

Dr hab. Mikołaj Lewandowski, Prof. UAM

Centrum NanoBioMedyczne

Uniwersytet im. Adama Mickiewicza

ul. Wszechnicy Piastowskiej 3

61-614 Poznań

Tel.: +48737474700

E-mail: lewandowski@amu.edu.pl

Recenzja rozprawy doktorskiej pt. „Wykorzystanie spektroskopii Ramana w badaniach materiałów niskowymiarowych” autorstwa mgr. inż. Michała Piskorskiego

Rozprawa doktorska została przygotowana na Wydziale Fizyki i Informatyki Stosowanej Uniwersytetu Łódzkiego pod opieką dr. hab. Witolda Kozłowskiego – pełniącego funkcję Promotora – oraz dr. hab. Pawła Krukowskiego – pełniącego rolę Promotora pomocniczego. Celem pracy było skonstruowanie układów pomiarowych do realizacji badań spektroskopii Ramana materiałów 2-wymiarowych (2D) w kontrolowanych warunkach środowiskowych: ochronnej atmosferze argonu oraz warunkach ultra-wysokiej próżni (UHV) i niskich temperaturach.

Konstruowanie układów pomiarowych stanowi niezwykle cenny i często niedoceniany element fizycznego rzemiosła. Obecnie jedynie nieliczni fizycy podejmują się tego ambitnego zadania, łączącego elementy projektowania komputerowego, mechaniki precyzyjnej, elektroniki/elektryki, pneumatyki i hydrauliki, a także specjalistycznej wiedzy fizycznej. Szczególnie żmudnym i wymagającym procesem jest optymalizacja skonstruowanych układów pomiarowych do momentu uzyskania pierwszych wartościowych wyników. Fakt podjęcia się przez Doktoranta realizacji wspomnianego zadania zasługuje w tym kontekście na szczególne uznanie. Wykorzystanie zaawansowanych technik pomiarowych do badania struktury i właściwości materiałów 2D wpisuje się z kolei w wiodące światowe trendy badawcze, przez co tematykę rozprawy można uznać nie tylko za ambitną, ale też aktualną.

Praca doktorska jest napisana w języku polskim i liczy 121 stron. Rozpoczyna ją Streszczenie w języku polskim i angielskim, po którym zamieszczono wykaz stosowanych skrótów i symboli oraz spis treści. Na część główną składa się 5 rozdziałów, z których większość opisuje wyniki przeprowadzonych prac konstrukcyjnych oraz eksperymentalnych. Układ rozdziałów jest logiczny. Całość wieńczy spis publikacji, zgłoszeń patentowych i doniesień konferencyjnych Autora, a także liczący 213 pozycji wykaz cytowanej literatury. Język rozprawy jest w ogólności poprawny, a błędy literowe bardzo nieliczne. Strona graficzna jest dopracowana.

Rozdział 1 „Wstęp” przedstawia motywację do podjęcia prac i postawione cele, podkreślając wagę realizacji badań materiałów 2D w kontrolowanych warunkach środowiskowych. Następnie zapoznaje czytelnika z efektem Ramana w ujęciu teorii klasycznej i kwantowej, przedstawia i omawia przykładowe widma ramanowskie, a także budowę, podstawowe parametry oraz zalety i wady spektrometrów o różnej geometrii optycznej. Na koniec wspomina o technikach pokrewnych do klasycznej spektroskopii ramanowskiej: powierzchniowo wzmocnionej spektroskopii Ramana (SERS) oraz spektroskopii Ramana wzmocnionej ostrzem (TERS). Rozdział ten jest bardzo szczegółowy, ukazując wysoki poziom merytoryczny Doktoranta. Jedyne, czego mi w nim zabrakło, to opis – choćby kilkuzdaniowy – innych stosowanych przez Autora metod badawczych: AFM i KPFM. Tę część rozprawy oceniam bardzo wysoko.

