



Politechnika Łódzka
Instytut Włókiennictwa



Łódź, dn. 18.12.2024

dr hab. Michał Puchalski, prof. PŁ
Politechnika Łódzka,
Wydział Technologii Materiałowych
i Wzornictwa Tekstyliów,
Instytut Włókiennictwa

RECENZJA ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

mgr inż. Michała Piskorskiego

„Wykorzystanie spektroskopii Ramana w badaniach materiałów niskowymiarowych”

Promotor: dr hab. Witold Kozłowski

Promotor pomocniczy: dr hab. Paweł Krukowski, prof. UŁ

1. Podstawa opracowania

Recenzję opracowano zgodnie umową o dzieło nr UODRD/10/215/10/2024 na podstawie decyzji Komisji Uniwersytetu Łódzkiego do spraw stopni naukowych z dziedziny nauki fizyczne z dnia 23 kwietnia 2023 r.

Przedstawiona do recenzji rozprawa została zgłoszona w przewodzie otwartym w dziedzinie nauk ścisłych i przyrodniczych, w dyscyplinie **nauki fizyczne**. W ocenie rozprawy zostały przyjęte kryteria, wynikające z obowiązującej Ustawy (art. 187 Ustawy) z dnia 20 lipca 2018 r. – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce.

2. Wstęp

Rozprawa doktorska Pana mgr inż. Michała Piskorskiego wykonana w Katedrze Fizyki Ciała Stałego Uniwersytetu Łódzkiego pod kierunkiem naukowym promotora dra hab. Witolda Kozłowskiego oraz promotora pomocniczego dra hab. Pawła Krukowskiego, prof. UŁ ma charakter naukowy typowy dla dyscypliny nauki fizyczne z elementami charakterystycznymi dla nauk inżynierjno-technicznych. Rozprawa dotyczy wykorzystania spektroskopii Ramana w badaniach materiałów niskowymiarowych takich jak heptatlenek renu (Re_2O_7) czy płatki dichalkogenków metali przejściowych (TMDC), które stanowiły przedmiot badań.

Niskowymiarowe materiały znane są od lat, nie mniej proces poznawczy ich właściwości oraz ocena ich jakości wciąż stanowi wyzwanie dla współczesnych

90-543 Łódź, ul. Żeromskiego 116, **budynek A33**
tel. tel. (+48) 42 631 33 17, (+48) 42 631 33 31
email: w4i42@adm.p.lodz.pl www.I42.p.lodz.pl
NIP: 727-002-18-95, Regon: 000001583
Adres do korespondencji:
90-924 Łódź, ul. Żeromskiego 116



naukowców. Eksperymenty wymagają, w wielu przypadkach, od naukowca nie tylko wiedzy teoretycznej o fizycznej czy chemicznej budowie materii, ale również pomysłu na skonstruowanie narzędzi badawczych do poznania właściwości materiałów. Dobrym przykładem naukowców prowadzących tego typu badania są laureaci Nagrody Nobla z fizyki w 2010 roku Andre Geim i Konstantin Novoselov, którzy otrzymali to wyróżnienie: „za przełomowe eksperymenty dotyczące dwuwymiarowego materiału, jakim jest grafen” (ang. „for groundbreaking experiments regarding the two-dimensional material graphene”). Dzięki połączeniu wiedzy o materiałach z umiejętnością praktycznego wykorzystania dostępnych technik i metod pomiarowych wykazali między innymi, że w oparciu o właściwości optyczne materiałów można monowarstwy węgla identyfikować za pomocą mikroskopii optycznej, co do dziś stosuje się przy ocenie jakości płatków grafenu jak i innych materiałów dwuwymiarowych (2D).

Realizacja podjętej przez Pana mgr inż. Michała Piskorskiego tematyki badawczej jest przykładem tego typu prac. Poznanie zjawisk związanych z oddziaływaniem fotonów z niskowymiarową strukturą materii skondensowanej wymagało od autora rozprawy opracowania, w oparciu o dostępne komercyjnie podzespoły w tym spektrometr Ramana, autorskiego stanowiska do prowadzenia badań w warunkach atmosfery kontrowanej w tym w ultra wysokiej próżni (UHV). Uzyskane wyniki w postaci spektrogramów oraz map spektroskopowych pozwoliły sformułować interesujące wnioski na temat zarówno badanych obiektów badawczych jak i techniki spektroskopii Ramana.

