

## RECENZJA

Przedstawiona mi do recenzji rozprawa doktorska pana mgr. inż. Damiana Markowskiego p.t. "Kontrolowana lokalizacja spinu i ładunku jako czynniki sterujące transportem elektrycznym w aktywowanych włóknach węglowych" wykonana została w Zakładzie Fizyki Niskich Temperatur IFM PAN w Odolanowie.

Promotorem rozprawy jest prof. Wojciech Kempinski uznany w Polsce i na świecie specjalista badania materiałów węglowych, a w szczególności aktywowanych włókien węglowych (ACF).

Rozprawa zawiera 90 stron opisu właściwego i 10 stron 97 monografii, na których autor oparł swoją rozprawę. Rozpoczyna ją czterostronnym wstępem, w którym krótko uzasadnia dlaczego zajmuje się główną postacią hybrydy sp<sup>2</sup> węgla i jakie są jej zasadnicze właściwości. Wskazuje tu też na istotę badania struktur z różnymi odmianami ACF. Krótko wspomina o sposobie otrzymywania ACF i ich modyfikowaniu. Krótko omawia też elementy struktury materiałów węglowych jakimi są BSU. Zwraca uwagę na ważność badania struktur węglowych metodą EPR. Świerdza, że poniżej 50 K zachowują się one podobnie do półprzewodników. Zwraca też uwagę na to, że w tak niskich temperaturach w własnościach transportu ACF podobne są do nanorurek węglowych i fullerenów.

Podaje tu główne modele przewodnictwa jak:

- a) CELTC (charge energy limited tunnelling conduction)
- b) VRH oraz CGVRH (Coulomb gap variable range hopping).

W rozdziale trzecim omawia metodę EPR i uzyskane przy jej pomocy informacje o lokalizacji spinów i ładunku. Badania te wspiera analizą uzyskanych widm Ramana.

W rozdziale czwartym opisuje sposób przygotowania próbek do pomiarów oraz opis wykonanych różnymi metodami pomiarów. Wspomina też o ważności TEM oraz w określaniu porowatości metody BET (Brunauer-Emmet-Teller).

Zwraca też uwagę jak na transport elektryczny wpływają w ACF drobiney obce jak np. wody. W rozdziale następnym autor omawia wyniki uzyskane z pomiarów własności elektrycznych ACF czystych i domieszkowanych drobinami obcymi. Na koniec rozdziału wspomina też o wynikach uzyskanych dla transportu elektrycznego kompozytów opartych o nanorurki węglowe.

W rozdziale pierwszym mamy charakterystykę materiałów węglowych; najpierw w ujęciu historycznym, a następnie w ujęciu najnowszych jego struktur jak fullereny, nanorurki węglowe, grafeny oraz shungity. Zwraca też uwagę na ACF i jego zastosowanie oraz pochodzenie (smoła, resztki roślinne, lub włókna syntetyczne). Dalej omawia jak wygląda struktura dwu- i trójwymiarowa grafitu. Porusza też pojęcie struktury sieci odwrotnej sieci płaskiej i trójwymiarowej kryształu grafitu. Pokazuje tu skąd bierze się anizotropia własności grafitu. Widać niekonsekwencje autora, bo na

stronie 9 stwierdza, że istnieje zerowa przerwa, a po trzech zdaniach stwierdza, że przerwa energetyczna w graficie wynosi 0,03 eV. Cytuje to za D.D.I. Chungiem (2002 r.), a szkoda, że nie skorzystał z modelu opracowanego przez A. Herpina i A. Marchanda z 1965 r. przedstawionego w Les Carbons.

Następnie autor przystępuje do opisu struktury ACF kładąc nacisk na opis podstawowych cegiełek tej struktury jakimi są BSU. Wskazuje na zmiany zachodzące w BSU pod wpływem wzrostu temperatury i na obecność w nich pięcio- i siedmioczłonowych pierścieni węglowych (deformacje Stona-Wellsa). Zwraca uwagę na różne możliwości połączeń BSU w ACF. Słusznie zauważa, że model ACF daje się opisać w oparciu o badania TEM. Autor podaje opis powstawania użytych do swoich pomiarów włókien węglowych ACF.

Użyte przez niego włókna ACF wytwarzane zostały przez dwie firmy japońskie.

