



Łódź, dnia 02.05.2021 r.

**WYDZIAŁ FIZYKI
i INFORMATYKI
STOSOWANEJ**

Uniwersytet Łódzki

Dr hab. Paweł Kowalczyk, prof. UŁ
Kierownik Katedry Fizyki Ciała Stałego
Uniwersytet Łódzki
ul. Pomorska 149/153
90-236 Łódź
e-mail: pawel.kowalczyk@uni.lodz.pl

**Ocena rozprawy doktorskiej mgr inż. Arkadiusza Gertycha
pt. „Badanie właściwości fononowych i termicznych cienkich warstw materiałów
niskowymiarowych”**

W przedstawionej do recenzji pracy doktorskiej wykonanej pod kierunkiem prof. dr hab. inż. Mariusza Zdrojka z Wydziału Fizyki Politechniki Warszawskiej, mgr inż. Arkadiusz Gertych podejmuje tematykę charakteryzacji własności termicznych cienkich warstw WS_2 , MoS_2 , nanorurek węglowych, grafenu i masywnego MoS_2 . Autor rozprawy dołożył starań aby cienkie warstwy dichalkogenków metali przejściowych wykonane zostały w formie płatków. Badania podjęte przez doktoranta wykonywane były z wykorzystaniem spektroskopii ramanowskiej i pozwoliły na określenie przewodności cieplnej w płaszczyźnie warstw jak i międzypowierzchniowej przewodności cieplnej do podłoża. W pracy po raz pierwszy określono oba parametry dla płatkowych warstw WS_2 i MoS_2 osadzonych na SiO_2 . Pokazano również na przykładzie kryształów MoS_2 , że proponowana metoda pomiarowa może zostać zastosowana do analizy materiałów objętościowych. Autor wskazał również, że pomiary z zastosowaniem spektroskopii ramanowskiej zawodzą w przypadku tlenku i zredukowanego tlenku grafenu z powodu silnej degradacji badanego materiału. Nie powiodły się również pomiary na heksagonalnym azotku boru, w którym z kolei nie zaobserwowano odpowiednio silnego oddziaływania promieniowania laserowego z modami fononowymi. Z informacji zawartych na końcu rozprawy wynika, iż pan Arkadiusz Gertych jest współautorem 13 prac (w tym jedna w recenzji) opublikowanych w dobrych czasopismach naukowych. Wyniki swoich badań prezentował na sześciu konferencjach naukowych w tym na czterech o zasięgu międzynarodowym. Autor rozprawy wraz ze współpracownikami posiada jeden patent. Uczestniczył w siedmiu projektach badawczych z czego w trzech był kierownikiem.

Rozprawa doktorska podzielona została na osiem rozdziałów z czego pierwszy to Motywacja i Cele Pracy a ósmy to Podsumowanie. W rozdziale pierwszym Autor wprowadza czytelnika w tematykę związaną z materiałami 2D i na bardzo ogólnym poziomie z metodologią pomiarową. W drugim rozdziale pt. „Wprowadzenie” Autor opisuje spektroskopię Ramana, niektóre wielkości fizyczne charakteryzujące właściwości termiczne ciał stałych oraz strukturę krystaliczną i fononową materiałów badanych w ramach wykonywania swojej pracy doktorskiej. W rozdziale trzecim doktorant opisuje metodologię badań skupiając się na przygotowaniu próbek oraz metodach wyznaczania własności termicznych materiałów. Opisuje również wykorzystane urządzenia badawcze. Rozdział czwarty poświęcony został opto-termicznej metodzie ramanowskiej wyznaczania przewodności cieplnej. Informacje zawarte w tym rozdziale ilustrowane są przykładem pomiaru prowadzonego na cienkim płątku grafitowym o grubości 11 warstw. Rozdział piąty jest jednym z najważniejszych w całej rozprawie. W rozdziale tym Autor koncentruje się na wyznaczeniu własności termicznych cienkich warstw płątkowego MoS₂ i WS₂. Przeprowadzone pomiary pozwoliły na określenie przewodności cieplnej obu materiałów w płaszczyźnie próbki jak i międzypłaszczyznowej do podłoża. W rozdziale szóstym autor skupia się na analizie czynników mogących wpływać na pomiary z wykorzystaniem spektrometrii ramanowskiej w szczególności niejednorodności próbki oraz niepewności pomiarowej użytego w pomiarach instrumentu. Badania te przeprowadzone zostały na warstwach nanorurek węglowych. W rozdziale siódmym przedstawiony został przykład zastosowania spektroskopii ramanowskiej do wyznaczania anizotropii przewodności cieplnej kryształu MoS₂. Rozdział ósmy zawiera krótkie podsumowanie, w którym w punktach Autor wskazał najważniejsze wnioski wynikające z przeprowadzonych badań stanowiących podstawę recenzowanej rozprawy doktorskiej. Pracę kończy Bibliografia licząca 134 pozycje.