Przedstawiona do recenzji rozprawa jest przygotowana w formie monografii naukowej, przedstawiającej rozwiązanie, wymienionego w celach pracy, problemu badawczego w sposób oryginalny i twórczy. Praca została napisana w sposób przejrzysty, nie budząc istotnych zastrzeżeń zarówno pod względem edytorskim, jak i merytorycznym. Dysertacja liczy 121 stron i została podzielona na pięć rozdziałów: Wstęp (22 strony), Spektroskopia Ramana w atmosferze gazu obojętnego (16 stron), Badania materiałów niskowymiarowych (34 strony), Spektroskopia Ramana w ultrawysokiej próżni (22 strony), Podsumowanie (3 strony), Wykaz dorobku naukowego (4 strony) oraz Literatura (18 stron). Rozprawa doktorska zawiera 47 rysunków bez tabel.

Zgodnie z przedstawionym dorobkiem Pan mgr inż. Michał Piskorski jest współautorem 11 publikacji w tym 2 z zakresu rozprawy doktorskiej, 1 patentu polskiego i 2 zgłoszeń patentowych polskich. Dorobek komunikatów konferencyjnych to 8 wystąpień konferencyjnych z zakresu doktoratu z czego jedno ustne oraz jak zostało wspomniane 40 innych komunikatów konferencyjnych jako współautor czego nie wymieniono szczegółowo. Zgodnie z bazą SCOPUS na dzień recenzji dorobek bibliograficzny autora rozprawy charakteryzuje się indeksem H=5, 61 cytowaniami w tym 32 cytowaniami bez autocytowań. Jeśli chodzi o odbiór prac których współautorem jest autor recenzowanej rozprawy doktorskiej to tylko 3 prace nie są cytowane, ale to prace z 2023 roku, zaś dwie prace są już cytowane ponad 10 krotnie.

Dorobek Pana mgr inż. Michała Piskorskiego należy więc uznać za znaczący i dobrze odbierany w środowisku naukowym. Warto dodatkowo podkreślić, że w tej części dysertacji autor wymienia również trzy publikacje będące w przygotowaniu i jedną publikację, która jest już w recenzji. Pozycje te powiązane są tematycznie z rozprawą doktorską i są pracami gdzie Pan mgr inż. Michał Piskorski jest pierwszym autorem.

Ponadto należy docenić udział autora rozprawy doktorskiej w realizacji licznych projektów badawczych w tym jednego grantu dotyczącego rozprawy w ramach programu SONATA BIS prowadzonego przez Narodowe Centrum Nauki.

Pan mgr inż. Michał Piskorski wymienił również działania organizacyjne takich jak udział w komitetach organizacyjnych międzynarodowych konferencji naukowych, nie mniej pomijając fakt współuczestnictwa w aktywnościach popularyzatorskich takich jak Festiwal Nauki Techniki i Sztuki, co może wynika z jego skromności.

3. Charakterystyka poszczególnych części recenzowanej rozprawy doktorskiej

a. Literatura

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska zawiera 213 cytowanych pozycji literaturowych, głównie publikacji naukowych z renomowanych czasopism naukowych. Dobór literatury w ocenie recenzenta jest bardzo dobry, zawiera zarówno prace o charakterze fundamentalnych m in. z lat 70-tych ubiegłego stulecia, ale również najnowsze prace z ostatnich kilku lat. W pracy pojawiają się również cytowania zespołu w którym praca była wykonywana, co podkreśla znaczenie na arenie międzynarodowej zespołu Katedry Fizyki Ciała Stałego w zakresie prowadzonych prac nad poznaniem właściwości niskowymiarowych materiałów.

Struktura pracy wskazuje na starannie przeprowadzony przegląd literatury. Wybór cytowanych prac odnosi się zarówno do podstaw teoretycznych zjawiska rozpraszania Ramana, jak i do prac eksperymentalnych związanych z wykorzystaniem praktycznym spektroskopii Ramana w badaniach ciał stałych w tym nanostruktur.

