

Warszawa, 24.05.2016 r.

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

**Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Anny Dużyńskiej  
pt. „Wytwarzanie i charakteryzacja cienkich warstw nanorurek węglowych”**

Nanorurki węglowe to ciągle bardzo aktualny obiekt badań na świecie. Oprócz spektakularnych badań dotyczących właściwości pojedynczych nanorurek węglowych, które miały ogromną wagę poznawczą, na świecie podejmuje się wiele wysiłku w celu wytworzenia i wykorzystania uporządkowanych struktur złożonych z wielu nanorurek. Możliwości wykorzystania warstw nanorurek jest bardzo wiele. Decydują o tym zarówno unikatowe właściwości pojedynczych nanorurek, takie jak świetne przewodnictwo termiczne, wytrzymałość mechaniczna, bogactwo właściwości optycznych i elektrycznych wynikające ze struktury krystalicznej i rozmiarów nanorurek, jak też ich organizacja przestrzenna w złożonej strukturze (np. warstwie). Znalezienie konkretnych zastosowań dla układów warstwowych wymaga więc zarówno opanowania technologii nanorurek, jak też znalezienia sposobu wytwarzania struktur złożonych z nanorurek o pożądanymi właściwościami. Rozprawa doktorska mgr Anny Dużyńskiej wpisuje się w ten nurt badań.

W ramach pracy wytworzone zostały cienkie (50-200 nm) warstwy nanorurek jednościennych. Wykorzystano w tym celu komercyjnie dostępne roztwory wodne nanorurek. Do formowania warstw wykorzystano dwie metody: zakraplanie z roztworu oraz filtrację próżniową. Wytworzone struktury zostały gruntownie scharakteryzowane z wykorzystaniem różnych technik badawczych, takich jak mikroskopia sił atomowych (AFM), skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM), absorpcja światła w obszarze NIR-Vis, spektroskopia ramanowska, pomiary elektryczne i fotoelektryczne. Uzyskane wyniki dostarczyły informacji przydatnych w kontekście różnych zastosowań warstw nanorurek.

Praca składa się z ośmiu rozdziałów i liczy 155 stron wraz z bibliografią, spisem rysunków oraz informacjami o dorobku naukowym mgr Anny Dużyńskiej.

W rozdziale 1 zebrane zostały podstawowe informacje na temat metod wytwarzania nanorurek węglowych ich budowy, struktury pasmowej, właściwości mechanicznych, termicznych, elektrycznych i optycznych. W tej części zwrócono również uwagę na sposoby oczyszczania i separacji nanorurek o różnych parametrach, w tym oddzielania nanorurek półprzewodnikowych od metalicznych.

Rozdział 2 dotyczy sposobów otrzymywania oraz własności struktur złożonych z nanorurek. W rozdziale 3 przedstawiono wybrane zastosowania nanorurek węglowych do magazynowania energii, w ogniwach słonecznych, w zastosowaniach elektronicznych, sensorowych, różnorodnych zastosowaniach medycznych i wielu innych. Rozdział 4 przedstawia w sposób skondensowany wybrane metody

charakteryzacji nanorurek, a wśród nich różne warianty mikroskopii sił atomowych (AFM), skaningową mikroskopię elektronową (SEM), spektroskopię ramanowską, optyczną spektroskopię absorpcyjną, pomiary elektryczne oraz pomiary fotoprądu. Podkreślono, że ważną rolę w pomiarach elektrycznych i optoelektrycznych ma odpowiednia strukturyzacja badanych próbek.

Treść rozdziałów 1-4 świadczy o dużej znajomości literatury przedmiotu. Zaprezentowane rzeczowo i w sposób przystępny informacje z pewnością będą przydatne dla studentów, doktorantów i naukowców zajmujących się tematyką nanorurek ich układów złożonych.

Prezentacja własnych wyników uzyskanych przez mgr Annę Dużyńską została zawarta w rozdziałach 5 oraz 6 (str. 83-124). W Rozdziale 5. mgr Anna Dużyńska przedstawiła szczegóły wytwarzania warstw nanorurek węglowych. Wykorzystała w tym celu dwie metody: zakraplanie z roztworu oraz filtrację próżniową. W obu przypadkach używane były gotowe roztwory wodne nanorurek zakupione w firmie NaonIntegris. Mgr Anna Dużyńska włożyła wiele wysiłku w optymalizację procesu wytwarzania warstw nanorurek o zadanej grubości, niezanieczyszczonych surfaktantami i możliwie dobrze uporządkowanych (bez skręceń).

