



UNIwersytet Warszawski

Prof. dr. hab. Andrzej Wysmołek

Wydział Fizyki

ul. Pasteura 5, 02-093 Warszawa

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

Warszawa, 9 września 2020

**Recenzja rozprawy doktorskiej mgr. inż. Anny Wróblewskiej
pt. „Wytwarzanie i badania właściwości fononowych cienkich warstw z nanostruktur
węglowych”**

Rozprawa doktorska mgr inż. Anny Wróblewskiej obejmuje badania materiałów hybrydowych złożonych z nanorurek węglowych, tlenku grafenu (GO) i grafenu płatkowego domieszkowanego nanocząstkami złota oraz nanokryształami InP/ZnS. Nanomateriały węglowe będące przedmiotem rozprawy uzyskano (w większości) z wykorzystaniem metody filtracji próżniowej. Jest to metoda, która daje nadzieję na wykorzystanie w skali przemysłowej w obszarze sensorów i biosensorów, elastycznej elektroniki, optoelektroniki, a także w ogniwach słonecznych, magazynowaniu energii oraz wielu innych.

Celem badań podjętych przez mgr inż. Annę Wróblewską było określenie wpływu nanocząstek na właściwości fononowe struktur węglowych, przy użyciu spektroskopii ramanowskiej. Nowatorskie podejście do tego zagadnienia polegało na wykorzystaniu mapowania przestrzennego badanych nanostruktur i analizy uzyskanych rezultatów przy użyciu metod statystycznych. Okazały się one bardzo efektywne i umożliwiły obserwację niewielkich, jednak znaczących zmian rozkładu statystycznego parametrów, takich jak położenie pasm ramanowskich, szerokości połówek, stosunki intensywności pasm. Nie byłoby to możliwe na podstawie analizy pojedynczych widm ramanowskich.

Podjęcie takich badań wymagało opanowania metody wytwarzania układów hybrydowych złożonych z nanomateriałów węglowych i ich efektywnej funkcjonalizacji przy użyciu nanocząstek.

Rozprawa składa się z 10 i rozdziałów i wraz z podsumowaniem, bibliografią oraz spisem rysunków liczy ponad 170 stron.

Rozdział 1 stanowi przegląd literaturowy obejmujący charakterystykę materiałów badanych w pracy: grafenu, nanorurek węglowych, tlenku grafenu (GO) i zredukowanego tlenku grafenu (RGO), nanokryształów i kropek kwantowych oraz materiałów hybrydowych. Przedstawione informacje dotyczą podstawowych właściwości elektronowych, fononowych oraz metod wytwarzania i zastosowania poszczególnych materiałów. Ten przegląd literaturowy może być przydatny nie tylko dla zrozumienia wyników uzyskanych w pracy ale daje szerszą perspektywę dla badań nanomateriałów węglowych. Jest przygotowany w oparciu o oryginalne prace naukowe. Autorka nie uniknęła jednak pewnych drobnych

potknięć. Np. na str. 15 pisze o przejściach (absorpcyjnych) w okolicy 250 nm, jako „elektronowym przejściu z niezajmowanych stanów π ”, chociaż warunkiem zachodzenia absorpcji optycznej jest obsadzenie stanu początkowego i przejścia „do” nieobsadzonych stanów. Prezentując widmo grafenu zaczerpnęła je ze źródła internetowego (pozycja [14] w bibliografii), chociaż lepiej jest podać odnośnik do pracy opublikowanej w czasopiśmie naukowym. Na rys. 1.32, przy prezentacji orbitali molekularnych dla układów o różnych wymiarowościach brakuje opisu osi energii i współrzędnej przestrzennej. Nie są to jednak uchybienia, które wpływają na ogólnie dobry odbiór rozdziału 1.

W rozdziale 2 przedstawione zostały metody charakteryzacji wykorzystane w pracy: spektroskopia ramanowska, spektroskopia UV-VIS, spektroskopia w podczerwieni, skaningowa mikroskopia elektronowa oraz mikroskopia sił atomowych, w odniesieniu do badań materiałów węglowych. Jest to dobrze przygotowany, skrótowy przegląd, który pomaga czytelnikowi w zrozumieniu dalszych części pracy i świadczy do dobrej orientacji Autorki w podejmowanej tematyce badań. Ponieważ jednak duża część pracy dotyczy widm nanorurek półprzewodnikowych i metalicznych, to wskazane byłoby umieszczenie szerszej informacji na temat pasm G^- oraz G^+ . Ułatwiłoby to czytelnikowi lepsze zrozumienie wyników prezentowanych w rozdziałach 6 oraz 7.

