: 2012/07/B/ST8/03789 pt. „Cienkie warstwy polimerów ksylilenowych na potrzeby elektroniki organicznej: synteza, struktura oraz właściwości”, w którym byłam wykonawcą.

W 2014 roku odbyłam ośmiomiesięczny staż naukowy w Institute for Nanomaterials, Advanced Technologies and Innovation, Technical University of Liberec w Czechach, w ramach którego zajmowałam się pomiarami i analizą danych z pomiarów naprężeń wewnętrznych w cienkich powłokach za pomocą profilometru Dektak 150 firmy Bruker, morfologii powierzchni za pomocą mikroskopu SEM model Carl Zeiss ULTRAPlus oraz topografii powierzchni określanej za pomocą mikroskopu AFM model JPK NanoWizard III. Materiałem badawczym były powłoki tlenków metali grup przejściowych oraz powłoki z hydroksyapatytu. Współpraca ta zaowocowała napisaniem trzech publikacji [poz. I.B5, I.B8, IB9 w załączniku nr 6].

Doświadczenie jakie zdobyłam będąc wykonawcą grantu dotyczącego wielowarstwowych filtrów optycznych, kontynuowałam realizując od 2015 roku grant badawczy NCN Nr 2014/13/B/ST8/04293 pod tytułem „Powłoki $(\text{SiO}_2)_x(\text{Si}_3\text{N}_4)_{1-x}$ z gradientem właściwości optycznych nakładane metodą PECVD”, w którym byłam kierownikiem. Jednym z wykonawców tego grantu był naukowiec spoza Politechniki Łódzkiej, pracujący w Centrum Badań Molekularnych i Molekularnych Państwowej Akademii Nauk. W ramach tego projektu udało się mi się wraz z sześciuosobowym zespołem opracować technologię wytwarzania gradientowych filtrów optycznych typu „rugate z pol. pofalowane” na podłożach: kwarcowych, szklanych oraz polimerowych (poliester, poliwęglan). Jako materiał powłokowy wykorzystywane były związki krzemooorganiczne heksametylodisilazan (HMDS) oraz tetrametylodisilazan (TMDS), w mieszaninie z azotem oraz tlenem. Wytworzone filtry charakteryzują się gradientem składu chemicznego co

przekłada się na gradient współczynnika załamania światła. Uzyskane wyniki pozwoliły wytworzyć powłoki typu SiO_xC_y ($n \approx 1,7$) i $\text{Si}_x\text{N}_y\text{C}_z$ ($n \approx 2,3$) oraz struktury o zmiennym składzie. Struktury te, o wzorze sumarycznym $(\text{SiO}_x\text{C}_y)_n/(\text{Si}_x\text{N}_y\text{C}_z)_{1-n}$, charakteryzują się współczynnikiem załamania światła z przedziału między 1,6 a 2,3. Powłoki tego rodzaju mogą znaleźć szerokie zastosowanie w optyce czy w optoelektronice. Ze względu na pozytywne wyniki z przeprowadzonych badań zostały napisane dwa zgłoszenia patentowe [poz. II.C4, II.C5 zał. nr 6]. Opublikowałam także dwa artykuły [poz. II.A12, II.E18 w załączniku nr 6]. Kolejne dwa zostały wysłane do takich czasopism jak Coatings oraz Inżynieria Materiałowa, a ostatni manuskrypt jest w trakcie przygotowywania.

Swoje doświadczenie zdobyte z cienkimi powłokami TiO_2 wytwarzanymi metodami RF PECVD poszerzam także w trakcie realizacji grantu badawczego NCN pt. „Wpływ parametrów plazmy na właściwości powłok optycznych wytwarzanych metodą GIMS” (UMO-2014/13/B/ST8/04279). Projekt jest szczególnie istotny gdyż dotyczy diagnostyki plazmy podczas procesów nakładania powłok TiO_2 metodami PVD (*Physical Vapour Deposition*). Diagnostyka procesów nakładania prowadzi nie tylko do poznania zjawisk i reakcji chemicznych zachodzących w plazmie, ale także skutkuje poprawą właściwości uzyskanych powłok. Projekt dotyczy nowoczesnej technologii GIMS (*Gas Impulse Magnetron Sputtering*) i badań jakich nikt dotąd nie prowadził. W tym projekcie zajmuję się badaniem struktury chemicznej, morfologii, właściwości optycznych oraz fotokatalitycznych powłok starając się je powiązać z składem plazmy wzbudzanej przy różnych parametrach procesu nakładania. Obecnie jedna publikacja z tego tematu znajduje się na etapie recenzji, a dwie kolejne są przygotowywane do wysłania.

