

Warszawa, 25.04.2017 r.

Prof. dr hab. Andrzej Wysmołek,  
Zakład Fizyki Ciała Stałego  
Instytut Fizyki Doświadczalnej  
Wydział Fizyki  
Uniwersytet Warszawski

**Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Michała Wasika  
pt. „Optyczne właściwości wielościennych nanorurek węglowych”**

Rozprawa doktorska mgr. inż. Michała Wąsika wpisuje się w nurt światowych badań nad nanorurkami węglowymi. Nanorurki węglowe mają szereg wyjątkowych cech: wysokie przewodnictwo elektryczne i cieplne, dużą wytrzymałość mechaniczną oraz interesujące właściwości optyczne. Sprawia to, że są atrakcyjne dla różnorodnych zastosowań. Jednak mimo tego, że intensywne badania nanorurek trwają już od wczesnych lat dziewięćdziesiątych ubiegłego wieku, właściwości ich uporządkowanych układów wymagają lepszego poznania. Dotyczy to zarówno zrozumienia procesów fizycznych, jak też możliwości aplikacyjnych układów nanorurek. Szczególne miejsce wśród zastosowań znajdują uporządkowane układy nanorurek, jako ośrodka ekranującego fale elektromagnetyczne w szerokim zakresie widmowym. Wśród wielu potencjalnych zastosowań można wyróżnić możliwość zastosowania nanorurek węglowych w ogniwach słonecznych, detektorach jak również warstwach antyodbiciowych.

W swojej rozprawie mgr inż. Michał Wąsik przedstawia wyniki badań transmisji optycznej oraz odbicia promieniowania elektromagnetycznego od układów nanorurek w szerokim zakresie spektralnym od dalekiej podczerwieni do ultrafioletu (300 nm – 450  $\mu$ m). Przedmiotem tych badań były warstwy wytworzone z komercyjnie dostępnych nanorurek wielościennych za pomocą metody filtracji próżniowej na Politechnice Warszawskiej oraz komercyjne, uporządkowane układy wielościennych nanorurek stojących, wyhodowanych na podłożach krzemowych.

Praca o objętości 104 stron składa się z sześciu rozdziałów oraz bibliografii. Wstęp wprowadza czytelnika w zagadnienia związane z właściwościami nanorurek, nakreśla cel pracy i jej strukturę. Rozdział 2. (15 stron) dostarcza podstawowych informacji o budowie, strukturze elektronowej oraz metodach otrzymywania nanorurek jednościennych i wielościennych (z uwzględnieniem układów nanorurek). Rozdział 3. (17 stron) poświęcony został opisowi teoretycznemu właściwości pojedynczych nanorurek oraz ich układów warstwowych. Przedstawione podejście opisu warstwowej struktury wielościennych nanorurek wykorzystuje funkcję dielektryczną grafitu. Jest to uzasadnione dla nanorurek o dużych średnicach. Model ten (w wielu wariantach przytoczonych w rozprawie) w naturalny sposób uwzględnia anizotropię właściwości optycznych nanorurek wynikającą z warstwowej budowy nanorurek wielościennych. W rozdziale 3. przedstawione zostało, kluczowe z punktu widzenia rozprawy, zagadnienie propagacji fali elektromagnetycznej w układach warstwowych.

Pewien niedosyt może budzić przytoczenie podejścia zaproponowanego w pracy [38] (zgodnie z numeracją z Bibliografii), bez dokładniejszego omówienia szczegółów dotyczących części związanej z elektronami związanymi. Byłoby dobrze uzasadnić dlaczego we wzorze (3.16) użyto siedmiu elementów sumy odpowiadających różnym procesom absorpcyjnym odzwierciedlającym strukturę elektronową grafitu. W pracy nie podano jak wybrano częstości  $\omega$ , odpowiadające im siły oscylatora  $f_j$ , parametry tłumienia  $\Gamma_j$  oraz pozostałe parametry modelu. Jest to o tyle istotne, że na Rys. 3.3 przedstawiono zależność od energii fali części rzeczywistej i urojonej funkcji dielektrycznej grafitu, zgodnie z modelem przedstawionym w pracy [38], bez podania parametrów symulacji. Podobną uwagę można skierować do wyników porównania modeli „solid-solid” z modelem z pracy [55] opisanym wzorem 3.23. Ze względu na to, że rozprawa dotyczy badań dla obszaru długości fali powyżej 300 nm, co odpowiada energii ok. 4 eV, warto było skupić się na obszarze energii 0-4,5 eV. Mimo tych krytycznych uwag rozdziały 3 oraz 4 stanowią wystarczające wprowadzenie do części eksperymentalnej pracy przedstawionej w rozdziałach 5. oraz 6.