Rozdział 3 prawie w całości poświęcony został otrzymywaniu cienkich warstw kompozytowych, przy wykorzystaniu metody filtracji próżniowej. Przedstawiono w nim kluczowe elementy pozwalające na uzyskanie nanomateriałów węglowych równomiernie „udekorowanych” nanocząstkami metalicznymi, jak również nanokryształami półprzewodnikowymi, a właściwie kropkami kwantowymi InP/ZnS. Czytając ten rozdział można zadać sobie pytanie na ile przedstawiona procedura wprowadzania nanocząstek jest efektywna? Jaki jest limit koncentracji nanocząstek, które można związać z nanomateriałami węglowymi bez pojawienia się agregacji?

Znacznie mniej uwagi poświęcono uzyskiwaniu tlenku grafenu metodą zakraplania na podłożu, którą wykorzystano do badania redukcji GO w niskich temperaturach. Czy dobranie optymalnych warunków wytwarzania warstwy jest w tym przypadku mniej ważne, czy też jest to już metoda standardowa, że nie wymaga dokładniejszego opisu? Czy stosowano jedynie wodę jako rozpuszczalnik?

Kolejne rozdziały poświęcone są badaniom różnych materiałów i kompozytów węglowych. W zasadzie we wszystkich przypadkach powtarza się taka sama procedura dotycząca wykonania mapowania przestrzennego sygnału ramanowskiego i analiza statystyczna uzyskanych rezultatów, która jest ew. uzupełniana poprzez dodatkowe badania z wykorzystaniem innych technik pomiarowych.

Rozdział 4 dotyczy badań ramanowskich tlenku grafenu (GO) redukowanego termicznie w niskiej temperaturze (100°C). Do badań wykorzystano materiał uzyskany metodą zakraplania na podłożu. Wykonanie map ramanowskich pozwoliło na wychwycenie bardzo subtelnych zmian średnich pozycji pasm D oraz G. Warto zwrócić uwagę, że przesunięcia te są znacznie poniżej szerokości połówkowych pasm, mierzonych w pojedynczym pomiarze. Jak już wspominałem, takie statystyczne podejście do badań materiałów hybrydowych jest jednym z najważniejszych elementów rozprawy. Podsumowaniem tej części badań są czytelne diagramy pokazujące zmiany wywołane w tlenku grafenu w miarę postępującej redukcji

termicznej. W celu uniknięcia modyfikacji GO światłem laserowym, pomiary wykonano dbając o użycie małych gęstości mocy pobudzenia. Patrząc na uzyskane rezultaty nasuwa się pytanie, czy w stosunek intensywności pasm I_D/I_G jest jednoznaczną funkcją utlenienia? W przypadku obu badanych próbek, największe zmiany w stosunku I_D/I_G następują po 24 godz. wygrzewania, natomiast przesunięcie pików G zdaje się bardziej równomiernie zmieniać wraz z czasem redukcji. Czy zmiana pozycji pasma G nie może być lepszym wskaźnikiem stopnia redukcji? Nurtuje mnie też pytanie, czy w badanych widmach występowało szerokie tło luminescencyjne, typowe dla GO i czy zaobserwowano jego zmiany wraz z postępem redukcji?

Rozdział 5 poświęcony jest badaniom wpływu nanocząsteczek złota na tlenek grafenu. Zbadano próbki sfunkcjonalizowane przy użyciu nanocząsteczek o średnicy 5 nm oraz 20 nm dla różnych ich koncentracji w roztworze. W przypadku nanocząsteczek o średnicy 5 nm w zakresie $2.5-10 \times 10^{13}$ cząstek/ml, a w przypadku nanocząsteczek o średnicy 20 nm, w zakresie $3.5-14 \times 10^{11}$ cząstek/ml. Nasuwa się, pytanie dlaczego nie zastosowano podobnych zakresów koncentracji dla obu rodzajów nanocząsteczek? Po procesie funkcjonalizacji próbki zostały zbadane przy użyciu skaningowej mikroskopii elektronowej, która wykazała, że nanocząstki w sposób równomierny dołączały się do powierzchni płatków GO. Badania ramanowskie przeprowadzono z wykorzystaniem dwóch długości fali lasera pobudzającego (514 nm oraz 633 nm). Zaobserwowano, że średnie wartości położenia pików D oraz G, jak również stosunek ich intensywności zmienia się wraz z koncentracją nanocząsteczek złota, w roztworze dodawanym do tlenku grafenu w procesie funkcjonalizacji. Jak pokazano na rys. 5.3 w miarę wzrostu koncentracji, dla nanocząsteczek o średnicy 5 nm, jak i dla tych o średnicy 20 nm, stosunek intensywności I_D/I_G wzrasta przy pobudzaniu laserem o długości fali 514 nm. Mniej jednoznaczne są wyniki dla nanocząsteczek o średnicy 5 nm, ale dla największych stężeń stosunek I_D/I_G jest większy niż dla czystego GO. Niejasny jest wynik przedstawiony na Rys. 5.3 (d), gdzie dla większych stężeń stwierdzono bardzo mały stosunek I_D/I_G , wynoszący ok. 0.11-0.21. To jest wynik, który wydaje się być w sprzeczności w prezentowanymi na Rys. 5.2 (d) widmami. W mojej opinii tak duże zmniejszenie intensywności I_D/I_G oznaczałoby trudne do wyjaśnienia zmniejszenie zdefektowania materiału poddawanego funkcjonalizacji. Wydaje się, że wynik ten jest artefaktem związanym z automatyczną obróbką danych i wymaga sprawdzenia.

