Prof. dr hab. Roman Świetlik
Instytut Fizyki Molekularnej PAN
Poznań

POLITECHNIKA POZNAŃSKA
Wydział Fizyki Technicznej
04 -06- 2019
DNIA
Wpłynęło
DF-63/57/2019

Recenzja
rozprawy doktorskiej mgra inż. Kamila Kędzierskiego pt.:
"Badania elektrycznych, optycznych i innych właściwości materiałowych cienkich warstw nanorurek węglowych"

Rozprawa doktorska mgra inż. Kamila Kędzierskiego powstała na Wydziale Fizyki Technicznej Politechniki Poznańskiej w Zakładzie Fizyki Molekularnej pod kierunkiem Pani prof. dr hab. Danuty Wróbel. Przedmiotem rozprawy są badania cienkich warstw utworzonych z nanorurek węglowych, prowadzone w celu określenia potencjalnych możliwości ich wykorzystania jako elektrody przeźroczyste dla światła widzialnego. Do konstrukcji nowoczesnych urządzeń optoelektronicznych konieczne jest stosowanie takich elektrod, dlatego w wielu laboratoriach na świecie poszukuje się nowych rozwiązań. Powszechnie stosowany materiał ITO (tlenek cyny i indu) jest nie tylko drogi, ale ze względu na małą odporność na zginanie nie spełnia wymogów giętkich urządzeń optoelektronicznych. W poszukiwaniu nowych materiałów na przeźroczyste elektrody, w licznych laboratoriach prowadzi się badania warstw złożonych z nanostruktur węglowych, które są tanie, można je zginać, a także nie zanieczyszczają środowiska i łatwo poddają się recyklingowi. Recenzowana rozprawa wpisuje się w ten nurt badań, tak że jej temat należy uznać za ciekawy i nowoczesny. Zaznaczyć należy, że praca została wykonana w ramach grantu dla młodych badaczy PRELUDIUM, przyznanego przez Narodowe Centrum Nauki.

Rozprawa składa się z 4. oryginalnych artykułów opublikowanych w dobrych czasopismach międzynarodowych oraz ogólnego opisu tematyki i celów pracy, badanych warstw nanorurek i wykonanych pomiarów, a także najważniejszych wyników badań (wraz z literaturą opis ten obejmuje około 20 stron). Na początku Autor omawia dotychczasowe osiągnięcia i kierunki poszukiwań nowych, przeźroczystych elektrod oraz jasno przedstawia najważniejszy cel pracy, którym jest znalezienie cienkich warstw nanorurek węglowych, nadających się do zastosowania jako przeźroczyste elektrody. Następnie przedstawione zostały badane materiały, metody otrzymywania cienkich warstw, stosowane techniki eksperymentalne i sposoby interpretacji wyników. W dalszej części w skrótowy, syntetyczny sposób Autor omawia najważniejsze wyniki pomiarów warstw i ich interpretację, odnosząc się w stosownych miejscach do artykułów, stanowiących trzon rozprawy. Na zakończenie praca została podsumowana, łącznie z wyszczególnieniem najważniejszych osiągnięć. Uważam, że ta część rozprawy jest dobrze napisana i stanowi dobre wprowadzenie do lektury oryginalnych publikacji. Przy rozprawach doktorskich tego typu bardzo ważną rzeczą są oświadczenia współautorów publikacji, z których jasno powinien wynikać ich udział w omawianych badaniach. Otóż, po zapoznaniu się z tym oświadczeniami mogę z przekonaniem stwierdzić, że jest dla mnie jasne co zrobili współpracownicy, a co zrobił Doktorant. Ważne jest również, że

wszyscy współautorzy wyrazili zgodę na włączenie ich wyników do recenzowanej rozprawy doktorskiej.

