



UNIwersytet
JAGIELLOŃSKI
W KRAKOWIE

Kraków, 26.10.17

**Recenzja pracy doktorskiej mgr inż. Romana Strzelczyka
„Właściwości magnetyczne czystego i modyfikowanego grafenu”**

Wydział Chemii

Grafen to dwuwymiarowa struktura zbudowana z heksagonalnych pierścieni utworzonych z atomów węgla o hybrydyzacji sp^2 o unikalnej strukturze pasmowej półprzewodnika z zerową przerwą energetyczną i wielu nietypowych właściwościach fizykochemicznych. Rzeczywisty potencjał aplikacyjny grafenu wymaga nie tylko opanowania skutecznych technologii jego wytwarzania, zapewniających wysoką jakość otrzymywanego materiału, lecz również opracowania metod skutecznego kształtowania właściwości grafenu poprzez modyfikację struktury pasmowej, zmianę stężenia nośników ładunku oraz stężenia i rodzaju centrów magnetycznych czy też centrów aktywnych chemicznie. Stąd jednym z głównych nurtów badawczych fizyki i chemii ciała stałego materiałów otrzymanych na bazie grafenu staje się określenie ich struktury elektronowej i magnetycznej, zbadanie wynikających z niej właściwości indywidualnych (zlokalizowanych) oraz kolektywnych. W tym kontekście jedną z najważniejszych metod doświadczalnych jest bez wątpienia spektroskopia EPR w jej różnych wariantach oraz temperaturowe pomiary magnetyczne.

Przedstawiona do recenzji praca doktorska mgr inż. Romana Strzelczyka została wykonana pod kierownictwem dr hab. Marii Augustyniak-Jabłokow w Zakładzie Nadprzewodnictwa i Przemian Fazowych Instytutu Fizyki Molekularnej PAN w Poznaniu. Doktorant wykorzystał w niej połączenie licznych technik badawczych, takich jak EPR/FMR, pomiary magnetyczne metodą SQUID i VSM, XPS, SEM/AFM, KPFM, IR, chemiczna analiza spaleniowa do szeroko zakrojonych badań

ul. Gronostajowa 2
PL 30-387 Kraków
tel. +48(12) 686 2770
fax +48(12) 686 2750
sekretar@chemia.uj.edu.pl
www.chemia.uj.edu.pl

morfologii, struktury i właściwości magnetycznych zmodyfikowanych morfologicznie i chemicznie materiałów na bazie grafenu i tlenku grafenu. Biorąc pod uwagę bardzo duże zainteresowanie grafenem i jego pochodnymi, jakiego jesteśmy ostatnio świadkami, zarówno taki wybór tematu pracy, jak i zakres planowanych działań należy uznać za w trafny i aktualny, lecz w świetle bogatej literatury niełatwy do realizacji.

Manuskrypt w klasycznym podziale na wstęp, część literaturową i doświadczalną oraz załączniki liczy 138 numerowanych stron, w tym na raczej skromną część literaturową przypada 33 strony, na część doświadczalną zaś 105 stron. Spis cytowanej literatury jest bogaty i obejmuje 174 pozycje. Tekst wzbogacają liczne rysunki (110), brak jest natomiast zestawień tabelarycznych najważniejszych wyników liczbowych, pomijając jedyną tabelę z zestawieniem składu chemicznego tlenku grafenu (przedstawioną jako rys. 3-9). Pod względem edytorskim praca napisana jest poprawnie, dobrym stylem narracji, który wszelako miejscami bywa merytorycznie mało przejrzysty. Przedstawiony manuskrypt wyróżnia się ogólnie staranną i jednolitą szatą graficzną. Część rysunków jest jednak bezpośrednio przekopiewana z pozostawieniem angielskojęzycznych opisów, bez podania odnośnika, choć warto odnotować fakt, że makaronizmy językowe, obecnie dość nagminne, praktycznie nie występują.

