

Streszczenie

Niniejsza praca poświęcona jest badaniom wpływu roztworów wodnych NaCl, HCl, NaOH, KCl oraz HNO₃ na właściwości optyczne i elektryczne grafenu oraz generacji sygnału elektrycznego w grafenie pod wpływem przepływających roztworów.

W pierwszej części pracy (Wprowadzenie) wyjaśniono wszelkie zagadnienia teoretyczne związane z omawianą tematyką. Na początku opisano ogólne, właściwości grafenu oraz metody jego wytwarzania (Rozdział 1.1). Kolejny Rozdział 1.2 poświęcony jest technikom pomiarowym, służącym do badania właściwości grafenu, użytym w ramach tej pracy. Opis interpretacji widm ramanowskich pozwalających na wyznaczenie koncentracji swobodnych nośników, naprężeń czy stanu zdefektowania grafenu znajduje się w Rozdziale 1.2.1. Natomiast sposób określania koncentracji swobodnych nośników oraz ich ruchliwości z pomiarów efektu Halla znajduje się w Rozdziale 1.2.2.

Dokładny opis jak rozkłada się ładunek elektryczny na styku roztwór-zanurzone ciało, czyli jak powstaje tak zwana warstwa podwójna, w oparciu o różne modele teoretyczne, został zawarty w Rozdziale 1.3.

Kolejny Rozdział 1.4, zajmuje się opisem możliwych procesów powodujących generację sygnału elektrycznego w grafenie oraz nanorurkach węglowych wywołanych przepływem roztworów, na podstawie dostępnych publikacji naukowych.

Część doświadczalna rozprawy rozpoczyna się od opisu wykorzystywanych w badaniach układów pomiarowych. W Rozdziale 2.1 zawarty jest opis komercyjnej aparatury pomiarowej używanej w czasie badań właściwości grafenu tzn. układu do pomiaru efektu Ramana i efektu Halla oraz autorskiego układu do badań przepływowych. Użyte próbki wraz z ich parametrami oraz sposobem przygotowania do pomiarów zebrane zostały w Rozdziale 2.2.

Wyniki dotyczące wpływu wodnych roztworów na właściwości optyczne i elektryczne grafenu zaprezentowano w Rozdziale 2.3. W pierwszej kolejności opisano użyte próbki w tej części pracy oraz drogę jaką każda próbka przebyła, wliczając w to ich wstępne przygotowanie jak i użyte techniki pomiarowe czy sposób realizacji ich kontaktu z roztworami (Rozdział 2.3.1). Kolejne rozdziały opisują uzyskane wyniki dla wszystkich użytych roztworów. Jako pierwszy opisany jest efekt kontaktu grafenu z roztworem wodnym NaCl, dodatkowo z podziałem na próbki przygotowane metodą CVD (Rozdział 2.3.2.1) oraz metodą sublimacji (Rozdział

2.3.2.2). Zaobserwowane zmiany we właściwościach grafenu, w przypadku roztworu NaCl były niewielkie, co jest obiecujące z punktu widzenia stabilnej generacji sygnałów elektrycznych w grafenie. Interesujące jest wzmocnienie sygnału ramanowskiego, które można wyjaśnić efektem typu SERS, bądź pasywacją defektów odpowiedzialnych za transfer wzbudzeń. Następne rozdziały zajmują się opisem wpływu kolejnych roztworów na właściwości grafenu: HCl (2.3.3.1), NaOH (2.3.3.2), HNO₃ (2.3.3.3) oraz KCl (2.3.3.4). W przypadku roztworu wodnego HCl zauważono występowanie procesu interkalacji warstw buforowych grafenu, co jest bardzo ciekawym i nieoczekiwanym zjawiskiem. Z punktu widzenia zastosowań w pomiarach przepływowych oznacza to konieczność wcześniejszego przygotowania próbek, aby nie ulegały interkalacji w trakcie pomiarów. Zaobserwowany efekt może jednak zostać wykorzystany do celowej interkalacji i wytwarzania monowarstw i dwuwarstw grafenowych na podłożach SiC. Następnie znajduje się podsumowanie dotychczasowych wyników oraz ich analiza pod kątem badań przepływowych (Rozdział 2.3.4).

