

Opinia

o rozprawie doktorskiej mgr Anny Dużyńskiej

Rozprawa doktorska mgr Anny Dużyńskiej zatytułowana „Wytwarzanie i charakteryzacja warstw nanorurek węglowych” opublikowana została w materiałach Wydziału Fizyki Politechniki Warszawskiej. Rozprawa liczy 154 strony i posiada dość bogatą bibliografię liczącą 207 pozycji.

Rozprawa składa się z dwóch zasadniczych części. Pierwsza część zawarta jest w trzech rozdziałach wprowadzających w tematykę nanorurek węglowych i opiera się na danych literaturowych z dziedziny tematyki objętej rozprawą doktorską. Stanowi ona wprowadzenie do drugiej części. Druga część rozprawy zawarta w trzech rozdziałach stanowi zasadniczą część rozprawy i oparta jest omówienie technik eksperymentalnych stosowanych przez doktorantkę, omówieniu technologii otrzymywanych warstw nanorurek oraz na przedstawieniu wyników samodzielnych pomiarów doktorantki.

Rozdział 1 zatytułowany „nanorurki węglowe” zawiera zasadnicze informacje o nanorurkach węglowych. W podrozdziale 1.1 omówiona jest struktura jak i rodzaj nanorurek takich jak nanorurki jednościenne, dwuścienne czy wielościenne. W podrozdziale 1.2 omówiona jest struktura pasmowa nanorurek oraz jak ze zwinięcia nanorurki określanego wektorem chiralnym wynikają dwa rodzaje nanorurek: metaliczne i półprzewodnikowe. W następnych podrozdziałach rozdziału 1 zawarte są podstawowe informacje o własnościach elektrycznych, optycznych, termicznych i mechanicznych nanorurek. Rozdział 1 kończy podrozdział 1.3, w którym omówione są metody wytwarzania nanorurek węglowych, takich jak: wyładowanie w łuku elektrycznym, ablacja laserowa, plazmowo termiczne osadzanie oraz metody oczyszczania i separacji nanorurek na metaliczne i na półprzewodnikowe. W podrozdziale tym doktorantka nie ustrzegła się od pewnej nieścisłości. Mianowicie omawiając strukturę pasmową grafitu stwierdza, cytując (strona 13): „*Konfiguracja sp^2 tworzy sieć heksagonalną typową dla grafitu. Natomiast orbital p_z jest odpowiedzialny za słabe wiązania van der Waals'a pomiędzy poszczególnymi płaszczyznami atomowymi w graficie*”. Jest to istotna nieścisłość; orbital p_z jest przede wszystkim odpowiedzialny za strukturę pasmową pojedynczej warstwy grafitu, za jego zerową przerwę energetyczną a przez to za własności elektronowe i optyczne.

Rozdział 2 rozprawy zatytułowany „Cienkie warstwy nanorurek – metamateriały” omawia zasadnicze metody wytwarzania cienkich warstw nanorurek takich jak rozpylanie, wytwarzanie aerozoli, dielektrofureza, zakraplanie z roztworu, bezpośredni wzrost na podłożu i filtracja próżniowa. Rozdział ten zawiera też omówienie własności elektrycznych,

optycznych, termicznych i mechanicznych warstw nanorurek węglowych. W rozdziale tym, stosunkowo dobrze napisanym brak jest rozwinięcia wątku nanorurek jako nanomateriałów, co zapowiada tytuł tego rozdziału.

Rozdział 3 zatytułowany „Wybrane zastosowania nanorurek węglowych” na siedmiu stronach omawia bardzo szerokie zastosowania nanorurek węglowych. Zwięzłość tego opisu pozostawia jednak pewien niedosyt.

Rozdział 4 zatytułowany „Metody charakteryzacji warstw nanorurek węglowych” zawiera opis podstawowych technik charakteryzacji warstw nanorurek, takich jak mikroskopia sił atomowych (AFM), skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM), spektroskopia Ramana, spektroskopia absorpcyjna i pomiary elektryczne. Omówienie tych technik eksperymentalnych jest ważne w kontekście rozprawy, gdyż wszystkie te techniki były stosowane przez doktorantkę przy charakteryzacji otrzymywanych przez nią warstw nanorurek.