Od 2015 roku biorę także czynny udział jako wykonawca i kierownik zadania związanego z charakterystyką otrzymanych powłok na bazie renu w projekcie realizowanym na zlecenie Kombinatu Górniczo – Hutniczego Miedzi Polska Miedź S.A o nr CuBR/II/NCBR/2015 pt. „Osadzanie powłok ochronnych i dekoracyjnych na bazie renu i jego związków”. W granie tym odpowiedzialna byłam za realizację zadania związanego z oceną składu chemicznego, struktury chemicznej, składu fazowego oraz właściwości mechanicznych materiałów na bazie renu. Prace te prowadzone są we współpracy z zespołem z Wydziału Inżynierii Materiałowej Politechniki Warszawskiej, z firmą KGHM CUPRUM sp. z o.o. Centrum Badawczo-Rozwojowym oraz firmą BOHAMET S.A. Wyniki są na tyle obiecujące, że dają nadzieję na wdrożenie dwóch opracowywanych technologii. Ze względu na podpisaną klauzulę poufności nie jestem w stanie przedstawić więcej szczegółów z prowadzonych prac.

W latach 2015-2018 byłam zaangażowana jako wykonawca w realizację grantu PBS3/B9/45/2015, „Innowacyjna technologia chirurgiczna z urządzeniem implantowanym (IP) rozszerzająca efektywne leczenie kręgosłupa degeneracyjnego-badania modelowe”. W ramach tego projektu współpracowałam z firmą LfC sp. z o.o. z Czerwieńska (koło Zielonej Góry), która sprzedaje i wprowadza na rynek wyroby medyczne stosowane w chirurgii ortopedycznej i neurochirurgii. Ponadto w skład konsorcjum wchodziły także następujące firmy: IBTM sp. z o.o. z Czerwieńska oraz BIONANOPARK sp. z o.o. z Łodzi. W ramach realizacji tego grantu zajmowałam się oceną struktury, właściwości fizyko-chemicznych oraz termodynamicznych cementów kostnych wszczepianych do kręgów osteoporotycznie zmienionych oraz wytypowaniem cementu, który może być wykorzystywany w urządzeniu

implantującym projektowanym w ramach realizowanego projektu. Na potrzeby tego grantu kierowałam dwuosobowym zespołem. Z tego tematu przygotowywane są dwie publikacje. W trakcie realizacji tego projektu pojawiło się kilka godnych uwagi pomysłów dotyczących syntezy nowego cementu kostnego.