Początek rozdziału drugiego poświęcony jest modelowi przewodzących cząstek metalicznych. Dla takiego modelu obserwuje się silny wzrost oporu elektrycznego w obszarze niskich temperatur (poniżej 100 K). W obszarze tak niskich temperatur następuje lokalizacja ładunków elektrycznych. Autor wspomina tu o pracy N. F. Motta, w której opisuje lokalizację podobnie jak w badanych materiałach ACF. Uważam, że sięgnięcie do prac Gubanowa (1963 r.) lub Cohena, Fritzschego i Ovshinsky'ego z 1969 r. byłoby bardziej adekwatne do opisu zjawisk w ACF. Właściwy jest wybór opisu centrów lokalizacji Andersona (1958 r.). Podaje on warunki całkowitej lokalizacji ładunku. Zwraca uwagę na pracę Shkolovskiego i Efrosa opisującą generację przerwy kulombowskiej (1975 r.) i oporność w funkcji temperatury  $\rho \sim \exp(T_{0ES}/T)^{1/2}$ . Następnie autor omawia model przewodnictwa w ziarnach metalicznych zawartych w matrycy dielektryka. Granuli takiej przypisuje się pewną pojemność elektryczną. Energia ładowania w niej określona jest wzorem  $E_c = (e^2/d)F(s/d)$ . Do opisu przewodnictwa w takim układzie stosuje się model CELTC. Autor uważa, że dobrym modelem opisującym przewodnictwo w węglach porowatych jest model przewodzących materiałów granulowanych. W modelu tym elektron przechodzący do pasma przewodnictwa może pokonać dłuższą drogę niż rozmiar pojedynczych ziaren (VRH). Rozszerza to o CGVRH. W blokadzie kulombowskiej zwraca uwagę na próg temperaturowy  $T_c$  (wzór 2. s. 23). Ważny dla przenoszenia ładunku może być efekt tunelowania (też w STM). A oporność elektryczna  $\rho$  opisana jest wzorem Motta  $\rho \sim \exp(T_{0M}/T)^{1/4}$ ,

gdzie :

$T_{0M}$ - energia wzbudzenia w modelu Motta,

$T$  -temperatura.

Zależność temperaturowa oporności od temperatury  $\exp(1/T)^{1/2}$  przekonuje autora o słuszności wyboru modelu opisującego transport przez VRH. Lokalizacja spinu i ładunku we włóknach ACF P 20 modyfikowanych przez molekuły wody potwierdza badaniami EPR (rys. 18). W analizie widm EPR zwraca słusznie uwagę na asymetryczny kształt linii EPR dla elektronów przewodnictwa.

Rozdział trzeci autor poświęca omówieniu stosowanych w pracy metod badawczych. Badania własności elektrycznych prowadził w przedziale temperatur od 4,2 do 300 K. Dokładnie opisuje pomiar przewodnictwa elektrycznego włókien czystych ACF oraz z naniesionymi molekułami głównie wody.



Dalej następuje opis metody EPR z krótkim ujęciem zapisu i podaniem wyników tej metody. Rozważania o EPR kończy opisem metody EPR dla materiałów przewodzących podanych przez Dysona oraz Fehera i Kipa.

Kolejna metoda badań to spektroskopia Ramana. Autor podaje jakie przejścia drgań dla BSU są aktywne. Słusznie wskazuje na drgania symetryczne  $E_{2g}(G)$  i asymetryczne  $A_{1g}(D)$ . Wskazuje tu na możliwość określenia  $L_a$  przez analizę stosunku  $I / I (L_a \approx 44/R)$ .

Omówione są także wyniki uzyskane z elektronowego mikroskopu transmisyjnego wysokiej zdolności rozdzielczej HR TEM JEOL ARM 200F.

Autor kończy rozdział opisem próbek pochodzenia z dwóch firm japońskich użytych do badań:

a) ACF-P 20 ze smoły (Osaka Gas Chemicals Co.Ltd

b) ACF- FR firmy KURARAY Co

Włókna z firmy a) autor używa do określenia przewodnictwa, a włókna z firmy b) do korelowania porowatości z własnościami elektrycznymi. Przedstawia także sposób oczyszczania i przygotowania próbek do pomiarów

W rozdziale czwartym autor przybliża nam sposób przeprowadzenia pomiarów i uzyskane wyniki. Dla ACF\_P20 bada wpływ trzech różnych molekuł-gości na przewodnictwo i porównuje je z wynikami uzyskanymi dla czystego ACF-P20.