We wstępie mgr Strzelczyk przedstawia krótkie omówienie grafenu, jego właściwości i potencjalnych zastosowań oraz wyszczególnienie celu pracy i wykorzystywanych metod badawczych. Część literaturowa (rozdział 2) obejmuje dwa podrozdziały poświęcone przedstawieniu struktury, sposobów otrzymywania i właściwości badanych materiałów (2.1) oraz ich właściwościom magnetycznym (2.2). Omówione zostały modele struktury geometrycznej i elektronowej grafenu, tlenku grafenu i uwodornionego grafenu, właściwości elektryczne i przewodnictwo cieplne oraz metody produkcji w uwzględnieniu polskiego wkładu w tej dziedzinie. W moim odczuciu ta część pracy, choć dokumentuje trud Doktoranta włożony w zapoznanie się ze stosownymi pozycjami literaturowymi, nie w pełni syntetycznie odzwierciedla aktualny stan wiedzy, biorąc pod uwagę bardzo obfitą literaturę przedmiotu. Spośród poruszanych wątków część z nich bez straty klarowności przekazu mogła być spokojnie pominięta (np. wkład polski). Brakuje natomiast omówienia licznych prac zawiązanych z modelowaniem struktury elektronowej grafenu i jego pochodnych za pomocą bardziej zaawansowanych, niż prosty model ciasnego wiązania, metod *ab initio*. Niedosyt może budzić również zbyt lakoniczne potraktowanie prac mikroskopowych STM/AFM oraz HR-TEM z korekcją aberracji sferycznej, co pozwala na bezpośrednie obrazowanie struktury

atomowej i jej defektów. W rozdziale tym brak jest również jakiegokolwiek wzmianki na temat informacji uzyskiwanych metodą spektroskopii Ramana, która należy do klasycznych i powszechnie stosowanych technik badania materiałów grafenowych i węglowych. W rozdziale tym zdanie „*Dodatkowo w obszarach sfunkcjonalizowanych następuje lokalizacja elektronów pi, co zmniejsza koncentrację nośników prądu oraz ich mobilność*” (str. 16) jest niejasne, co do jego właściwego fizycznego znaczenia. Z kolei stwierdzenie, iż „*wodorowany grafen można by zastosować jako „zbiornik” wodoru do zastosowań energetycznych*”, wskazuje, że dobrze jest zachować pewną dozę krytycyzmu, przy cytowaniu literatury.

Obszerny i całkiem dobrze ujęty podrozdział 2.2 Doktorant poświęcił opisowi i przeglądowi literatury dotyczącej właściwości magnetycznych badanych materiałów. Autor kolejno omawia magnetyzm zdefektowanego grafenu, magnetyzm stanów krawędziowych oraz jego pochodnych tlenku grafenu, zredukowanego grafenu oraz uwodornionego grafenu. Bez wątpienia lektura tego fragmentu pracy pozwala na lepsze zrozumienie kontekstu badawczego rozprawy doktorskiej oraz uzyskanych przez Doktoranta wyników. Kontrowersje mogą budzić niezbyt precyzyjne stwierdzenia w rodzaju „*Na podstawie analizy danych XPS sugerują, że źródłem magnetyzmu w GO są grupy hydroksylowe*” str. 29 lub „*grupy epoksydowe*” str. 32. W całym rozdz. 2 Doktorant w sposób niewłaściwy używa również terminu „luka węglowa” zamiast poprawnego „wakancja węglowa”. Znaczącym mankamentem części literaturowej jest brak końcowego podsumowania aktualnego stanu wiedzy, które mogło stanowić podstawę dla szczegółowego sformułowania zakresu planowanych badań i celów niniejszej pracy doktorskiej.