Rozdział 2 stanowi opis konstrukcji układu pomiarowego składającego się ze spektrometru Ramana zintegrowanego z komorą rękawicową, który umożliwia zarówno wytwarzanie próbek w ochronnej atmosferze argonu, jak i realizację w tych samych warunkach pomiarów ramanowskich. Doktorant przedstawia ewolucję układu wspominając o napotykanym ograniczeniach, które prowadziły do kolejnych modyfikacji. Co istotne, ostateczna wersja stanowiska umożliwia nie tylko punktową rejestrację widm Ramana, ale również rejestrowanie map sygnałów ramanowskich oraz map konfokalnych. Zrealizowane prace konstrukcyjne dowodzą, że mgr inż. Michał Piskorski jest zdolnym automatykiem i posiada rozległą wiedzę z zakresu optyki. Zastanawiające jest jedynie zastosowanie w układzie klejonego okna zamiast przepustu światłowodowego, który mógłby potencjalnie zapewnić większe możliwości adaptacyjne. Na kolejnych stronach rozprawy zaprezentowane zostały przykładowe wyniki uzyskane przy użyciu skonstruowanego układu: mapy konfokalne, a także widma spektroskopii Ramana i mapy sygnałów ramanowskich. Próbkami testowymi stanowiły tlenek renu Re_2O_7 , disiarczki molibdenu MoS_2 na złocie oraz płatek grafenu na szkle. Analiza wyników uzyskanych dla wspomnianych próbek pozwoliła Autorowi na dalszą optymalizację układu pomiarowego. Istotną część rozdziału stanowi przedstawienie oryginalnych wyników badań własnych ukazujących długoterminową stabilność strukturalną wysoce-higroskopijnego materiału Re_2O_7 w ochronnej atmosferze argonu oraz jego utlenianie po zaledwie kilkunastosekundowej ekspozycji na powietrze, które dowodzą przydatności skonstruowanego układu pomiarowego w badaniach wrażliwych strukturalnie materiałów 2D. W tym kontekście uważam, że cennym uzupełnieniem badań byłoby przeprowadzenie pomiarów uwzględniających kontrolowane dozowanie powietrza do komory rękawicowej, dzięki czemu możliwa byłaby obserwacja procesu utleniania w czasie. Niezależnie od tego, rozdział ten zawiera szereg wartościowych informacji i w mojej opinii stanowi mocny punkt recenzowanej rozprawy.

W Rozdziale 3 przedstawiono wyniki badań spektroskopii Ramana uzyskane dla wybranych materiałów 2D: 2H- MoS_2 , 1T- TaS_2 , 1T'- MoTe_2 i Td-WTe_2 . Rozpoczyna go krótkie wprowadzenie do tematyki materiałów niskowymiarowych, które jest zwieńczone przedstawieniem podstawowych informacji strukturalnych dotyczących wybranych do badań materiałów, a także występujących w tych materiałach modach drgań. Co warto podkreślić, zarejestrowane przez Autora rozprawy widma zostały zestawione z dostępnymi w literaturze

obliczonymi teoretycznie odpowiednimi zależnościami dyspersyjnymi fononów. W kolejnej części przedstawione zostały wyniki oryginalnych badań własnych dotyczące zmian intensywności sygnałów ramanowskich w funkcji grubości płatków badanych materiałów 2D. Doktorant zarejestrował zarówno widma spektroskopii Ramana, jak i mapy intensywności oraz położenia wybranych sygnałów ramanowskich. Uzyskane wyniki pozwoliły na identyfikację obszarów płatków o różnej grubości, a także wykreślenie zależności intensywności sygnałów od grubości materiału. Obserwowaną anomalną zależność intensywności od grubości Autor przypisuje występowaniu na granicy płatków i podłoża rezonansu Fabry-Pérot, aczkolwiek w pracy nie przedstawiono szczegółowego opisu wspomnianego zjawiska, który pozwoliłby bezpośrednio skorelować występowanie rezonansu ze zmianą intensywności sygnałów ramanowskich. W opisie wyników brakuje również przypisania poszczególnych pików na rejestrowanych widmach do określonych drgań w badanych kryształach. Co więcej, jak dowiadujemy się z rozprawy, w przypadku materiałów $1T'$ -MoTe₂ i T_d-WTe₂ Doktorant dokonał wstępnej charakterystyki mikroskopowej badanych płatków w powietrzu, argumentując to nieobserwowaną w podobnych warunkach degradacją płatków innych materiałów 2D: 2H-MoS₂ i 1T-TaS₂. W mojej opinii sam fakt wyciągnięcia wytworzonych poprzez mechaniczną eksfoliację w komorze rękawicowej płatków na powietrze jest sprzeczny z ideą realizacji badań w ochronnej atmosferze argonu. Interesująca z punktu widzenia poznawczego jest z kolei część rozprawy dotycząca lokalnej degradacji płatków T_d-WTe₂ wskutek oddziaływania ze światłem lasera, która prowadzi do powstawania nanodrutów metalicznego telluru w okolicy badanych płatków. Uzyskane wyniki zostały niestety omówione przez Doktoranta w sposób bardzo ogólny, bez analizy mechanizmów odpowiedzialnych za obserwowane zjawiska. O ile sama redukcja materiału pod wpływem ekspozycji na wysokoenergetyczną wiązkę lasera nie jest zaskakująca, o tyle kształt formowanych nanostruktur może wskazywać na występujące w tym układzie interesujące zjawiska fizyczne. Wyjaśnienie obserwowanych procesów powierzchniowym utlenieniem się płatków podczas krótkiej ekspozycji na powietrze – mimo, iż najbardziej prawdopodobne – nie zostało potwierdzone przez Autora odpowiednimi wynikami.