Od kilku lat moja tematyka badawcza obejmuje także zagadnienia związane z powłokami DLC domieszkowanymi takimi dodatkami jak Si, Ag, Cu, P, Ca czy Ti. Ma to na celu stworzenie powłok implantów m.in. protez stawu biodrowego, gwoździ śródszpikowych, płytek stabilizacyjnych w taki sposób, aby zapewnić maksymalną biogodność z organizmem pacjenta. Do wytwarzania powłok wykorzystywana jest zarówno metoda RF PECVD, jak i technika magnetronowego rozpylania jonowego. W przypadku nanoszenia powłok DLC domieszkowanych Ag i Si metodą RF PECVD, zaangażowana byłam w optymalizację parametrów nanoszenia powłok Si i Ag/DLC, co było przedmiotem grantu badawczego M.ERA.NET pt. "Powłoki węglowe domieszkowane Ag/Si do zastosowań biomedycznych" – CarLa o nr M-ERA.NET/2012/02/2014, który został już pozytywnie oceniony [poz. II.A7 w załączniku nr 6]. W ramach tego projektu prowadzona była współpraca z prof. I.N. Mihailescu z National Institute for Laser Plasma & Radiation Physics oraz firmą Technomed Impex Co S.A. w Bukareszcie w Rumunii, a także z firmą Medgal sp. z o.o. z Książyna (Polska). W projekcie LIDER pt. "MODified BIOMaterials - MEDicine future" - MOBIOMED, o nr LIDER/040/707/L-4/12/NCBR/2013 zajmowałam się analizą struktury chemicznej wykonanej za pomocą technik FTIR (*Fourier Transform Infrared Spectroscopy*) i XPS (*X-ray Photoelectron Spectroscopy*) oraz badaniami zmian zwilżalności powierzchni zaraz po wytworzeniu powłok oraz po badaniach korozyjnych na powłokach DLC domieszkowanych powyżej wymienionymi dodatkami [poz. II.A8, II.A9, II.A10, II.A11 w załączniku nr 6]. Za udział w wcześniej wykonywanych badaniach dotyczących powłok DLC z dodatkiem krzemu, których technologia wytwarzania została wdrożona w firmie Medgal sp. z o.o., w dniu 18 maja 2017 otrzymaliśmy prestiżową nagrodę badawczą SIMEMSA. Ponadto jestem także współautorem patentu udzielonego na terenie Polski jak i zgłoszenia patentowego na teren Niemiec pt „Sposób wytwarzania warstwy węglowej zawierającej krzem na implantach medycznych” [poz. II.C1, II.C2 w załączniku nr 6].

W zakresie badań biomateriałów przeprowadzałam także pomiary ilości uwolnionych jonów metali (Ti^{4+} , V^{5+} i Nb^{5+}) do roztworu SBF w badaniach długoterminowych ze stopów tytanu Ti6Al4V oraz Ti6Al7Nb poddanych procesom obróbki cieplno-chemicznej oraz pokrytych powłokami DLC. Pomiar ten wykonywałam na analizatorze elektrochemicznym z wykorzystaniem elektrody rtęciowej. Prace te realizowałam w ramach grantu o Nr PBS3/A5/44/2015 pt. „Wysokoobciążone węzły tribologiczne do zastosowań biomedycznych”.

Wykonywałam także badania zwilżalności powierzchni metodą geometrii kropli znajdującej się na badanej powierzchni w celu wyznaczenie swobodnej energii powierzchniowej na implantach medycznych stosowanych w ortopedii jak i w protetyce stomatologicznej, co zostało przedstawione w trzech publikacjach [poz. II.E2, II.E12, II.E15 w załączniku nr 6]. Ponadto od wielu już lat przeprowadzam badania struktury chemicznej materiałów metodą spektroskopii FTIR oraz interpretuje otrzymane widma. Ta działalność zaowocowała współautorstwem w trzech kolejnych publikacjach [poz. II.A3, II.A6, II.E17 w załączniku nr 6].

Ze względu na to, że w moim miejscu zatrudnienia w Instytucie Inżynierii Materiałowej PŁ prowadzone są intensywne badania nad grafenem oraz badaniem jego właściwości w celu poszukiwania nowych jego zastosowań, uczestniczę w pracach badawczych nad tym materiałem. W ramach ich realizacji od 2016 biorę udział w pracach nad wytworzeniem filtrów do oczyszczania wody zbudowanych z materiałów kompozytowych. Działalność ta jest finansowana z projektu B+R o akronimie HydroGraf o nr POIR.04.01.04-00-0089/15 ze środków Programu Operacyjnego Inteligentny Rozwój 2014-2020 w ramach działania 4.1 "Badania naukowe i prace rozwojowe". Do realizacji tego celu zostało utworzone konsorcjum składające się z dwóch podmiotów lidera - Politechniki Łódzkiej oraz firmy Amii Sp. z o.o w Łodzi, czołowego w Polsce wytwórcy filtrów do oczyszczania wody. W ramach realizacji celu projektu do sprawdzenia były cztery koncepcje wytworzenia filtra. Zaangażowana byłam w wytworzenie filtra na bazie włókien polimerowych z płatkami grafenu. Koncepcja ta zakładała nakładanie grafenu w postaci płatków na włókniny polimerowe, które będą mogły posłużyć do budowy filtrów do oczyszczania mechanicznego i na drodze adsorpcji zanieczyszczeń do grafenu. Ponadto zajmowałam się też badaniem struktury chemicznej wszystkich pozostałych kompozytów wytworzonych w tym projekcie.