Część eksperymentalną (rozdz. 3) rozpoczyna opis stosowanych metod badawczych. W moim odczuciu zarówno omówienie techniki EPR, FMR, jak i pomiarów magnetycznych jest zbyt elementarne, biorąc pod uwagę, iż są to główne narzędzia stosowane przez Doktoranta w niniejszej pracy. W przedstawionym opisie znaleźć można kilka nieścisłości. Jako przykład można wymienić następujące stwierdzenie „*Dla typowych centrów paramagnetycznych orbitalny moment pędu L jest równe zeru a J jest równe S . W takiej sytuacji czynnik g ma wartość równą 2*” pozostawione bez stosownego szerszego komentarza i omówienia stosowalności wzoru Landego prowadzi do całkowitej konfuzji i w sposób oczywisty mija się z faktami. Podobnie opis budowy i zasady działania spektrometru EPR jest bardzo elementarny i na jego podstawie trudno ocenić stopień zrozumienia przez Doktoranta podstaw fizycznych tej metody. Analogiczne uwagi dotyczą powierzchownego opisu metod

magnetometrycznych VSM i SQUID, w tej postaci bez większej straty można by te fragmenty przesunąć do aneksu. Podrozdział ten zyskałby niewątpliwie na znaczeniu, gdyby Autor przedstawił podstawowe rodzaje uzyskiwanych zależności fizycznych oraz podstawy teoretyczne interpretacji typowych wyników dla obu omawianych technik. Myślę, że podczas obrony pracy będzie okazja, aby te zagadnienia przedyskutować nieco szerzej.

Preparatyka próbek, ich charakterystyka i sposób przygotowania do pomiarów zostały omówione w podrozdziałach 3.2 i 3.3. Zarówno grafen, jak i tlenek grafenu zostały zakupione, natomiast Doktorant samodzielnie otrzymał uwodorniony grafen i zredukowany tlenek grafenu oraz przeprowadził charakterystykę fizykochemiczną wszystkich badanych materiałów. Opis i wyniki analizy spaleniowej przedstawione w tabeli na rys. 3-9 wskazują, iż została ona przeprowadzona nieprawidłowo, o czym pisze sam Autor, należało ją zatem po prostu powtórzyć w odpowiednio przygotowując próbkę (pomocna byłaby tutaj wstępna analiza termiczna TG/DTA lub pomiary TPO). Bardziej wiarygodne są bez wątpienia wyniki pomiarów XPS. Szkoda, że w pracy nie zamieszczono komplementarnych danych dla zakresu energii wiązania O1s.

Do zobrazowania morfologii otrzymanych materiałów grafenowych wykorzystano mikroskopie SEM i AFM oraz mapowanie pracy wyjścia metodą sondy Kelvina (KPFM). Na temat interpretacji tych wyników przez mgr. Strzelczyka trudno coś odpowiedzialnie wnioskować, gdyż tekst pomiędzy stronami 51 i 52 jest najwyraźniej przerywany, kończąc się fragmentem zdania, które nie ma początku. Częściowym podsumowaniem badań AFM jest twierdzenie, iż *„Większość obrazowanych platków jest monowarstwami o grubości w przybliżeniu 1 nm ...”*, które rodzi pytanie, jak w tym kontekście należy tę wielkość właściwie rozumieć.

Uwodorniony grafen został przygotowany metodą redukcji Sofera, dlaczego jednak Autor dochodzi do wniosku, iż w reakcji kwasu solnego z metalem wydzielił się atomowy wodór (równ. 6). Szybkość tej reakcji można łatwo kontrolować dobierając metal o odpowiednim potencjale redoksylnym lub słabszy kwas, co z powodzeniem mgr Strzelczyk zastosował opracowując skład mieszaniny i warunki redukcji tlenku grafenu, której skuteczność została potwierdzona za pomocą pomiarów IR (rys. 3-15). Stopień uwodornienia próbek oszacowano na podstawie dość spekulatywnej analizy map pracy wyjścia. Część eksperymentalną zamyka opis przygotowania próbek do pomiarów właściwości magnetycznych. Pewną niejasność budzi tutaj przygotowanie preparatów rozproszonych w stopionej parafinie. Zdania *„... pewna część materiału węglowego uciekła z naczynia*

