



Instytut Fizyki Molekularnej Polskiej Akademii Nauk

ul. M. Smoluchowskiego 17, 60-179 Poznań
tel.: (61) 86-95-100, fax: (61) 86-84-524
Internet: <http://www.ifmpan.poznan.pl>

Prof. dr hab. Zbigniew Trybuła

Recenzja pracy doktorskiej

Pana magistra inżyniera Krzysztofa Tadyszaka

„Efekty rozmiarowe w przewodzących materiałach węglowych”

Przedstawiona mi do oceny recenzja pracy doktorskiej Pana Krzysztofa Tadyszaka składa się z pięciu punktów:

- I. Trafność wyboru tematu oraz poprawność doboru technik eksperymentalnych.**
- II. Układ recenzowanej pracy.**
- III. Najważniejsze wyniki pracy.**
- IV. Uwagi na temat otrzymanych przez Doktoranta rezultatów i edycji pracy.**
- V. Podsumowanie.**

I. Trafność wyboru tematu oraz poprawność doboru technik eksperymentalnych.

Wybrany przez Doktoranta temat pracy jest bardzo interesujący i ważny w dziedzinie współczesnych badań nowoczesnych materiałów węglowych w tym grafenu.

Dla zrealizowania celu badawczego trafnie została wybrana technika Elektronowego Rezonansu Paramagnetycznego (EPR) wraz metodami wspomagającymi: pomiarem przewodnictwa elektrycznego, badaniem dyfrakcji rentgenowskiej proszków, wyznaczaniem wielkości ziaren za pomocą dynamicznego rozpraszania światła. Badania za pomocą wymienionych technik Doktorant wykonał samodzielnie. Dwie dodatkowe techniki: badanie topografii powierzchni materiałów za pomocą mikroskopu sił atomowych AFM, oraz wyznaczanie podatności magnetycznej zostały wykonane przez współpracowników.

Trafnie wybrano trzy grupy materiałów węglowych biorąc pod uwagę szczegóły budowy wewnętrznej i wystąpienie efektu rozmiarowego: 1) antracyt, 2) grafit monokrystaliczny, nanogرافit i grafit jednowarstwowy, różniące się między sobą różną ilością warstw grafenowych w ziarnie, 3) wyższe antraksolity (shungity) różniące się rozmiarem i sposobem przygotowania. W pierwszej grupie materiałów- antracyt- rozdzielono efekty związane ze stosowaną metodą badawczą od efektów związanych ze zmianą właściwości materiału spowodowanego ograniczonym rozmiarem

badanej próbki. Jest to bardzo ważne podczas interpretacji wyników badawczych, aby wnioski z badań były poprawne.

Dzięki docieklivości i staranności badawczej Doktoranta, bardzo dobrej znajomości techniki EPR, założony cel badawczy został osiągnięty.

II. Układ recenzowanej pracy.

Praca doktorska Pana Krzysztofa Tadyszaka liczy 112 stron. Składa się z 7 rozdziałów, poprzedzonych streszczeniem w języku polskim i angielskim, oraz słowem od autora. Układ pracy jest przejrzysty i poprawny. Praca jest napisana starannie. Najważniejsza część pracy, dotycząca eksperymentalnych wyników badań i dyskusji stanowi 60% całej pracy. Jest ona poprzedzona omówieniem właściwości przewodzących materiałów węglowych i przeglądem dotychczasowych badań wykonanych przez innych autorów. Doktorant wykazał się dobrą znajomością stanu wiedzy dotycząca badanych przez siebie wybranych materiałów węglowych, co wykorzystał w dyskusji wyników badań. Część doświadczalna poprzedzona jest także omówieniem stosowanych technik badawczych, z których najczęściej miejsca Doktorant poświęcił technice Elektronowego Rezonansu Paramagnetycznego.

Rozdział 1 zawiera wstęp, w którym Autor przedstawił także cel swojej pracy doktorskiej. W **rozdziale 2** omówiono właściwości i stan wiedzy dotyczący przewodzących materiałów węglowych: grafitu, grafenu, antracytu i wyższych antraksolitów (shungitów). Przetawiono także problemy związane z występowaniem efektu rozmiarowego w przewodzących materiałach węglowych. Technikę Elektronowego Rezonansu Paramagnetycznego – głównej metody eksperymentalnej stosowanej przez Doktoranta- omówiono w **rozdziale 3**. Dodatkowo stosowane metody wspomagając badania przewodzących materiałów węglowych zostały opisane w **rozdziale 4**. Zasadniczą część pracy: **wyniki doświadczalne i dyskusja** zawiera **rozdział 5**, podzielony na trzy podrozdziały: 5.1 Wpływ rozmiaru na widmo EPR antracytu, 5.2 Wpływ liczby warstw grafenowych na widmo EPR, 5.3 Wpływ rozmiaru węgla niegrafityzujących na widmo EPR. Każdy podrozdział kończy się podsumowaniem. **Rozdział 6** zawiera cztery zasadnicze wnioski zredagowane przez Doktoranta. W załączniku zawartym w **rozdziale 7** umieszczone są dotychczasowe publikacje autora: (8 publikacji w tym 4 z listy filadelfijskiej), omówione są stosowane w badaniach wzorce EPR używane do wyznaczania liczby spinów badanych materiałów, oraz parametry spektrometrów EPR: Radiopan SX, oraz Bruker E380FT/CW.

Na końcu zamieszczono bibliografię zawierającą 177 pozycji prac, cytowanych przez autora, umieszczonych w kolejności cytowania.