Ostatni Rozdział (2.4) zajmuje się zagadnieniem generacji sygnałów elektrycznych wywołanych przepływem roztworów wodnych przy powierzchni grafenu. W pierwszej kolejności opisano typowy cykl pomiarowy powtarzający się w kolejnych częściach pracy, zwracając uwagę na najważniejsze jego elementy (Rozdział 2.4.1). Wykorzystując wyniki uzyskane w wielu pomiarach, wybrano najlepszą konfigurację układu pomiarowego oraz procesu wstępnego przygotowania próbek wraz z wyjaśnieniem takiego wyboru oraz pokazano przekrój przetestowanych parametrów i ustawień w czasie wszystkich przeprowadzonych doświadczeń (Rozdział 2.4.2). Do kluczowych elementów układu należało użycie dodatkowych elektrod – pracującej i referencyjnej. Użycie dodatkowych elektrod pozwala na sterowanie parametrami warstwy podwójnej, a co za tym idzie ma decydujący wpływ na to, czy w danej próbce można generować sygnały elektryczne pod wpływem przepływu roztworów wodnych i wyjaśnia wiele niejasności i sprzeczności raportowanych przez różne grupy badawcze. Ważne jest również przygotowanie próbek, a w szczególności użycie grafenowych doprowadzeń w miejsce wcześniej używanych metalizacji, w celu uniknięcia procesów elektrochemicznych.

W Rozdziale 2.4.3 zaproponowano podział mierzonego sygnału na trzy składowe: statyczną, przepływową oraz kierunkową. Kolejne podrozdziały zajmują się opisem każdej z tych części, uwzględniając możliwą przyczynę ich powstania. W Rozdziale 2.4.4 podjęto próbę wyjaśnienia ogólnego zachowania się przebiegu typowych sygnałów generowanych na

mierzonych próbkach w odniesieniu do podwójnej warstwy elektrycznej i użyciu dodatkowych zewnętrznych źródeł prądu modyfikujących parametry warstwy podwójnej oraz procesy transferu ładunku roztwór - grafen, wynikające np ze zdefektowania powierzchni.

W podrozdziale 2.4.4.1 przeanalizowano sygnały zależne od kierunku przepływu roztworu i przedstawiono opis doświadczenia mającego na celu potwierdzenie występowania „efektu ciągnięcia” w rejestrowanych sygnałach.

Kolejny Rozdział (2.4.5) przedstawia szczegółową analizę wpływu dodatkowych elektrod na rozkład ładunków w warstwie podwójnej. Pokazano jak fundamentalne znaczenie dla generacji sygnałów w grafenie jest uzyskanie odpowiedniego rozkładu ładunków warstwie podwójnej. Kluczowa okazuje się więc zdolność do jego kontrolowania. Zależność otrzymywanych wyników od warstwy podwójnej najlepiej uwidacznia się w zaproponowanej i opisanej metodzie separacji sygnału zależnego od kierunku przepływu, z całego rejestrowanego sygnału w Rozdziale 2.4.6. Wykorzystuje ona obserwację, że niezależna od kierunku przepływu składowa generowanego sygnału jest związana z transferem ładunku do grafenu z roztworu i mierząc prąd płynący przez elektrodę pracującą można ją wyekstrahować z całkowitego sygnału. To jest kluczowy element stanowiący problem wielu prac zajmujących się tematyką generacji sygnałów w grafenie pod wpływem przepływającej cieczy.

Zależność od prędkości zarówno całego sygnału jak i tylko jego części kierunkowej, przedstawiona jest w następnym rozdziale (2.4.7.). Dokonano w tym rozdziale próby wyjaśnienia występującej zależności wielkości generowanego sygnału od prędkości przepływu roztworu. Wpływ stężenia używanych wodnych roztworów został opisany w Rozdziale (2.4.8).

Uzyskane wyniki dostarczają informacji o praktycznych możliwościach wykorzystania czujników grafenowych do pomiarów prędkości przepływu różnych roztworów, co może mieć znaczenie zarówno dla specyficznych zastosowań technicznych oraz w mikrofluidyce, ważnej z punktu widzenia pomiarów medycznych i biologicznych. Ostatni zamieszczony rozdział to podsumowanie całej pracy.