



UNIwersytet Warszawski

Prof. dr. hab. Andrzej Wysmołek

Wydział Fizyki

ul. Pasteura 5, 02-093 Warszawa

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

Warszawa, 4 września 2019

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr. inż. Michała Świniarskiego pt. „Badania właściwości elektrycznych nanourządzeń węglowych”

Nanomateriały węglowe są ciągle intensywnie badane w związku z poszukiwaniem nowatorskich rozwiązań w obszarze sensorów i biosensorów, elastycznej elektronice i optoelektronice, magazynowaniu energii i wielu innych obszarach. Rozprawa doktorska mgr. inż. Michała Świniarskiego dotyczy badań układów warstwowych wytworzonych z nanorurek oraz tlenku grafenu (GO) i zredukowanego tlenku grafenu (RGO). Nowością tych badań jest próba opisu właściwości elektrycznych nanowarstw węglowych, a nie pojedynczych obiektów je tworzących. Jest to zadanie kluczowe z punktu widzenia potencjalnych zastosowań, ale równie ważne dla zrozumienia tego jak właściwości pojedynczych nanoobjektów węglowych przekładają się na właściwości elektryczne nanoukładów z nich złożonych. Podjęcie takich badań wymaga rozwiązania szeregu problemów, począwszy od wytwarzania układów warstwowych, wytwarzania kontaktów elektrycznych do nanostruktur węglowych, zbudowania układu doświadczalnego do badań przewodnictwa elektrycznego w szerokim zakresie temperatur, aż po pomiary przewodnictwa elektrycznego w komorze mikroskopu elektronowego. Uzyskane przez mgr. inż. Michała Świniarskiego wyniki doświadczalne wymagały odpowiedniej analizy teoretycznej, w szczególności zbadania mechanizmów przewodnictwa w obszarze temperatur, dla których efekty fononowe nie są dominujące, analizy kinetyki zmian przewodnictwa elektrycznego podczas redukcji tlenku grafenu umożliwiającej wyznaczenie energii aktywacji procesu redukcji i zaproponowanie mechanizmu transportu elektrycznego w warstwach zredukowanego tlenku grafenu.

Rozprawa składa się ośmiu rozdziałów i wraz z bibliografią oraz spisem rysunków liczy 173 strony. Pierwsze cztery rozdziały stanowią szerokie wprowadzenie do tematyki rozprawy, w którym znaleźć można podstawowe informacje węgla i jego związkach oraz odmianach alotropowych węgla, ze szczególnym uwzględnieniem nanorurek węglowych, grafenu oraz tlenku grafenu.

W rozdziale 2 skrótowo omawia się rodzaje hybrydyzacji w układach węglowych oraz przedstawia podstawowe informacje o opisie przewodnictwa elektrycznego, w szczególności jego zależności od temperatury.

Rozdział 3 poświęcony został przedstawieniu wiedzy na temat nanorurek węglowych. Najpierw przedstawione zostały właściwości pojedynczych nanorurek węglowych, metody ich wytwarzania i badań. Następnie przedstawiono informacje o metodach wytwarzania i badania właściwości układów warstwowych, składających się z losowo ułożonych nanorurek. Szczególny nacisk został położony na analizę różnych modeli transportu elektronowego w układach warstw nanorurek, jako systemów nieuporządkowanych oraz z problemem doboru właściwego modelu opisu zależności temperaturowej przewodnictwa w takiej sytuacji. Ta część stanowi dobre wprowadzenie do odpowiedzi na pytanie, postawione przez mgr. inż. Michała Świniarskiego, o kryterium doboru modelu opisującego dane doświadczalne, uzyskane badanych przez niego struktur. Rozdział 3 zakończony jest przeglądem zastosowań warstw nanorurek węglowych, z którego wynika, że kluczowa jest optymalizacja właściwości złącz (powierzchni styku) pomiędzy losowo rozłożonymi nanorurkami. Jednym ze wskazanych sposobów na polepszenie przewodnictwa elektrycznego warstw nanorurek (bez utraty transparentności) jest domieszkowanie warstw nanorurek, które podjęto w części doświadczalnej pracy.

