

Warszawa, 20 Grudzień, 2007r.

Doc. dr hab. inż. Tadeusz Pisarczyk
Instytut Fizyki Plazmy i Laserowej Mikrosyntezy,
00-908 Warszawa, ul. Hery 23

Recenzja rozprawy doktorskiej Pana mgr. Marcina Jedyńskiego pt.:
„Wpływ gazu otaczającego na osadzanie impulsem laserowym
hydroksyapatytu na podkładach ze stopu tytanu”

Tematyka rozprawy dotyczy wykorzystania zjawiska ablacji laserowej do nanoszenia cienkich warstw hydroksyapatytu-najważniejszego nieorganicznego składnika tkanki kostnej na podkłady ze stopu tytanu. Z tego względu badania przedstawione w niniejszej pracy mają ścisły związek z zastosowaniami medycznymi, a w szczególności w ortopedii do pokrywania tkanką kostną implantów lub protez. Takie pokrycie pozwala na biologiczne połączenie sztucznych organów (elementów implantów lub protez) z otaczającą ich tkanką kostną. Trwałość takiego połączenia zależy w decydującym stopniu od struktury naniesionego hydroksyapatytu, który powinien być polikrystaliczny, gdyż w postaci amorficznej wchłaniany jest przez organizm.

Niniejsza praca pokazuje realną możliwość otrzymania warstw o strukturze polikrystalicznej hydroksyapatytu metodą laserowej ablacji z wykorzystaniem lasera ArF zainstalowanego w Instytucie Optoelektroniki WAT.

Treść rozprawy - opinie i uwagi na temat poszczególnych rozdziałów pracy.

W rozdziale 1 pierwszym doktorant wyjaśnia istotę ablacyjnego sposobu wytwarzania warstw oraz podkreśla jego głównie zalety, takie jak: (i) możliwość przenoszenia składu stechiometrycznego z materiału tarczy na podkład przy zachowaniu proporcji poszczególnych jego składników, (ii) uzyskanie warstwy o pożądanym składzie fazowym, strukturze i topografii powierzchni oraz (iii) możliwość łatwego uzyskiwania struktur wielowarstwowych. Z przedstawionego w tym rozdziale stanu wiedzy wynika, że uzyskanie warstwy hydroksyapatytu o parametrach przydatnych z punktu widzenia w/w zastosowań, tzn. o strukturze polikrystalicznej i grubości poniżej 1 μm nie jest zadaniem łatwym, wciąż otwartym i wymagającym badań. Badania te polegają na określeniu wpływu wielu czynników takich jak: parametry lasera (długość fali i gęstość energii w impulsie), odległość podkładu od tarczy laserowej oraz rodzaj i ciśnienie gazu w komorze eksperymentalnej, na dynamikę, charakter ekspansji oraz parametry plazmy ablacyjnej, co ma bezpośredni związek z parametrami wytwarzanej warstwy hydroksyapatytowej.

Z analizy dotychczas zrealizowanych eksperymentów wynika, że próby wytwarzania warstw o strukturze polikrystalicznej podejmowane były niejednokrotnie, a najbardziej obiecujące wyniki uzyskiwano przy zastosowaniu laserów ekscymerowych KrF i ArF pracujących w zakresie ultrafioletu dla długości fal, $\lambda < 400 \text{ nm}$, przy czym proces ablacyjnego

wytwarzania warstw hydroksyapatytowych prowadzony był w środowisku pary wodnej przy ciśnieniu w zakresie 30-40 Pa.

W związku z powyższym niniejsza praca jest kolejną próbą przeprowadzenia badań optymalizacyjnych związanych z wytwarzaniem warstw hydroksyapatytowych. Autor proponuje zarówno badania w środowisku pary wodnej przy ciśnieniu 20 Pa, jak i badania porównawcze przy niskim ciśnieniu powietrza w komorze eksperymentalnej ($\sim 7 \times 10^{-3}$ Pa).