Ponadto w części eksperymentalnej Pan mgr inż. Michał Piskorski również się odnosi się w dyskusji nad wynikami do aktualnego stanu wiedzy, co pozwala dobrze zrozumieć zarówno zakres prowadzonych badań jaki ich znaczenie w tym wkład do rozwoju nauki.

Podsumowując, część literaturowa recenzowanej rozprawy doktorskiej charakteryzuje się zbalansowanym zróżnicowaniem tematycznym i historycznym, co wskazuje na bardzo dobre przygotowanie merytoryczne autora oraz zrozumienie problematyki z zakresu teoretycznego i eksperymentalnego prowadzenia badań z użyciem spektroskopu Ramana jak i właściwości fizycznych i chemicznych badanych niskowymiarowych struktur w tym zjawisk fizycznych jakich obserwacji dokonał w rozprawie.

b. Cel rozprawy doktorskiej

Autor rozprawy doktorskiej postawił sobie ambitny cel jakim była integracja spektroskopu Ramana z aparaturą badawczą pozwalającą na kompleksowe prowadzenie badań w kontrolowanym środowisku. Analizując podrozdział pt. „Motywacja i cele pracy” należy nadmienić, że autor zdecydowanie za dużą atencję ukierunkował na motywację niż na cele, które formalnie są wymienione jako jeden cel. Nie wymieniona została teza, czy hipoteza badawcza, co jest praktykowane w pracach będących rozprawami naukowymi.

Niemniej po za poznaniu się z całością opisu we wspomnianym podrozdziale 1.1 wyraźnie widać, że celami i motywacją pracy była chęć poznania właściwości niskowymiarowych struktur poprzez skonstruowanie odpowiedniego stanowiska badawczego do tego celu z użyciem spektroskopu Ramana, co stanowiło wyzwanie badawcze. Praca jest dobrze ukierunkowana na praktyczne zastosowanie spektroskopii Ramana w badaniu materiałów w kontrolowanych warunkach takich jak atmosfera ochrona oraz ultra wysoka próżnia. Realizacja celu i wybrana metodyka badawcza oraz wybór obiektów badawczych są spójne i pozwalają zrozumieć zarówno trudności w integracji spektroskopu Ramana z np. komorą analityczną pracującą w ultrawysokiej próżni jak i zasadność badania higroskopijnego heptatlenku diurenu w warunkach gazu obojętnego w tym po procesach jego ekspozycji do środowiska utleniającego. Podjęta tematyka jest niezwykle istotna dla fizyka i zarazem inżynierjno-technicznie trudna do realizacji.

Recenzent wysoko ocenia pomysł eksperymentu oraz przyjętą metodykę badawczą, która finalnie pozwoliła zrealizować ambitny cel oraz sformułować istotne wnioski i hipotezy o zaobserwowanych zjawiskach jak na przykład rezonans Fabry-Perot jako hipotetyczne zjawisko prowadzące do anomalnej zależności intensywności rozpraszania Ramana od grubości płatka 2D dichalkogenków metali przejściowych (TMDC). Wyniki te w opinii recenzenta dają widoczny wkład w rozwój nauki z zakresu fizyki ciała stałego w tym rozwój techniczny już dziś popularnej w fizyce techniki badawczej, jaką jest spektroskopia Ramana. Warto w opinii recenzenta zauważyć, że praca jest jak najbardziej interdyscyplinarna co jest istotne dla współczesnej nauki, ponieważ zaproponowane rozwiązania techniczne stanowić mogą punkt wyjścia nie tylko do badań strukturalnych i morfologicznych z zakresu fizyki ciał stałych, ale też badań cząsteczek i molekuł jakie są przedmiotem badań w chemii czy biotechnologii.

c. Część eksperymentalna rozprawy doktorskiej

Część eksperymentalna przedstawionej do recenzji rozprawy doktorskiej składa się z wyraźnych dwóch części. W pierwszej części pracy autor skupił się na badaniach w atmosferze ochronnej. Druga część to już badania z użyciem spektroskopii Ramana w warunkach ultra wysokiej próżni. Ponadto, autor dużą część pracy poświęcił

projektowi spektroskopu Ramana umożliwiającego zakładane badania w tym badania spektroskopii Ramana wzmocnione ostrzem (TERS).