Rozdział 5 zatytułowany „Technologia wytwarzania cienkich warstw nanorurek węglowych” omawia dwie stosowane przez doktorantkę metody wytwarzania warstw nanorurek, to jest proces zakraplania z roztworu oraz proces filtracji próżniowej. Dwa rodzaje jednościennych nanorurek, tj. metaliczne i półprzewodnikowe były przez doktorantkę kupowane w firmie NanoIntegris i stosowane przez nią do otrzymywania warstw.

Rozdział 6 zatytułowany „Analiza własności cienkich warstw nanorurek węglowych” zawiera zasadnicze wyniki badań eksperymentalnych określające własności cienkich warstw z jednościennych nanorurek węglowych. Doktorantka poprzez pomiary AFM otrzymała informacje o grubości warstw oraz o gęstości upakowania warstw. Poza tym, poprzez pomiary AFM i SEM stwierdziła, że warstwy nanorurek otrzymanych za pomocą filtracji próżniowej są bardziej gęsto upakowane, a same nanorurki dobrze przylegają do siebie. Dlatego w dalszych pomiarach optycznych brała ona pod uwagę tylko warstwy otrzymane tą metodą. Doktorantka otrzymała warstwy nanorurek metalicznych i półprzewodnikowych o różnych grubościach, takich jak: 20nm, 30nm, 40nm, 50nm, 70nm 100nm i 200nm. Pomiary optyczne absorpcji pokazały, że występujące charakterystyczne pasma absorpcji dla nanorurek półprzewodnikowych są inne niż dla nanorurek metalicznych. Jest to istotny wynik pozwalający stwierdzić, że stosowane przez nią nanorurki są dobrze rozdzielone. Ponadto, stwierdziła ona istnienie korelacji intensywności pasm absorpcyjnych w funkcji grubości warstw. Następną optyczną techniką eksperymentalną zastosowaną przez doktorantkę była spektroskopia Ramana, którą zastosowała dla dwóch warstw o grubościach 50nm i 200nm, zarówno dla nanorurek metalicznych jak i półprzewodnikowych. Stwierdziła ona, że mierzone przez nią widma Ramana charakteryzują się typową dla nanorurek węglowych obecnością głównych modów ramanowskich RBM, G^- , G^+ oraz 2D. W szczególności występuje w nich typowe dla nanorurek rozszczepienie pasma G na dwa G^- i G^+ . Doktorantka przeprowadziła analizę położenia i szerokości połówkowych pasma G^+ dopasowując do kształtu linii funkcje Lorentza. W analizie tej uzyskiwał mapy tej linii na stosunkowo dużym obszarze warstw, których wyniki pokazała w postaci histogramów. Okazuje się, że o ile położenia linii G^+ dla nanorurek metalicznych i półprzewodnikowych różnią się nieznacznie o

$0.3-0.4\text{cm}^{-1}$ to po zmieszaniu obu typu nanorurek obserwuje się wyraźne zmniejszenie wartości G^+ o około 1cm^{-1} . Doktorantka stwierdza, że przesunięcie to może być spowodowane procesami dodatkowego domieszkowania, innymi naprężeniami lub inną absorpcją optyczną występującą w mieszanych nanorurkach. Niestety doktorantka nie przedstawia innych wyników doświadczalnych, które mogłyby pozwolić wyeliminować niektóre z tych procesów. Analogiczna jak dla linii G^+ przeprowadzona analiza dla linii 2D, wrażliwej na naprężenia, pozwoliłaby prawdopodobnie rozstrzygnąć czy dominującym efektem są tu naprężenia, czy przepływ ładunku pomiędzy obu typami nanorurek. Znanym faktem jest to, że linia G jest czuła na wielkość ładunku, a linia 2D przede wszystkim na naprężenia. Analiza wykresów położenia linii 2D w funkcji położenia linii G w grafenie pozwala rozseparować efekty ładunkowe od naprężeń, co zostało przedstawione w publikacji: Ji Eun Lee et al. „*Optical separation of mechanical strain from charge doping in graphene*”, Nature Comm. 3,1024 (2012). Ciekawe, czy tego typu analiza mogłaby być przeprowadzona również dla nanorurek węglowych.