Stronę formalną przedstawionej do recenzji rozprawy oceniam dobrze. Praca jest bardzo estetyczna a rysunki i tabele dobrej jakości i bardzo czytelne. Autor nie ustrzegł się jednak kilku pomyłek – moje uwagi krytyczne dotyczące formalnej strony pracy przedstawiam poniżej:

- W pracy odnaleźć można drobne błędy stylistyczne związane z interpunkcją w szczególności nagminny brak przecinka, przed słowem który. Zdarzają się również niepoprawne końcówki i pojedyncze błędy ortograficzne.
- Autor stosuje różne style cytując kilka źródeł na raz: niekiedy z przecinkiem między odnośnikami literaturowymi ([A],[B]) a częściej bez przecinka ([A][B]). W rozdziale 5 przecinek między cytowaniami formatowany jest jako superskrypt.
- Często cytowanie jest dostawione do wyrazu bez spacji a czasami ze spacją. Niekiedy cytowania pojawiają się po kropce kończącej zdanie a częściej przed nią.
- W pracy pojawiają się niefortunne określenia wynikające w moim odczuciu ze skrótów myślowych, które powodują, że niektóre zdania są ciężkie w zrozumieniu.
- Dane zaprezentowane na rys. 2.9 powinny mieć zmienioną kolejność: najpierw grafit, potem grafen i stożek Dirac’a - wtedy opis w tekście byłby zgodny z rysunkiem.
- Podobna zmiana kolejności dotyczy rysunku 3.4, do którego Autor odnosi się zaczynając od (c) a kończąc na (a).
- Autor formułuje myśli w stylu bardziej zbliżonym do przewodnika poprzez używanie słów w pierwszej formie liczby mnogiej (np. zrobmy, pokażmy) co oczywiście nie jest błędem, ale nieco odbiega od kanonu językowego używanego w rozprawach naukowych gdzie stosowane są raczej formy bezosobowe lub forma dokonana pierwszej osoby liczby mnogiej.

- Oznaczenie liniowych współczynników termicznych na rysunkach 5.4b i 5.9a są różne. Wprowadza to niepotrzebną komplikację i nieznacznie utrudnia zrozumienie pracy.

Merytoryczną stronę pracy oceniam wysoko. Autor podjął się wykonania pomiarów własności termicznych cienkich warstw materiałów dwuwymiarowych przygotowanych w formie płatek. W tym celu wykorzystał spektroskopię ramanowską. W szczególności na uwagę zasługują pomiary wykonane na pojedynczych warstwach MoS_2 i WS_2 naniesionych w postaci warstw o grubościach do kilkudziesięciu nanometrów. Jak sam Autor podkreśla w swojej rozprawie, tego typu pomiary nie zostały wykonane nigdy wcześniej a tym samym ich wartość dla społeczności naukowej jest bardzo duża. Warto tu również wspomnieć, że w recenzowanej pracy po raz pierwszy dokonano pomiarów anizotropii przewodnictwa termicznego materiałów objętościowych za pomocą spektroskopii ramanowskiej. W moim odczuciu oba powyższe dokonania stanowią bardzo duże osiągnięcie Autora i zespołu, w którym prowadził swoje badania. W swojej rozprawie Doktorant zwraca również uwagę na brak jednorodności materiałów dwuwymiarowych oferowanych komercyjnie i proponuje opto-termiczną metodę ramanowską jako jedną z technik szybkiej charakteryzacji materiałów. W moim odczuciu jest to bardzo celna uwaga – oferowane materiały 2D mają mocno niejednorodną strukturę i korzystające z nich laboratoria powinny wypracować metodologię wstępnej charakteryzacji zakupionych nanomateriałów. Autor wskazuje również, że wiele pomiarów liniowego współczynnika temperaturowego raportowanych w literaturze może być niepoprawnych ze względu na opisaną w pracy doktorskiej nieliniowość zmian tego współczynnika na skutek wyboru temperatury początkowej. Jest to w moim odczuciu bardzo ważny wniosek wynikający z badań prowadzonych przez doktoranta. W trakcie lektury pracy zwróciłem również uwagę na fakt braku przesunięcia pików ramanowskich na skutek oświetlania próbki laserem w trakcie badań hBN. Jest to bardzo ciekawy problem i przy okazji tej obserwacji rodzi się szereg pytań naukowych, które mogą stać się załączkiem całej nowej serii eksperymentów.

