



Uniwersytet Łódzki

Wydział Fizyki i Informatyki Stosowanej

Prof. dr hab. Zbigniew Klusek
Katedra Fizyki Ciała Stałego
Zakład Fizyki i Technologii Struktur Nanometrowych
Uniwersytet Łódzki
ul. Pomorska 149/153
90-236 Łódź

Łódź, dn. 10 października 2017

Ocena rozprawy doktorskiej mgr inż. Romana Strzelczyka
pt. „Własności magnetyczne czystego i modyfikowanego grafenu”

W przedstawionej do recenzji rozprawie mgr inż. Roman Strzelczyk podejmuje się badania własności magnetycznych czystego grafenu, redukowanych tlenków grafenu oraz częściowo uwodornionego grafenu. W celu studiowania złożonych zjawisk fizycznych i chemicznych zastosowano nowoczesne metody badania powierzchni oraz przypowierzchni: EPR, VSM, SQUID, AFM, KPFM, XPS oraz SEM. Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska została wykonana pod kierunkiem dr hab. Marii Augustyniak-Jabłokow z Zakładu Nadprzewodnictwa i Przemian Fazowych Instytutu Fizyki Molekularnej PAN w Poznaniu.

Rozprawa licząca 138 stron składa się: z podziękowań, streszczenia oraz spisu treści. Następne sześć kolejnych rozdziałów stanowi zasadniczą część rozprawy. Jest to typowy układ edycyjny dla większości rozpraw doktorskich publikowanych w ostatnim czasie. Zestawienie bibliograficzne zamieszczone na końcu rozprawy jest bardzo bogate i obejmuje 174 pozycje. Znacząca część cytowanych prac pochodzi z ostatnich lat co świadczy, że tematyka rozprawy należy do wiodących zagadnień fizyki powierzchni XXI wieku. Rozprawę kończą dodatki oraz spis rysunków. Pewnym mankamentem w opinii recenzenta jest brak zamieszczenia w rozprawie spisu publikacji które powstały w trakcie realizacji rozprawy. Wprawdzie informacje te można znaleźć w CV doktoranta ale wątpię czy zawsze rozprawie doktorskiej będzie towarzyszył oddzielny plik zawierający CV –

zwłaszcza po kilku latach. Reasumując, na dorobek naukowy doktoranta składa się 7 publikacji których jest współautorem opublikowanych w bardzo dobrych czasopismach naukowych z listy filadelfijskiej, między innymi w Carbon.

Ocena rozprawy

1. Warstwa edycyjna

Praca napisana jest poprawną polszczyzną. Zamieszczone rysunki są czytelne a ich opisy klarowne. Wzory są ponumerowane, aczkolwiek ich numeracja nie jest stowarzyszona z numerem rozdziału. Być może wynika to z niewielkiej liczby wzorów w rozprawie. Recenzent widział wiele rozpraw doktorskich, był/jest też promotorem/recenzentem doktorantów i z przyjemnością stwierdza, że przedstawiona do oceny rozprawa od strony edycyjnej może stanowić wzór do naśladowania. Pracę czyta się z przyjemnością.

2. Warstwa merytoryczna

W rozdziale I zatytułowanym „Wstęp” autor w skrócie opisuje problematykę badawczą którą zamierza się zająć w rozprawie oraz formułuje główne cele rozprawy. Uzasadnia również wybór technik badawczych.

W rozdziale II zatytułowanym „Omówienie literaturowe” doktorant w zwięzły sposób opisuje strukturę i własności grafenu oraz metody otrzymywania tego materiału. Podobnie postępuje w przypadku tlenku grafenu, redukowanego tlenku grafenu oraz wodorowanego grafenu.

- Na stronie 9 pojawia się informacja „Nazwa grafen pojawiła się w pracy Mouras’a [8] w 1987 roku.”. W moim przekonaniu warto zwrócić uwagę na pracę H.P. Boehm, Carbon 24 (1986) 241. Praca zatytułowana jest „Nomenclature and terminology of graphite intercalation compound” i definiuje co to jest grafen.
- Brakuje mi krótkich informacji o strukturze elektronowej zarówno tlenku grafenu jak i uwodornionego grafenu.