Rozdział 4. (30 stron) poświęcony jest badaniom układów warstwowych, wielościennych nanorurek węglowych otrzymanych metodą filtracji próżniowej. W pierwszej części rozdziału (4.1) opisano proces otrzymania sześciu warstw o różnej grubości od 100 do 1000 nm i przedstawiono wyniki ich wstępnej charakteryzacji przy użyciu skaningowej mikroskopii elektronowej oraz mikroskopii sił atomowych. Przedstawione wyniki potwierdzają, że nanorurki chętniej układają się równolegle do podłoża.

W podrozdziale 4.2 przedstawiono układy pomiarowe wykorzystane w pracy. Spektrofotometr Cary 5000 (Agilent) wykorzystany do pomiarów transmisji w zakresie 300-2000 nm oraz spektrometr fourierowski IFS-113, użyty do pomiarów w obszarze średniej i dalekiej podczerwieni są zlokalizowane na Wydziale Fizyki Uniwersytetu Warszawskiego. Pomiaru odbicia światła w obszarze w szerokim zakresie spektralnym zostały wykonane z wykorzystaniem układu Bentham PVE 300 wyposażonego w sferę całkowitą. Pewnym mankamentem jest to, że odwołując się do podrozdziału 4.2 nie określano, o który przyrząd chodziło, co w pewnym stopniu utrudnia czytanie pracy. Nie jest to jednak kluczowe dla zrozumienia wyników uzyskanych w pracy.

Uzyskane rezultaty w zadowalającym stopniu opisano z wykorzystaniem modelu ośrodka efektywnego dla losowej sieci nanorurek. Za najważniejszy element przeprowadzonej analizy uważam dekompozycję sieci nanorurek na część prostopadłą i równoległą do podłoża. Wartym podkreślenia jest wykonanie pomiarów transmisji w szerokim zakresie spektralnym od podczerwieni do ultrafioletu dla warstwy nanorurek umieszczonej nad otworem w podłożu. Pozwoliło to na spójne przedstawienie wyników w szerokim zakresie spektralnym oraz ich opis z wykorzystaniem modelu efektywnej funkcji dielektrycznej.

Godny podkreślenia jest fakt, że analiza interferencji obecnych w widmach odbicia pozwoliła wyznaczyć średni współczynnik załamania badanych warstw nanorurek na poziomie  $n=1.36$ , który jest zgodny z wynikami analizy efektywnej funkcji dielektrycznej.

Porównując dane doświadczalne z modelem efektywnym najlepszą zbieżność uzyskano dla warstwy o grubości 860 nm. Można zadać pytanie czy to przypadek, czy też jest inny powód, że model działa dla tej struktury lepiej?

Na podstawie wyników zaprezentowanych w rozdziale 4 powstały dwie publikacje w czasopismach z listy filadelfijskiej, jedna w Acta Phys. Polonica A (przyjęta do druku) oraz J. Mater. Sci. opublikowana w roku 2017.

Rozdział 5. (19 stron), stanowi w mojej opinii najbardziej interesującą część rozprawy. Przedstawia on badania odbicia światła od układów lasów nanorurek wielościennych ustawionych prostopadle do podłoża (krzemowego). Inspiracją do tych badań były rekordowo niskie wartości odbicia światła w obszarze widzialnym, które zaczęto traktować jako materiał zbliżony do ciała doskonale czarnego, a więc mający potencjał aplikacyjny w dziedzinie powłok antyodbiciowych ważnych nie tylko w zastosowaniach militarnych, ale również w fotodetektorach oraz ogniwach słonecznych. Zwykle przedstawiane wyniki badań odbiciowych dotyczą padania światła prostopadłego do powierzchni struktury. Mgr inż. Michał Wąsik wykonał badania odbicia światła w szerokim zakresie spektralnym dla czterech próbek z uporządkowanymi układami nanorurek wielościennych. W przypadku jednej z próbek (L0) podłoże stanowiła stal nierdzewna pokryta warstwą chromu o grubości  $1\mu\text{m}$ . Można się domyślać, że próbka ta została wybrana jako atrakcyjna z punktu widzenia powłok antyodbiciowych dla powierzchni metalicznych, wykorzystywanych między innymi w zastosowaniach militarnych. W przypadku pozostałych próbek (L1, L2, L3) podłoże stanowiły kryształy krzemu, również pokryte cienką warstwą chromu. Wykorzystane do badań nanorurki miały długość od 1 do  $10\mu\text{m}$ , przy gęstości powierzchniowej nanorurek węglowych od  $10^9$  oraz  $10^{11}\text{ cm}^{-2}$ . Badane układy obejmowały nanorurki o średnicy od 30 do 100 nm.

Badania zależności kątowych odbicia światła spolaryzowanego (dwie polaryzacje) dla próbki L0 przeprowadzono dla trzech długości fali światła laserowego (514, 633, 1064 nm), w zakresie kątów  $10\text{-}80^\circ$ . Przeprowadzone badania wykazały, że poziom reflektancji wrasta znacząco (powyżej 1%) dopiero dla kątów padania powyżej  $50^\circ$ . Takie zachowanie jest obserwowane dla obu badanych polaryzacji (s, p), przy czym dla większych kątów padania dominuje polaryzacja typu p. Podobne zachowanie jakościowe wykazały pozostałe próbki. Szkoda jednak, że wyniki te nie zostały w pełni zaprezentowane w rozprawie.

