

Prof. dr hab. inż. Mariusz Zdrojek
Wydział Fizyki Politechniki Warszawskiej
Koszykowa 75, 00-662 Warszawa
tel. 22 234 71 70
mariusz.zdrojek@pw.edu.pl

Warszawa, 13.11.2023

Recenzja rozprawy doktorskiej Piotra Kaźmierczaka

Praca doktorska magistra Piotra Kaźmierczaka zatytułowana „Modyfikacja właściwości struktur grafenowych i generacja sygnałów elektrycznych pod wpływem przepływu roztworów wodnych” zrealizowana była w Instytucie Fizyki Doświadczalnej, na Wydziale Fizyki Uniwersytetu Warszawskiego. Promotorem tej pracy jest prof. dr hab. Andrzej Wysmołek, a promotorem pomocniczym dr Johanes Binder.

Manuskrypt pracy doktorskiej podzielony jest na dwie główne części, z których pierwsza dotyczy wprowadzenia w obszar badawczy pracy i wstęp teoretyczny, a druga jest ściśle związana z wynikami doświadczalnymi pracy, włączając w to również metodologię pomiarową i opis przygotowania próbek. Manuskrypt zawiera ponadto krótkie podsumowanie całości pracy oraz bibliografię, do której autor czasem odwołuje się w pracy (w sumie 124 pozycje). Dodatkowo na końcu manuskryptu zamieszczono wykaz dorobku publikacyjnego doktoranta i wykaz wystąpień konferencyjnych, dotyczących tematyki pracy doktorskiej. Doktorant prezentował wyniki pracy na kilku konferencjach o zasięgu krajowym i międzynarodowym (w tym 3 wystąpienia ustne, 6 posterów), przy czym są to prezentacje, które wydarzyły się stosunkowo dawno (w latach 2015-2016). Na jego dorobek naukowy składa się współautorstwo 11 publikacji w recenzowanych periodykach naukowych, z czego 5 są ściśle związane są z tematyką rozprawy doktorskiej (jedna z nich jest w trakcie publikacji). Doktorant jest w pierwszym autorem publikacji z 2014 roku oraz z 2023 roku (arXiv). Całkowita liczba cytowań wspomnianych prac wynosi 24 (według bazy Scopus), a index Hirsha wynosi 3, co zważywszy na czas trwania pracy badawczej nie jest zbyt dobrym wynikiem.

Pierwszy rozdział manuskryptu, we wstępie przedstawia motywacje autora do podjęcia tematyki pracy dotyczącej grafenowego czujnika przepływu. Dalej autor charakteryzuje badany materiał – grafen, podając podstawowe właściwości oraz metody jego wytwarzania. Opis ten jest poprawny, choć trochę zbyt krótki. Bardziej szczegółowo opisana jest jedna z najczęściej stosowanych w badaniach grafenu technik badawczych, czyli spektroskopia Ramana. Tutaj autor dokładniej omawia sam efekt Ramana i wyjaśnia na przykładach widma ramanowskie otrzymane na grafenie oraz mechanizmy stojące za obserwowanymi modami. Zwraca szczególną uwagę na informacje jakie może dać ewolucja widma ramanowskiego grafenu pod wpływem czynników zewnętrznych takich jak zmiana naprężenia czy koncentracji nośników, przytaczając przy tym bogatą literaturę dotyczącą problemu. Dalej czytamy w pracy o metodzie pomiaru koncentracji nośników w wykorzystaniem efektu Halla. W podrozdziale 1.3 autor poświęca dużo uwagi na opis zjawisk zachodzących na styku grafen-roztwór jonowy oraz opisuje procesy (1.4) odpowiedzialne za generację sygnałów elektrycznych w grafenie zanurzonym w środowisku jonowym. W szczególności omawiane są następujące zjawiska/procesy:

ul. Koszykowa 75
00-662 Warszawa
tel. +48 (22) 234 72 67
fax: +48 (22) 628 21 71
dziekan@if.pw.edu.pl
fizyka.pw.edu.pl

elektroliza, formowanie się warstwy podwójnej, efekt ciągnięcia, zjawisko potencjału strumieniowego czy efekt tzw. wiatru fononowego.

