



UNIwersytet Warszawski

Prof. dr. hab. Andrzej Wysmołek

Wydział Fizyki

ul. Pasteura 5, 02-093 Warszawa

e-mail: Andrzej.Wysmolek@fuw.edu.pl

Warszawa, 10 maja 2021

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

Rozprawa doktorska mgr. inż. Arkadiusza Gertycha skupia się na badaniach nowych materiałów i struktur warstwowych, które są obiecujące z punktu widzenia zastosowań, np. w elastycznej elektronice i optoelektronice. Rozwój tej tematyki jest w dużej mierze zależny od możliwości efektywnej charakteryzacji materiałów w mikroskali. Jedną ze sprawdzonych i wydajnych metod jest spektroskopia ramanowska, która ciągle ulega udoskonaleniom i rozszerzeniom. Cele jakie postawił sobie mgr inż. Arkadiusz Gertych dotyczą poznania właściwości fononowych cienkich warstw złożonych z nanomateriałów (nanorurki, materiały dwuwymiarowe) oraz rozszerzenie możliwości badawczych spektroskopii ramanowskiej w zakresie badań ich właściwości termicznych, w szczególności przewodnictwa cieplnego. Są to bardzo ważne zagadnienia w sytuacji, gdy układy będące w centrum zainteresowania składają się z płatków materiałów warstwowych (np. dichalkogenków metali przejściowych) lub też np. z nanorurek węglowych, a ich badanie jest nieniszczące i nie wymaga specjalnej strukturyzacji (np. wykonania połączeń elektrycznych). Stosowanie każdej metody doświadczalnej jest związane z oceną dokładności, powtarzalności oraz jej ograniczeń. Mgr. inż. Arkadiusz Gertych z powodzeniem podejmuje te zagadnienia i przedstawia wiarygodne wyniki ważne z punktu widzenia frontu badań światowych.

Rozprawa składa się ośmiu rozdziałów i wraz z bibliografią i opisem osiągnięć liczy 123 strony. Układ pracy jest typowy dla rozpraw doktorskich. Pracę czyta się dobrze, chociaż część rysunków prezentujących wyniki doświadczalne byłaby bardziej czytelna gdyby były one po prostu większe – dotyczy to głównie rysunków w rozdziale 6 (6.6, 6.7 (l)- (o), 6.9). W pracy używa się często sformułowania „coś w funkcji czegoś”. W mojej opinii po polsku lepiej używać konstrukcji „zależność czegoś od czegoś”. Podobnie niekonsekwentnie, zamiennie stosuje się nazwę „spektroskopia ramanowska” i „spektroskopia Ramana”, przy czym poprawna według mnie jest druga forma. Dyskutując zjawisko absorpcji światła w badanych warstwach (rozdział 7, str. 106) wyznaczony współczynnik absorpcji α (w cm^{-1}) nazwano „absorpcją” i porównano z wynikami literaturowymi dla współczynnika absorpcji. Może to prowadzić do niejasności, gdyż we wzorze 4.7 jako „ α ” oznaczono absorpcję rozumianą jako ułamek energii światła laserowego absorbowanego przez badaną warstwę w jednostce czasu. Dodatkowym problemem w nazewnictwie jest określenie parametru $Q(r)$, która ma wymiar gęstości mocy,

a nie „mocy dostarczanej do cienkiej warstwy”, jak to zapisano na stronie 57 przed wzorem 4.7. Wydaje się, że w tabeli 4.1 przy opisując Q należało podać „gęstość mocy” dostarczanej do warstwy, a nie źródło ciepła (tak zrobiono to w ref. [63]). Warto też zwrócić uwagę na sposób pisania jednostek np. zamiast W/mK właściwiej jest napisać np. $W/(mK)$. Są to drobne niedociągnięcia i podobnie jak literówki (nieliczne) oraz określenia żargonowe np. „Zależność fononów od temperatury i gęstości mocy lasera” użyte jako tytuł części podrozdziału 4.2 (str. 60), czy też podpis pod rys. 5.4 (d) „Przyrost temperatury wraz z teorią”, nie mają większego znaczenia dla pozytywnego odbioru pracy.

Rozdział 1 przedstawia tematykę rozprawy w szerszym kontekście badań naukowych i poszukiwań nowych rozwiązań w elektronice i optoelektronice, opartych na cienkich warstwach, które np. można drukować na dowolnych, w szczególności elastycznych podłożach takich jak np. materiały odzieżowe. W tym rozdziale postawione są cele rozprawy i perspektywy wykorzystania uzyskanych wyników do charakteryzacji właściwości termicznych warstw złożonych z płatków materiałów warstwowych.

