

Toruń, dn. 11 września 2013 r.

Prof. dr hab. Franciszek Rozpłoch
Instytut Fizyki
Uniwersytet Mikołaja Kopernika
ul. Grudziądzka 5/7
87-100 Toruń

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr. inż. Krzysztofa Tadyszaka pt. „Efekty rozmiarowe w przewodzących materiałach węglowych”

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska mgr. inż. Krzysztofa Tadyszaka pt. „Efekty rozmiarowe w przewodzących materiałach węglowych” wykonana została w Instytucie Fizyki Molekularnej Polskiej Akademii Nauk w Poznaniu pod kierunkiem p. dr hab. Marii Augustyniak-Jabłokow. Rozprawa zawiera 112 stron plus siedem stron, na których znajduje się streszczenie, spis treści i informacje o wykonaniu badań. Rozprawa podzielona została na siedem części. Część pierwsza to krótki wstęp wskazujący na ważność badań struktur węglowych. Autor podkreśla ważną rolę EPR w badaniach przedstawionych w rozprawie.

W rozdziale drugim omówione zostały znane struktury węgla. Podano też jak można drogą pirolizy uzyskać czystą postać węgla i jak na taką formę wpływa grafityzacja. Uwaga o nieprzechodzeniu węgla tzw. niegrafityzujących powyżej 3300°C do postaci grafitowej nie jest w pełni prawdziwa. Przedstawiono trzy rodzaje hybrydyzacji, w których może wystąpić zespół atomów węgla. Podano jakie jest obsadzenie orbitali dla różnych hybryd. Dobrze jest podanie ogólnej postaci hybrydyzacji w postaci sp^n . Dalej omawiana jest struktura geometryczna i elektronowa grafitu. Przedstawiono krótki opis EPR w uporządkowanych strukturach grafitowych. Autor zwraca uwagę na badanie anizotropii czynnika g i jego zależność od temperatury. Opis modelu swojego i współpracowników został odwrócony. Duże znaczenie przypisuje badaniom Hubera dotyczącym Δg u ΔB w HOPG (HOPG nie jest monokryształem grafitu).

Omawiając strukturę grafenu podaje pięć sposobów jego otrzymywania. Zwraca uwagę na dużą ruchliwość nośników prądu w różnych grafenach. Stwierdza, że w niskich temperaturach (poniżej 100 K) obserwuje się zbliżone do balistycznego przewodnictwo elektryczne. Ciekawie opisuje strukturę pasmową grafenu zwracając uwagę na punkty Diraca. Omawia też pomiary EPR grafenu, jakie ukazały się w literaturze. Na koniec zwraca uwagę na możliwość zastosowania grafenu ze względu na dużą ruchliwość nośników prądu.

Następnie Autor przechodzi do opisu pochodzenia, struktury i własności antracytu- najbogatszego w węgiel pierwiastkowy węgla kamiennego. Omawia

jego strukturę krystalograficzną zwracając uwagę na występowanie w niej pięcio- i siedmiokątów atomów węgla. Krótko omawia też badania EPR jakie dotąd ukazały się w literaturze.

W kolejnym podrozdziale Autor przedstawia pochodzenie, strukturę i skład wyższych antraksolitów. Podaje główne własności tego materiału. Zwraca uwagę na fakt, że w materiale tym odkryto obecność fullerenów. Ciekawe jest to, że mimo dużej niejednorodności struktury tego materiału wykazuje on duże przewodnictwo elektryczne – porównywalne z występującym w graficie.

W ostatnim podrozdziale Autor próbuje omówić opisany w literaturze wpływ wymiarów wybranych próbek węgla na sygnał obserwowanego w nich EPR. Dla polikrystalicznego grafitu cytuje w pracy wyniki badań Singera, Wagonera i Mrozowskiego. Zwraca uwagę na występowanie w węglach o dobrym przewodnictwie elektrycznym asymetrycznych linii Dysona. Moja uwaga krytyczna dotyczy linii 3. na rys. 2.6. Dużo czasu poświęciłem na jej znalezienie, ale bezskutecznie. Uważam jej istnienie za fantazję Singera i Wagonera. Autor uważnie śledzi obróbkę mechaniczną próbek węglowych stosowaną przez różnych autorów. Zwraca uwagę na otrzymywanie tą drogą nanostrukturalnego grafitu. Wskazuje na obecność w tych strukturach paramagnetyzmu Curie stanów zlokalizowanych jak i na paramagnetyzm Pauliego pochodzący od elektronów przewodnictwa prawie niezależny od temperatury. Omawiając wyniki prac innych autorów dotyczące grafenów słusznie zwraca uwagę na ułożenie warstw grafenowych AAAA lub ABAB. Te ostatnie podobne są do grafitu, a pierwsze zachowują charakter grafenu. Wąskość wstążek grafenowych ogranicza na ich krańcach ruchliwość nośników prądu.

