



Toruń, 22 listopada 2020 r.

**Recenzja rozprawy doktorskiej magister inżynier Anny Wróblewskiej, zatytułowanej "*Wytwarzanie i badania właściwości fononowych i optycznych cienkich warstw z nanostruktur węglowych*", przedstawionej Radzie Naukowej Dyscypliny Nauki Fizyczne Politechniki Warszawskiej w Warszawie**

Tematyka rozprawy doktorskiej magister inżynier Anny Wróblewskiej dotyczy z jednej strony opracowania technologii wytwarzania nanostruktur hybrydowych opartych o materiały węglowe, a z drugiej strony – opisu ich wybranych własności optycznych ze szczególnym uwzględnieniem własności fononowych. Rozprawa została przygotowana na Wydziale Fizyki Politechniki Warszawskiej pod kierunkiem promotora prof. dr. hab. inż. Mariusza Zdrojka i promotora pomocniczego dr inż. Anny Dużyńskiej. Problem podjęty w rozprawie jest ważny z powodu coraz większych perspektyw zastosowań nanostruktur węglowych i struktur hybrydowych o nie opartych w różnych gałęziach przemysłu, obejmujących często bardzo odległe zagadnienia, od aktywnych powłok przez układy czujnikowe, konwersję energii czy szeroko pojętą optoelektronikę. Zrozumienie zatem procesów zachodzących w tego typu układach i opis wpływu nanocząstek metalicznych lub półprzewodnikowych na własności nanostruktur węglowych ma kluczowe znaczenie dla optymalizacji nanostruktur hybrydowych pod kątem oczekiwanej funkcjonalności. Problem naukowy został w rozprawie w miarę poprawnie postawiony. Zastosowane materiały i techniki eksperymentalne oceniam w większości jako adekwatne do stawianego w rozprawie celu, podobną, w miarę pozytywną, opinię mam na temat analizy i interpretacji wyników.

Układ pracy jest zbliżony do klasycznego, rozpoczyna się ona wprowadzeniem obejmującym prezentację podstawowych informacji o materiałach użytych w opisanych później eksperymentach, a więc o grafenie, nanorurkach węglowych, (zredukowanym) tlenku grafenu i o nanokryształach półprzewodnikowych i metalicznych. Kolejny rozdział opisuje wybrane metody charakteryzacji, oparte głównie o techniki optyczne. W kolejnej serii rozdziałów Doktorantka zdecydowała się opisać wyniki uzyskane dla poszczególnych struktur hybrydowych.

Zanim przejdę do dyskusji szczegółowej, chciałbym zatrzymać się nad wrażeniem ogólnym, które wywołuje lektura tej rozprawy doktorskiej. A przyznaję, że wywołuje ona pewien niedosyt, i to już poprzez niefortunne sformułowanie samego tytułu. Brakuje w nim wskazania, że przedmiotem badań będą struktury hybrydowe, w których co prawda matrycą są układy oparte o nanostruktury węglowe, ale czynnikiem wywołującym obserwowane i interpretowane modyfikacje są nanomateriały półprzewodnikowe i metaliczne. Dodatkowym zgrzytem jest połączenie w tytule właściwości fononowych i optycznych. Pierwsze z nich odnoszą się do kwazicząstek występujących w materiałach, a drugie – to technik pomiarowych. Aby utrzymać konwencję, a przynajmniej ją ujednorodnić, dużo lepszym - moim zdaniem - połączeniem byłoby na przykład sformułowanie „właściwości fononowe i elektronowe”.

Można też odnieść wrażenie, że w rozprawie brakuje zarysowania szerszego kontekstu dla przeprowadzonych i opisanych eksperymentów. Opisane bardzo wybiórczo w rozdziale 1.5 wyniki literaturowe uzyskane dla kilku materiałów hybrydowych w znikomym stopniu odnoszą się do oryginalnych wyników badań przedstawionych w rozprawie. Istnieje bardzo dużo prac poświęconych oddziaływaniom między grafenem czy nanorurkami węglowymi a różnymi nanostrukturami metalicznymi czy półprzewodnikowymi, których adekwatność do zakresu merytorycznego oryginalnych wyników uzyskanych przez Doktorantkę jest znacznie większa. W przypadku rozpraw doktorskich mających charakter interdyscyplinarny, precyzyjne umiejscowienie własnych badań w kontekście eksperymentów opisanych w literaturze ma znaczenie fundamentalne.