Rozdział 5 koncentruje się na integracji spektrometru Ramana z pracującym w warunkach UHV mikroskopem LT-STM. Autor omawia zalety pomiarów w warunkach próżni i prezentuje schemat wytworzonego układu pomiarowego. Poza „ultraczystymi” warunkami pomiarów, układ w założeniu pozwoli również prowadzić badania w niskich temperaturach (aż do temperatury ciekłego helu). Integracja niosła ze sobą szereg wyzwań związanych z oświetleniem próbki przez okna w komorze próżniowej oraz kriostacie mikroskopu, a także rejestracją sygnałów ramanowskich przez wspomniane okna i pod ostrym kątem względem powierzchni próbki. Pomimo tych trudności, Doktorantowi udało się zarejestrować przy użyciu wytworzonego układu dobrej jakości widmo krystalicznego krzemu. Rozdział przedstawia również wyniki wykonanych w komorze rękawicowej badań zależności intensywności sygnałów ramanowskich od kąta zbierania sygnału, które pozwoliły na interpretację stosunkowo niskiego poziomu intensywności sygnałów rejestrowanych w komorze UHV. W mojej opinii skonstruowanie układu umożliwiającego badania spektroskopii Ramana w komorze mikroskopu LT-STM stanowi milowy krok w realizowanych przez łódzką grupę

badaniach materiałów 2D i w niedalekiej przyszłości przełoży się na szereg wartościowych wyników naukowych. W tym miejscu warto wspomnieć o zamieszczonym w rozprawie opisie procedury pomiaru drgań mechanicznych w czterech różnych pomieszczeniach laboratoryjnych Wydziału Fizyki i Informatyki Stosowanej Uniwersytetu Łódzkiego, która to procedura pozwoliła na wybranie pomieszczenia najbardziej odpowiedniego do instalacji układu LT-STM. Co istotne, Autor pracy samodzielnie skonstruował wielokomponentowy układ pomiarowy, którego parametry okazały się zbliżone do profesjonalnego urządzenia komercyjnego wypożyczonego na czas pomiarów. Świadczy to o wysokich zdolnościach inżynierskich Doktoranta.

Rozprawę wieńczy liczący 2,5 strony Rozdział 5 zatytułowany „Podsumowanie pracy”, w którym zwięźle opisano zrealizowane prace oraz uzyskane wyniki.

Uwagi ogólne:

- w rozdziałach opisujących wyniki badań własnych Autor często odwołuje się do „Wstępu”, co zasługuje na pochwałę;

- Doktorant użył w rozprawie kilku niefortunnych sformułowań: str. 1 „grafen stał się jednym z najszybciej rozwijających się obszarów badań w fizyce” (grafen jest materiałem, a nie obszarem badań), str. 4 „C.V. Raman za swoje prace i odkrycie efektu nazwanego jego imieniem otrzymał w 1930 roku nagrodę Nobla” (efekt nazwano od nazwiska odkrywcy – nie od imienia), str. 23 „standardową flanszę próżniową DN43CF” (standardowa flansa próżniowa o zbliżonym rozmiarze to DN35CF/DN40CF), str. 48 „Zależność intensywności Si TO od grubości” (powinno raczej być: „...od grubości płatków TMDC”), str. 52 i 54 „czerwony okrąg” oraz „Symbolami okręgu” (przedstawiony symbol to koło), str. 53 „wykres pokazany na 3-8g” („...na Rysunku 3-8g”), str. 53 i 55 „pomocna jest spektroskopia Ramana pokazana na wykresie” (wykres przedstawia widmo spektroskopii Ramana, a nie metodę), str. 64 i 65 „ $5 \times 20 \mu\text{m}^2$ ” (w przypadku nierównych wymiarów obszaru raczej unikałbym stosowania jednostek kwadratowych), str. 64 „można spróbować dostrzec” oraz str. 65 „Kolejnym dużym zaskoczeniem” (zastosowane zwroty mają charakter nieformalny), str. 74 „jakość próżni” (raczej „poziom próżni”), str. 84 „obraz igły i próbki oferowany w zestawie STM” (użyte wyrażenie ma charakter kolokwialny);