Rozdział 4 poświęcony jest opisowi właściwości cienkich warstw tlenku grafenu oraz zredukowanego tlenku grafenu. Przedstawiono w nim wybrane metody uzyskiwania tlenku grafenu (GO) oraz zredukowanego tlenku grafenu (RGO), ich strukturę chemiczną oraz najważniejsze metody badawcze, w tym metodę Magnetycznego Rezonansu Jądrowego, spektroskopię optyczną UV-VIS, spektroskopię fourierowską w podczerwieni, spektroskopię ramanowską, spektroskopię emisyjną XPS oraz pomiary przewodnictwa elektrycznego, które jest szczególnie ważne z punktu widzenia badania procesu redukcji struktur warstwowych wytworzonych z GO. Ostatnia część Rozdziału 4 została poświęcona zastosowaniom warstw tlenku grafenu w dziedzinie medycyny, magazynowania energii, optoelektroniki (przezroczyste przewodzące elektrody) oraz w zastosowaniu do sensorów i biosensorów.

Rozdział 5 został poświęcony jest wytwarzaniu struktur złożonych z warstw węglowych i ich charakteryzacji. Wydaje mi się, że używanie nazwy „przyrządy” w kontekście cienkich warstw z kontaktami elektrycznymi jest trochę przesadzone. Zgodnie z definicją podawaną przez Słownik Języka Polskiego przyrząd jest to „urządzenie techniczne służące do wykonywania określonych czynności, zwykle pomiarowych”. W tym kontekście oczekiwałbym, że przyrządy badane w pracy mają określoną funkcję – np. dostarczają informacji o wilgotności powietrza, sterują prądem w obwodzie elektrycznym itd. Jest to sprawa do dyskusji i chętnie usłyszałbym opinię mgr. inż. Michała Świniarskiego na ten temat. Ważnym elementem tego rozdziału jest przedstawienie metodologii zastosowanej w przypadku pomiarów przewodnictwa elektrycznego cienkich warstw GO w komorze temperaturowej, gdzie stosowano metodę czterokontaktową van der Pauw’a. Na podkreślenie zasługuje zbudowanie w ramach pracy zautomatyzowanego układu pomiarowego, który umożliwiał badanie zmian przewodnictwa elektrycznego w odpowiednio zaprogramowanych przedziałach temperatur, przy kontrolowanej szybkości zmian temperatury oraz zadanych przedziałach czasowych utrzymywania stałej temperatury. Świadczy to o dużych umiejętnościach i wiedzy o

sterowaniu układami pomiarowymi oraz zbieraniu danych pomiarowych. W przypadku pomiarów z wykorzystaniem mikroskopu elektronowego, ze względów technicznych korzystano z metody dwukontaktowej. Chętnie poznałbym opinię mgr. inż. Michała Świniarskiego, na ile zmiana właściwości kontaktów wywołana bombardowaniem wiązką elektronową mogła mieć wpływ na uzyskane rezultaty, w sytuacji gdy rezystancja kontaktów nie była kontrolowana?