W przypadku procesu otrzymywania warstw nanorurek metodą zakraplania z roztworu, ważna była optymalizacja procesu wydzielania nanorurek z roztworu oraz ich oczyszczanie z pozostałości środków powierzchniowo czynnych. Uzyskane metodą zakraplania warstwy były przenoszone na odpowiednio ustrukturyzowane podłoża, które pozwalały przeprowadzenie ich charakteryzacji. W przypadku procesu otrzymywania nanorurek z wykorzystaniem filtracji próżniowej, oprócz właściwego doboru filtrów (membran z estrów celulozy), kluczowe znaczenie miał właściwy dobór ciśnienia pompowania oraz właściwego doboru czasu suszenia powstających warstw nanorurek. Podobnie jak w przypadku procesu zakraplania z roztworu, ważne było właściwe oczyszczenie warstw nanorurek ze środków powierzchniowo czynnych oraz dobór metody przenoszenia warstw z filtrów na docelowe podłoże. Okazało się, że najlepsze rezultaty uzyskano przy przeniesieniu warstw z filtrami na docelowe podłoże i rozpuszczenie filtru w oparach acetonu.

Rozdział 6, w mojej opinii najważniejszy, poświęcony jest analizie właściwości warstw nanorurek uzyskanych w ramach pracy doktorskiej. Na wstępie nanorurki uzyskane dwoma metodami poddane zostały badaniom z wykorzystaniem mikroskopii AFM oraz SEM. Badania te wykazały, że warstwy wytworzone metodą zakraplania z roztworu mają formę luźno splecionych sieci o grubości do kilkudziesięciu nanometrów, które pokrywają obszary o rozmiarach od kilku do kilkuset nanometrów. Niestety eksperymenty przeprowadzone przez mgr Annę Dużyńską wykazały, że bardzo trudno jest w tej metodzie kontrolować zarówno grubość jak też rozmiar powierzchni warstw nanorurek, co stanowi poważną wadę aplikacyjną.

Znacznie lepsze rezultaty uzyskano wykorzystując metodę filtracji próżniowej. W tym przypadku grubość uzyskiwanych warstw kontrolowana była poprzez dobór odpowiedniej objętości roztworu nanorurek. Wytworzone warstwy tworzyły sieć ciasno ułożonych nanorurek. Interesujące jest to, że typ przewodzenia oraz grubość warstwy nanorurek jednościennych nie ma zauważalnego wpływu na ich wzajemne ułożenie w warstwach. Doświadczenia przeprowadzone z długimi (do 12 mikronów) nanorurkami wielościennymi wykazały, że uzyskana z nich sieć jest mniej uporządkowana, a nanorurki do siebie nie przylegają tak jak w przypadku warstw złożonych z krótkich nanorurek jednościennych. Fakt ten sugeruje, że zmieniając długość użytych w procesie nanorurek można zmieniać ich uporządkowanie. Wydaje się jednak, że udowodnienie takiej zależności wymaga wytworzenia warstw

jednościennych o różnych długościach. Porównywanie nanorurek jednościennych i wielościennych może być jedynie wskazówką.

W dalszej części pracy mgr Anna Dużyńska przedstawiła głównie badania wykonane dla warstw wykonanych metodą filtracji próżniowej. Pomiar absorpcji światła w obszarze widzialnym i bliskiej podczerwieni wykazały, że uzyskane warstwy nanorurek wykazują typowe pasma absorpcyjne, których można było oczekiwać dla nanorurek półprzewodnikowych i metalicznych wykorzystanych do wytworzenia roztworów wodnych, zakupionych w firmie NanoIntegrus.

Ważnym elementem rozprawy są wyniki uzyskane z wykorzystaniem spektroskopii ramanowskiej. We wszystkich badanych warstwach Autorka zaobserwowała główne mody ramanowskie: mody oddychające RBM (tzw. radial breathing modes), pasma  $G^-$  oraz  $G^+$  oraz pasmo 2D (zwane też  $G'$ ). Zaskakujące jest to, że uzyskane widma w obszarze modów G mają bardzo zbliżony kształt niezależnie od tego, czy mamy do czynienia z nanorurkami półprzewodnikowymi, czy też metalicznymi i mieszanymi, czego należałoby się spodziewać, mając na uwadze rezultat prezentowany np. na Rys. 43 (str. 75). Ten problem nie został szerzej omówiony przez Autorkę. Żeby uzyskać informacje o różnicach pomiędzy warstwami złożonymi z nanorurek o różnym typie przewodnictwa Autorka przeprowadziła mapowanie przestrzenne widm ramanowskich, które dostarczyło cennych informacji statystycznych. Wynika z nich, że w przypadku nanorurek półprzewodnikowych wraz ze wzrostem grubości warstwy rośnie energia modu  $G^+$  i jego szerokość spektralna. W przypadku próbek złożonych z nanorurek metalicznych i mieszanych, wraz ze wzrostem grubości warstwy energia modu  $G^+$  zmniejsza się, jednak nie obserwuje się znaczących zmian jego szerokości połówkowej. Obserwowany efekt mgr Anna Dużyńska tłumaczy złożeniem szeregu czynników: domieszkowania nanorurek, naprężeń oraz efektami pobudzania rezonansowego, związanymi różnicami w widmie absorpcji nanorurek. Niestety przedstawienie ilościowych wniosków wymagałoby przeprowadzenia dodatkowych eksperymentów, np. z inną energią lasera pobudzającego.