Celem pracy jest wyznaczenie związków między parametrami gazu roboczego, a parametrami obłoku takimi jak: prędkość, gęstość i temperatura elektronów oraz własnościami osadzonej warstwy, a także porównanie wyników w/w pomiarów z istniejącymi modelami teoretycznymi.

Badania zostały zrealizowane w Instytucie Optoelektroniki WAT przy użyciu lasera ArF pracującego na długości fali $\lambda=193$ nm przy gęstości energii promieniowania laserowego na tarczy 7 J/cm^2 w impulsie o czasie trwania, 20 ns. Do zrealizowania celu pracy doktorant proponuje badania spektroskopowe oraz wizualizację ekspansji plazmy ablacyjnej. Weryfikacja przydatności uzyskanych warstw hydroksyapatytowych, prowadzona jest za pomocą mikroskopu sił atomowych, spektrometru fourierowskiego pracującego w zakresie podczerwieni oraz dyfraktometru rentgenowskiego.

Uzasadniając powyższy cel pracy, doktorant wyjaśnia, że w przypadku lasera ArF nie były dotychczas prowadzone eksperymenty ablacyjnego nanoszenia warstw hydroksyapatytu przy gęstości energii promieniowania laserowego na tarczy na poziomie 7 J/cm^2 . Nie były również publikowane wyniki pomiarów parametrów termodynamicznych plazmy ablacyjnej zawierającej cząstki hydroksyapatytu, a w szczególności brak jest danych na temat zależności temperatury i gęstości elektronów w ekspandującym obłoku plazmowym w funkcji odległości od tarczy.

Biorąc pod uwagę powyższe wyjaśnienia doktoranta należy uznać sformułowany cel pracy za zasadny. Jednakże, nie wynika to jasno przedstawionego przeglądu literatury, który został potraktowany przez autora pracy bardzo skrótowo, a miejscami nawet tendencyjnie. Dokonując analizy stanu wiedzy na podstawie literatury doktorant nie odnosi się zarówno do diagnostyk związanych z pomiarem parametrów plazmy ablacyjnej jak i technik umożliwiających określenie parametrów nanoszonych warstw hydroksyapatytowych na podkłady z tytanu.

W rozdziale 2 przedstawiony jest układ eksperymentalny do badania dynamiki i parametrów plazmy ablacyjnej oraz aparatura i metody stosowane do oceny parametrów osadzonych warstw w zrealizowanych eksperymentach.

Bazę aparaturową dla stosowanych w eksperymentach diagnostyk stanowiły następujące przyrządy: spektrograf Hilger & Watts o rozdzielczości 10 Å/mm, kamera ICCD Andor iStar wyposażona w mikrokanalikowy wzmacniacz obrazu i umożliwiająca rejestrację obrazu z czasem ekspozycji kilkuset nanosekund, fotopowielacz Hamamatsu H7732_10, oscyloskop Tektronix TDS 3014. Spektrograf mógł być używany również jako monochromator.

Odpowiednie zestawienie w/w aparatury umożliwiło zrealizowanie:

- pomiarów widma plazmy ablacyjnej lub profilu wybranych linii z rozdzielczością czasową przy zestawieniu aparatury w konfiguracji: spektrograf - kamera ICCD,
- pomiarów zmian intensywności wybranych linii widmowych w funkcji czasu z użyciem: spektrografu (pracującego w trybie monochromatora), fotopowielacza oraz oscyloskopu,
- wizualizacja świecenia własnego plazmy ablacyjnej w zakresie widzialnym oraz dla wybranych linii widmowych za pomocą kamery ICCD.