Cykl opublikowanych prac otwiera artykuł z roku 2015, który ukazał się w czasopiśmie *Progress in Organic Coatings* (**Kędzierski, POC 2015**). W tej publikacji dokładnie opisana została metoda wytwarzania warstw Langmuira nanorurek wielościennych o średnicach od 110 do 170 nm (**MWCNT_140**) oraz sposób ich przenoszenia na płytkę kwarcową i folię polimerową z polichlorku winylu (PCW) metodą Langmuira-Schaefera. Podkreślić należy, że Autor udoskonalił metodę wytwarzania warstw Langmuira na powierzchni wody, co pozwoliło na znaczne poprawienie jakości warstw otrzymywanych na podłożach stałych. Za pomocą skaningowej mikroskopii elektronową (SEM) oraz mikroskopii optycznej (LSM) zbadane zostały struktury warstw na podłożach stałych, otrzymanych przy różnych wartościach napięcia powierzchniowego warstw Langmuira, a także przed i po ich wygrzaniu. Pozwoliło to na znalezienie optymalnego napięcia powierzchniowego oraz na określenie wpływu wygrzewania na właściwości warstw. W celu określenia przeźroczystości warstw zmierzone zostały widma transmisyjne w zakresie UV-Vis. Z kolei dla upewnienia się, że w procesie tworzenia warstw nanorurki nie ulegają modyfikacjom i nie tworzą wiazań chemicznych z podłożem, wykonano badania widm w zakresie bliskiej i średniej podczerwieni, a także widm Ramana. Niewątpliwym osiągnięciem tej pracy jest odkrycie, że wygrzewanie warstwy nanorurek na PCW w temperaturze t = 100 °C (przewyższającej temperaturę mięknięcia PCW) poprawia jej własności elektryczne, tzn. zmniejsza opór warstwy; wg Autorów jest to konsekwencja zwilżania nanorurek przez polimer. Docenić należy wysiłek Doktoranta włożony w otrzymywanie możliwie najlepszych pod względem jednorodności warstw, co na pewno wymagało bardzo wielu prób i dużego zaangażowania.

Następna praca, opublikowana w roku 2018 w *Chemical Physics Letters* (**Kędzierski, CPL2018**) skupia się na własnościach elektrycznych warstw nanorurek **MWCNT_140** na foliach polimerowych PCW, również po ich wygrzewaniu w temperaturze około 370 K. Zaznaczyć należy, że w tym przypadku do przenoszenia warstwy Langmuira na PCW zastosowano technikę Langmuira-Blodgett. Dzięki procedurze opisanej w poprzedniej pracy (**Kędzierski, POC 2015**) możliwe było wytworzenie optymalnych warstw; tym niemniej przed pomiarami elektrycznymi zbadano strukturę warstw za pomocą metody SEM. Następnie przeprowadzone zostały pomiary oporu elektrycznego w szerokim zakresie temperatur (T=10-290 K). Ciekawym wynikiem jest obserwacja ewolucji czasowej oporu warstwy przy ogrzewaniu i chłodzeniu z powrotem do temperatury pokojowej. Badania oporu w funkcji temperatury wykazały występowanie znacznej histerezy temperaturowej, zarówno w przypadku próbek przed jak i po wygrzewaniu. Do interpretacji wyników wykorzystane zostały dwa modele: model przewodnictwa o zmienno-zasięgowych przeskokach ładunku (VRH) oraz model piezo-rezystywny. Oba podejścia należy uznać za uzasadnione (przemawia za tym również literatura tematu), ale sposób dopasowania tych modeli do wyników badań oporu elektrycznego budzi moje wątpliwości. Wprawdzie dopasowania przedstawione na Rys. S8 pokazują, że model piezo-rezystywny dobrze odpowiada danym doświadczalnym w wysokiej temperaturze, a model VRH w niskiej temperaturze, ale mimo przesłanek wynikających z analizy różnicowej energii aktywacji (DAE) - co widać na Rys. 3b oraz Rys. 7S - nie powinno się przyjmować, że w T=120 K następuje nagła zmiana natury przewodnictwa elektrycznego. Być może udział VRH jest mniejszy powyżej 120 K, ale nie można twierdzić, że on w tym

przedziale temperatur nie istnieje. Podobnie, nie można przyjmować, że poniżej 120 K nie ma efektu piezo-rezystywnego, mimo że współczynnik rozszerzalności maleje wraz z obniżaniem temperatury. Uważam, że do interpretacji powinna być użyta superpozycja obu modeli w całym zakresie temperatur, natomiast – jak wydaje się na podstawie Rys. S8 - takiego podejścia nie zastosowano.