Rozdział pierwszy zawiera moim zdaniem wystarczające informacje dotyczące badanego materiału oraz opis zjawisk fizycznych, których dotyczy praca doktorska.

W drugiej części manuskryptu, która składa się z wielu podrozdziałów autor opisuje w pierwszej kolejności aparaturę i techniki badawcze, z których korzysta podczas swojej pracy: spektrometry ramanowskie (x2), urządzenie do pomiaru efektu Halla, układ do pomiarów przepływowych (skonstruowany przez doktoranta). Dalej autor opisuje próbki grafenu jakie używa w swojej pracy (próbki wykonane jeszcze przez zespół dr Strupińskiego ITME) oraz metodologię wykonania połączeń elektrycznych, która wymagała od autora wielu prób aby dopasować próbkę do wymogów eksperymentu. Autor wspomina tutaj o grafenie wyhodowanym metodą osadzania na SiC ale w pracy używa również próbek wyhodowanych metodą sublimacji. Oprócz próbek wyhodowanych na węglu krzemu autor badał grafen przenoszony na inne podłoże (szkło, PET) jednak wydaje się w pracy nie ma przedstawionych wyników badań dla tych próbek.

W rozdziale 2.3 autor przedstawia obszerny i bardzo ciekawy opis badań wpływu warunków zewnętrznych na właściwości optyczne i elektryczne grafenu, używając do tego spektroskopii Ramana i pomiarów efektu Halla. W pierwszej kolejności opisany jest zestaw próbek użytych w tym obszarze badań oraz metodyka dopasowania widm ramanowskich. Dalej autor dyskutuje ewolucję widm Ramana grafenu po wpływie oddziaływania roztworu wodnego NaCl. Na rys. 23 przedstawiono porównanie pojedynczego widma ramanowskiego grafenu CVD przed i po kontakcie z NaCl a następnie mapę liniową widm (przed i po, rys. 24). W obu przypadkach widać wyraźne zmiany w widmie, a w szczególności przesunięcie pików G i 2D. Autor stara się wyjaśnić pochodzenie tych zmian podając rozsądne argumenty (zmiana naprężenia i koncentracji), podpierając się ewolucją zależności położenia pasma G od pozycji pasma 2D oraz wynikami badań efektu Halla. Dość wyraźnie obserwowane jest różne zachowanie się właściwości warstw grafenowych na tarasach i na krawędziach.

Podobne porównanie ewolucji pokazane jest dla grafenu hodowanego metodą sublimacji. Co ciekawe zachowanie się tego typu grafenu pod wpływem roztworu NaCl jest zupełnie inne – m.in. brak jest zmiany położenia pików G a mod 2D przesunął się w stronę przeciwną (na tarasie).

Niemniej jednak mam wątpliwości jak autor zdołał porównać widma grafenu (przed i po kontaktem z NaCl) w dokładnie tym samym miejscu, zarówno w przypadku pojedynczego widma jak i mapy liniowej (wykluczam tutaj kwestie kalibracyjne spektrometru). Prezentowany efekt może być również spowodowany wykonaniem widm w innym miejscu na próbce, o co nie trudno zważywszy na to że stosuje się plamkę lasera o średnicy ok. 500 nm. Czy autor próbował wykonanie map dwuwymiarowych i statystykę w formie histogramów odpowiednich parametrów pików?

W dyskusji tej części wyników stawiana jest teza, że cząsteczki wody wnikają między warstwę grafenu a podłoże i pozostają tam podczas pomiarów Ramanowskich wykonanych po ekspozycji na działanie roztworu NaCl. Czy autor rozważał udowodnić tę tezę poprzez próbę pozbycia się cząsteczek wody poprzez wygrzewanie przed pomiarem?