W trakcie lektury pracy nasunął mi się szereg uwag i pytań, który wymienione są poniżej:

- Rozdział pierwszy w pracy nie jest poparty żadnymi cytowaniami. W treści pracy wiele twierdzeń podawanych przez Autora mogłoby zawierać odnośniki do literatury.
- Bez straty dla pracy można by usunąć z rozdziału drugiego opis hBN i GO/rGO.
- Na stronie 24 Autor wspomina, że zaproponowana metoda pomiarowa nie pozwala na pomiar pojemności cieplnej. Co należałoby zrobić aby takie pomiary były możliwe?
- Na stronie 26 rozprawy Doktorant informuje czytelnika, że zależność 2.14 (strona 25, wzór na przewodnictwo cieplne) nie może być stosowana dla niektórych kryształów. Nie podaje jednak informacji dla jakich materiałów może być stosowana a dla jakich nie. Co decyduje o aplikowalności tego równania dla konkretnych materiałów?
- Na stronie 33 Autor definiuje wektor chiralny opisujący nanorurkę za pomocą pary liczb n , m i podaje, że są to liczby naturalne. Wydaje się jednak, że w ogólności mogą to być liczby całkowite.
- Na stronie 34 Autor twierdzi, że GO to materiał o strukturze grafenu – jest to jednak bardzo nieprecyzyjne określenie i w ogólności może być błędne.
- Na stronie 44 Autor opisuje eksfoliację nanomateriałów przez ultrasonikację zawiesin. Przy tej okazji wspomina o hBN nie podając jednak ścieżki przygotowania próbek. Czy w pierwszym etapie próbki były eksfoliowane taśmą klejącą? Jeśli tak to jak odczepiono materiał od taśmy przed sonikacją?