W części uzupełniającej artykułu **Kędzierski, CPL2018** *(Supplementary Materials)* zauważyłem sporo błędów, o których z obowiązku recenzenta muszę wspomnieć:

- w podpisie Rys. S1 - powinno być MWCNT;
- str. 2, linia 4 od dołu – powinno być Rys. S2;
- str. 3, linia 1 od dołu – nie podano natężenia prądu;
- Rys. S4 – brak skali, a w podpisie nie ma (c), ale są dwa (b);
- str. 5 jest pusta;
- str. 6, lina 6 od góry – powinno być Fig. S5;
-str. 6, punkt (1) pod rysunkiem – powinno być Fig. 2 and Fig. S4;
- Rys. S6 – próbka jest przed czy po wygrzaniu?

Następna praca ukazała się w roku 2105 w *Thin Solid Films* **(Kędzierski, TSF2015)** i dotyczy warstw nanorurek wielościennych o średnicy od 6 – 9 nm **(MWCNT_7)**, a więc znacznie cieńszych, niż nanorurki w powyżej omowionych dwóch publikacjach. Warstwy na płytkach szklanych przygotowywane były metodą Langmuira-Schaefera przy różnych napięciach powierzchniowych warstw na powierzchni wody. Autor próbował określić anizotropię warstw poprzez pomiary właściwości elektrycznych i optycznych dla dwóch prostopadłych kierunków, tzn. równoległego i prostopadłego do kierunku barier w wannie Langmuira. Badania te wykazały istnienie stosunkowo małej anizotropii, mimo że na obrazach z mikroskopu elektronowego trudno się dopatrzeć jakiegoś uporządkowania. Z anizotropią nie wiąże się jednak zmiana natury przewodnictwa elektrycznego. Myślę, że jest to ciekawa praca dotycząca wpływu barier na stopień uporządkowania w warstwach nanorurek. Przy lekturze artykułu pojawia się pytanie: Dlaczego charakterystyki prądowo-napięciowe na Rys. 7B nie zaczynają się w punkcie (0,0)?

Ostatnia publikacja ukazała się w roku 2017 czasopiśmie *Organic Electronics* **(Kędzierski, OE2017)** i dotyczy mechanizmów przewodnictwa elektrycznego w warstwach nanorurek jednościennych **(SWCNT)** oraz wielościennych **(MWCNT_7)**, osadzonych metodą Langmuira-Schaefera na folii PCW. Wszystkie pomiary elektryczne zostały wykonane w szerokim zakresie temperatur (T=30 - 290 K) dla warstw bezpośrednio po wytworzeniu, a następnie po ich wygrzaniu w temperaturze około 380 K. Przeprowadzona zastała drobiazgowa analiza zależności oporu elektrycznego (R) od temperatury przy pomocy modelu VRH. Najważniejszym celem było określenie wartości wykładnika p we wzorze opisującym model przeskokowy $R(T)=R_0\exp[(T_0/T)^p]$ i na tej podstawie zidentyfikowanie mechanizmu przewodnictwa. Wykładniki zostały oszacowane na podstawie wykresów Arrheniusa; jednocześnie, w celu sprawdzenia dokładności dopasowania obliczany był współczynnik korelacji Pearsona. Wysoka wartość współczynnika Pearsona była osiągana przy znacząco różnych wartościach wykładnika, dlatego wyciągnięty został wniosek, że w warstwach mogą występować jednocześnie różne mechanizmy przewodnictwa przeskokowego. Tym niemniej do dalszej dyskusji użyto najlepiej pasujących wykładników, zakładając że w ten sposób można zidentyfikować dominujący mechanizm. Analiza wyników została poszerzona o równie