Rozdział 6 poświęcony jest badaniom eksperymentalnym właściwości elektrycznych cienkich warstw nanorurek węglowych domieszkowanych złotem. Na wstępie zaprezentowano szczegóły techniczne związane z procedurą domieszkowania nanorurek przy użyciu nanocząstek złota oraz wykonaniem kontaktów elektrycznych do struktur warstwowych uzyskanych z wykorzystaniem metody filtracji. Przeprowadzone badania transportowe wykazały znaczące zmiany przewodnictwa elektrycznego domieszkowanych nanorurek. W przypadku nanorurek metalicznych przewodnictwo elektryczne zmniejszyło się, co przekonująco zinterpretowano jako zmniejszenie koncentracji nośników większościowych (elektronów) pod wpływem domieszkowania typu p. Natomiast w przypadku nanorurek półprzewodnikowych przewodnictwo elektryczne zwiększyło się po domieszkowaniu złotem, co świadczy o wzroście koncentracji swobodnych (dziur) w nanorurkach, które wyjściowo miały bardzo niską koncentrację nośników swobodnych. Wyniki dotyczące zmiany koncentracji nośników swobodnych zostały potwierdzone z wykorzystaniem spektroskopii ramanowskiej, poprzez zmianę pozycji pasm G_+ oraz 2D. Przedstawiona interpretacja pomija ew. wpływ naprężeń na położenie modów G oraz 2D. Chciałbym poznać opinię Autora, czy można oddzielić wpływ naprężeń od zmiany koncentracji? W dalszej części Rozdziału 6 zaprezentowano temperaturowe zależności przewodnictwa elektrycznego warstw nanorurek. Szczegółowa analiza danych doświadczalnych pozwoliła przeanalizować przydatność różnych modeli opisujących zależność przewodnictwa elektrycznego od temperatury w układach nieuporządkowanych. Uzyskane wyniki sugerują, że domieszkowanie nie zmienia znacząco dominującego mechanizmu przewodnictwa elektrycznego w warstwach nanorurek (zarówno metalicznych jak też półprzewodnikowych). Przeprowadzone badania sugerują, że modelem najlepiej odzwierciedlającym wyniki pomiarów jest model tunelowania aktywowanego termicznie pomiędzy nanorurkami, przy czym dla wyższych temperatur znaczący wkład do przewodnictwa mają nośniki generowane termicznie z pasma walencyjnego do pasma przewodnictwa. W mojej opinii Rozdział 6 zawiera wartościowe i nowe wyniki, które uzupełniają wiedzę na temat właściwości układów warstw nanorurek. Wyniki doświadczalne poparte są wnikliwą analizą wskazującą na zrozumienie skomplikowanych procesów związanych z przygotowaniem warstw nanorurek, jak również z badaniem ich właściwości fizycznych oraz analizą teoretyczną uzyskanych rezultatów. Szczególnie warta podkreślenia jest dyskusja podobieństw pomiędzy różnymi modelami opisu transportu elektrycznego, która skutkuje bardzo podobną jakością dopasowania do danych doświadczalnych.

Rozdział 7 został poświęcony jest badaniom przewodnictwa elektrycznego w trakcie procesu redukcji termicznej cienkich warstw złożonych z płatków tlenku grafenu. Są to bardzo interesujące badania, które dostarczają informacji o wpływie na przewodnictwo warstw nie tylko zmian zachodzących w płatkach GO, ale również ułożenia wzajemnego płatków i kontaktów elektrycznych pomiędzy nimi. Jest to ważne z punktu widzenia aplikacyjnego

cienkich warstw RGO. Poważnym problemem, na który napotkano w procesie produkcji kontaktów do badanych struktur z wykorzystaniem procesu lift-off, wywołane umieszczeniem próbek w acetonie, co powodowało odrywanie się warstw od podłoża. Dlatego do produkcji kontaktów zdecydowano się na wykorzystanie masek metalicznych. Jest to dobry przykład na otwarte podejście do rozwiązywania problemów, świadczące o dużym doświadczeniu technologicznym mgr. Michała Świniarskiego. Podobnie jak w przypadku układów nanorurek, warstwy GO oraz RGO zostały scharakteryzowane z wykorzystaniem SEM oraz mikroskopii ramanowskiej. Ta ostanta ujawniła zmiany w widmie typowe dla procesu redukcji GO, w szczególności na zmianę koncentracji nośników oraz wzrost zdefektowania materiału RGO w porównaniu z materiałem wyjściowym. Ponieważ na Rys. 49 a) oraz b) nie zamieszczono położenia zera sygnału chciałbym zapytać, jak zmieniało się tło luminescencyjne (jeśli było) w trakcie redukcji? Najważniejszym elementem tej części pracy było przeprowadzenie kinetyki procesu redukcji termicznej GO z wykorzystaniem pomiarów przewodnictwa elektrycznego w komorze temperaturowej. Analiza danych doświadczalnych umożliwiła wyznaczenie energii aktywacji procesu redukcji GO, której wartość została skonfrontowana z informacjami dotyczącymi różnych procesów zachodzących podczas procesu redukcji termicznej. Pomiarów elektrycznych zostały uzupełnione badaniami absorpcji w podczerwieni, które pozwoliły na identyfikację najbardziej prawdopodobnych reakcji zachodzących podczas wygrzewania GO.