Podrozdział 6.2 poświęcony jest charakteryzacji własności termicznych nanorurek metalicznych i półprzewodnikowych. Zmiana własności termicznych w funkcji temperatury została wyznaczona przez doktorantkę za pomocą spektroskopii ramanowskiej w zakresie od 70K do 450K. Wyniki przedstawione są postaci przesunięcia położenia linii G^+ w funkcji temperatury i pokazały, że występują dwa reżymy położenia pozycji i szerokości połówkowej modu G^+ : nieliniowy obszar poniżej 270K i liniowy powyżej tej temperatury. Wyjaśnienie tej obserwacji przeprowadzone przez doktorantkę dobrze opisuje się poprzez zjawisko rozpadu fononu optycznego na dwa fonony akustyczne. Ponadto, doktorantka wyznaczyła lokalną zmianę temperatury w próbce indukowaną wiązką lasera, która zależy od grubości warstwy oraz od rodzaju nanorurek. Innym istotnym elementem pomiarów ramanowskich było wyznaczenie przewodnictwa cieplnego jednościennych warstwy nanorurek oraz między-powierzchniowego przewodnictwa cieplnego na styku warstwa - podłoże. Zostało stwierdzone, że oba te przewodnictwa cieplne wykazują nieliniową zależność w funkcji temperatury w zakresie od 300K do 450K. Uzyskana w rozprawie wartość przewodnictwa cieplnego warstwy nanorurek wpisuje się w bardzo szeroki przedział publikowanych w literaturze wartości. Doktorantka słusznie zauważa, że głównymi czynnikami odpowiedzialnymi za znaczne rozbieżności w wartościach przewodnictwa cieplnego są połączenia pomiędzy poszczególnymi nanorurkami, sposób ich rozmieszczenia w warstwie oraz ich gęstość. W tym miejscu warto zauważyć, że te same czynniki będą odpowiedzialne za rozbieżności w oporności warstw, których pomiarów doktorantka niestety nie przeprowadziła. Część rozprawy dotyczące własności termicznych warstw nanorurek jest na bardzo dobrym poziomie i oceniam ją najwyżej. Zauważyłem tylko jeden błąd, na stronie 106, gdzie doktorantka pisząc o współczynniku absorpcji, cytuje: „...gdzie α to współczynnik absorpcji wynoszący 18, 57, 10 i 38%...” Współczynnik absorpcji wyraża się w jednostkach cm^{-1} a nie w procentach.

Następne podrozdział 6.3 jest zatytułowany „Charakteryzacja własności elektrycznych”. Wyniki pomiarów przeprowadzonych przez doktorantkę ograniczają się do pomiarów prądowo napięciowych w strukturach tranzystora polowego gdzie bramką jest

podłoże Si oddzielone od warstwy nanorurek warstwą SiO₂. Jak należało spodziewać się pomiary wykazały słabą, rzędu 1%, modulacje wartości prądu w funkcji napięcia na bramce. Warto zauważyć, że pomiary przewodnictwa elektrycznego, lub nawet pomiary oporności na kwadrat warstw wpisywałyby się lepiej w zapowiadaną w tytule podrozdziału charakteryzację własności elektrycznych. Poza tym pomiary przewodnictwa elektrycznego podobnie jak termicznego zależałyby również od połączeń między nanorurkami.

Pomiary własności foto-elektrycznych warstw zawarte w podrozdziale 6.4 wykonane zostały w strukturach nano – tranzystorów. Pomiary te wskazały na przewagę procesu grzania nano – tranzystorów światłem nad procesem generacji ładunku.

Rozprawę kończy zwięzłe podsumowanie oraz spis literatury. Mimo pewnych niedociągnięć i braków wskazanych w mojej recenzji oceniam rozprawę jak najbardziej pozytywnie. Doktorantka wykazała się umiejętnością wytwarzania warstw nanorurek węglowych oraz umiejętnością zastosowania szerokiej gamy technik eksperymentalnych. Dodatkowym pozytywnym czynnikiem jest jej aktywność naukowa i istotny dorobek publikacyjny. W jej dorobku jest 6 publikacji i jedno zgłoszenie patentowe związane z tematyką jej doktoratu oraz 15 pozostałych publikacji. W latach 2010 – 2015 uczestniczyła ona w 12 konferencjach naukowych. Rozprawa doktorska jak i jej dorobek naukowy świadczą o dojrzałości naukowej doktorantki.

Biorąc powyższe pod uwagę wnioskuję do Rady Wydziału Fizyki Politechniki Warszawskiej o nadanie mgr Annie Dużyńskiej stopnia naukowego doktora.