Wreszcie, odnosząc się już do wyników stanowiących główną część rozprawy, struktura ich prezentacji opierająca się na oddzielnym opisie dla każdej z badanych struktur, również nie ułatwia czytelnikowi stworzenia pewnego syntetycznego obrazu celu i znaczenia przeprowadzonych eksperymentów. Problem ten jest dodatkowo pogłębiony przez brak częściowych choćby podsumowań porównujących na przykład wpływ nanocząstek złota na nanorurki metaliczne i półprzewodnikowe. Podobną uwagę można sformułować również w odniesieniu do struktur z kryształami półprzewodnikowymi, czy też do wyników uzyskanych dla nanocząstek złota sprzężonych z grafenem i tlenkiem grafenu.

Pomimo tych kilku elementów wywołujących niedosyt, przedstawioną do oceny rozprawę doktorską oceniam pozytywnie. Doktorantka podejmuje w niej ciekawy naukowo temat, łącząc dwie niezwykle ważne w dzisiejszym świecie kompetencje: wytwarzanie nanostruktur hybrydowych z niezłą kontrolą ich właściwości oraz zastosowanie zaawansowanych technik

eksperymentalnych do opisu zjawisk zachodzących w tego typu strukturach. Nanostruktury hybrydowe oparte o materiały węglowe (tlenek grafenu, zredukowany tlenek grafenu, grafen, nanorurki węglowe) zawierały albo nanocząstki metaliczne (złota), charakteryzujące się występowaniem rezonansu plazmonowego, albo nanokryształy półprzewodnikowe InP/ZnS typu rdzeń/płaszcz. Podstawową techniką eksperymentalną była spektroskopia Ramana, w niektórych przypadkach zastosowano także rezonansową spektroskopię Ramana, spektroskopię absorpcyjną i spektroskopię FTIR. W celu charakteryzacji morfologii uzyskanych nanostruktur wykorzystano techniki mikroskopii elektronowej. Dobór technik pomiarowych uważam w większości przypadków za adekwatny.

Do najważniejszych wyników naukowych przedstawionych przez Doktorantkę w rozprawie zaliczam:

- wytworzenie nanostruktur hybrydowych zawierających półprzewodnikowe i metaliczne nanorurki węglowe oraz nanocząstki metaliczne i półprzewodnikowe,
- wykazanie – dzięki przeprowadzeniu eksperymentów opartych o spektroskopię rozproszenia Ramana i skrupulatnej analizie wyników – systematycznej zmiany własności fononowych takich nanostruktur ze zmianą zawartości odpowiednich nanocząstek,
- wykazanie wpływu nanocząstek złota na poziom redukcji tlenku grafenu.

Każda z tych obserwacji jest wartościowa, poszerza wiedzę w zakresie wpływu domieszkowania nanostruktur węglowych nanokryształami półprzewodnikowymi i metalicznymi. Dorobek publikacyjny Doktorantki obejmuje sześć prac recenzowanych w dobrych czasopismach z dziedziny fizyki i chemii nanomateriałów (*Journal of Physics, Carbon, Scientific Reports*). W jednej z tych prac Doktorantka jest pierwszą autorką, kilka manuskryptów związanych *stricte* z tematyką rozprawy doktorskiej znajduje się w przygotowaniu. Jest to wynik dosyć dobry, choć jedyna publikacja dotycząca rozprawy doktorskiej ukazała się już dosyć dawno, w 2017 roku. Warto też podkreślić dużą aktywność konferencyjną Doktorantki oraz zdobycie finansowania w ramach programu Narodowej Agencji Wymiany Akademickiej na odbycie stażu w grupie prof. Stephanie Reich w Berlinie.

