

Wrocław, 13.11. 2023

Dr hab. inż. Joanna Jadczak
Katedra Fizyki Doświadczalnej
Wydział Podstawowych Problemów Techniki
Politechnika Wrocławska

Recenzja pracy doktorskiej magistra Piotra Kaźmierczaka

pt. „Modyfikacja właściwości struktur grafenowych i generacja sygnałów elektrycznych pod wpływem przepływu roztworów wodnych”

Rozprawa doktorska magistra Piotra Kaźmierczaka poświęcona jest badaniom wpływu warunków zewnętrznych na dynamikę sieci krystalicznej i właściwości elektryczne grafenu oraz generacji sygnału elektrycznego wywołanego przepływem roztworów wodnych przy powierzchni grafenu. Praca została wykonana na Wydziale Fizyki Uniwersytetu Warszawskiego pod kierunkiem prof. dr hab. Andrzeja Wysmołka i dr Johannesesa Bindera.

Grafen występujący jako pojedyncza warstwa atomów węgla tworząca heksagonalną sieć zapoczątkował i wciąż stymuluje badania nad innymi strukturami dwuwymiarowymi (2D). Zainteresowanie grafenem oraz innymi materiałami o grubościach pojedynczych atomów istotnie wzrosło po opublikowaniu badań K. S. Novoselova i A. K. Geima, za które otrzymali nagrodę Nobla w 2010 roku. Grafen posiada kilka uniwersalnych właściwości mechanicznych, chemicznych i fizycznych do których można zaliczyć bardzo dużą wytrzymałość do 130 GaPa, wysoki moduł Younga, wysoką stabilność chemiczną, dużą powierzchnie czynną, wysoką przewodność cieplną, wysoką ruchliwość elektronów w temperaturze pokojowej oraz możliwość absorpcji około 2% podającego światła w szerokim zakresie spektralnym pomimo grubości poniżej 1 nm. Ponadto, grafen ze względu na liniową zależność dyspersyjną energii od pędu oraz brak przerwy energetycznej jest bardzo interesujący pod kątem badań podstawowych.

Rozprawa doktorska Pana Piotra Kaźmierczaka dotyczy aktualnych zagadnień fizyki ciała stałego oraz inżynierii materiałów stawiając za główny cel naukowy zaprojektowanie grafenowego czujnika przepływu o zoptymalizowanym poziomie działania. Praca ma zarówno charakter badań podstawowych jak i praktycznych, związanych ze zrozumieniem wpływu róż-

nych roztworów na własności optyczne i elektryczne grafenu, zaproponowaniem mechanizmów procesów zachodzących na złączu powierzchni grafen-roztwór oraz skonstruowaniem układu eksperymentalnego do pomiarów przepływowych w różnych konfiguracjach.

Przedstawiona rozprawa doktorska napisana jest poprawnym językiem, składa się z dwóch głównych części; pierwszej mającej charakter wprowadzenia w tematykę oraz drugiej, eksperymentalnej dotyczącej analizy wyników przeprowadzonych badań, co przekłada się na 8 rozdziałów z podrozdziałami, podsumowaniem i bibliografią. Rozdział 1.1 przedstawia podstawowe właściwości fizyczne grafenu oraz opisuje metody jego wytwarzania. Rozdział 1.2 poświęcony jest opisowi technik eksperymentalnych wykorzystanych do charakteryzacji warstw grafenu takich jak spektroskopia ramanowska i pomiar efektu Halla. Rozdział 1.3 dotyczy zagadnienia warstwy podwójnej i opisuje rozkład ładunku elektrycznego na złączu roztwór-zanurzone ciało. Rozdział 1.4 poświęcony jest procesom, które powodują generację sygnału elektrycznego w grafenie wywołanego przepływem roztworów. Część doświadczalna pracy rozpoczyna się od Rozdziału 2.1, przedstawiając komercyjną aparaturę pomiarową użytą do badań właściwości fizycznych grafenu, w tym układ do pomiaru widm Ramana i efektu Halla oraz autorski układ do badań przepływowych. Kolejny Rozdział 2.2 zawiera informacje o badanych strukturach i sposobach i przygotowywania.

Rozdziały 2.3 i 2.4 stanowią najważniejszą i najciekawszą część rozprawy prezentując kluczowe wyniki badań eksperymentalnych wraz z analizą i interpretacją. Wpływ wodnych roztworów NaOH, KCl, HNO₃, HCl i NaCl na właściwości optyczne i elektryczne grafenu epitaksjalnego na podstawie spektroskopii ramanowskiej oraz pomiaru efektu Halla opisany jest w Rozdziale 2.3. Otrzymane wyniki pozwoliły podzielić testowane roztwory na dwie grupy.

W grupie pierwszej znajdują się roztwory NaOH, KCl i HNO₃, dla których nie obserwuje się żadnych istotnych zmian koncentracji nośników ładunku, ruchliwości czy zdefektowania grafenu epitaksjalnego. Widoczne są natomiast efekty wzmocnienia sygnału ramanowskiego związane prawdopodobnie z przyłączeniem się cząsteczek roztworu do grafenu lub z pasywacją defektów odpowiedzialnych za transfer wzbudzeń Ramana.

