

Recenzja rozprawy doktorskiej mgra inż. Michała Świniarskiego

Rozprawa doktorska mgra inż. Michała Świniarskiego zatytułowana „*Badania właściwości elektrycznych nanorurek węglowych*” składa się z dwóch zasadniczych części.

Pierwsza część dotyczy opisu właściwości cienkich warstw nanorurek węglowych, tlenku grafenu oraz zredukowanego tlenku grafenu oparta o dane literaturowe. Ta część poprzedzona jest 20 stronicowym wstępnym rozdziałem dotyczącym podstaw struktur węglowych. Sama pierwsza część rozprawy zawarta w rozdziałach 3-im i 4-tym przedstawia na 60 stronach dość kompletny przegląd zasadniczych informacji o strukturach węglowych. Przegląd literatury jest dość obszerny i opiewa 270 pozycji.

Druga część rozprawy dotyczy pomiarów własnych autora rozprawy przedstawiona w czterech rozdziałach: od 5-go do 8-go zawartych na 60 stronach rozprawy. Rozdział 5-ty dotyczy wytwarzania przyrządów, wytwarzania kontaktów oraz charakteryzacji badanych warstw. Rozdział 6-ty i 7-my stanowią zasadniczą część rozprawy w której zawarte są wyniki doświadczalne dotyczące elektrycznych własności warstw nanorurek węglowych oraz warstw tlenku grafenu i jego zmian przy termicznej redukcji. Te oba rozdziały zawarte są tylko na 20 stronach rozprawy, co zdaniem recenzenta jest zbyt skąpe i narusza proporcje całości samej rozprawy.

Rozdział 6-ty zatytułowany „*Właściwości elektryczne cienkich warstw nanorurek węglowych*” dotyczy uzyskiwania i wyników pomiarów warstw nanorurek metalicznych i półprzewodnikowych. Zasadnicza część tego rozdziału dotyczy pomiarów elektrycznych, które pozwoliły autorowi przetestować modele transportu hoppingowego. Analiza wyników pomiarów elektrycznych, która oceniam bardzo pozytywnie, pozwoliła wykazać, że dominującym mechanizmem transportu w nanorurkach metalicznych jest wzbudzone termicznie tunelowanie pomiędzy nanorurkami. Natomiast w wyższych temperaturach zaczyna odgrywać rolę rozpraszanie na fononach w pojedynczych nanorurkach. Interesujące wyniki mgr inż.

M.Świniarski uzyskał też dla domieszkowania warstw nonorurek metalicznych nano-cząsteczkami złota. Takie domieszkowanie powoduje spadek przewodnictwa warstw o około 20% w temperaturze 300K. Zachodzi pytanie, czy obniżenie przewodnictwa jest konsekwencją zmiany koncentracji nośników czy obniżeniu ruchliwości. Autor przyjmuje bez dyskusji, że wywołane jest ono przez obniżenie koncentracji. Rozstrzygnięcie powinny dać wyniki spektroskopii Ramana. Znanym faktem jest, że położenie ramanowskiego pików G zależy od koncentracji i zwiększenie koncentracji przesunęło go w położenie o wyższych częstościach. Pomiar zależności ω_{2D} od ω_G przedstawiony na Rys. 42 pokazuje gromady punktów dla warstw domieszkowanych i niedomieszkowanych zachodzące na siebie. Stwierdzenie wielkości ewentualnego przesunięcia pików G wymaga przedstawienia odpowiednich histogramów i to nie tylko dla jednej próbki, ale dla wszystkich mierzonych elektrycznie próbek. Brak tych histogramów jest poważnym mankamentem warsztatowym rozprawy, a stwierdzenie autora w tekście, że występuje przesunięcie o 0.23cm^{-1} jest gołosłowne, a jego dokładność niczym nie uzasadniona.

Poza badaniem warstw nanorurek metalicznych autor zajmował się też badaniem warstw nanorurek półprzewodnikowych. Analiza przewodnictwa tych warstw pokazała, że model tunelowania termicznie aktywowanego pomiędzy nanorurkami jest dominujący. Natomiast w wyższych temperaturach pojawia się dodatkowy wkład związany z aktywacją nośników z pasma walencyjnego do pasma przewodnictwa. Autor pokazał, że domieszkowanie warstw nanorurek półprzewodnikowych nano-cząsteczkami złota zwiększa przewodnictwo warstw. W tym przypadku pomiary ramanowskie pokazują, że położenie pasma G na skali energii wyraźnie wzrasta, co jest jakościowo zgodne z mierzonym elektrycznie przewodnictwem i jest manifestacją wzrostu koncentracji nośników. Brak przedstawienia histogramów dla tych pomiarów nie jest tu może poważnym mankamentem, aczkolwiek uważam, że powinny być również przedstawione. Podane w tekście przez autora przesunięcie pików G równe 1.02cm^{-1} bez analizy opartej na histogramach jest niewiarygodne. Reasumując omawianie rozdziału 6-go stwierdzam, że bardzo wnikliwa analiza pomiarów elektrycznych kontrastuje tu z powierzchowną analizą wyników spektroskopii Ramana.