Wykorzystując spektroskopię ramanowską Autorka przeprowadziła zaawansowane badania własności termicznych warstw nanorurek. Analiza przeprowadzona z wykorzystaniem dwuwymiarowego równania dyfuzji ciepła wykazała spadek przewodnictwa powierzchniowego i wzrost przewodnictwa międzypowierzchniowego wraz ze wzrostem temperatury w zakresie 300-450K. Uważam tę część rozprawy za bardzo interesującą. Dostarczyła ona nowych wyników, które mogą mieć znaczenie zarówno dla zrozumienia procesów zachodzących w warstwach nanorurek, jak też dla potencjalnych zastosowań tych warstw.

Kolejnym etapem charakteryzacji warstw nanorurek były pomiary elektryczne i optoelektryczne. Pomiary elektryczne wykonano na strukturach o rozmiarach 5x5 mm dla warstw o grubości 50 i 100 nm. Dzięki odłożeniu nanorurek na podłożach przewodzących pokrytych tlenkiem możliwe było przeprowadzenie badań wpływu bramkowania na przewodnictwo nanorurek. W zakresie przykładowych napięć zaobserwowano niewielkie (1-2%) zmiany prądu płynącego przez nanorurki. Niestety w pracy nie podano szczegółowych parametrów dotyczących struktur pomiarowych i w tej sytuacji trudno ocenić na ile niewielki wpływ napięć przykładowych do bramki jest związany np. z grubością warstwy tlenku. Pewien niedosyt budzi również brak informacji o parametrach elektrycznych warstw nanorurek metalicznych. Takie badania mogłyby pokazać jaki wpływ na właściwości badanych struktur mają np. oporności złącz nanorurki-metal.

Ostatnia część Rozdziału 6. dotyczy badań wpływu światła na przewodnictwo cienkich warstw nanorurek. W tej części wykorzystano (głównie) warstwy uzyskane metodą zakrapiania z roztworu. Największą czułość na oświetlenie uzyskano dla struktur grzebieniowych – odpowiadała ona zmianie prądu płynącego przez warstwę nanorurek rzędu kilku procent. Niestety w badanych strukturach obserwowane były bardzo silne efekty histerezy przy zmianie napięcia bramki oraz zmiany odpowiedzi układu nanorurek wywołane grzaniem. Mimo obiecujących wyników przedstawione w pracy struktury wykorzystujące warstwy nanorurek w szeroko pojętej optoelektronice wymagają znaczącej optymalizacji. W szczególności nie jest dla mnie jasne na ile otrzymane wyniki mogą być zależne od pozostałości po procesach litograficznych (np. zanieczyszczenia nanorurek przez PPMA).

Rozdział 7 stanowi zwięzłe podsumowanie pracy, które jest zgodne z uzyskanymi wynikami. Rozdział 8 dostarcza informacji o zaangażowaniu mgr Anny Dużyńskiej w projekty powiązane z tematyką doktoratu. Wynika z nich, że jest ona ambitną, gotową do podejmowania wyzwań naukowych osobą. Jest współautorem ponad dwudziestu publikacji w czasopiśmie z listy filadelfijskiej. W trzech z pięciu publikacji (jedna z nich w trakcie recenzji) dotyczących bezpośrednio pracy doktorskiej mgr Anna Dużyńska jest pierwszym autorem. Pani mgr Anna Dużyńska jest współautorem jednego patentu. Zaprezentowała swoje badania na kilkunastu konferencjach międzynarodowych. Jest to bardzo dobry dorobek jak na tak młodego badacza.

Autorka wykazała się znajomością literatury przedmiotu, o czym świadczy bogata bibliografia składająca się z 207 pozycji. Praca jest napisana poprawnie po polsku. Drobne uchybienia edytorskie takie jak np. kończenie rozdziałów rysunkami (np. str. 39, 93, 94, 116) czy też literówki nie mają większego wpływu na odbiór pracy. Wydaje mi się też, że zamiast określenia „centryfugacja” lepiej jest używać, ugruntowanego już w języku polskim, słowa wirowanie, czy też ultrawirowanie.

Przedstawiona do recenzji praca prezentuje nowe wyniki, które dostarczają informacji o możliwościach aplikacyjnych cienkich warstw nanorurek. Mgr Dużyńska pokazała, że potrafi zinterpretować uzyskane wyniki wykonanych przez siebie doświadczeń. Za najcenniejszą część rozprawy uważam wyniki dotyczące własności termicznych warstw nanorurek, w których oprócz interesujących wyników doświadczalnych zastosowana została analiza oparta o równanie dyfuzji ciepła.

W mojej opinii praca spełnia ustawowe wymagania dotyczące uzyskania stopnia doktora i wnioskuję o dopuszczenie mgr Anny Dużyńskiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.