Do grupy drugiej należą roztwory wodne HCl i NaCl. Największe zmiany wynikające z działania roztworów wodnych zaobserwowano dla roztworu HCl. Oprócz najsilniejszego wzmocnienia intensywności widm ramanowskich, zaobserwowano efekt interkalacji warstwy buforowej, co prowadzi do powstania dodatkowej warstwy grafenu oraz zmiany typu koncentracji i jej wzrostu o rząd wielkości z 10^{12} do 10^{13} cm⁻². Warto podkreślić, że zaobserwowany

proces interkalacji jest bardzo interesujący i może być alternatywą dla znanych obecnie sposobów interkalowania grafenu epitaksjalnego. W przypadku roztworu NaCl zauważono w widmach ramanowskich pasma pochodzące od cząsteczek wody zebranych pod powierzchnią grafenu. Dodatkowo, zaobserwowano zmiany związane z koncentracją nośników ładunku, naprężeniami oraz wartościami średnich odległości pomiędzy defektami oraz wielkością ziaren tworzących warstwę grafenową, przy czym zmiany te mają inny rozkład na tarasach i krawędziach tarasów występujących na podłożach SiC, co jest istotnym spostrzeżeniem przy analizie sygnałów generowanych w czasie zmiany kierunku przepływu roztworu. Analiza wyników przedstawiona w Rozdziale 2.3 pokazała, że dla żadnego z badanych roztworów nie stwierdzono znaczącej degradacji badanych próbek, co stanowi perspektywę wykorzystania grafenu do pomiarów przepływu różnych roztworów. Czy Autor pracy mógłby skomentować, czy wpływ roztworów wodnych na widma Ramana struktur grafenowych można także ocenić w trakcie pomiarów na próbce zanurzonej w roztworze? Czy pomiary były wykonywane tylko poza roztworem, i po jakim czasie oddziaływania roztworu? Dodatkowo, czy próbka po wyciągnięciu z roztworu była specjalnie przygotowywana, na przykład wygrzewana w celu odparowania cząsteczek wody?

W Rozdziale 2.4 omówiono proces generacji sygnału elektrycznego w grafenie wywołanego przepływem roztworów wodnych. Doktorant skonstruował układ doświadczalny, w którym jednym z najważniejszych elementów warunkujących pomiar sygnałów zależnych od prędkości i kierunku przepływu roztworu było użycie dodatkowych elektrod; pracującej oraz referencyjnej, odpowiednio wykonanych z materiałów Ag/AgCl oraz Pt. Regulacja potencjału elektrody pracującej umożliwiła zmianę rozkładu ładunków w warstwie podwójnej, która wpływa zarówno na koncentrację ładunków w grafenie oraz na ich znak. Możliwość sterowania parametrami warstwy podwójnej pozwoliła zoptymalizować wyniki otrzymanych pomiarów dla wszystkich struktur grafenowych. Opracowano metodę pomiarów oraz sposób analizy wyników, który pozwolił odseparować sygnał czuły na zmianę kierunku przepływu roztworu. Jednoczesny pomiar napięcia pomiędzy kontaktami na próbce oraz natężenia prądu płynącego pomiędzy elektrodą a próbką, a następnie odjęcie od siebie tych dwóch sygnałów w odpowiednich proporcjach pozwoliły na pozbycie się statycznej części sygnału oraz niezależnej od kierunku przepływu. Tak przetworzony sygnał dla braku przepływu osiągał wartość zerową, a w zależności od kierunku przepływu zmieniał znak.

W pracy omówiono także zależność generowanego sygnału od prędkości przepływu, co przy odpowiedniej kalibracji systemu pomiarowego pozwoliło na wyznaczenie tej prędkości.

Ponadto, odpowiednia analiza sygnałów statycznych, niezależnych i zależnych od kierunku przepływu pozwoliła zdefiniować efekt ciągnięcia jako główny efekt odpowiedzialny za część sygnału zależną od kierunku. Ciekawym i ważnym aspektem pracy jest również odkrycie „pamięci” grafenu wynikające z faktu, że kontakt grafenu z różnymi roztworami powoduje funkcjonalizację jego powierzchni. Ustalono także, że zależność generowanego sygnału od stężenia roztworu nie jest monotoniczna.

Uważam, że przedstawiona rozprawa doktorska spełnia wymagania stawiane pracom doktorskim zgodnie z uchwałą nr 157 Senatu Uniwersytetu Warszawskiego z dnia 29 czerwca 2022 r (paragraf 21 pkt 2-4 Załącznik). Rozprawa doktorska prezentuje ogólną wiedzę teoretyczną kandydata w dyscyplinie nauk fizycznych oraz potwierdza umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej. Przedmiotem rozprawy doktorskiej jest oryginalne rozwiązanie problemu naukowego umożliwiającego zbudowanie układu grafenowego czujnika przepływu zdolnego do generacji sygnału zależnego od kierunku i prędkości przepływu roztworów wodnych. Wyniki badań zebrane w pracy zostały opublikowane w czterech czasopismach naukowych m.in.: Acta Physica Polonica, Journal of Applied Physics, Carbon. Ponadto, jeden manuskrypt jest w recenzji. Doktorant prezentował również wyniki swoich badań na kilku konferencjach tematycznych wykazując się nieprzeciętną aktywnością naukową. Wnioskuje zatem o dopuszczenie magistra Piotra Kaźmierczaka do publicznej obrony rozprawy doktorskiej.