Część projektowa układu pomiarowego została bardzo interesująco opisana i wzbogacona o przejrzyste kolorowe fotografie oraz schematy układu pomiarowego. Widać w tym zakresie ogromną wiedzę autora rozprawy doktorskiej oraz motywację do podejmowania wyzwań konstrukcyjnych. Autor wyjaśnia również, że prace prowadzone były z użyciem posiadanego spektrometru Ramana i skupiły się w dużej mierze na integracji z zaproponowanym układem optycznym, którym w badaniach, w atmosferze gazu obojętnego, był mikroskop metalograficzny. Integracja systemu pomiarowego i jego ułożenie w szczelnej komorze do prowadzenia badań w atmosferze ochronnej gazu obojętnego wymagała dużego nakładu pracy, co bardzo wyraźnie zostało opisane w podrozdziale 2.3 „Przystosowanie układu pomiarowego”. Dodatkowo zaprezentowane wyniki wstępnych prac pozwoliły autorowi wyciągnąć interesujące wnioski, wskazujące na korzystność warunków prowadzenia badań w atmosferze ochronnej argonu z punktu widzenia jakości i wiarygodności wyników.

Badania w atmosferze ochronnej gazu obojętnego materiałów TMDC stanowi główną część eksperymentalną pracy. Pan mgr inż. Michał Piskorski za pomocą skonstruowanego układu pomiarowego spektrometru Ramana dokonał interesujących naukowo badań w atmosferze ochronnej takich materiałów jak: disiarczku molibdenu ($2H-MoS_2$), disiarczku tantalu ($1T-TaS_2$), ditellurku molibdenu ($1T'-MoTe_2$) oraz ditellurku wolframu (T_d-WTe_2). Ponadto, zdecydował się w oparciu o wstępne wyniki badań na przeprowadzenie eksperymentu określonego w pracy starzeniem ditellurku wolframu i termicznym formowaniem nanodrutów tellurowych. O ile uzyskane wyniki nie budzą zastrzeżeń to ekspozycja 12 miesięczna materiału badawczego zawsze daje wątpliwość czy eksperyment jest powtarzalny. Niestety badania starzeniowe w warunkach nieprzyspieszonych budzą takie wątpliwości tak samo jak zawsze jest otwartym pytaniem czy warunki przyspieszonego starzenia faktycznie odwzorowują rzeczywisty czas starzenia w warunkach rzeczywistych. Może w przypadku kryształów warto pomyśleć o tym aspekcie badań tak jak jest to teraz realizowane w przypadku tworzyw sztucznych.

Część eksperymentalną pracy kończy rozdział pt. „Spektroskopia Ramana w ultrawysokiej próżni”. Tutaj autor recenzowanej rozprawy zdecydował się zaprezentować efekty swojej pracy w zakresie integracji opracowanego systemu optycznego oraz spektroskopu Ramana z systemem próżniowym umożliwiającym badania również w temperaturze ciekłego helu. Efektem finalnym tych prac są wstępne wyniki badań, gdzie możliwe było skanowanie badanej powierzchni za pomocą igły skaningowego mikroskopu tunelowego (STM) wraz z rejestracją widm Ramana. W tej części pracy dużą część poświęcono badaniom drgań własnych budynku wskazujących na istotność lokalizacji systemu próżniowego z mikroskopem STM w pomieszczeniach na niskich kondygnacjach budynku z dodatkowo zaprojektowaną podłogą, najlepiej na bloku betonowym wraz ze specjalną dylatacją. Biorąc pod uwagę wytyczne producentów aparatury badawczej co do warunków zabudowy to zaprezentowane