III. Najważniejsze wyniki pracy.

Przedstawiony przez Doktoranta cel pracy doktorskiej dotyczący *określenia wpływu rozmiaru na właściwości wybranych przewodzących materiałów węglowych: krystalicznego grafenu i nanografenu, amorficznego, ale podatnego na grafityzację antracytu, oraz niegrafityzującego wyższego antraksolitu* został osiągnięty. Na podstawie badań techniką EPR Autor wyznaczył i opisał rodzaj i koncentrację centrów paramagnetycznych w badanych układach węglowych, opisał procesy i czasy relaksacji, rozdzielił efekty spowodowane umieszczeniem w rezonatorze mikrofalowym spektrometru EPR przewodzących próbek od zjawisk świadczących o

rzeczywistej zmianie własności materiałów, co jest niezmiernie istotne przy analizie wyników badań techniką EPR materiałów wykazujących przewodnictwo elektryczne.

Do najważniejszych osiągnięć, przedstawionych w tej pracy zaliczam:

1. Wykazanie, że zmniejszenie rozmiarów materiałów węglowych z hybrydyzacją sp^2 prowadzi do generacji defektów (również z momentami magnetycznymi), które zwiększają liczbę elektronów przewodnictwa i wpływają na ich dynamikę.

2. Zbadanie i opisanie relaksacji spinowej w grafenie w oparciu o teorię Hasegawy i Banesa opracowaną dla rozcieńczonych defektów magnetycznych w metalach.

publikacja: M. A. Augustyniak-Yabłokow, **K. Tadyszak**, S. Lijewski, *Chem. Phys. Lett.* **557**, 118, 2013.

3. Odkrycie w grafenie w niskich temperaturach oddziaływań antyferromagnetycznych i wyjaśnienie mechanizmu prowadzącego do tego uporządkowania - oddziaływania RKKY (Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida) między zlokalizowanymi centrami paramagnetycznymi (defekty posiadające moment magnetyczny) realizowane przez elektrony przewodnictwa.

publikacja: M. A. Augustyniak-Yabłokow, **K. Tadyszak**, M. Maćkowiak, Y. V. Yablokov, „EPR evidence of antiferromagnetic ordering in single-layer grapheme” *physica status solidi RRL*, **5**, 271, 2011.

4. Zbadanie lokalizacji elektronów przewodnictwa na bardzo małych ziarnach węgla amorficznych –wyższych antraksolitów- rzędu 10-20 nm i wykazanie, że w takim przypadku elektrony przewodnictwa zlokalizowane w obrębie małego ziarna wykazują zależną od temperatury podatność Curie charakterystyczną dla stanów zlokalizowanych, w odróżnieniu od podatności Pauliego, niezależnej od temperatury, charakterystycznej dla zdelokalizowanych elektronów przewodnictwa.

5. Pokazanie, że badania metodą Elektronowego Rezonansu Paramagnetycznego przewodzących materiałów trzeba prowadzić ze szczególną rozważą, by odróżnić efekty związane ze zmianą rzeczywistych właściwości badanych przewodzących materiałów od tych, które wprowadza sama metoda pomiarowa.

IV. Uwagi na temat otrzymanych przez Doktoranta rezultatów i edycji pracy.

Pracę Pana Krzysztofa Tadyszaka oceniam bardzo wysoko. Poniżej przedstawiam moje uwagi krytyczne, które nie obniżają poziomu pracy.

1. W rozdziale 5.1 dotyczącym badań antracytu Doktorant na str. 46 wspomina o problemie rejestracji sygnału EPR antracytów w postaci litej w badaniach temperaturowych, polegających na kłopotach z włączeniem sygnału ARCz (automatycznej regulacji częstotliwości) bloku mikrofalowego, co powodowało zaszumienie widma. Nie stara się jednak wyjaśnić przyczyn tego problemu. Nie podano zakresu temperaturowego, w którym wystąpiły problemy z ARCz. Czy w

badaniu innych materiałów węglowych również obserwowano podobne problemy? Czy efekt ten był związany z aparaturą, czy może zmieniającymi się właściwościami badanego materiału?

2. Praca została napisana starannie, rysunki są przejrzyste i dobrze opisane. Z obowiązku recenzenta przedstawiam poniżej kilka błędów edytorskich, które w mojej ocenie nie obniżają jej wartości.

- str. 21, 12 wiersz od dołu zamiast „pole magnetyczne B ” powinno być „indukcja pola magnetycznego B ”; podobnie na str. 23, 4 wiersz od góry.

- str. 42, w podpisie pod poprawnym rysunkiem 5.1 błędnie podano kolory. Powinno być „Temperaturowa zależność zmierzonego przewodnictwa właściwego (kolor niebieski) oraz obliczonej grubości warstwy naskórkowej (kolor czarny)...”.

- str. 112 pierwsze nazwisko w bibliografii [152] powinno być A. B. Więckowski, a trzecie M. Lewandowski.

V. Podsumowanie.

Stwierdzam, że przedstawiona mi do recenzji praca doktorska Pana magistra inżyniera Krzysztofa Tadyszaka „Efekty rozmiarowe w przewodzących materiałach węglowych”, którą oceniam bardzo wysoko, spełnia wymagania stawiane rozprawom doktorskim w ustawie z dnia 14.03.2003 roku o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. Nr 65, poz. 595, z 2005 r. Nr 164, poz. 1365, z 2010 r. Nr 96, poz. 620 i Nr 182, poz. 1228 oraz z 2011 r. Nr 84, poz. 455) i wnoszę o dopuszczenie jej do publicznej obrony.

Jednocześnie składam wniosek o wyróżnienie tej pracy doktorskiej.

Odolanów, 6 września 2013