- Na diagramie 3.4 (strona 50) Doktorant porównał dostępne techniki pomiarowe. To bardzo czytelna metoda porównania jednak wydaje mi się, że do rysunku wkraść się błąd, według którego dokładność pomiaru w metodzie ramanowskiej jest umiarkowana gdy tymczasem na stronie 49 rozprawy Autor informuje czytelnika, że dokładność ta jest 1-2 rzędy wielkości gorsza niż w innych metodach. Wydaje się więc, że punkt na diagramie odpowiadający dokładności pomiarowej metody ramanowskiej powinien być umieszczony dużo bliżej środka okręgu. Aczkolwiek, podkreślić należy że rysunek ten pochodzi z pracy [57] i być może potencjalny błąd jest zwyczajnie powtórzony przez Autora.
- Na rys. 4.2 (strona 58) Autor pokazuje obliczony rozkład temperatury na dwuwymiarowej warstwie. Niestety wymiary poprzeczne na diagramach (b) i (c) nie zostały wyskalowane. Jakiego rzędu są wartości X podane na obu rysunkach?
- Na rysunku 4.3 (strona 60) Autor przedstawia wyniki charakteryzacji płątka „wielowarstwowego grafenu”. Jednak widmo ramanowskie oraz pomiar AFM wskazują, że jest to raczej płatek grafitowy (ilość warstw >10) i nazywanie go grafenem jest raczej nadużyciem. Na tym samym rysunku w prawym dolnym rogu widać inny płatek być może o mniejszej grubości. Czy przeprowadzono analizę tego płątka?
- W podrozdziale 4.2 (strony 59-63) Autor przedstawia wyniki pomiarów termicznych na płatkach grafitu (wielowarstwy grafenowej) i na końcu tego podrozdziału porównuje zmierzone w swoich eksperymentach wyniki z tymi dostępnymi w literaturze – nie podaje jednak żadnych wartości liczbowych z literatury. Bez dogłębnej znajomości tematyki czytelnikowi jest bardzo trudno odnieść się do uzyskanych przez Doktoranta wyników. Szkoda, że nie pokusił się on o zamieszczenie tabeli z wynikami literaturowymi.
- Na stronie 71 Autor wskazuje na obecność maksimum rejestrowanego w okolicach 520 cm^{-1} dla cienkiej warstwy płatek WS_2 i powiązanego z podłożem krzemowym. Jednak dla próbki masywnej to maksimum również występuje. Może więc nie świadczy ono o przezroczystości warstwy a jest związane z jakimś zanieczyszczeniem.
- Na stronie 71 Autor dyskutuje rozdzielenie modu A_{1g} i podaje „najprawdopodobniejsze” wyjaśnienie, w ramach którego w próbce są zarówno mono- jak i wielowarstwy. Czy Autor może podać inne wyjaśnienia poczynionej obserwacji? Być może efekt rozczepienia pasma jest skutkiem pojawienia się naprężeń? Dalej Autor czyni założenie, że źródłem A^* są monowarstwy – na jakiej podstawie? Bazując na tym założeniu wyznacza odległość energetyczną do maksimum E_{1g} , które również składa się z kilku komponentów, nie wyjaśnia jednak, który z komponentów E_{1g} jest użyty i dlaczego akurat ten.
- Degradacja próbek WS_2 i MoS_2 jest tu ważnym aspektem, który może mieć wpływ na wyniki raportowane w pracy. Oba typy próbek zakupione zostały w postaci proszków. Czy Autor przeprowadził analizę chemiczną proszków w celu potwierdzenia ich czystości i braku degradacji? Jaką Autor ma pewność, że badania prowadzone były na czystych warstwach obu materiałów?
- Opisując rysunek 5.5c (strona 75) Autor twierdzi, że liniowy współczynnik temperaturowy dla modu A_{1g} stabilizuje się począwszy od 300 K, jednak dane na rysunku a w szczególności słupki błędów wskazują, że temperatura powinna być przynajmniej o 20 K wyższa.
- Na stronie 79 Autor opisuje sposób pomiaru grubości próbek poprzez selektywne reaktywne trawienie jonowe. Czy proces ten może prowadzić do osadzania się dodatkowych warstw na powierzchni a tym samym do błędów odczytu grubości? Jeśli tak jaki może być ten błąd?
- Wyznaczenie kluczowych współczynników k , g dla MoS_2 bazowało tylko na dopasowaniu teorii do kilku punktów eksperymentalnych w przeciwieństwie do WS_2 . Co więcej porównanie obu dopasowań (rysunki 5.4d i 5.9b) wskazuje na potencjalnie duży rozrzut punktów pomiarowych

dla dużych promieni wiązki (co widać na rys. 5.9d dla WS_2). Jednak błędy pomiarowe zaznaczone na rys. 5.9b są bardzo małe co budzi pewien niepokój w kontekście poprawności wyznaczonych parametrów k i g . Czy Autor może oszacować błąd związany z dopasowaniem teorii do eksperymentu w szczególności dla MoS_2 ?

- Autor konkluduje w swojej pracy, że liniowy współczynnik temperaturowy jest stały w funkcji zmiany grubości warstw MoS_2 . Jest to trochę niefortunne sformułowanie gdyż nawet po uwzględnieniu błędów pomiarowych współczynnik ten nieznacznie się zmienia.

Podsumowanie

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska mgra inż. Arkadiusza Gertycha związana jest z pomiarami własności termicznych materiałów niskowymiarowych. Zawarte w niej wyniki są oryginalne i zostały przedstawione w serii trzech artykułów naukowych, z których dwa zostały opublikowane a jeden jest w recenzji. Rozprawa przygotowana przez mgra inż. Arkadiusza Gertycha wskazuje jednoznacznie o jego zdolności do samodzielnego prowadzenia pracy naukowej a również do aplikowania o środki finansowe na badania. Niewielkie uchybienia edytorskie występujące w rozprawie nie wpływają znacząco na jej poziom naukowy i moją jej pozytywną ocenę. Stwierdzam, że przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska mgra inż. Arkadiusza Gertycha spełnia warunki stawiane przez Ustawę o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki i wnioskuję o dopuszczenie doktoranta do publicznej obrony rozprawy.


dr hab. Paweł Kowalczyk, prof. UŁ