Począwszy od początku 2018 uczestniczę w badaniach nad wytworzeniem wysokoczułego czujnika do detekcji mikroorganizmów m.in. wirusa grypy. Prace te finansowane są grantu o Nr TECHMATSTRATEGI/347324/12/NCBR/2017, o akronimie DIAMSEC, pod tytułem „Ultraczuła platforma sensoryczna do szybkiej detekcji zagrożeń epidemiologicznych i pandemicznych”. Politechnika Łódzka jako wykonawca znajduje się w konsorcjum z Politechniką Gdańską (liderem), Politechniką Warszawską oraz firmą ETON Group Sp. z o.o. Zespół, w którym pracuję ma za zadanie wytworzyć czujnik z podłożem grafenowym, który ma być łącznikiem chemicznym, umożliwiającym dołączenie przeciwciał wychwytyjących białka znajdujące się we wszystkich szczepach grypy. W tym projekcie jestem odpowiedzialna za ocenę jakości otrzymanego podłoża jak i jego modyfikacji pod kątem struktury chemicznej, a także sprawdzenie ilości przyłączonych przeciwciał do podłoża grafenowego.

Począwszy od 2008 roku wygłosiłam 6 referatów na konferencjach zarówno międzynarodowych jak i krajowych [poz.II.L1-II.L6 w załączniku nr 6], 21 razy prezentowałam wyniki w formie plakatów [poz. III.B1-III.B21 w załączniku nr 6], a także brałam udział w przygotowaniu komunikatów, które były przedstawiane na kolejnych 29 konferencjach [poz.1-29 z zał. nr 7]. Ponadto sześć razy prezentowałam wyniki z badań w formie ustnych referatów na spotkaniach z członkami konsorcjum projektów [poz. II.J9; II.J12 w załączniku nr 6].

W latach 2017-2018 wykonałam także dwie ekspertyzy na zamówienie firm, które zostały wyszczególnione w poz. III.M1 oraz III.M2 w załączniku nr 6.

W 2014 byłam także członkiem międzynarodowego grona ekspertów z Polski, Czech i Bułgarii w projekcie „Training bridge, science and practice” w programie „Education for Competitiveness”. Spotkanie to odbyło się na Politechnice w Libercu.

Ze względu na to, że spora część moich prac dotyczących tematyki TiO_2 została opublikowana w artykułach o zasięgu światowym, często jestem proszona o recenzowanie

manuskryptów z tej tematyki, składanych do czasopism z takich wydawnictw jak: Elsevier, Springer czy Wiley. W sumie wykonałam 25 recenzji.

Otrzymałam także 3 nagrody: dwie nagrody Rektora Politechniki Łódzkiej za osiągnięcia naukowe oraz jedną prestiżową Zespołową Nagrodę Badawczą Siemensu za pracę pt. Nowe biokompatybilne warstwy Si-DLC na implanty kostne – pionierskie wdrożenie przemysłowe. W roku 2014 otrzymywałam także stypendium naukowe przyznane w ramach konkursu Rektora Politechniki Łódzkiej.