Na kolejnych stronach manuskryptu autor analizuje wpływ innych roztworów wodnych (HCl, NaOH, KCl, HNO₃) na właściwości grafenu. Również, w tych przypadkach analizowane były efekty zmiany koncentracji nośników i/lub zmiany naprężeń w grafenie. W przypadku HCl autor obserwuje największe zmiany i znaczące wzmocnienie widma



ramanowskiego i tłumaczy to występowaniem zjawiska wzmocnienia powierzchniowego (SERS). Ten argument pada również w przypadku innych roztworów. Jednak nie jest to moim zdaniem dostatecznie wyjaśnione. Jaki dokładnie mechanizm stoi za zjawiskiem SERS w tym przypadku?

W rozdziale 2.4 autor rozpatruje problem generacji sygnałów elektrycznych w urządzeniu grafenowym umieszczonym w przepływie roztworów wodnych. Na początku przedstawiony jest opis typowego cyklu pomiarowego (generacji sygnału napięciowego pod wpływem kierunku przepływu cieczy i prędkości) co bardzo dobrze obrazuje rys. 41. Tutaj nasuwają się dwa pytania: (i) czy autor analizował efekt saturacji sygnału napięciowego w funkcji czasu?, oraz (ii) jak i w którym miejscu mierzona była prędkość przepływu cieczy?

Widać, że autor poświęcił wiele czasu na zbudowanie finalnego urządzenia i przeprowadził wiele prób pomiarowych, co szczegółowo opisuje na początku tego rozdziału.

W dalszej części rozdziału autor analizuje cechy sygnałów generowanych w urządzeniu grafenowym, rozkładając je na czynniki pierwsze i dyskutując czynniki wpływające na poszczególne komponenty tych sygnałów. W szczególności omawiane są części statyczna i przepływowa mierzonego sygnału napięciowego i prądowego. Omówione są również czynniki stojące za zmianą sygnału pod wpływem zmiany kierunku przepływu roztworu. Następnie autor dogłębnie analizuje komponenty tych sygnałów na przykładzie otrzymanych wyników. Szczególnie ciekawe jest pokazanie roli rozkładu potencjału w roztworze w procesie generacji sygnałów i pokazanie zależności sygnału od zmiany kierunku przepływu oraz zaproponowanie prawdopodobnego mechanizmu wyjaśniającego ten efekt. Dalej autor pokazuje, że rozkład potencjału w całym układzie może być sterowalny poprzez zmianę napięcia na dodatkowych elektronach umieszczonych w układzie przepływowym. Jest to niewątpliwie jedno z ciekawszych odkryć w pracy autora. Na kolejnych stronach manuskryptu zaproponowana jest procedura separacji tej części sygnału, która zależy od kierunku przepływu roztworu. Umożliwia to wcześniej wspomniany układ dodatkowych elektrod. Zaproponowana metoda nie umożliwia jednak pełnej analizy otrzymanych wyników.

W dalszych rozważaniach autor uwzględnia parametr zmiany prędkości przepływającego roztworu. W tym aspekcie prezentuje ciekawe zależności zmiany sygnału dla dwóch kierunków przepływu i różnych prędkości (rys. 53) zwracając uwagę na przewidywania teoretyczne dostępne w literaturze. Tutaj autor zwraca uwagę również na fakt zarejestrowania wielokrotnego wzmocnienia sygnału w momencie podgrzania roztworu do temperatury powyżej 50 °C ale nie wyjaśnia tego ciekawego zjawiska i nie porusza tematu wpływu temperatury na obserwowane zjawiska. Generalnie autor stwierdza, że analiza sygnału kierunkowego dla różnych prędkości roztworu jest skomplikowana i trudna do interpretacji a jako dwa główne czynniki mające wpływ na ten rodzaj sygnału to efekt ciągnięcia i zmiany dekoracji powierzchni grafenu. O ile efekt ciągnięcia jest bardziej zrozumiały to kwestia związana z tzw. dekoracją powierzchni grafenu wymaga głębszego komentarza (co kryje się za tym pojęciem wg autora?).