Podobny problem, mamy w przypadku analizy pozycji pasm G oraz D w zależności od koncentracji nanocząsteczek o średnicy 20 nm, badanych przy użyciu lasera 633 nm. W mojej opinii nieoczekiwany, odwrotny do obserwowanego dla pobudzania laserem o długości fali 514 nm trend wynika ze złego przypisania pików – pasma G zamienione są z pasmami D. Pozycje pasma G (z Rys. 5.5 (d) można odczytać wartości przesunięć $1338,33 \text{ cm}^{-1}$ oraz $1345,35 \text{ cm}^{-1}$) uzyskane dla próbek o zwiększonej koncentracji nanocząsteczek są niższe (!) od pozycji (odpowiednio $1610,61 \text{ cm}^{-1}$ oraz $1612,29 \text{ cm}^{-1}$) pasma D! To w mojej opinii jest znowu wynikiem automatycznego przypisania pików w ramach jakiejś zautomatyzowanej procedury. Pozycja pików D jest zawsze niższa niż pozycja pików G. Przy poprawnym przypisaniu pików, zachowanie pozycji pasm D oraz G byłoby zgodne z zachowaniem obserwowanym dla pobudzania przy użyciu długości fali 514 nm. Chciałbym usłyszeć jaka jest opinia Autorki dotycząca takiej interpretacji?

W kontekście niewłaściwego przypisania pasm D oraz G, umieszczenie na Rys. 5.7 (a), (c), (e) danych przy pobudzeniu 633 nm dla nanocząstek o średnicy 5 nm, zamiast danych dla nanocząstek o średnicy 20 nm jest tylko drobnym uchybieniem. Oczywiście nieoczekiwane zachowanie parametrów prezentowane na rys 5.7 (b), (d), (f) nie miałyby miejsca, gdyby poprawnie zinterpretowano pozycje pików D oraz G.

Pomimo problemów interpretacyjnych uzyskane wyniki są interesujące i przy prawidłowej interpretacji wykazują spójne zachowanie przy pobudzeniu laserem o długości fali 514 nm oraz 633 nm. Badania te zostały uzupełnione pomiarami absorpcji w podczerwieni (FTIR), które wykazały zmiany w koncentracji różnych grup funkcyjnych w zredukowanym GO. Porównanie widm absorpcji grafenu sfunkcjonalizowanego nanocząstkami o średnicy 5 nm i 20 nm wykazuje jakościową różnicę. Nasuwa się pytanie, czy zbadano jak widma zmieniają się dla różnych koncentracji nanocząstek w roztworze użytym do funkcjonalizacji?

Rozdział 6 dotyczy badań układu metalicznych nanorurek węglowych z nanocząstkami złota o średnicy 20 nm. Przeprowadzona analiza statystyczna pasma G^- oraz pasma 2D dostarczyła informacji o subtelnych przesunięciach ich średnich pozycji oraz szerokości połówkowych, które zależą od koncentracji nanocząstek złota w roztworze użytym do funkcjonalizacji. Zaobserwowane zmiany zinterpretowano jako efekt domieszkowania nanorurek w warstwach hybrydowych oraz naprężeń powstających wraz z dołączaniem nanocząstek. Wydaje się, że byłoby wskazane przedstawienie chociaż jednego dopasowania, które uwzględnia zarówno pasmo G^- jak również pasmo G^+ . Jak rozumiem procedura dopasowująca musiała dostarczyć informacje o zmianach parametrów pasma G^+ . Czy próbowano je analizować, czy też nie wносиło to nic interesującego?