W swojej pracy dydaktycznej prowadziłam i prowadzę wykłady z: Termochemii Ciała Stałego; Ochrony Środowiska, Recyklingu Materiałów i BHP, Tworzyw Sztucznych; Chemii Technicznej; Specjalistycznych Metod Badawczych; Zastosowań Nowoczesnych Materiałów Inżynierskich; Wstępu do Inżynierii Materiałowej; Materiałoznawstwa; Inżynierii Biomedycznej oraz zajęcia laboratoryjne z: Tworzyw Sztucznych; Nauki o Materiałach; Materials Science dla studentów IFE PŁ; Termochemii Ciała Stałego; Inżynierii Powierzchni Materiałów Polimerowych; Zastosowania Nowoczesnych Materiałów Polimerowych; Chemii Technicznej; Tworzyw Sztucznych; Termochemii Ciała Stałego; Materiałów Konstrukcyjnych i Eksploatacyjnych; Obróbki Plastycznej i Spawalnictwa; Nowoczesnych Materiałów Funkcjonalnych; Specjalistycznych Metod Badawczych; Fizyko-Chemicznych Metod Oceny Biomateriałów; Materiałoznawstwa oraz Inżynierii Biomedycznej. Dodatkowo prowadziłam także zajęcia projektowe z: Projektów Kierunkowych, Laboratorium Dyplomowego, Zastosowania Nowoczesnych Materiałów oraz opiekowałam się także kilkoma pracami przejściowymi.

Brałam udział we współtworzeniu programów przedmiotów – Chemii Technicznej, Chemii Fizycznej oraz Tworzyw Sztucznych. Przygotowywałam także komplet instrukcji z takich przedmiotów jak: Tworzywa Sztuczne, Termochemia Ciała Stałego, Chemia Techniczna, Chemia Fizyczna oraz Inżynieria Powierzchni Materiałów Inżynierskich.

Począwszy od 2010 roku opiekowałam się siedmioma pracami magisterskimi i trzema pracami inżynierskimi w charakterze „kierującego pracą”. Dodatkowo sprawuję opiekę naukową nad jedną pracą doktorską, w której otwarciu przewodu doktorskiego planowane jest na wrzesień 2018. Ponadto jestem promotorem pomocniczym dwóch prac doktorskich, których zakończenie planowane jest do końca 2018 roku. W ramach popularyzacji nauki organizowałam i przeprowadzałam zajęcia laboratoryjne z Chemii dla uczniów szkół podstawowych, gimnazjalnych oraz średnich na I Pikniku Naukowego Inżynierii Materiałowej PŁ, który odbył się w dn. 27.05.2017 r.

W ramach działalności organizacyjnej, w okresie od 2007 do 2010 pełniłam funkcję sekretarza komisji na obronach prac magisterskich na kierunku Mechanika i Budowa Maszyn (spec. Aparatura i Sprzęt Medyczny). W 2012 byłam członkiem zespołu przygotowującego raport dla Komisji Akredytacyjnej Uczelni Technicznych (KAUT), oceniającej kierunek Inżynieria Materiałowa. Byłam również członkiem Komisji ds. Rekrutacji na kadencję w latach 2012-2013. W roku akademickim 2013-2014 sprawowałam opiekę nad pierwszymi rokami na kierunku Inżynieria Materiałowa na Wydziale Mechanicznym. W 2013 r. brałam udział w wyposażaniu w sprzęt laboratoryjny pomieszczenia laboratorium chemicznego i tworzyw sztucznych w nowopowstałym budynku Fabryka Inżynierów XXI wieku PŁ. W

latach 2015-2016 r. wchodziłam w skład Komisji Dydaktycznej na kierunku Inżynieria Materiałowa. W 2016 roku uczestniczyłam w przygotowywaniu dokumentacji dla Polskiej Komisji Akredytacyjnej (PKA) oceniającej kierunek Inżynieria Materiałowa. Jestem także członkiem zwyczajnym Polskiego Stowarzyszenia Biomateriałów oraz Polskiego Towarzystwa Materiałoznawczego. Byłam członkiem Komitetu Organizacyjnego VI Konferencji Naukowej „Nowoczesne Technologie w Inżynierii Powierzchni, Łódź-Spała 2016 oraz uczestniczyłam w organizacji Warsztatów realizowanych w ramach 7th International Conference Smart Engineering of New Materials SENM, Łódź 2017. Pod moją opieką znajdują się także niektóre urządzenia badawcze będące na wyposażeniu Instytutu Inżynierii Materiałowej Politechniki Łódzkiej takie jak spektrometr FTIR firmy Nicolet model iS50, mikroskop FTIR firmy Nicolet model iN10, spektrometr UV-Vis Evolution 220, analizator termogravimetryczny TGA firmy TA Instruments model TGA55, analizator elektrochemiczny (woltoamperometr), oraz urządzenie do pomiaru kąta zwilżania metodą Drop Shape Analysis firmy Krüss.