drobiazgowe badania różnicowej energii aktywacji od temperatury (DAE), która – jak wiadomo z literatury – jest dobrym parametrem do identyfikacji mechanizmu przewodnictwa. Autor wykazał, że optymalne wartości wykładnika p są zależne od tego czy próbka jest chłodzona czy ogrzewana, a także od tego czy warstwa jest „świeża", czy też była wyprażona w temperaturze 380 K. Następnym krokiem była analiza wyznaczonych optymalnych wykładników p przy pomocy modelu FTS-VRH przedstawionego przez M. M. Foglera, S. Tebera i B. I. Shklovski'ego w artykule *Phys. Rev. B* ***69****, 035413 (2004)*. Zgadzam się z sugestią, że w przypadku cienkich warstw nanorurek model VRH najlepiej opisuje mechanizm przewodnictwa elektrycznego (przegląd literatury również potwierdza ten pogląd), ale moje wątpliwości budzi stosowanie modelu FTS-VRH do dyskusji wartości wykładników. Mianowicie model ten – w szczególności chodzi o wzór $p=(\mu+1)/(\mu+d+1)$ (gdzie d oznacza wymiarowość układu, a μ oznacza zależność gęstości stanów od energii) – został opracowany dla układów równoległych przewodzących kolumn poprzerywanych defektami, natomiast badane warstwy nanorurek nie wykazują takiego uporządkowania. Przy wyprowadzaniu powyższego wzoru na wykładnik p przyjmowano, że oddziaływania między kolumnami nie są zaniedbywalne i co więcej są dobrze określone. Tymczasem w silnie nieuporządkowanej i poplątanej sieci nanorurek (jest to układ prawie izotropowy) trudno nie tylko jest dyskutować tego typu oddziaływania, ale chyba sensowniej byłoby przyjąć, że są one zaniedbywalnie małe. Zaznaczyć jednakże pragnę, że powyższa uwaga krytyczna nie wpływa na moją pozytywną ocenę wyników pomiarów przewodnictwa elektrycznego warstw oraz ocenę przeprowadzonej analizy, dzięki której precyzyjnie wyznaczone zostały wykładniki p.

Najważniejsze osiągnięcia i wnioski wynikające z wykonanych badań Autor podsumowuje w ostatnim paragrafie (nr 5, str. 24) ogólnego opisu rozprawy. Niestety, muszę zauważyć, że moim odczuciu nie wszystkie stwierdzenia są precyzyjne, głównie ze względu na wyżej zamieszczone uwagi dotyczące interpretacji wyników. Pod znakiem zapytania stoi drugie ze stwierdzeń, dotyczące zmiany mechanizmu przewodnictwa elektrycznego w warstwach **MWCNT_140**. Podobnie nie jestem przekonany, że dobrze określono dominujące mechanizmy przewodnictwa w warstwach **SWCNT** oraz **MWCNT_7** (stwierdzenie trzecie z kolei). Nie jestem również przekonany do wniosku czwartego, dotyczącego wpływu „historii temperaturowej" na mechanizm przewodnictwa, ponieważ najprawdopodobniej mechanizm nie ulega zmianie, a jedynie zmienia się wartość oporu elektrycznego. Następna moja wątpliwość (wniosek 7) jest następująca: Czy rzeczywiście udało się wytworzyć warstwy o istotnej anizotropii?

Na zakończenie chciałbym odnieść się do kolejności artykułów w czasopismach, które nie zostały uporządkowane chronologicznie. Otóż, publikacja **Kędzierski, CPL2018** jest przedstawiona jako druga, a wykorzystuje i cytuje wyniki przedstawione w publikacji **Kędzierski, OE 2018** (czwarta pozycja). Wprawdzie rozumiem Autora, że najpierw chciał pokazać wszystkie wyniki uzyskane dla warstw **MWCNT_140**, a potem warstw **SWCNT** oraz **MWCNT_7**, ale chyba lepiej by się rozprawę czytało, gdyby była zachowana chronologia.