wyniki badań wydają się pracą wtórną. Ta część jest tak jak cała praca bardzo dobrze opracowana. Wyniki badań z użyciem różnych metod i aparatów pomiarowych bardzo dobrze zaprezentowane, ale jednak zasadne jest pytanie czy przy dzisiejszym stanie nauki i techniki zasadne było poświęcenie aż tyle stron temu zagadnieniu w dysertacji? W opinii recenzenta ciekawsze są badania spektroskopowe zależne kątowno co stwarza ogromny potencjał w poznawaniu materiałów warstwowych. Oczywiście zrozumiałym jest, że do momentu złożenia rozprawy doktorskiej autorowi udało się jedynie po wstępnych badaniach powierzchni krzemu, przeprowadzić badania płatków disiarczku molibdenu. Prace z integracją zaproponowanego systemu pomiarowego z układem pracującym w ultrawysokiej próżni w temperaturach ciekłego helu są zdecydowanie trudniejsze i jak sam autor zauważa zaproponowane rozwiązania wymagać będą dalszych prac koncepcyjnych. Zagadnienie jest rozwojowe, a wspomniane w podsumowaniu pracy plany wykorzystania opracowanego systemu do badań materiałów niskowymiarowych oraz molekuł chemicznych bardzo intrygujące i zachęcające do oczekiwania na uzyskanie wyników.

4. Uwagi krytyczne

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska, pomimo wysokiej wartości merytorycznej i istotnego wkładu naukowego, zawiera pewne niedociągnięcia. Rolą recenzenta jest nie tylko ocena dysertacji, ale także jej krytyczna analiza, której celem jest pomoc autorowi w dalszym rozwoju naukowym. Uwagi te mają charakter konstruktywny i edukacyjny, co stanowi ważny element procesu recenzji. Chociaż wskazane błędy i nieścisłości nie wpływają na ogólną, wysoką ocenę pracy, ich omówienie i poprawa mogą przyczynić się do dalszego doskonalenia warsztatu badawczego doktoranta.

Uwagi:

- Uwagi edycyjne dotyczące całej pracy:
 - Autor konsekwentnie rozpoczyna rozdziały bez akapitu, tabulacji, co jest nie zrozumiałe i raczej nie powszechne w pisaniu tekstów monograficznych. Tabulacja pojawia się kolejnych akapitach z pominięciem konsekwentnie pierwszego akapitu
 - Autor we fragmentach wypunktowanych zapomniana o interpunkcji, przecinek, kropka powinny być w miejscach gdy fragmenty tekstu wylistowane pisane są z małej litery (np. strona 2), zaś tam gdzie wielka wyraźnie należało by wprowadzić zamiast kropek, średnik (np. strona 19).
- Strona 1, akapit 3: brakuje skrótu STS od nazwy Scanning Tunelling Spectroscopy. Skrót ten pojawia się w dalszej części pracy, ale nie jest zdefiniowany w pracy w tym w najważniejszych skrótach.