W 2008 r. brałam udział w serii szkoleń dotyczących zasad aplikowania i dysponowania funduszami europejskimi na lata 2007-2013 w programach operacyjnych Innowacyjna Gospodarka, Kapitał Ludzki, Infrastruktura i Środowisko. W 2010 odbyłam szkolenie pt. „Zagadnienia przepływowe i wymiany ciepła w praktyce laboratoryjnej - wprowadzenie do oprogramowania Ansys-CFX” realizowane w ramach projektu pt. „Podwyższanie kompetencji kadry akademickiej i umiejętności absolwentów w aspekcie nowoczesnych metod analizy, symulacji i optymalizacji w procesie projektowania i eksploatacji”. W wrześniu 2013 roku odbyłam szkolenia z obsługi mikroskopu skaningowego Joel JSM 6610LV, polerki jonowej JOEL IB-09010CPW, spektrometru FTIR model iS50 i mikroskopu iN10 FTIR oraz w 2017 r. z termogravimetru TA TGA 55. Ponadto, w roku 2014 r. brałam udział w szkoleniu z obsługi platformy dydaktycznej Moodle umożliwiającej realizowanie systemu nauki kształcenia na odległość, a w 2016 r. uczestniczyłam w dwóch kursach z autoprezentacji i wystąpień publicznych oraz budowania własnego wizerunku.

6.3. PODSUMOWANIE DOROBKU NAUKOWEGO PRZED I PO UZYSKANIU STOPNIA DOKTORA WRAZ Z PRZEDSTAWIENIEM OSIĄGNIĘĆ W ZAKRESIE DZIAŁALNOŚCI MIĘDZYNARODOWEJ, ORGANIZACYJNEJ ORAZ DYDAKTYCZNEJ.

l.p.	Osiągnięcie	Liczba		
		Przed doktoratem	Po doktoracie	Suma
1.	Artykuły z bazy JCR	2	21	23
2.	Artykuły spoza bazy JCR	6	19	25
3.	Pełniona funkcja „corresponding author”	6	18	24
4.	Komunikaty konferencyjne (w tym aktywny udział)	13(10)	56 (27)	69 (37)

5.	Zrealizowane oryginalne osiągnięcia projektowe, konstrukcyjne i technologiczne	-	7	7
6.	Udzielone patenty międzynarodowe i krajowe oraz zgłoszenia patentowe	-	5	5
7.	Przygotowanie dokumentacji z wyników	-	13	13
8.	Summaryczny Impact Factor według list JCR (zgodny z rokiem opublikowania)	4.309	45.701	50.010
9.	Suma punktów wg. MNiSW	82	753	835
10.	Liczba cytowań wg. bazy WoS oraz bazy Scopus (bez autocytowań)	189; 230		
11.	Index Hirscha wg. bazy WoS (wg. bazy Scopus)	8 (9)		
12.	Kierowanie i udział w projektach badawczych	2	13	15
13.	Uczestnictwo w programach międzynarodowych i krajowych	1	2	3
14.	Międzynarodowe i krajowe nagrody za działalność naukową, stypendia	1	4	5
15.	Udział w komitetach organizacyjnych międzynarodowych i krajowych konferencji naukowych	1	2	3
16.	Udział w konsorcjach i sieciach badawczych	-	5	5
17.	Członkostwo w międzynarodowych i krajowych organizacjach oraz towarzystwach naukowych	-	2	2
18.	Opieka nad doktorantami w charakterze promotora pomocniczego i opiekuna naukowego	-	3	-
19.	Opieka naukowa nad studentami, prace inżynierskie, prace magisterskie	-	12	12
20.	Recenzje prac dyplomowych	-	6	6
21.	Stáže zagraniczne	2 x 1 miesiąc	1 x 8 miesięcy	
22.	Wykonanie ekspertyz na zamówienie	-	2	2
23.	Udział w zespołach eksperckich	-	1	1
24.	Recenzje artykułów	-	25	25

Anna Guzenola

 podpis wnioskodawcy