Oceniając ten rozdział uważam, że został on potraktowany zbyt skrótowo jeśli się weźmie po uwagę, że praca ma charakter wybitnie eksperymentalny. Odnosi się to zarówno do §2.1 w którym opisywane są stosowane diagnostyki jak i do §2.2, gdzie autor prezentuje techniki badania osadzonych warstw. W §2.1 opis diagnostyk przedstawiony jest chaotycznie, akcentowane są rzeczy nieistotne tak jak np. nazwy firmowe aparatury albo rysunki konstrukcyjne specjalistycznych przyrządów, kosztem braku istotnych informacji na temat funkcjonowania w/w diagnostyk. W przypadku spektrografu jego nazwa firmowa Hilger&Watts nic nie mówi, autor powinien podać przynajmniej co jest elementem dyspersyjnym, siatka czy kryształ. Odnośnie diagnostyki związanej z obrazowaniem ekspansji plazmy za pomocą kamery ICCD, autor nie informuje jakie rodzaju filtry będą stosowane do wydzielenia wybranych linii. Określenie spektralne jest niejednoznaczne i autor powinien podać nazwę filtrów barwnych lub numer filtru interferencyjnego. Na str. 15 (linia 9 od góry akapitu), gdzie autor opisuje lokalizację tej diagnostyki jest błąd. Zamiast słowa „równoległe” powinno być „prostopadłe”. Ponadto, rysunki konstrukcyjne kamery ICCD oraz mikrokanalikowego wzmacniacza obrazu są zbędne, nic nie wnoszą, a zamiast nich autor powinien skoncentrować się na bardziej szczegółowym opisie w/w diagnostyk.

W przypadku, &2.2 opis stosowanych technik do badania parametrów osadzanych warstw jest encyklopedyczny. Ja rozumiem, że autor korzystał z firmowych przyrządów i metod, ale to nie zwalnia go od bardziej szczegółowego opisanie metodologii pomiaru poszczególnych technik.

W rozdziale 3 przedstawiony jest model teoretyczny ekspansji plazmy laserowej zaproponowany w pracy: N. Arnold, J. Gruber, and J. Heitz, *Appl. Phys. A* **69** (Suppl.), S87 (1999). W oparciu o powyższy model interpretowane są rezultaty pomiarów dynamiki frontu plazmy ablacyjnej dla różnych ciśnień gazu roboczego w komorze eksperymentalnej: powietrza przy ciśnieniu 7×10^{-3} Pa i pary wodnej przy ciśnieniu 20 Pa.

Zarówno pomiary wykonane w zakresie widzialnym jak i dla wybranych linii wapnia, Ca potwierdziły zgodność z modelem teoretycznym. Z pomiarów tych wynika, że w początkowym etapie (do chwili około 700 ns) ekspansja ma taki sam charakter dla przypadku niskiego jak i wysokiego ciśnienia. Prędkość obu frontów osiąga wartość 1.75×10^4 m/s. Dla czasów ekspansji > 700 ns, w przypadku wysokiego ciśnienia (pary wodnej, $p=20$ Pa), formowana jest fala uderzeniowa, obłok jest hamowany, a jego prędkość spada z 1.75×10^4 m/s do 2×10^3 m/s w odległości 25 mm od tarczy.

Powyższy rozdział, podobnie jak poprzednie dwa rozdziały, doktorant potraktował w pewnym sensie skrótowo. Dotyczy to głównie sposobu i formy przedstawienia w §3.1 teoretycznego opisu badanego zjawiska. Doktorant, zamiast scharakteryzować istniejące modele teoretyczne i przedstawić swój punkt widzenia odnośnie modelowania procesu oddziaływania plazmy laserowej z otaczającym gazem, ograniczył się tylko do modelu przedstawionego w w/w pracy. Zupełnie niepotrzebnie przeniesione są z tej pracy, po przeredagowaniu, duże fragmenty tekstu, wzory i rysunki, zwłaszcza, że doktorant z większości z nich nie korzysta przy interpretacji wyników eksperymentalnych. Wprowadzone przez niego pewne modyfikacje głównie tekstu i rysunków utrudniają tylko zrozumienie opisu modelu.

Nie uważam za naganne korzystanie przy interpretacji wyników eksperymentalnych z teorii i modeli teoretycznych opublikowanych przez innych autorów, wręcz odwrotnie, jest to powszechnie stosowane przez eksperymentatorów. Jednakże, moim zdaniem podejście doktoranta odbiega jednak od sposobu prezentowania wyników prac własnych w powiązaniu z pracami innych autorów w publikacjach i monografiach naukowych. Sugeruje ono bowiem, sztuczne rozbudowanie pracy.