Pomimo kilku krytycznych uwag, które za względu na obowiązki recenzenta musiałem wyrazić, uważam, że rozprawę doktorską należy ocenić pozytywnie. Autor wytworzył cienkie warstwy z trzech rodzajów nanorurek węglowych na różnych podłożach (kwarcowym, szklanym i polimerowym) i przeprowadził ich różnorodne badania. Przy czym podkreślić należy, że dzięki nowej, opracowanej przez Autora metodzie otrzymane zostały warstwy o

bardzo dobrej jakości. Opanowanie techniki otrzymywania optymalnych warstw na powierzchni wody oraz techniki ich przenoszenia na podłoże stałe wymagało na pewno dużego wkładu pracy, zaangażowania i talentu eksperymentatora. Każdorazowo, przed pomiarami własności optycznych i elektrycznych, dokładnie określana była struktura warstwy przy użyciu mikroskopii elektronowej i optycznej. Następnym krokiem były badania transmitancji warstw w zakresie UV-Vis oraz badania oporu elektrycznego warstw w szerokim zakresie temperatur. Na podstawie wartości oporu w temperaturze pokojowej oraz transmitancji można było wyznaczyć parametr FOM (*ang. figure of merit*), który pozwala na określenie potencjalnych możliwości wykorzystania warstw w charakterze przeźroczystych elektrod, a także pozwala na porównania z innymi elektrodami opisanymi w literaturze. Niestety, parametr FOM dla warstw wytworzonych przez Autora nie jest imponujący, ale docenić należy jego wysiłek włożony w uzyskanie jak najlepszych próbek. Niewątpliwym osiągnięciem jest odkrycie, że wygrzewanie warstw **MWCNT_140** osadzonych na polimerze PCW (w temperaturze przewyższającej temperaturę mięknięcia PCW) poprawia ich właściwości elektryczne i mechaniczne. Chociaż szczegóły interpretacji wyników badań oporu elektrycznego w zależności od temperatury są według mnie w dyskusyjne, nie umniejsza to wartości danych eksperymentalnych. Reasumując, chciałbym stwierdzić, że dla otrzymanych warstw przeprowadzono wszystkie niezbędne badania, które w pełni pozwalają na określenie możliwości ich zastosowania jako przeźroczyste elektrody. Można mieć nadzieję, że zgromadzone doświadczania doprowadzą w niedalekiej przyszłości do powstania warstw o parametrach FOM, odpowiadającym wymogom takich elektrod.

Myślę, że warto w tym miejscu również wspomnieć od bogatym dorobku naukowym mgra inż. Kamila Kędzierskiego, który nie został uwzględniony w rozprawie doktorskiej. Otóż, jest on współautorem 10. innych prac opublikowanych w czasopismach międzynarodowych. Docenić należy również wysiłki Doktoranta w celu uzyskania środków finansowych na badania, ponieważ oprócz grantu PRELUDIUM był kierownikiem 2. innych grantów finansowanych przez MNiSW. Poza tym uczestniczył w realizacji 5. innych grantów, otrzymywał nagrody Rektora Politechniki Poznańskiej za osiągnięcia naukowe, zdobywał stypendia dla najlepszych doktorantów, a także był wyróżniany przez studentów jako najlepszy prowadzący ćwiczenia rachunkowe.

W podsumowaniu chciałbym stwierdzić, że przedstawiona do recenzji rozprawa spełnia ustawowe i zwyczajowe warunki stawiane pracom doktorskim, dlatego wnoszę o dopuszczenie mgra inż. Kamila Kędzierskiego do publicznej obrony rozprawy.

R Świetlik

Roman Świetlik

Poznań, dnia 29 maja 2019 r.