Ważnym elementem badań nanorurek metalicznych sfunkcjonalizowanych nanocząstkami złota była ramanowska spektroskopia rezonansowa. Analiza uzyskanych wyników pozwoliła wyciągnąć wniosek, że funkcjonalizacja nanocząstkami złota prowadzi do zmiany energii przejść optycznych w nanorurkach. Zwiększenie intensywności widm ramanowskich, obserwowane dla materiału hybrydowego wyjaśniono efektem wzmocnienia plazmowego, co potwierdza zestawienie widm zaprezentowane na Rys. 6.9 b). Analiza zmian energii od kąta chiralnego, umożliwiła oszacowanie naprężenia wywołanego funkcjonalizacją nanocząstkami złota – dla największej koncentracji oszacowano je jako mniejsze niż 0,7%. Są to interesujące wyniki. Niestety Autorka nie uniknęła szeregu potknięć – np. w opisie do Rys. 6.8 oraz Tabeli 6.1 jest odniesienie do wzoru 6.1 oraz 6. 2, gdy tymczasem w rozdziale 6 jest według mnie tylko wzór 6.1. Niejasne wydaje mi się, mówienie o domieszkowaniu na typ p i kontrastowanie tego (str. 111, ósma linia od dołu) z przesuwaniem się poziomu Fermiego w górę. Zakładam, że jest to pomyłka, albo jakiś skrót myślowy.

W rozdziale 7 przedstawiono badania warstw półprzewodnikowych nanorurek węglowych z nanocząstkami złota. Podobnie jak w Rozdziale 6 zauważono zmiany pozycji oraz szerokości połówkowych pasma 2D oraz parametrów pasma G^+ . Wyjaśniono to domieszkowaniem nanorurek elektronami. Można oczekiwać, że takie zachowanie powinno wiązać się z przesunięciem się poziomu Fermiego dla elektronów w nanorurkach w kierunku większych (wyższych) wartości energii. Tymczasem na str. 113 Autorka pisze o zmianie położenia poziomu Fermiego w dół. Nie jest więc dla mnie jasne o jaki poziom chodzi?

Rozdział 8 dotyczy układu metalicznych nanorurek węglowych sfunkcjonalizowanych nanokryształami InP/ZnS. Uzyskano je wykorzystując metodę filtracji próżniowej. Mapowanie ramanowskie wykonane z użyciem laserów o długości fali 633 nm oraz 514 nm wykazało subtelne zmiany pozycji, szerokości połówkowych oraz stosunku intensywności pasm I_{2D}/I_G . Badania wykonane z wykorzystaniem rezonansowej spektroskopii ramanowskiej wykazały zmiany energii modów oddychających (RBM) oraz związanych z nimi energii rezonansów dla rodzin o indeksach *laola* 36 oraz 33. Potwierdzono w ten sposób wpływ nanokryształów na własności układu nanorurek. Warto podkreślić jest to, że takie badania wymagają dużej sprawności eksperymentalnej, wiedzy o nanorurkach węglowych i doświadczenia w analizie danych.

Pewien niedosyt budzi brak informacji o nanokryształach InP/ZnS wykorzystanych w badaniach. Jaki mają rozmiar? Jak gruba jest otoczka ZnS? Gdzie mają maksimum luminescencji i czy nie prowadziło to do dodatkowego tła luminescencyjnego?

W rozdziale 9 opisane zostały wyniki badań układu półprzewodnikowych nanorurek węglowych sfunkcjonalizowanych nanokryształami InP/ZnS. Podobnie jak w poprzednich rozdziałach przeprowadzono mapowanie widm ramanowskich z wykorzystaniem dwóch długości fali lasera pobudzającego (514 nm, 633 nm) i wykazano subtelne zmiany pozycji oraz szerokości połówkowych pasm G^+ oraz 2D. Wyniki zinterpretowano jako efekt transferu ładunku z nanocząstek do nanorurek.

Rozdział 10 opisuje wyniki badań grafenu płatkowego modyfikowanego nanocząstkami złota. Zastosowanie mapowania ramanowskiego, po raz kolejny, pozwoliło na wykazanie, że w funkcjonalizacja z wykorzystaniem nanocząstek prowadzi do domieszkowania grafenu. Zastosowana analiza doprowadziła Autorkę do wniosku, że mamy do czynienia z domieszkowaniem dziurami, a poziom Fermiego przesuwają się o ok. 0,4 eV. Ponieważ widma prezentowane np. na rys. 10.2 mają bardzo małą intensywność to rodzi to pytanie o dokładność tego wyniku. Mam też wątpliwości dotyczące wnioskowania o typie przewodnictwa w grafenie na podstawie analizy widm ramanowskich. Jak te wyniki mają się do doniesień, w których złoto powoduje wzrost koncentracji elektronów w grafenie (np. Sung Huh et al. ACS Nano 2011, 5, 5, 3639–3644)?