- na niektórych prezentowanych mapach sygnałów konfokalnych i ramanowskich (np. na Rysunku 2-7) przydałyby się opisy poszczególnych obszarów próbek, z kolei w przypadku opisów zawartych na innych mapach (np. na Rysunku 3-6) zastosowany rozmiar i kolor czcionki opisu wpływa na jego niską czytelność;

- niektóre rysunki, np. Rysunek 3-7, pojawiają się przed ich pierwszym wymienieniem w tekście;

- omawiana przez Autora w przypadku układu LT-STM niższa niż w klasycznym pomiarze ramanowskim intensywność sygnałów nie świadczy, moim zdaniem, o niskiej sprawności układu: w układach TERS stosuje się zwykle ostrza pokryte złotem lub srebrem, których

obecność w pobliżu próbki – poprzez występujący w nich zlokalizowany rezonans plazmonowy (LSPR) – prowadzi do wzmocnienia sygnałów ramanowskich o kilka rzędów wielkości;

- niektóre skróty są wprowadzane więcej niż raz (np. skrót „TERS” wprowadzono na str. 2, 20 i 76).

W czasie obrony prosiłbym Doktoranta o:

- (1) Porównanie wytworzonych układów pomiarowych – w zakresie parametrów technicznych, możliwości pomiarowych i kosztu zakupu/wytworzenia – z podobnymi układami dostępnymi komercyjnie;
- (2) Wskazanie, które z opisanych wyników badań własnych stanowią nowe i oryginalne dane badawcze;
- (3) Omówienie procedury umieszczania materiału Re_2O_7 w komorze rękawicowej bez ekspozycji go na powietrze oraz procedury nanoszenia badanych płatków materiałów 2D na wybrane podłoża stałe;
- (4) Określenie maksymalnej możliwej do uzyskania w wytworzonych układach pomiarowych rozdzielczości map konfokalnych oraz map sygnałów ramanowskich.

Podsumowując, rozprawa przedstawia opis konstrukcji i wykorzystania dwóch układów umożliwiających realizację pomiarów spektroskopii Ramana w kontrolowanych warunkach środowiskowych: ochronnej atmosferze argonu oraz warunkach UHV i niskich temperaturach. Przy użyciu skonstruowanych układów Doktorant zrealizował szereg oryginalnych badań własnych dotyczących struktury wybranych materiałów 2D oraz ich stabilności w warunkach normalnych. W trakcie realizacji prac mgr inż. Michał Piskorski wykazał się wiedzą z zakresu fizyki i inżynierii, a także zdolnością prowadzenia zaawansowanych prac eksperymentalnych. Jego aktywność naukową potwierdzają dodatkowo wspomniane w rozprawie autorstwo/współautorstwo 11 publikacji naukowych (z których 2 są związane z tematyką doktoratu), 3 zgłoszeń patentowych (1 patent przyznany) oraz 8 doniesień konferencyjnych (1 w formie wystąpienia ustnego i 7 w formie plakatu), a także udział w realizacji projektów badawczych i organizacji konferencji.

Stwierdzam, iż przedstawiona mi do recenzji rozprawa doktorska spełnia wymagania art. 187 Ustawy Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce z dnia 20 lipca 2018 r. (Dz. U. 2018 poz. 1668) i wnoszę do Komisji Uniwersytetu Łódzkiego do spraw stopni naukowych w dyscyplinie nauki fizyczne o dopuszczenie mgr inż. Michała Piskorskiego do dalszych etapów postępowania doktorskiego w celu nadania mu stopnia naukowego doktora.

Poznań, 13.01.2025