Oczekuję więc w tej sprawie wyjaśnień od doktoranta podczas obrony.

Podsumowując ten rozdział stwierdzam, że nie mam większych zastrzeżeń, odnośnie sposobu prezentowania wyników pomiarów dynamiki plazmy ablacyjnej wykonanych za pomocą diagnostyk opisanych w rozdziale 2. Jedyнным błędem edytorskim w tym rozdziale jest błąd w podpisie rys. 3.4. Zamiast słowa „trzy” powinno, być „cztery”.

W rozdziale 4 przedstawione są pomiary koncentracji elektronowej i temperatury plazmy ablacyjnej metodami spektroskopowymi. Koncentrację elektronową wyznaczono metodą starkowskiego poszerzenia wybranych linii widmowych Ca. W pobliżu tarczy brane były pod uwagę linie jonowe CaII, zaś w dużej odległości linie atomowe CaI. Natomiast, wartości temperatury elektronowej w obłoku plazmowym określane były z relacji między natężeniami linii atomowych CaI, jonowych CaII oraz widma ciągłego. Na podstawie stosunku natężeń linii atomowej do widma promieniowania ciągłego oraz natężeń linii atomowej do jonowej wyznaczano temperaturę elektronową w pobliżu tarczy. Dla dużych odległości od tarczy, temperatura wyznaczana była na podstawie względnych natężeń wybranych linii z widzialnego zakresu widma. Należy pamiętać, że otrzymane wartości koncentracji i temperatury elektronowej są uśrednione zarówno przestrzenne (dla wybranego przekroju poprzecznego) jak i w czasie ze względu na stosunkowo długi czas ekspozycji kamery ICCD. Dodatkowym ograniczeniem tych pomiarów jest konieczność wykonywania ich dla różnych linii widmowych w zależności od odległości od tarczy.

Chciałbym podkreślić, że mimo tego niedociągnięcia powyższe pomiary z wystarczającym przybliżeniem pozwoliły uzyskać informacje na temat zmian koncentracji i temperatury elektronowej w obłoku plazmowym proponowane w celu pracy. Okazały się one przydatne dla optymalizacji procesu nanoszenia warstw hydroksyapatytowych. W komentarzu chciałbym wyjaśnić, że pomiary koncentracji i temperatury elektronowej z rozdzielczością przestrzenną i czasową są niezwykle trudne do zrealizowania, gdyż wymagają stosowania trudnych technicznie i kosztownych diagnostyk, takich jak wielo-kadrowa interferometria lub rozproszenie Thompsona. W związku z czym wysoko oceniam merytoryczną wartość uzyskanych wyników w tym rozdziale.

Błędy edytorskie w tym rozdziale to:

- str. 52, trzeci wiersz od dołu: zamiast „tabele 3.2 oraz 3.3” powinno być „tabele 4.2 oraz 4.3”.
- str. 54, 4 linia od góry: zamiast „który przypadku” powinno być „który w przypadku”.

W rozdziale 5 przedstawione są wyniki analiz osadzonych warstw hydroksyapatytowych w zrealizowanych eksperymentach plazmowych. Przedstawione są wyniki badań za pomocą spektrometru furierowskiego pracującego w podczerwieni, dyfraktometru rentgenowskiego oraz badania topografii warstw przy użyciu mikroskopu sił atomowych.

Analiza widm furierowskich warstw hydroksyapatytu osadzanych w środowisku pary wodnej przy ciśnieniu 20 Pa jak i bez pary wodnej przy ciśnieniu powietrza 1×10^{-2} Pa oraz przy różnych temperaturach podłoża w zakresie 150°C - 650°C pozwoliły zidentyfikować najczęściej występujące pasma absorpcyjne i przyporządkować im określony typ drgań związany z występowaniem grup: OH, CO_3 , CH, PO_4 . Obecność grup CO_3 , oraz OH wskazuje na możliwość formowania się w osadzanych warstwach biologicznego hydroksyapatytu. Badania te potwierdziły, że warstwy osadzane przy temperaturach poniżej 450°C , wykazują dominację fazy amorficznej, natomiast warstwy osadzane w temperaturach wyższych od 450°C zdominowane są przez fazę polikrystaliczną.