Rozdział trzeci Autor poświęca omówieniu podstawowych metod badawczych stosowanych przez niego w tej rozprawie. Rozpoczyna od opisu EPR, historii jego odkrycia i istoty zjawiska. Omawiając kształt obserwowanych linii EPR wymienia linie o kształcie Lorentza, Gaussa i Dysona. Szerokość linii EPR jest odzwierciedleniem momentów magnetycznych spinów elektronowych i jądrowych. Wyjaśnia na czym polega poszerzenie jednorodne i niejednorodne linii. Dalej omawia też na czym polega proces relaksacji spin-spin i spin-sieć na podstawie klasycznych równań Blocha (3.1). W kwestii pochodzenia innych procesów relaksacji odsyła do artykułów Hoffmanna. Omówione zostały kształty linii EPR uzyskane z badania próbek proszkowych. Krótko wyjaśniono wybrane metody impulsowe EPR (rys. 3.5). Dobrze opisane przez Autora jest zjawisko EPR materiałów przewodzących. Mamy tu obraz ujęcia Dysona, następnie Fehera-Kipa i w końcu Kaplana (wzory 3.6). Wyjaśnione są znaczenia czasów T_T , T_D w powiązaniu z czasem relaksacji poprzecznej T_2 .

Omawiając wpływ kształtu próbki na kształt linii EPR Autor powołuje się na pracę Blinowskiego wprowadzającą zredukowaną grubość próbek λ_{red} i zredukowaną szerokość μ_{red} . Omawiając teorię Hasegawy i Barnes'a opisuje

cztery czasy relaksacji T_{es} , T_{se} , T_{sL} , T_{eL} użyte w równaniach Blocha-Hasegawy przez Barnes'a (wzór 3.7). W konsekwencji, przy odpowiednich założeniach, uzyskuje T_{eff} (równanie 3.10). Ogólnie można stwierdzić, że Autor wykazał się tu bardzo dobrą znajomością problemu EPR dla materiałów przewodzących i głęboką znajomością literatury dotyczącej tego tematu.

Rozdział czwarty poświęcony jest opisowi metod badawczych wspierających metodę EPR. Są to pomiary przewodnictwa elektrycznego, dyfrakcji rentgenowskiej proszków, dynamicznego rozpraszania światła i obrazy z AFM. Opis tych metod jest bardzo skrócony.

Rozdział piąty poświęcony jest uzyskanym wynikom i dyskusji tych wyników dla wspomnianych na wstępie wybranych struktur węglowych.

W pierwszym podrozdziale Autor opisuje badania własne antracytu. Badanie próbek litych rozpoczyna od pomiaru przewodności w temperaturze pokojowej. Z badań wynika, że maleje ono silnie z obniżeniem temperatury, a przy tym rośnie grubość warstwy naskórkowej i w temperaturze 10 K osiąga 450 nm. Sygnał EPR takich próbek ma kształt Dysona. Obniżenie grubości zredukowanej próbki prowadzi zgodnie z przewidywaniami do symetryzacji kształtu linii próbki ($A/B \rightarrow 1$). W próbce litej sygnał w temperaturze 300 K jest asymetryczny, a w temperaturze 4,2 K ze względu na wzrost δ staje się symetryczny. Dla cienkiej próbki, przy zmianie temperatury, obserwuje się zmianę czynnika g przy zachowaniu $A/B = 1$. Oddzielne badania Autor poświęca sproszkowanym próbkom antarcytu w MgO. W próżni - w miarę upływu czasu do 1000 min natężenie sygnału rośnie, zaś szerokość linii maleje. Linia jest podwójna i można ją rozłożyć na dwie pojedyncze linie o kształcie Lorentza. Wielkość sygnału osiąga maksimum przy mieleniu w atmosferze argonu. Z analizy zależności temperaturowej Autor określa wkład paramagnetyzmu Curie i Pauliego w wielkość sygnału EPR. Jest tu też próba wyjaśnienia pochodzenia podwójnej linii sygnału EPR w oparciu o różnicę wymiarów ścieranych proszków antracytu. Dobrym wsparciem są tu obrazy AFM.

W drugim podrozdziale Autor przedstawia badania próbek nanografitu i grafenu. Nanografit otrzymał przez obróbkę mechaniczno-chemiczną. Znad osadu pobierał próbkę do pomiaru AFM i EPR.