Tak jak napisałem wcześniej, jest to rozprawa dobra, ale jej lektura, która pozostawia pewien niedosyt w warstwie syntetycznej, rodzi także kilka istotnych uwag o charakterze bardziej merytorycznym. Lista uwag:

Pierwszym i dosyć istotnym problemem jest brak jednoznacznego i przekonującego dowodu, że nanostruktury wprowadzane do struktur węglowych faktycznie tam się znajdują. Na Rys 6.1 czy 8.1, które przedstawiają zdjęcia uzyskane techniką skaningowej mikroskopii elektronowej, prawdę mówiąc zupełnie nic nie widać. Powiększenie zastosowane do otrzymania tych zdjęć jest niewielkie, zwłaszcza biorąc pod uwagę rozmiary nanocząstek złota czy nanokryształów półprzewodnikowych. Jeżeli 8 mm na Rys. 6.1 odpowiada 200 nm, to konia z rzędem temu, kto na tych zdjęciach dostrzeże nanocząstki złota o średnicy 20 nm. Jest to o tyle istotne, że dla prawidłowej interpretacji obserwowanych zachowań niezbędne jest stanowcze stwierdzenie, że nanocząstki nie tworzą aglomeratów w uzyskanych nanostrukturach hybrydowych.

Drugim, również istotnym problemem jest brak w rozprawie jakiegokolwiek mapy uzyskanej techniką rozpraszania Ramana, a jest to podstawowa technika badawcza wykorzystana do prezentowanych w pracy badań. Informacje o wykorzystanym układzie pomiarowym są zdawkowe, choć i tak znacząco bogatsze niż szczegóły dotyczące pomiarów rezonansowego rozpraszania Ramana, SEM, FTIR czy absorpcji, których to po prostu nie ma. Żadna eksperymentalna praca naukowa nie uzyskałaby akceptacji recenzentów bez przytoczenia informacji dotyczących nie tylko zastosowanych technik, ale i szczegółów przeprowadzenia konkretnych pomiarów. Wracając do sprawy zasadniczej, w dobrej rozprawie naukowej, do której przedstawiona mi do oceny rozprawa doktorska mam nadzieję aspiruje, konieczne jest zamieszczenie surowych danych pomiarowych. Nie jest możliwe zadośćuczynienie temu wymogowi poprzez prezentację trzech arbitralnie wybranych widm (Rozdział 4) i całej serii wykresów korelacyjnych, do których dane zostały uzyskane w wyniku dopasowań, do których również czytelnik nie ma dostępu. Konsekwencją tak ubogiej prezentacji danych jest niemożność pełnej oceny jakości wyników eksperymentalnych oraz jakości analizy danych. Odnosi się to niestety do większości jeśli nie do wszystkich wyników włączonych do rozprawy. Przykładem niech będą wyniki uzyskane dla tlenku grafenu z nanocząstkami złota. Widma rozproszenia Ramana dla tych struktur, przedstawione na Rys. 5.2, wykazują występowanie linii o szerokościach rzędu  $100 \text{ cm}^{-1}$ . W jaki sposób możliwe jest uzyskanie z takich danych wyników przedstawionych na Rys. 5.4, gdzie wartości maksimów tych linii wyznaczono z dokładnością do drugiego miejsca po przecinku?

W rozprawie również nie udało mi się znaleźć charakterystyk nanocząstek metalicznych oraz nanokryształów półprzewodnikowych. Mam na myśli zdjęcia wykonane technikami mikroskopii elektronowej lub widma absorpcji roztworów. Skutkiem tego na wiarę należy

przyjąć, że pasma pojawiające się na Rys. 5.9 mogą faktycznie mieć związek z wprowadzeniem nanocząstek złota do nanostruktury węglowej. Nie zostało wyjaśnione dlaczego do eksperymentów wykorzystano nanocząstki złota o rozmiarze 5 nm i 20 nm i dlaczego właśnie w tych a nie innych koncentracjach. Rodzi się pytanie o to, czy parametry te były przedmiotem jakiejś optymalizacji czy też są dziełem przypadku. Analogiczny komentarz odnosi się także do nanokryształów półprzewodnikowych, dla których również nie zamieszczono widm absorpcji i emisji w roztworze.