Widma dyfrakcyjne potwierdziły, że ewentualne istnienie biologicznego hydroksyapatytu jako jednej z faz obecnych w osadzanych warstwach nie wpływa negatywnie na krystalizowanie się warstwy w obecności pary wodnej.

Z kolei badania topografii powierzchni osadzonych warstw w środowisku pary wodnej przy ciśnieniu 20 Pa charakteryzują się wyraźnie rozwiniętą powierzchnią uformowaną z

konglomeratów o rozmiarach 1-2 μm , które posiadają strukturę poprzecznych warstw odpowiadającą kryształitom.

Nie mam uwag merytorycznych do tego rozdziału. Przedstawione wyniki badań osadzonych warstw za pomocą trzech w/w diagnostyk są przekonywujące. Nie zauważyłem błędów literowych, jedyny błąd interpunkcyjny występuje na str. 61 (4 wiersz od góry w pierwszym akapicie): po słowie wodnej powinien być usunięty przecinek.

Ocena rozprawy

Biorąc po uwagę powyższą opinię na temat poszczególnych rozdziałów pracy uważam, że doktorant zrealizował cel rozprawy związany z wyznaczeniem parametrów hydrodynamicznych plazmy ablacyjnej, potrzebnych do optymalizacji procesu nanoszenia warstwy hydroksyapatytu na podłożu ze stopu tytanu.

Realizując powyższy cel doktorant wykonał prace o charakterze technicznym oraz naukowym. Bezpośrednim wkładem autora w realizację pracy o charakterze technicznym jest zainstalowanie na eksperymencie w IO WAT spektroskopowej aparatury diagnostycznej umożliwiającej pomiary dynamiki i parametrów obłoku plazmowego oraz zrealizowanie badań dla różnych warunków eksperymentalnych.

Do prac mających aspekt naukowy należy zaliczyć opracowanie i analiza otrzymanych rezultatów, porównanie tych wyników z modelem teoretycznym oraz sformułowanie wniosków końcowych. Wymiernym wkładem w tematykę dotyczącą zakresu pracy są informacje na temat dynamiki plazmy ablacyjnej oraz zależności temperatury i koncentracji elektronowej w funkcji położenia od tarczy oraz czasu. Na ich podstawie określono między innymi energię cząstek osadzanego hydroksyapatytu w różnych warunkach eksperymentalnych.

Niekwestionowanym osiągnięciem wykonanych badań jest uzyskanie warstw hydroksyapatytowych, na podkładach tytanu, o strukturze polikrystalicznej, co potwierdzone zostało, między innymi, przez szczegółowe badania tych warstw wykonane na wydziale Inżynierii Materiałowej i Ceramiki w Katedrze Technologii Ceramiki i Materiałów Ogniotrwałych AGH w Krakowie. Taka cecha otrzymanych warstw hydroksyapatytowych – polikrystaliczność, stwarza duże możliwości wykorzystania ich w medycynie.

Odnosząc się do niedociągnięć wymienionych wcześniej, stwierdzam, że większość z nich ma dla mnie charakter drugorzędny, ponieważ nie były przeszkodą w zrozumieniu i ocenie przedstawianego materiału naukowego w rozprawie. Jednakże nie mogą one pozostać bez wpływu na końcową ocenę pracy, dlatego pozostawiam je refleksji doktoranta jako potencjalnego autora prac i monografii.

Podsumowując recenzję stwierdzam, że przedstawiona przez Pana mgr. Marcina Jedyńskiego rozprawa doktorska pt.: „Wpływ gazu otaczającego na osadzanie impulsem laserowym hydroksyapatytu na podkładach ze stopu tytanu”, spełnia wszystkie wymogi merytoryczne i formalne wynikające z obowiązujących obecnie przepisów o stopniach naukowych, dlatego wnioskuję o dopuszczanie jej do publicznej obrony.