Jednowarstwowy grafen z firmy Graphene Supermarket poddany był odpowiedniej obróbce w atmosferze argonu i przeniesiony na nanowymiarowy SiO_2 . Zamknięty w rurce kwarcowej grafen umieszczony został we wnęcie rezonansowej i odpompowany. Po dłuższym czasie pojawił się mierzalny sygnał EPR. Udało się zaobserwować wielkość sygnału i szerokość jego linii (rys. 5.27). Po dwóch miesiącach sygnał zanikał. Zależność temperaturowa natężenia sugeruje występowanie antyferromagnetyzmu z temperaturą Neéla 35 i 20 K. Autor przeprowadził też badania metodą impulsową EPR dwóch próbek grafenowych o różnych koncentracjach spinów w temperaturze 10 K metodą FID określając w ten sposób czas relaksacji T_2^* .

W trzecim podrozdziale Autor zajął się badaniem wpływu rozmiaru węgli- wyższych antraksoli na widmo EPR. Podobnie jak dla antracytu i grafitu dla próbki litej pochodzącej ze złoża Shunga rozpoczął badania przewodnictwa elektrycznego w funkcji temperatury. Grubość warstwy naskórkowej tego materiału ze względu na duże przewodnictwo elektryczne jest bardzo mała. Dlatego w litym antraksolicie obserwujemy asymetryczną linię EPR w całym przedziale pomiaru tj. od 4,2 do 300 K. Wkład do natężenia dają zarówno stany zlokalizowane (f. Curie) jak i elektrony przewodnictwa (f. Pauliego), co widać na rys. 5.41. Mielenie próbki prowadzi do uzyskania symetrycznej linii EPR. Szerokość sygnału maleje gwałtownie poniżej 20 K. Szerokość linii służyła zawsze do wyznaczania odpowiednich czasów relaksacji. Rozdrabnianie przeprowadzane było też przy pomocy ultradźwięków. Obserwujemy tu wyraźny efekt spalania, a przy ściskaniu próbki silny spadek intensywności sygnału EPR. Ciekawa jest uwaga Autora, że pasmo przewodnictwa rozpada się na dyskretne poziomy energetyczne, a elektrony przewodnictwa wykazują wówczas podatność określoną funkcją Curie.

Dla wszystkich badanych próbek, po odpowiednim ich rozdrobnieniu uzyskuje się symetryczną linię EPR spełniającą warunek $d/\delta < 1$. Na koniec Autor stwierdza, że rozdrabnianie próbek generuje dodatkowe defekty, które zmieniają moment magnetyczny, a przez to mogą wydłużyć czas relaksacji zmniejszając wartość bezwzględną podatności magnetycznej. Może to mieć poważne znaczenie w obróbce grafenów.

Wnioski przedstawione w rozdziale 6. są trafne.

Zastrzeżenia nasuwają się przy czytaniu rozprawy przy określeniu przewodnictwa przeskokowego. Podany tam wzór jest słuszny, ale dotyczy przewodnictwa w układzie ciągłym o dużym zamorfizowaniu. Podobnie określenie „amorficzny” dotyczy właściwie układu o nieporządku bliskim. Autor zastrzega wprawdzie, że używany przez niego termin rozciąga na brak porządku dalekiego.

Dostrzegłem też kilka potknięć natury stylistycznej, ale te nie mają wpływu na moją wysoką ocenę rozprawy przedłożonej do recenzji. Przyznam, że z dużą przyjemnością czytałem tę rozprawę, bo ponad 40 lat temu pisząc swoją rozprawę dotyczącą otrzymywania i własności węgla pirolitycznego rozpatrywałem zagadnienie asymetrycznej linii Dysona i rozważania doświadczalne Fehera i Kipa. Zaproponowałem wówczas rozkład linii Dysona na trzy linie (absorpcyjną i dwie dyspersyjne). Trzecia linia dyspersyjna tłumaczyła ujemną wartość dla linii Dysona dla niskich pól (w tej rozprawie rys. 3.7).

Wracając do oceny rozprawy stwierdzam, że została ona bardzo dobrze przemyślana. Wnosi ona nowe elementy dotyczące pomiarów EPR w grafenie. Autor pokazał bardzo dobre przygotowanie literaturowe (177 pozycji) i wykazał bardzo dobrą znajomość przedmiotu pomiarów EPR zarówno dla przypadku techniki opartej o falę ciągłą jak i technikę impulsową.

Zdecydowanie stawiam wniosek o dopuszczenie mgr. inż. Krzysztofa Tadyszaka do obrony przed Radą Naukową Instytutu Fizyki Molekularnej PAN w Poznaniu.

Ponadto, wnoszę o wyróżnienie recenzowanej rozprawy doktorskiej.