Okazuje się, że największe zmiany oporności w funkcji temperatur uzyskuje się dla drobin gościa o największym momencie dipolowym.

Z pomiaru temperaturowej zależności opru uzyskuje zależność proponowaną w modelu Efosa Shlowskiego  $\rho(T) = \rho_0 \exp (T_0/T)^{1/2}$

Uzyskana zależność także potwierdza słuszność przyjętego modelu CELTC.

Wpływ porowatości włókien ACF=FR na wartość parametru  $T$  autor obserwuje głównie dla temperatur poniżej 50 K obserwując tu zjawisko wyraźnej lokalizacji ładunków. Wyniki te potwierdzają również badania EPR. Autor stwierdza, że najwyższą wartość  $T$  została uzyskana dla próbek o najwyższej porowatości (FR 25 ( $T = 31$  meV, FR10-  $T = 15$  meV).

Dalej zajmuje się głównie lokalizacją spinu i ładunku włókien FR. Wyniki głównie uzyskuje z pomiarów EPR włókien FR poddanych działaniu molekuł wody. Dla czystej próbki uzyskuje wartość  $g$  mniejszą od pozostałych składowych linii. Zauważa się przesunięcie tej wartości ku wartościom pozostałych linii po wprowadzeniu molekuł wody do ACF.

Dobra i właściwa jest interpretacja linii EPR uzyskanych w bardzo niskich temperaturach do 4,2 K

Ciekawe są wyniki uzyskane dla transportu elektrycznego włóknie w prostopadle skierowanym do nich polu elektrycznym  $E$ . Wyniki uzyskane po wprowadzeniu do włókien drobin wody zostały przedstawione na rys. 38 i rys. 39. Widać wyraźny wzrost oporności pod wpływem prostopadłego pola zewnętrznego.

Widmo Ramana pokazuje tłumiące działanie molekuł 'gościa' zarówno dla linii G jak również dla linii D. Autor wykorzystuje stosunek  $I_D / I_G$  do określenia wielkości obszarów  $L_a$ .

Próbki o wyższym stopniu zgrafityzowania wykazują większe wartości  $L_a$  (tab. 7) Na koniec autor przedstawia wyniki pomiarów oporności nanorurek w funkcji temp..

W niskich temperaturach (poniżej 50 K) obserwuje także przewodnictwo przeskokowe spełniające zależność liniową  $R$  od  $T$  przy niższym  $T \approx 12$  K,

W bardzo interesująco prowadzonej dyskusji wyników autorowi udało się pokazać, że prowadzone pomiary przewodnictwa elektrycznego, EPR, spektroskopii Ramana pomiaru wielkości szczelin w strukturze ACF-FR dla czystych włókien i „domieszkowanych” były właściwe i pozwoliły potwierdzić słuszność przyjętych modeli CELTC i CGVRH. Pomiary te pozwoliły także ustalić wielkość  $T_c$  dla poszczególnych włókien oraz temperaturę otwarcia przerwy kulombowskiej.

Wnikliwe wnioski z pomiarów EPR pozwoliły na określenie lokalizacji ładunków i spinów oraz ich zmiany wraz ze zmianą temperatury pomiaru.

Właściwa jest też interpretacja zmiany oporności w funkcji przyłożonego prostopadłego do włókien zewnętrznego pola elektrycznego  $E$

Z analizy cytowanej literatury wynika dobra jej znajomość i umiejętności wykorzystania jej przez autora w niniejszej pracy. Z cytowanych prac własnych zauważyłam duży udział znanej grupy profesora W. Kempinskiego w badaniu struktur ACF

Szkoda, że autor nie wykonał badań struktury metodą dyfrakcji rentgenowskiej, którą mógł potwierdzić uzyskane przez siebie wyniki wielkości  $L_a$ .

Stwierdzam, że obrany przez autora temat i jego realizacja zasługują na dobrą ocenę. Niewielkie potknięcia stylistyczne i pomyłki w oznaczaniu wzorów i wykresów nie mają wpływu na moją pozytywną ocenę.

Stawiam wniosek o przyjęcie rozprawy doktorskiej przez Radę Naukową Instytutu Fizyki Molekularnej PAN w Poznaniu i dopuszczenie mgr.inż. Damiana Markowskiego do publicznej obrony.

Dr R. J.