Rozdział 8 dotyczy badań właściwości elektrycznych cienkich warstw tlenku grafenu podczas naświetlania wiązką elektronową. Jest to bardzo interesująca część pracy. Przeprowadzone badania wskazują, że oprócz redukcji termicznej w procesie naświetlania wiązką elektronową pewną rolę odgrywa również radioliza wody. Wniosek ten został uzyskany na podstawie analizy zależności zmian rezystancji GO poddawanego działaniu wiązki elektronowej. Produkty rozpadu wody (H^+ , e , H_2O_2 , H_3O_2), reagują z tlenkiem grafenu prowadząc do uwolnienia różnych grup funkcyjnych. Wpływ wody na właściwości nanostruktur węglowych jest bardzo ważny, gdyż jest ona obecna w większości procesów technologicznych mających na celu wytworzenie warstw węglowych na różnych podłożach. Pewien niedosyt budzi, brak dokładniejszego omówienia jakie reakcje są dominujące w procesie redukcji GO z udziałem wody. Byłoby to cenne dla czytelnika. Naturalne wydaje się pytanie jak zmieniłyby się badane charakterystyki, gdyby przed naświetlaniem elektronami próbki zostały wygrzane w temperaturze umożliwiającej usunięcie wody z badanej próbki. Czy takie eksperymenty były wykonywane? Mam też pytanie ogólne dotyczące redukcji GO. Ponieważ ubytek węgla ze struktury jest niepożądany, nasuwa się pytanie jak należałoby przeprowadzać proces redukcji GO, aby ten ubytek zminimalizować? Jak należałoby sterować procesem redukcji, aby zminimalizować generowanie niepożądanych defektów?

Mgr. inż. Michał Świniarski wykazał się bardzo dobrą znajomością literatury przedmiotu, o czym świadczy bogata bibliografia składająca się aż z 276 pozycji. Są to w większości oryginalne artykuły naukowe opublikowane w specjalistycznych czasopismach naukowych i dobrze pasujące do poruszanych zagadnień.

Pracę czyta się dobrze i jest ona napisana poprawnie po polsku, jednak zawiera sporo literówek, np. na str. 111 podany przedział temperatur „0 K – 4000 K” powinien być ograniczony do 400 K, podobnie energie aktywacji (Tabela 14, str. 134) uzyskane dla różnych temperatur wygrzewania GO, są raczej w zakresie 20-50 meV, a nie 20-50 eV, w podpisie Rys.

55 dwa razy użyto oznaczenia b) zamiast c) itp. W pracy używa się też sformułowania „coś w funkcji czegoś” zamiast „zależność czegoś od czegoś”. Wydaje mi się że używanie czasownika „stworzyłem” zamiast „zbudowałem” w odniesieniu do układu pomiarowego jest chyba przesadne. Te krytyczne uwagi nie mają jednak większego znaczenia na ogólną pozytywną ocenę rozprawy.

W podsumowaniu, chciałbym podkreślić, że przedstawiona do recenzji praca prezentuje nowe wyniki, które dostarczają ważnych informacji na temat właściwości elektrycznych nanostruktur warstwowych wytworzonych z nanorurek węglowych oraz tlenku grafenu i zredukowanego tlenku grafenu. Mgr inż. Michał Świniarski udowodnił, że jest zdolny budować zaawansowane układy pomiarowe, sterowane przy użyciu komputera. Potrafi też rozwiązywać problemy pojawiające się zarówno na etapie przygotowania struktur do badań jak też na etapie ich charakteryzacji, z wykorzystaniem różnych metod badawczych. Pokazał, że potrafi zastosować zaawansowane metody analizy danych pomiarowych i zinterpretować uzyskane wyniki w oparciu o istniejące modele teoretyczne. Jest to więc już dojrzały naukowiec, który może podjąć samodzielnie trudne zagadnienia badawcze.

Jest współautorem 13 artykułów w czasopismach posiadających współczynnik wpływu (impact factor), które były już cytowane ponad 90 razy (bez autocytowań). Jego indeks h wynosi 6, co jest bardzo dobrym osiągnięciem na tym etapie kariery naukowej. Szkoda, że trzy prace obejmujące wyniki uzyskane w ramach doktoratu jeszcze nie zostały opublikowane (dwie prace w przygotowaniu jedna złożona do publikacji, w fazie recenzji), ale mam nadzieję, że ich publikacja jest tylko kwestią czasu.

W mojej opinii przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska spełnia ustawowe wymagania dotyczące uzyskania stopnia doktora. Wnioskuje o dopuszczenie mgr. inż. Michała Świniarskiego do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