Rozdział 2 (Wprowadzenie) stanowi omówienie zagadnień ważnych dla zrozumienia metodyki badań oraz analizy wyników doświadczalnych. W części 2.1 przedstawiono klasyczny opis efektu Ramana na przykładzie wzbudzeń molekularnych i rozszerzono dyskusję na wzbudzenia fononowe w kryształach, z uwzględnieniem procesów nierezonansowych i rezonansowych. Te ostatnie są szczególnie ważne w sytuacji nanomateriałów o bardzo małych grubościach odpowiadających pojedynczym warstwom atomowym. W tej części omówiono też stosowane nazewnictwo przejść ramanowskich związane symetrią grup punktowych związanych z badanym obiektem (molekułą, czy też zbiorem atomów w kryształach). To bardzo pożyteczne zestawienie. W dalszej części podrozdziału 2.1 zaprezentowano podstawy teoretyczne konieczne do badania właściwości termicznych, a w szczególności przewodnictwa cieplnego nanomateriałów i ich związku ze wzbudzeniami fononowymi. Wartościowe jest zestawienie wartości przewodnictwa cieplnego dla materiałów węglowych w zależności od parametrów strukturalnych, rodzaju wiązań, ziarnistości. W dalszej części omówiono procesy konwekcji, promieniowania oraz transfer ciepła z próbki do otoczenia (np. podłoża) za pośrednictwem przewodnictwa między powierzchniowego. W podrozdziale 2.3 przedstawiono właściwości fononowe oraz elektronowe badanych w ramach rozprawy materiałów: grafitu i grafenu, nanorurek węglowych, disiarczku molibdenu (MoS_2) i disiarczku wolframu (WS_2) oraz azotku boru. W podrozdziale 2.3 zaprezentowane zostały zastosowania cienkich warstw materiałów 2D, które są ważne w kontekście motywacji badań podjętych w rozprawie. Jest to o tyle ważne, że na razie są to próby zastosowań i efektywna charakteryzacja, zarówno samych materiałów, jak też już gotowych urządzeń lub ich elementów jest kluczowa dla dalszego rozwoju tego kierunku.

Rozdział 3 dotyczy metodologii badań. W podrozdziale 3.1 krótko przedstawione są metody wytwarzania próbek: mechaniczna eksfoliacja, mokra eksfoliacja i filtracja próżniowa. Podrozdział 3.2 prezentuje różne metody wyznaczania właściwości termicznych materiałów, takich jak metoda podwieszanych padów, metoda termoreflektancji, laserowa metoda impulsowa oraz opto-termiczna metoda ramanowska. Według opinii zaczerpniętej z ref. [57] najłatwiejsza w zastosowaniu, jednocześnie najmniej dokładna jest metoda ramanowska.

Chętnie usłyszałbym opinię Autora rozprawy jak można poprawić dokładność metody ramanowskiej?

W podrozdziale 3.3. przedstawiono zastosowane w badaniach spektrometry ramanowskie z uwzględnieniem parametrów użytych obiektywów oraz komory temperaturowej. Podane zostały też informacje o wykorzystywanym systemie litografii, spektrometrze UV-VIS oraz mikroskopie sił atomowych. Dzięki temu czytelnik jest zaznajomiony z ograniczeniami i zaletami wykorzystywanego w badaniach sprzętu pomiarowego.

Szczególnie ważnym elementem rozprawy jest omówienie podstaw teoretycznych opto-termicznej metody ramanowskiej zawarte w rozdziale 4 i uzupełnione przykładem zastosowania tej metody do wielowarstwowej struktury grafenowej. Rozdział ten w bardzo dużej mierze oparty jest na publikacjach [63] i [69], których mgr. inż. Arkadiusz Gertych jest współautorem. Odnoszę jednak wrażenie, że pewne szczegóły w oryginalnych publikacjach są lepiej opisane. Np. wzór 4.10 podaje się tylko jako wynik rozumowania, a w oryginalnej publikacji zawarte są kroki przejściowe i jawnie pochodne cząstkowe. Nie jest dla mnie zrozumiałe wzajemne odniesienie wzoru 4.8, gdzie temperatura T_m jest wyrażana w K i wzoru 4.10, gdzie jest ona w jawny sposób zapisana jako pochodna temperatury po mocy $T_m = \partial T / \partial P_{abs}$. Z tekstu można wnioskować, że współczynnik po prawej stronie równania jest mnożony przez 1 mW. Czy tak jest w istocie? Chętnie wysłuchałbym wyjaśnienia tej kwestii.