w formie gazowej” oraz „Dodatkowym problemem była częściowa termiczna dekompozycja parafiny, w której silne nagrzanie wygenerowało niewielką ilość centrów paramagnetycznych” rodzą spore wątpliwości odnośnie adekwatności tej metody dla właściwej dyspersji grafenu, zwłaszcza, jak to wynika z rys. 4.7, procedura ta prowadziła do pojawienia się pasożytniczych sygnałów EPR.

Podsumowując tę część pracy, przedstawiona charakterystyka fizykochemiczna badanych materiałów została przeprowadzona w sposób nazbyt pobieżny i wybiórczy. Przykładowo, metodę XPS bardzo użyteczną z punktu widzenia charakteryzacji grup funkcyjnych wykorzystano jedynie w przypadku tlenku grafenu. W rezultacie uzyskane informacje o morfologii i strukturze badanego grafenu i jego pochodnych były nie w pełni kompletne, co rzutowało niekorzystnie na możliwości bardziej wnikliwej interpretacji czułych strukturalnie właściwości magnetycznych.

Właściwości magnetyczne należą bezsprzecznie do istotnej charakterystyki materiałów grafenowych. Doktorant przeprowadził przeto pomiary FMR/EPR w szerokim zakresie temperatur, uzupełnione badaniami SQUID i VSM. Otrzymane wyniki przedstawiono w obszernym rozdziale 4. Część z nich została już opublikowana w czasopiśmie o międzynarodowej cyrkulacji. W przypadku płatków grafenowych mgr Strzelczyk zidentyfikował dwa sygnały, przypisując je ferromagnetycznie uporządkowanym stanom krawędziowym oraz elektronom przewodnictwa, wykazującym niezależny od temperatury paramagnetyzm Pauliego. Na rys. 4-2 w zakresie temperatur 300 – 30 K zaobserwować można jednak dwa wąskie sygnały o różnej zależności temperaturowej, natomiast na rys. 4-5, będącym jego powiększeniem Doktorant wyróżnia tylko jeden sygnał, tak słaby, iż można mieć wątpliwości, co do jego pochodzenia. Usprawiedliwieniem nie może być tutaj „bardzo mała masa próbki (0,02) mg”, bo można było ją zwiększyć stosując większe wypełnienie i dobrać lepsze parametry rejestracji. Nietypowy kształt widma rejestrowanego z 3,8 K może wskazywać, iż w istocie jest on złożeniem dwóch sygnałów. Niejasne jest również, dlaczego nie wykonano pomiarów SQUID dla grafenu w późniejszym etapie badań, gdy technika ta była już dostępna.

W przypadku termicznie zredukowanego tlenku grafenu przeprowadzono pomiary FMR i VSM. Zwraca uwagę pomiar w bardzo niskiej temperaturze 2 K, który pozwolił na obserwację dobrze zarysowanej pętli histerezy, potwierdzającej ferromagnetyzm badanej próbki. Doktorant wykonał również pomiary dla próbki chłodzonej w zerowym (ZFC) i niezerowym polu magnetycznym (FC), lecz wyniki te nie zostały w pełni zinterpretowane.

Pomiary FMR/EPR chemicznie zredukowanego tlenku grafenu wykazały obecność dwóch sygnałów na widmach temperaturowych, które przypisano uporządkowaniu ferromagnetycznemu dwóch rodzajów centrów o nie do końca jasnej naturze. Wyniki pomiarów SQUID w zależności podatności od temperatury zostały zinterpretowane i w oparciu o teoretyczny model Yazyeva i przedyskutowane bardziej szczegółowo w kategoriach relacji: zależna od temperatury długość korelacji spinowej vs wielkość ziaren RGOT.