- Strona 1, akapit 4: „Identyfikację strukturalną i molekularną” - ponieważ znany jest w literaturze termin struktura molekularna odnoszący się do budowy przestrzennej cząsteczki chemicznej, a struktura i morfologia opisują zarówno budowę chemiczną jak i fizyczną, to zaproponowana terminologia jest dyskusyjna; w ocenie recenzenta chyba poprawniej było by użyć „Identyfikację chemiczną i strukturalną”; identyfikacja struktury to odpowiedź na pytanie jakie ułożenie przestrzenne atomów mamy, zaś identyfikacja chemiczna to atomy pierwiastków lub związków chemicznych jakie mamy w tej strukturze.
- Strona 18, akapit 1: Proponuję na obronie wyjaśnić skrót TEM₀₀, nie jest on chyba w pracy wyjaśniony.
- Strona 25, akapit 2: W prezentowanym opisie komponentów układu pomiarowego brakuje informacji o modelu i producencie mikroskopu optycznego, zgodnie z rysunkiem 2-2 jest to prawdopodobnie mikroskop firmy Delta Optical.
- Strona 26, akapit 2: „W celu przepuszczenia sygnału optycznego....” - termin „przepuszczenia” jest zrozumiały, ale brzmi bardzo potocznie jak na rozprawę doktorską, może spolszczony termin „transmisja sygnału” lub „przesłanie sygnału” będą korzystniejsze w przyszłych opracowaniach.
- Strona 26, akapit 2: „wykorzystano plastikowy przepust” - termin plastik jest potoczny, a naukowy zgodny z terminologią przyjętą w materiałoznawstwie to „tworzywo sztuczne”, tak więc powinno być „wykorzystano.... przepust z tworzywa sztucznego”.
- Strona 32, akapit 2: „mają lepszą rozdzielczość” - termin „lepszy” jest określeniem subiektywnym jak obserwacja, zaś w przypadku pomiarów i wielkości mierzalnych jaką jest bez wątpienia rozdzielczość to powinno być „wyższą rozdzielczość”
- Strona 36: w kontekście określenia ekspozycji na tlen i chyba ilości tlenu pojawiają się wartości liczbowe i litera „L”, proszę o wyjaśnienie tego oznaczenia, czy jest to jednostka miary?
- Strona 37, akapit 1: „map intensywności rozpraszania Ramana dla energii 834 cm⁻¹” - niestety jest to ważny błąd wynikający chyba ze skrótu myślowego jaki stosuje się w badaniach spektrofotometrycznych; powinna być podana energia w eV, ponieważ jednostką energii w układzie SI jest J, zaś eV jest dopuszczalną w tym na terenie Rzeczypospolitej Polskiej; natomiast cm⁻¹ to jednostka liczby falowej, a w spektroskopii Ramana przyjęta jako miara przesunięcia Ramana, co zresztą zostało bardzo dobrze w pracy wyjaśnione; niestety jeszcze w kilku miejscach pracy pojawia się ten istotny błąd, co pewnie wynika z potocznego skrótu myślowego; w literaturze tematu można spotkać wykresy z podwójną skalą osi X gdzie oprócz przesunięcia Ramana (ang. Raman shift) są podane wartości energii w elektronowoltach co ma często sens fizyczny zrozumienia obserwowanych zjawisk w tym porównania wyników eksperymentu z

wynikami obliczeń numerycznych, można w przyszłych opracowaniach taką formę też rozważyć.

- Strona 87, akapit 2: „obaczona dość dużą niepewnością” – pojawia się jedna z nielicznych literówek, ale widoczna gdyż powinno być „obarczona”, natomiast słowo „dość” warto w przyszłości zastąpić słowami takimi jak „wglądnie”, „relatywnie”.

5. Wniosek końcowy

Przedstawiona do recenzji praca Pani mgr inż. Michała Piskorskiego ma charakter aplikacyjny i wnosi istotny wkład w rozwój fizyki jak i chemii oraz nauk pokrewnych, gdzie spektroskopia Ramana jest stosowana. Dzięki przeprowadzonym badaniom, doktorant w pełni zrealizował postawiony ambitny cel jakim była integracja spektroskopu Ramana z systemami do pracy w atmosferach kontrolowanych i ochronnych niezbędnych do prowadzenia badań materiałów niskowymiarowych takich jak heptatlenek renu (Re_2O_7) czy płatki dichalkogenków metali przejściowych (TMDC). Zaprezentowane i przedyskutowane wyniki badań tych materiałów dają wyraźny wkład w rozwój fizyki ciała stałego, a opracowanie konstrukcyjne stwarza szerokie możliwości prowadzenia zaawansowanych badań nie tylko w dyscyplinie nauki fizyczne, ale też nauk chemicznych czy w dziedzinie nauk inżyniersko-technicznych.

Na szczególne wyróżnienie zasługuje kompleksowe podejście Pana mgr inż. Michała Piskorskiego do realizacji badań, obejmujące zarówno aspekty integracji spektroskopu Ramana z wybranymi stanowiskami pomiarowymi, jak również zdefiniowanie warunków prowadzenia badań oraz prezentacji i interpretacji uzyskanych wyników w tym przeprowadzanie koniecznych symulacji komputerowych. To podejście potwierdza wysoki warsztat doktoranta oraz wiedzę i umiejętności praktyczne.

Podsumowując stwierdzam, że recenzowana rozprawa spełnia wymagania ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki określonej w art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (z późn.zm.) i wnioskuję o jej dopuszczenie do dalszych etapów postępowania o nadanie stopnia doktora w dziedzinie nauk ścisłych i przyrodniczych, w dyscyplinie nauki fizyczne.


(podpis recenzenta)