Szczególnie istotny dla całej rozprawy jest podrozdział 2.2 „Własności magnetyczne grafenu, tlenku grafenu i wodorowanego tlenku grafenu”. W podrozdziale dotyczącym

grafenu omawiany jest wyczerpująco magnetyzm luk węglowych oraz stanów krawędziowych. Na bardzo dobrym poziomie autor rozprawy traktuje również omówienie magnetyzmu tlenku grafenu i zredukowanego tlenku grafenu oraz własności magnetyczne uwodornionego grafenu. W opinii recenzenta rozdział II stanowi bardzo dobre wprowadzenie do zagadnień magnetyzmu układów węglowych i w zasadzie nie ma do niego uwag krytycznych.

W rozdziale III zatytułowanym „Opis eksperymentalny” doktorant przedstawia podstawy fizyczne metod eksperymentalnych użytych w trakcie realizacji rozprawy. Omówiony został elektronowy rezonans paramagnetyczny (EPR) oraz rezonans ferromagnetyczny. Następnie opisana została zasada działania spektrometru EPR, magnetometru SQUID i magnetometru wibracyjnego VSM. W kolejnej części rozdziału opisano użyte próbki (grafen, tlenek grafenu, częściowo uwodorniony grafen) oraz metody przygotowania próbek do badań wykonywanych przez doktoranta.

Rozdział IV zatytułowany „Opis wyników” jest centralnym rozdziałem rozprawy opisującym uzyskane przez doktoranta oryginalne rezultaty badań eksperymentalnych. W pierwszej kolejności autor referuje wyniki rezonansu ferromagnetycznego dla grafenu, a w szczególności nietypową zależność temperaturową intensywności sygnału (210 mT) przypisaną obecności uporządkowania ferromagnetycznego stanów krawędziowych oraz interpretuje słabą zależność temperaturową sygnału przy polu 320 mT jako paramagnetyzm Pauliego. Wyniki tej części pracy zostały opublikowane w Journal Molecular Structure. Następnie zajmuje się termicznie zredukowanym tlenkiem grafenu (RGOT) w którym obserwowana jest podobna jak w przypadku grafenu zależność znormalizowanej intensywności sygnału FMR w funkcji temperatury. Zebrane wyniki zostały opisane w czasopiśmie Acta Physica Polonica A. Badania nad termicznie zredukowanym tlenkiem grafenu kontynuowane były dalej za pomocą magnetometru z wibrującą sondą (VSM) i miały na celu wyznaczenie statycznej magnetyzacji próbek uprzednio badanych za pomocą FMR. Uzyskane pętle histerezy w różnych temperaturach potwierdziły ferromagnetyzm badanych próbek. Kolejnym krokiem wykonanym przez doktoranta były badania FMR i EPR oraz badania magnetyzacji przeprowadzone na chemicznie zredukowanym tlenku grafenu (RGOC).

Szczególnie istotna jest dyskusja cząstkowa dotycząca uzyskanych wyników przeprowadzona w rozdziale 4.4. Autor między innymi stwierdza na str.75, że płatki grafenu mogą wykazywać odpowiedź ferromagnetyczną oraz tłumaczy zależność temperaturową uzyskanych wyników.

- W opinii recenzenta wydaje się, że uzyskane wyniki tłumaczone są przy założeniu, że mamy do czynienia z pojedynczą warstwą grafenową czyli po prostu z grafenem. Jednakże w pracy brakuje mi jednoznacznego dowodu, że badana próbka zawiera monowarstwowe płatki grafenowe. Jak wykazała praktyka i doświadczenia zapewnienie firmy Graphene Supermarket, że mamy do czynienia z płatkami grafenowymi jest niewystarczające. Być może należałoby wykonać i przedstawić w rozprawie wyniki uzyskane za pomocą spektrometru Ramana wraz z analizą piku 2D oraz porównanie wzajemnej intensywności piku G i 2D. Dodatkowa analiza powinna być poparta badaniami AFM pracującego w modzie kontaktowym. Warto też sprawdzić produkt komercyjny za pomocą badań XPS.

Dyskusja dotycząca uzyskanych wyników na próbce RGOT jest wyczerpująca i przekonująca. Należy jednak pamiętać, że uzyskane wyniki są w pewnym sensie reprezentatywne tylko dla określonego czasu i temperatury redukcji determinujących skład chemiczny i liczbę defektów uzyskanego RGOT. Powstaje zatem pytanie czy celem tych badań było śledzenie ewolucji zmian w funkcji parametrów redukcji czy też cel był inny. W przypadku chemicznie zredukowanego tlenku grafenu (RGOC) wyciągnięcie istotnych wniosków jest o tyle utrudnione, że struktura uzyskanego materiału nie jest w pełni poznana i może być przypadkowa.