Podsumowując omówienie rozdziału 4, uważam, że bardzo cenne jest wskazanie roli podłoża oraz wymagań dotyczących stabilności materiału przy oświetlaniu go skupioną wiązką laserową (np. tlenku grafenu), jak również wielkości współczynnika absorpcji warstwy (np. h-BN). Czy w przypadku materiałów o szerokiej przerwie energetycznej (np. h-BN) zastosowanie pobudzania z energią większą niż przerwa energetyczna byłoby bardziej efektywne niż stosowanie zwiększonych mocy pobudzania, które mogą uszkodzić podłoże?

Rozdział 5 poświęcony jest badaniu właściwości termicznych cienkich warstw złożonych z nanopłatków WS_2 i MoS_2 , wytworzonych z wykorzystaniem metody filtracji z komercyjnie dostępnych proszków, nominalnie złożonych w 90% z monowarstwowych płatków o rozmiarach w granicach 0,1-4 μm . W celu zbadania właściwości absorpcyjnych, warstwy odłożono na podłożu szklanym, przezroczystym dla światła o długości fali odpowiadającej laserowi pobudzającemu efekt Ramana. Badanie właściwości termicznych z wykorzystaniem mikrospektroskopii ramanowskiej wykonano dla warstw odłożonych na podłożach krzemowych pokrytych warstwą tlenku krzemu (Si/SiO_2). Patrząc na zdjęcie ze skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) można odnieść wrażenie, że w warstwie dominują obiekty o rozmiarach poniżej 0,5 μm . Natomiast pomiary Mikroskopii Sił Atomowych wskazują na grubość warstwy 100-250 nm. W jakiej formie są więc zadeklarowane przez producenta płatki? Badania ramanowskie również nie dają ścisłej odpowiedzi na to pytanie. Jak pisze Autor „nie możemy być pewni co do składu naszej próbki badając ją wyłącznie spektrometrem ramanowskim”. To nie przeszkadza w użyciu opto-termicznej metody ramanowskiej do badania właściwości termicznych takich warstw. Uzyskane wartości przewodnictwa są przynajmniej o rząd mniejsze od ich odpowiedników krystalicznych. Jak autor sugeruje w podrozdziale 5.3 wynika to głównie z obniżonej wartości przewodnictwa cieplnego pomiędzy ziarnami (płatkami) tworzącymi warstwę i ich wzajemnego ułożenia.

Powstaje więc pytanie na ile uniwersalne są uzyskane wyniki, a na ile zależą one od sposobu przygotowania warstw? Czy i ew. jak można zwiększyć przewodnictwo pomiędzy ziarnami? Czy wykonanie pomiarów dla warstw o różnej grubości nie dostarczyłyby dodatkowej informacji o ich przewodnictwie? Podobne pytania dotyczą międzypowierzchniowej przewodności cieplnej – ona również jest ponad rząd wielkości mniejsza w porównaniu z materiałem krystalicznym. Nasuwa się więc pytanie, czy metoda filtracji daje szansę, żeby tę sytuację poprawić? Jak zauważa Autor jest to kluczowe zagadnienie z punktu widzenia zastosowań w elektronice.

Bardzo wartościowym elementem pracy jest dbałość o zachowanie odpowiedniego obszaru mocy pobudzania, przy którym materiał nie degraduje się oraz zbadanie liniowości zależności temperaturowych przesunięć ramanowskich dla poszczególnych modów. Jest to kluczowe dla wyboru zakresu temperatur, w którym obserwuje się liniową zależność energii modu fonowego, zakładaną w modelu. Oprócz wyjaśnienia artefaktów dotyczących modów A_{1g} oraz A^* , dopasowanie modelu Balkanskiego (Ref. 81), pozwoliło zaobserwować różnice w aktywowaniu procesów wielofononowych w materiale objętościowym i warstwach złożonych z nanoziaren. Okazało się, że w tych ostatnich procesy czterofononowe są bardziej aktywne. Czy można to wyjaśnić modyfikacją gęstości stanów fononowych wywołanych zdefektowaniem i efektami rozmiarowymi?

Rozdział 6 poświęcony jest statystycznym badaniom właściwości cienkich warstw nanorurek węglowych. Jest to bardzo szczegółowa analiza różnych efektów, które mogą wpływać na mierzone współczynniki temperaturowe poszczególnych modów ramanowskich. Przekonujące są wyniki uzyskane dla nanorurek półprzewodnikowych i metalicznych. Pokazano wyraźną korelację pomiędzy współczynnikami mocy dla pasm G^+ oraz $2D$ (co pewnie jest w miarę oczekiwane), natomiast różnice w wartości bezwzględnej tych współczynników już tak oczywiste nie są (Rys. 6.6). Ciekawe, że patrząc na zestawienie współczynników temperaturowych oraz odchyłeń standardowych pozwala rozróżnić rodzaj badanych nanorurek – metalicznych i półprzewodnikowych. Za ważny tej części pracy uważam rozdzielenie wpływu instrumentalnego i materiałowego na uzyskiwane parametry pasm ramanowskich.