Mgr inż. Anna Wróblewska wykazała się bardzo dobrą znajomością literatury przedmiotu, o czym świadczy bogata bibliografia składająca się aż z 200 pozycji. Są to w większości oryginalne artykuły naukowe opublikowane w specjalistycznych czasopismach naukowych, dobrze pasujące do poruszanych zagadnień. Jak już wspominałem, to co uważam za niewłaściwe to odwoływanie się bezpośrednio źródeł internetowych takich jak pozycja [14], z której zaczerpnięto widmo grafenu. Brak tam np. nazwisk autorów badań. Jeśli chodzi o stronę językową pracy, to niestety praca nie jest wolna od literówek i błędów edytorskich, wynikających najprawdopodobniej z pośpiechu. Jak już wcześniej wspominałem zdarza się, że na rysunku pojawiają się dwa razy te same dane czy też brakuje równania do którego Autorka się odnosi. Pojawiają się również określenia żargonowe, np. „widmo Ramana”, zamiast „widmo ramanowskie” – co ciekawe oba sformułowania pojawiają się w rozprawie wymiennie. Tego typu niedociągnięć jest sporo, jednak nie są one na tyle znaczące, żeby zmienić ogólnie pozytywną, merytoryczną ocenę rozprawy.

Warto podkreślić, że przedstawiona do recenzji praca prezentuje nowe wyniki, które dostarczają ważnych informacji na temat wpływu funkcjonalizacji materiałów węglowych nanocząstkami złota oraz nanokryształami półprzewodnikowymi. Mgr inż. Anna Wróblewska pokazała, że potrafi stosować zaawansowane metody eksperymentalne i różne metody analizy danych pomiarowych. Potrafi zinterpretować uzyskane wyniki w oparciu o istniejące modele teoretyczne. Jest to więc już dojrzały naukowiec, który może podjąć samodzielnie trudne zagadnienia badawcze.

Jak już podkreślałem, uważam, że najważniejszym wynikiem rozprawy jest wykazanie, że mapowanie przestrzenne sygnału ramanowskiego wraz z odpowiednią analizą statystyczną może dostarczyć cennych informacji o badanych materiałach. Informacje te są niedostępne w przypadku wykonania jedynie pojedynczych pomiarów. W mojej opinii jest to ważne zarówno z punktu widzenia zastosowań węglowych materiałów hybrydowych, jak również dla zrozumienia mechanizmów fizycznych odpowiedzialnych za właściwości tych materiałów.

Mgr inż. Anna Wróblewska jest współautorką 7 artykułów w czasopismach posiadających współczynnik wpływu (impact factor), które były już cytowane prawie 40 razy (bez autocytowań). Jej indeks h wynosi 4. Szkoda, że tylko jedna z prac bezpośrednio związanych z doktoratem została opublikowana, jednak warto zauważyć, że została ona wyróżniona przez edytora Journal of Physics: Condensed Mater. Trzy prace, związane z doktoratem są w przygotowaniu. Mam nadzieję, że ich publikacja to tylko kwesta czasu. Wyniki mgr inż. Anny Wróblewskiej zostały zaprezentowane w formie plakatów na wielu konferencjach międzynarodowych i krajowych – w sumie było ich 15, z czego 3 prezentowane były przez nią osobiście. Jest współautorem dwóch patentów europejskich dotyczących wytwarzania grafenu płatkowego oraz kompozytów do ekranowania promieniowania elektromagnetycznego. W trakcie pracy nad doktoratem odbyła dwa staże naukowe finansowane w ramach programu PROM ze środków NAWA, w ramach których pracowała pod opieką prof. Stephanie Reich z Freie Universität Berlin. Prof. Reich jest uznaną w świecie specjalistką w dziedzinie badań ramanowskich materiałów węglowych i mam nadzieję, że współpraca ta będzie owocna.

Na zakończenie, chciałbym podkreślić, że w mojej opinii przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska spełnia ustawowe wymagania dotyczące uzyskania stopnia doktora. Wniosuję o dopuszczenie mgr inż. Anny Wróblewskiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