W kolejnej części pracy autor przedstawia wyniki eksperymentalne magnetyzacji oraz FMR w funkcja pola i temperatury dla tlenku grafenu w formie tzw. papieru, oraz wyniki FM/EPR dla GO na SiO₂.

- Na str. 93 rozprawy dla recenzenta nie jest jasne sformułowanie, że przebieg podatności magnetycznej zależy od sposobu przygotowania próbki do badań. Po czym doktorant pisze, że porównanie podatności magnetycznej papieru GO i pojedynczych płatków pozwala jednoznacznie rozstrzygnąć kwestię pochodzenia ferromagnetyzmu GO.
- Recenzentowi wydaje się, że istotny problem został poruszony w przypadku badań FMR na płatkach grafenu z proszkiem SiO₂. W trakcie publicznej obrony poproszę doktoranta o skomentowanie uzyskanych wyników w kontekście oddziaływań GO z „podłożem”.

- Autor zamieszcza w pracy wynik z mikroskopii KPFM dla GO. Jednakże dyskusja uzyskanego wyniku ogranicza się do stwierdzenia dotyczącego niejednorodnych własnościach elektrycznych GO. Czy można coś więcej wynioskować z uzyskanych danych ?

Ostatnia część rozdziału IV dotyczy omówienia wyników eksperymentalnych dotyczących częściowo uwodornionego grafenu za pomocą VSM, SQUID, FM oraz EPR i zakończona jest krótkim podsumowaniem uzyskanych wyników.

- Z rozprawy nie jest oczywiste, czy uwodorniony grafen badany był innymi technikami niż AFM/KPFM pozwalającymi ocenić jego stopień uwodornienia. Pokazane na str. 56 wyniki AFM/KPFM nie bardzo mnie przekonują, że stopień pokrycia obszarami uwodornionymi wynosi ok. 14%. W trakcie publicznej rozprawy poproszę doktoranta o szczegółowe wyjaśnienie tej kwestii. Pozostaje też problematyka krawędzi płatków. Bardzo duże obszary skanowania nie pozwalają na wyciągnięcie wniosków dotyczących ich struktury.

Rozdział V i VI rozprawy zawierają podsumowanie uzyskanych wyników w szerokim kontekście uwzględniając między innymi wnioski przedstawione w dyskusjach częściowych dotyczących badań poszczególnych materiałów. Istotne w opinii recenzenta jest podkreślenie dbałości o czystość badanych materiałów. Najistotniejsze wnioski jakie uzyskał doktorant w przedstawionej do recenzji pracy to pokazanie, że grafen, RGOT i RGOC oraz GO wykazują obecność magnetyzmu krawędziowego, natomiast magnetyzm powierzchniowy częściowo uwodornionego grafenu ma charakter superferromagnetyczny. Wykazał, że obecność nieporządku powierzchniowego w GO i RGOT powoduje silniejszą odpowiedź magnetyczną niż w przypadku grafenu jeżeli idzie o ferromagnetyzm krawędziowy. Udowodnił, że trwałość uporządkowania ferromagnetycznego w częściowo uwodornionym grafenie związana jest z centrami paramagnetycznymi. Uzyskane wyniki pokazały, że w trakcie prowadzenia innych eksperymentów dotyczących zwłaszcza dynamiki elektronów należy brać pod uwagę uporządkowanie magnetyczne materiału grafenowego.

Przedstawiona rozprawa doktorska zawiera oryginalne wyniki, które zostały już opublikowane a jej autor wykazał się rzetelną wiedzą fizyczną, którą wykorzystał zarówno do prawidłowego postawienia zadań badawczych jak i późniejszej interpretacji wyników. Moim zdaniem mgr inż. Roman Strzelczyk umiejętnie zrealizował postawione zadania badawcze, a przedstawiona rozprawa doktorska spełnia warunki stawiane przez Ustawę o tytułach i stopniach naukowych. Z pełnym przekonaniem wnioskuję o dopuszczenie doktoranta do publicznej obrony rozprawy.

Prof. dr hab. Zbigniew Klusek