Rozdział 7 został poświęcony zagadnieniu anizotropii przewodnictwa cieplnego dla objętościowego kryształu MoS_2 . Najpierw przedstawiono model teoretyczny, a następnie wyniki pomiarów z wykorzystaniem ramanowskiej metody opto-termicznej. Uzyskane wartości przewodnictwa cieplnego w płaszczyźnie warstw i prostopadle są zgodne z wynikami uzyskanymi innymi metodami. Na podkreślenie zasługuje, że są to pierwsze pomiary anizotropii materiałów warstwowych z wykorzystaniem ramanowskiej metody opto-termicznej. Ciekawe czy przeprowadzono badania anizotropii warstw złożonych z nanopłatków materiałów warstwowych, czy też nanorurek węglowych. Można spodziewać się, że uporządkowanie poszczególnych elementów warstw może prowadzić do znaczących modyfikacji anizotropii przewodnictwa.

Mgr inż. Arkadiusz Gertych wykazał się bardzo dobrą znajomością literatury przedmiotu, o czym świadczy bibliografia składająca się z 134 pozycji. Są to w większości oryginalne artykuły naukowe opublikowane w specjalistycznych czasopismach naukowych, dobrze pasujące do poruszanych zagadnień.

W podsumowaniu, chciałbym podkreślić, że przedstawiona do recenzji praca prezentuje nowe wyniki, które dostarczają ważnych informacji na temat właściwości termicznych warstw nanomateriałów o potencjalnym znaczeniu aplikacyjnym w elektronice i optoelektronice. Mgr inż. Arkadiusz Gertych udowodnił, że potrafi wykorzystać spektroskopię ramanowską i zastosować zaawansowane metody analizy danych pomiarowych oraz zinterpretować uzyskane wyniki w oparciu o istniejące modele teoretyczne. Co godne podkreślenia, jest on zainteresowany dalszym rozwojem kariery naukowej, czego dowodem jest między innymi staż na Uniwersytecie Manchester, w grupie prof. Cinzii Casiraghi – światowej klasy badaczki, znanej z badań ramanowskich grafenu i innych materiałów 2D. Bardzo dobrze o mgr. inż. Arkadiuszu Gertychu świadczy jego uczestnictwo w projektach badawczych – w trzech jako kierownika (Diamentowy Grant, Etiuda, Preludium) i w czterech jako wykonawcy (Sonata, Lider, Techmagstrateg, Graphene Flagship). W mojej opinii mgr inż. Arkadiusz Gertych jest już przygotowany do samodzielnej pracy badawczej.

Wyniki bezpośrednio związane z rozprawą doktorską zostały opublikowane w 2 pracach w renomowanych czasopismach z listy filadelfijskiej, a jedna z prac jest aktualnie w recenzjach. Mam nadzieję, że jej publikacja jest tylko kwestią czasu. Mgr inż. Arkadiusz Gertych jest współautorem 10 artykułów w czasopismach posiadających współczynnik wpływu (impact factor). Według bazy Web of Science jego prace były cytowane 77 razy (bez autocytowań). Jego indeks h wynosi 4, co jest bardzo dobrym osiągnięciem na tym etapie kariery naukowej. W swoim dorobku mgr inż. Arkadiusz Gertych ma jeden patent dotyczący sposobu wyznaczania właściwości termicznych materiałów dwuwymiarowych. To również ważne osiągnięcie. Wyniki swoich prac prezentował na szeregu konferencjach międzynarodowych i krajowych (7 plakatów). Warto podkreślić, że trzykrotnie uzyskał nagrodę za najlepszy plakat, co dobrze świadczy o wartości naukowej prezentowanych wyników, ale również zdolnościach dydaktycznych mgr. inż. Arkadiusza Gertycha.

W mojej opinii przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska spełnia ustawowe wymagania dotyczące uzyskania stopnia doktora. Wniosuję więc o dopuszczenie mgr. inż. Arkadiusza Gertycha do dalszych etapów procedury doktorskiej. Dodatkowo uważam, że uzyskanie wyników, w szczególności eksperymentalne wykazanie przydatności metody opto-termicznej do badania anizotropii przewodnictwa cieplnego materiałów warstwowych, a także bardzo cenna analiza wpływu różnych czynników na wyznaczone parametry termiczne oraz ich niepewności pomiarowe, zasługują na wyróżnienie. Wnoszę więc o wyróżnienie rozprawy mgr. inż. Arkadiusza Gertycha.