Pomiary zależności kątowych odbicia dla światła laserowego w zakresie widzialnym i bliskiej podczerwieni uzupełniono pomiarami odbicia dla niewielkich kątów padania w zakresie spektralnym  $1,5\text{-}450\mu\text{m}$ . Wykazały one, że układy o małym współczynniku wypełnienia tracą swoje własności antyodbiciowe przy krótszych długościach fali, niż układy o większym wypełnieniu. Jak wykazano w pracy, właściwości odbiciowe zależą znacząco od struktury układów nanorurek jak też właściwości optycznych podłoża, na którym są osadzone. Z badań zaprezentowanych w rozdziale 5. wynika, że nie tylko współczynnik wypełnienia, ale również parametry strukturalne określają właściwości odbiciowe lasów nanorurek dla obszarów spektralnych, szczególnie dla których mogą one osiągać właściwości zbliżone do ciała doskonale czarnego. Z tego punktu widzenia prezentacja utraty własności antyodbiciowych dla obszaru podczerwieni, na podstawie poziomu odniesienia reflektancji  $R=90\%$ , może być mylące, gdyż faktycznie określa raczej warunki, przy których układy nanorurek bardzo dobrze odbijają światło. Pewnie bardziej adekwatne byłoby odniesienie się do wartości odbicia na poziomie kilku procent.

Ostatnia część rozdziału 5. została poświęcona badaniom zależności kątowych odbicia światła w zakresie  $10\text{-}80^\circ$ , w obszarze spektralnym 300-1800 nm. Wydaje się, że w tekście na str. 80, powyżej Rys. 5.4 błędnie przypisano polaryzację p wartości kąta  $\varphi = 0$ . Jest to jednak tylko literówka, gdyż w dalszej części pracy polaryzacje s i p są używane zgodnie z ich zwyczajową definicją.

Uzyskane mapy reflektancji wykazały znaczące różnice w ewolucji wzorów interferencyjnych, dla polaryzacji s i p, wynikające z anizotropii własności optycznych nanorurek. Dla układów nanorurek o małym współczynniku wypełnienia udało się

opisać ewolucję ekstremów interferencyjnych z wykorzystaniem zależności obowiązującej dla warstw materiału o niskim współczynniku absorpcji. Z dopasowania modelu do wyników doświadczalnych dla próbki L1 uzyskano wartość efektywnego współczynnika załamania równą  $1,10 \pm 0,01$ . Wartość ta jest zgodna z wynikami uzyskanymi z analizy wykorzystującej przybliżenie ośrodka efektywnego (EMT).

Wyniki uzyskane w rozdziale 5. stały się podstawą do przygotowania dwóch publikacji z listy filadelfijskiej w czasopismach *Matterials Letters* (2014) oraz *Carbon* (2013), w których mgr Michał Wąsik jest pierwszym autorem.

Rozdział 6. stanowi zwięzłe podsumowanie pracy, w którym podkreślono najważniejsze wyniki uzyskane w pracy oraz nakreślono możliwości dalszych badań nad uporządkowanymi układami nanorurek. O ile podsumowanie wyników jest, w mojej opinii, w pełni zgodne z uzyskanymi rezultatami, o tyle potencjalne możliwości rozwoju badań są raczej zachowawcze i nie wskazują nowych, atrakcyjnych propozycji badawczych.

Przygotowując rozprawę mgr Michał Wąsik wykazał się znajomością literatury przedmiotu, o czym świadczy bibliografia składająca się z 93 pozycji. Praca jest napisana poprawnie po polsku. Drobne uchybienia edytorskie takie jak np. kończenie rozdziałów rysunkami ( str. 51, 74, 79, 93) czy też literówki, sformułowania żargonowe np. „w danej chwili czasu” (str. 52) nie mają znaczącego wpływu na odbiór pracy.

Zaprezentowane w pracy wyniki doświadczalne oraz ich analiza pokazują, że mgr inż. Michał Wąsik jest zdolny do podejmowania trudnych problemów badawczych wymagających zarówno umiejętności eksperymentalnych jak też dużej wiedzy teoretycznej.

Przedstawiona do recenzji praca prezentuje nowe wyniki, które dostarczają informacji o możliwościach aplikacyjnych cienkich warstw nanorurek jako elementów antyodbiciowych w szerokim zakresie widmowym. Mgr inż. Michał Wąsik pokazał, że potrafi zinterpretować uzyskane wyniki doświadczenia, zarówno na poziomie jakościowym jak i ilościowym. W mojej opinii praca spełnia ustawowe wymagania uzyskania stopnia doktora i w związku z tym wnioskuję o dopuszczenie mgr. Inż. Michała Wąsika do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