Odnosząc się do głównej techniki pomiarowej wykorzystanej do badań nanostruktur hybrydowych, a więc do przestrzennie rozdzielonej spektroskopii Ramana, chcę zauważyć, że analiza przedstawiona w rozprawie nie wyczerpuje pełnego potencjału tych wyników. Jeżeli bowiem dobrze rozumiem, a opieram się na domysłach, to w pojedynczym eksperymencie uzyskiwane były sekwencje widm dla różnych położeń wiązki lasera na próbce. Histogramy i wykresy korelacyjne zawarte w rozprawie, zawierające rozmaite parametry, takie jak natężenia, energie, etc., nie wykorzystują faktu, że dane widmo zostało zebrane dla danego punktu i że dla danego widma można wyznaczyć przynajmniej pięć parametrów (m. in. energie odpowiadające maksimum dwóch pasm, ich natężenia, odległość między pasmami). Innymi słowy mają one charakter globalny. Można sobie wyobrazić, że dla konkretnej próbki istnieją grupy widm, charakteryzujące się na przykład pewnym wzorcem natężeń czy położeń linii, co dla nanostruktur hybrydowych nie byłoby efektem zaskakującym. Z drugiej strony, jeżeli faktycznie rozmiar plamki lasera wynosił około 2 mikrometrów, to pojawia się pytanie, z czego wynika rozrzut wartości energii rezonansów fononowych obserwowanych w eksperymencie. Powierzchnia 4 mikrometrów kwadratowych powinna być wystarczająca, by wszelkie parametry opisujące własności optyczne nanostruktur o charakterystycznym rozmiarze od kilku do kilkudziesięciu nanometrów uległy uśrednieniu. W rozprawie nie znalazłem słowa komentarza na ten temat.

Jedną ze struktur badanych w pracy są układy zawierające nanokryształy półprzewodnikowe, charakteryzujące się emisją światła. Byłoby niezwykle interesujące przeprowadzenie eksperymentów przestrzennego mapowania fluorescencji takich struktur. Można bowiem oczekiwać silnej modyfikacji własności optycznych nanokryształów półprzewodnikowych w obecności nanorurek węglowych. Tego typu eksperymenty zostały omówione w przeglądzie literaturowym w Rozdziale 1.5, więc wykonanie analogicznych pomiarów dla nanostruktur hybrydowych wytworzonych przez Doktorantkę wydaje się naturalnym krokiem.

Uwagi mniejszego kalibru:

We wstępie poświęconym materiałom węglowym Doktorantka pomija fulereny, których odkrycie zostało nagrodzone Nagrodą Nobla w 1996 roku.

Termin „nanocząsteczka złota” jest błędny.

Brakuje oznaczeń paneli na kilku rysunkach.

Odnośniki literaturowe są sformatowane w sposób dalece niejednolity.

Wielu elementów, które uznaję za niezbędne dla rozprawy naukowej, w przedstawionej mi do oceny rozprawie nie ma, natomiast można w niej znaleźć – jako zakończenie wstępnych rozdziałów – długie listy zastosowań różnego typu nanostruktur w zasadzie w każdej z dziedzin życia. Tego typu wyliczenia, niepoparte żadnymi konkretnymi informacjami są po prostu zbędne.

Na niektórych rysunkach brakuje oznaczeń paneli, niektóre rysunki mają złe jednostki,

W tekście można znaleźć liczne błędy interpunkcyjne i stylistyczne.

Streszczenie powinno zawierać główne wyniki uzyskane w ramach rozprawy doktorskiej, a nie listę przeprowadzonych eksperymentów. Podobny zarzut odnosi się do opisu osiągnięć doktoratu i do perspektyw.

Nie są to na pewno wszystkie niefortunne, nieprecyzyjne, żargonowe lub błędne sformułowania, ale już ta krótka lista wskazuje na to, że Doktorantka nie wykazała się perfekcją w zakresie redakcji rozprawy doktorskiej. Nie wpływa to jednak w znaczącym stopniu na ocenę wartości naukowej rozprawy. Nie mam wątpliwości, że magister inżynier Anna Wróblewska jest badaczką o wysokim talencie w zakresie fizyki i chemii nanomateriałów i bardzo dużym potencjalnie. Potrafi w stopniu wystarczającym formułować problemy badawcze i w adekwatny sposób je rozwiązywać. Przedstawiona przez Doktorantkę rozprawa doktorska zatytułowana "*Wytwarzanie i badania właściwości fononowych i optycznych cienkich warstw z nanostruktur węglowych*", jest tego niezaprzeczalnym dowodem. Spełnia ona – w mojej opinii z niewielkim naddatkiem – kryteria stawiane rozprawom doktorskim i wnoszę o dopuszczenie magister inżynier Anny Wróblewskiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

S. MAŁUŚ