Badania tlenku grafenu przeprowadzono dla dwóch morfologii odpowiadających stanowi zagregowanemu (tzw. „papier”) oraz dla pojedynczych płatków. Przeprowadzona analiza pozwoliła na przypisanie zaobserwowanych sygnałów rezonansu magnetycznego, podobnie jak w przypadku grafenu, ferromagnetycznemu uporządkowaniu spinów krawędziowych i paramagnetycznym centrom związanym z elektronami przewodnictwa. Zaobserwowano silny wpływ tlenu na widma tlenku grafenu, który prowadzi do zaniku sygnału szerokiego. Natomiast nietypową zależność sygnału wąskiego od temperatury przypisano *„oddziaływaniom tych zdelokalizowanych elektronów z jakimiś zlokalizowanymi centrami paramagnetycznymi”*, których domieszkę oszacowano na 17%, nie bardzo wiadomo, na jakiej podstawie. Doktorant wykazał tutaj, iż na właściwości magnetyczne papieru GO istotny wpływ wywiera antyferromagnetyczne sprzężenie pomiędzy sąsiednimi płatkami tlenku grafenu. Innym przytoczonym dowodem *„na magnetyzm krawędziowy GO jest możliwość wygaszania sygnału FMR papieru GO przez otwarcie porów i umożliwienie głębszej penetracji próbki przez tlen atmosferyczny”*, co bez rzetelnych pomiarów porowatości i morfologii papieru pozostaje nadal kwestią otwartą.

W przypadku częściowo uwodornionego grafenu jego silna aglomeracja uniemożliwiła badanie pojedynczych płatków. Ze względu na słabe sygnały FMR/EPR badania ograniczono do pomiarów magnetycznych $M(B)$ oraz $M(T)$ w trybach FCV i ZFC. Analogiczne pomiary magnetyczne uzupełnione badaniami spektroskopowymi FMR/EPR wykonano dla uwodornionego grafenu. Opis uzyskanych wyników i ich dyskusja są jednak dość chaotyczne. W przypadku częściowo uwodornionego grafenu zaobserwowane wąskie pętle histerezy i charakter zależności podatności magnetycznej od temperatury zostały bowiem przypisane pojedynczym superparamagnetycznym domenom o temperaturze blokowania 75 K (str. 96), choć nieco wcześniej (str. 94) Autor pisze iż *„nawet w 300 K mamy do czynienia z pętlą ferromagnetyczną”*. W podrozdziale 4.8 (*Częściowo uwodorniony grafen – dyskusja cząstkowa*) Doktorant najwyraźniej miesza wyniki otrzymane dla obu układów, postulując model sprzężenia obszarów superparamagnetycznych poprzez elektrony przewodnictwa, co prowadzi do występowania w badanej próbce oddziaływań

„superferromagnetycznych”, powołując się na wyniki zarówno FMR jak i SQUID. Dla uwodornionego grafenu nie przedstawiono zaś osobnej dyskusji cząstkowej. Z pewnością podczas obrony pracy doktorskiej będzie można te niejasności w pełni rozwikłać.

W podsumowaniu przeprowadzone eksperymenty, choć obejmujące wcale szeroki zakres, nie zawsze zostały przeprowadzone w sposób systematyczny. W kilku przypadkach brak konkluzywności w interpretacji uzyskanych wyników był usprawiedliwiany problemami technicznymi. Niektóre wyniki wskazują, iż należałoby je po prostu powtórzyć w innych lepiej dobranych warunkach oraz uzupełnić pomiarami referencyjnymi. W rezultacie w tekście pracy pojawiają się sformułowania w rodzaju „*sygnały, których pochodzenia nie udało się ustalić*”, lub „*oddziaływaniom tych zdelokalizowanych elektronów z jakimiś zlokalizowanymi centrami paramagnetycznymi*”, co sprawia, że wartość poznawcza uzyskanych wyników często ogranicza się do jakościowych ustaleń na temat rodzaju obserwowanego magnetyzmu i możliwej jego fenomenologicznej interpretacji, bez żadnej poważniejszej próby ilościowego opisu tych zjawisk.