Rozdział 7-my zatytułowany „*Właściwości elektryczne cienkich warstw GO podczas redukcji temperaturą*” poświęcony jest pomiarom warstw tlenku grafenu oraz

zmianom jakie zachodzą podczas redukcji wywołanych temperaturą. W rozdziale tym autor przedstawia ciekawe pomiary elektryczne zachodzące podczas redukcji tlenku grafenu. Badania kinetyki procesu redukcji termicznej pozwoliły otrzymać energie aktywacji (0.95eV) związaną z przejściem ze stanu izolacyjnego (GO) do stanu przewodzącego (rGO). W rozdziale tym autor przedstawia poprawną analizę ramanowską łącznie z odpowiednimi histogramami pokazującymi przesunięcie stosunku intensywności pasma D do pasma G. Autor podaje, że wykonał taką analizę dla wszystkich badanych próbek. Na podkreślenie zasługuje również wykorzystanie spektroskopii w podczerwieni, która pozwoliła doktorantowi na identyfikację zmian zachodzących w strukturze warstwy tlenku grafenu. Pomiary te pozwoliły doktorantowi na wykazanie, że w redukcja tlenku grafenu wiąże się z utratą grup karboksylowych oraz epoksydowych. Inną ważną informacją było stwierdzenie spadku intensywności pasma związanego z grupami COOH, C-OH oraz H₂O. Może być to interpretowane jako zmniejszenie ilości wiązań do powierzchni tlenku grafenu. Oceniam te spektroskopowe pomiary jako bardzo wartościowe.

Rozdział 8-my zatytułowany „*Właściwości elektryczne cienkich warstw GO podczas redukcji wiązką elektronową*” poświęcony jest zmianom własności warstw tlenku grafenu podczas redukcji wiązką elektronową. Ciekawym wnioskiem wynikającym z tych badań jest stwierdzenie roli wody występującej pomiędzy warstwami tlenku grafenu. Autor stwierdził, że podczas naświetlania wiązką elektronów prócz mechanizmu termicznego ma się do czynienia również z mechanizmem radiolizy wody.

Reasumując, mogę stwierdzić, że rozprawa doktorska mgr inż. Michała Świniarskiego mimo wspomnianych wyżej mankamentów jest na dobrym poziomie. Autor opracował metodę wytwarzania kontaktów do warstw nanorurek oraz tlenku grafenu. Pozwoliło mu to na zbadanie mechanizmu transportu w warstwach nanorurek węglowych oraz na zbadanie kinetyki zmian zachodzących podczas termicznej redukcji tlenku grafenu.

Z uwag krytycznych poza wymienioną powyżej wadą związaną z powierzchowną interpretacją wyników ramanowskich, chciałbym zwrócić uwagę na pewne błędne sformułowania występujące w rozdziale 2 zatytułowanym „*Podstawy*”. Autor na str. 13-tej stwierdza : „...węgiel zachowuje się jak pierwiastek czterowartościowy, co jest konsekwencją małej różnicy energii pomiędzy orbitalami 2s

i 2p". Nie jest to prawda. Różnica energii pomiędzy jednoelektronowymi orbitalami 2s i 2p dla węgla wynosi ponad 8eV (*The Solid-State Table, Walter A.Harrison, „Elementary Electronic Structure”, World Scientific, 2004*), co trudno nazywać małą różnicą energii. Ta stosunkowo duża energia promocji elektronu z orbitalu 2s na 2p, konieczna do stworzenia hybryd sp^3 jest następnie odzyskiwana w trakcie formowania się czterech wiązań kowalencyjnych z ligandami.

Drugie niepoprawne sformułowanie pojawia się również na tej stronie przy omawianiu hybrydyzacji sp^2 występującej w graficie. Następujące sformułowanie dotyczące grafitu, cytuje: „...struktura złożona jest z planarnie ułożonych atomów węgla połączonych ze sobą wiązaniami typu σ . Natomiast pojedyncze warstwy ułożone jedna na drugiej połączone są ze sobą słabymi wiązaniami typu π , które opisywane są jako wiązania van der Waals'a.” nie jest poprawne. Wiązania kowalentne sp^2 typu σ nie są jedyne jakie występują w płaszczyźnie warstwy grafitu, dochodzą tu wiązania kowalentne typu π odpowiedzialne za strukturę elektronową pasma przewodnictwa i pasma walencyjnego warstwy grafitu dające wysokie przewodnictwo elektryczne warstw tego materiału. To jest zasadnicza rola wiązań typu π w płaszczyźnie warstwy, a nie tworzenie wiązań van der Waals'a pomiędzy warstwami. Te niezbyt fortunate sformułowania autora rozprawy świadczą o jego dość powierzchownej wiedzy w dziedzinie formowania się wiązań chemicznych.

Moją rolą jako recenzenta jest ustalenie słabych i silnych stron rozprawy doktorskiej mgr inż. Michała Świniarskiego. Mimo powyższych krytycznych uwag uważam, że silne strony doktoratu oparte na wnikliwej interpretacji pomiarów elektrycznych i analizie mechanizmów transportu w warstwach nanorurek węglowych i warstwach tlenku grafenu wyraźnie przeważają. Poza tym dorobek publikacyjny mgr inż. Michała Świniarskiego jest bardzo dobry. Jest współautorem 13-tu opublikowanych prac, które są już cytowane (89 bez auto-cytowań). Wynikający ‘inex Hirsha’ 6 jak na tak młodego pracownika naukowego jest bardzo obiecujący

Dlatego moja opinia oparta na całościowym oglądzie rozprawy jest pozytywna i wnioskuję o dopuszczenie jej do publicznej obrony.