Dość ciekawe są ostatnie przedstawione w pracy wyniki dotyczące wpływu stężenia roztworów wodnych na generowane sygnały. Prosty pomiar pokazany na rys. 57 przedstawia istotne różnice rejestrowanego napięcia w zależności od stężenia roztworu HCl. Dodanie dodatkowych jonów do roztworu zdecydowanie zmienia rozkład ładunków w warstwie podwójnej co wpływa na mierzony sygnał (rys. 61, 62). Dodatkowo autor obserwuje i dyskutuje tzw. efekt pamięci próbki, który również wpływa na obserwowane sygnały ale przyczyny takiej obserwacji nie zostały ustalone.



ul. Koszykowa 75
00-662 Warszawa
tel. +48 (22) 234 72 67
fax: +48 (22) 628 21 71
dziekan@if.pw.edu.pl
fizyka.pw.edu.pl

Manuskrypt kończy się krótkim rozdziałem podsumowującym kluczowe wyniki przedstawione w pracy poświęconej badaniom wpływu warunków zewnętrznych na właściwości optyczne i elektryczne grafenu oraz generacji sygnału elektrycznego wywołanego przepływem roztworów wodnych przy powierzchni grafenu. Autor przytacza również główne wnioski wyciągnięte na podstawie uzyskanych wyników ale równocześnie pomija fakt, że wielu wniosków na ich podstawie nie udało się wyciągnąć. Dodatkowo, choć krótko, proponuje perspektywy dalszych badań i zastosowań w obszarze swojej pracy.

W ogólności manuskrypt napisany jest różnorodnym językiem i czyta się go raz dobrze a raz gorzej. Doszukałem się wielu potknięć edycyjno-językowych oraz skrótów myślowych, których jednak nie będę tutaj wymieniał. Przypuszczam, że wynika to z faktu, że praca była pisana przez dość długi okres na który przypadał różny stopień zaangażowania doktoranta. Szata graficzna i prezentowane w pracy wyniki są w większości czytelne i zrozumiałe.

W uwagach końcowych chciałbym pokreślić, że praca doktorska mgr Piotra Kaźmierczaka dotyka ciekawych badań właściwości grafenu, pod kontem jego zastosowania w technologii czujników przepływowych. Uważam, że zawarte w pracy wyniki badań właściwości optycznych i elektrycznych są interesujące i nowe, a w połączeniu z zaprojektowanym do celów aplikacyjnych urządzeniu badawczemu z pewnością przyczynią się do szerszego zrozumienia mechanizmów działania grafenowego czujnika przepływowego. Zaprezentowane wyniki uzupełniają aktualnie dostępną na ten temat wiedzę oraz wnoszą do niej nowe istotne informacje

W związku z powyższym, uważam, że przedłożona mi do recenzji rozprawa może być podstawą uzyskania stopnia doktora w dyscyplinie nauki fizyczne ponieważ spełnia warunki określone w stosownej uchwale Senatu Uniwersytetu Warszawskiego. Rozprawa doktorska prezentuje ogólną wiedzę z dyscypliny oraz udowadnia umiejętność prowadzenia samodzielnej pracy naukowej przez doktoranta. Równocześnie rozprawa stanowi oryginalne rozwiązanie przez autora problemu naukowego.

Niniejszym, moja ostateczna konkluzja jest pozytywna i wnoszę o dopuszczenie mgr Piotra Kaźmierczaka do dalszych etapów postępowania doktorskiego.



Mariusz Zdrojek



ul. Koszykowa 75
00-662 Warszawa
tel. +48 (22) 234 72 67
fax: +48 (22) 628 21 71
dziekan@if.pw.edu.pl
fizyka.pw.edu.pl