Dysertację dokorską mgra Strzelczyka zamykają rozdziały: 5 „Dyskusja wyników” i 6 „Wnioski”. Na wstępie Autor przedstawia przekonującą argumentację na rzecz powiązania obserwowanego magnetyzmu z fazą grafenową, a nie jej zanieczyszczeniami, której uzupełnienie zamieszczono w dodatku C. Zasadnicza część tego krótkiego (5 stron) rozdziału poświęcona została ogólnej analizie porównawczej pomiarów FMR i magnetycznych badanych materiałów grafenowych oraz zależności obserwowanych sygnałów od temperatury, pola magnetycznego i sposobu schładzania próbki. Pewien niedosyt budzi brak dyskusji kształtu i parametrów obserwowanych pętli histerezy oraz kształtu, parametrów, a w niektórych przypadkach natury, wąskich sygnałów EPR. Kończącą dyskusję uzyskanych wyników ułatwiłoby również zilustrowanie odpowiednimi rysunkami proponowanych modeli centrów magnetycznych i sprzężeń pomiędzy nimi w odniesieniu do struktury badanych materiałów grafenowych.

W podsumowaniu, pomimo iż mgr Strzelczyk podjął się niełatwego zadania, przeprowadzenia chemicznej modyfikacji struktury i morfologii materiałów grafenowych, ich charakterystyki fizykochemicznej oraz zbadania właściwości magnetycznych, udało mu się uzyskać znaczące rezultaty. Doktorant wykazał bowiem, iż dominujące ferromagnetyczne uporządkowanie w grafenie i zredukowanym tlenku grafenu ma charakter jednowymiarowy i związany jest ze stanami krawędziowymi. Materiały te odznaczają się również dużym

diamagnetyzmem związanym z ruchem elektronów przewodnictwa. Uwodorniony grafen wykazuje natomiast ferromagnetyzm powierzchniowy, a wkład diamagnetyczny jest wytłumiony przez obecność atomów wodoru. Do ważniejszych wyników można zaliczyć również eksperymentalne potwierdzenie wpływu defektów struktury i obecności grup funkcyjnych na zakres oddziaływań ferromagnetycznych w zredukowanym tlenku grafenu oraz wykazanie antyferromagnetycznych sprzężeń pomiędzy krawędziami płatków tlenku grafenu.

Reasumując chciałbym stwierdzić, że przedstawiona mi do recenzji rozprawa doktorska Pana Romana Strzelczyka zasługuje ogólnie na pozytywną ocenę, dotyczy to doboru tematu, jak i zakresu przeprowadzonych badań oraz uzyskanych wyników. Dodatkowo jej wartość podnosi fakt opublikowania 4 artykułów, dokumentujących bezspornie elementy nowości oraz kilkanaście wystąpień konferencyjnych, których Doktorant jest współautorem. Odnosić należy również 3 prace, w tym w czasopismach takich jak J. Mag. Res. oraz Carbon, na temat badań paramagnetycznych defektów w pokrewnym grafenowi antracycie. Niedosyt budzi jednak zbyt jakościowa interpretacja uzyskanych wyników, bez próby ich bardziej pogłębionej analizy. W moim przekonaniu, przy wymienionych zastrzeżeniach, niniejsza praca doktorska wypełnia ustawowe warunki określone w art. 13 ustawy z 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki. (Dz.U. z 2004 r., nr 15 poz. 128 oraz Dz.U. z 2003 r., nr 65 poz. 595 z późniejszymi zmianami), dlatego też wnoszę o dopuszczenie mgr inż. Romana Strzelczyka do dalszych etapów przewodu doktorskiego.



Prof. dr hab. Zbigniew Sojka