



Toruń, 15 maja 2017 r.

**Recenzja rozprawy doktorskiej magistra inżyniera Michała Wąsika,  
z tytułem "Optyczne właściwości wielościennych nanorurek  
węglowych", przedstawionej Radzie Naukowej Wydziału Fizyki Politechniki  
Warszawskiej w Warszawie**

Tematyka rozprawy doktorskiej magistra inżyniera Michała Wąsika dotyczy badań własności optycznych warstw wielościennych nanorurek węglowych technikami spektroskopii absorpcyjnej i odbiciowej w bardzo szerokim zakresie spektralnym, obejmującym zakres widzialny promieniowania elektromagnetycznego oraz podczerwień. Eksperymenty opisane w rozprawie zostały przeprowadzone dla dwóch typów struktur różniących się ułożeniem nanorurek w warstwie: w jednym przypadku nanorurki ułożone były pionowo (tzw. las nanorurek), w drugim przypadku natomiast badane były sieci losowo umieszczonych nanorurek. Tematyka rozprawy jest ważna, i to pomimo tego, że główny nurt zainteresowania badaczy zajmujących się tematyką materiałów węglowych przesunął się dosyć radykalnie w kierunku grafenu i jego pochodnych, a problem naukowy rozprawy został poprawnie postawiony i zdefiniowany. Zarówno wykonane eksperymenty, które w znacznym stopniu wykraczają poza standardowy zakres badań przeprowadzanych typowo dla tego typu struktur, jak i analiza uzyskanych wyników, stanowią istotny wkład w badania dotyczące wpływu morfologii struktur złożonych z nanomateriałów na ich własności optyczne.

Układ pracy jest raczej klasyczny i bardzo logiczny, rozpoczyna się ona od przedstawienia podstawowych własności nanorurek węglowych oraz metod ich otrzymywania, osobny podrozdział poświęcony został opisowi zagadnień dotyczących układów nanorurek węglowych. W kolejnym rozdziale Autor zaprezentował model oddziaływania promieniowania elektromagnetycznego z materiałami węglowymi, skupiając się na własnościach optycznych grafitu i opisie funkcji dielektrycznej dla nanorurki wielościennej. Rozdział ten zakończony jest prezentacją zagadnień dotyczących propagacji światła w cienkich warstwach. Opis wyników uzyskanych w ramach rozprawy przedstawiony jest w dwóch ostatnich rozdziałach, które koncentrują się odpowiednio na badaniach warstw ułożonych losowo nanorurek węglowych oraz na badaniach lasów nanorurek.

Zanim przejdę do dyskusji szczegółowej, chciałbym zatrzymać się nad wrażeniem ogólnym, które wywołuje lektura tej rozprawy doktorskiej. Jest ono niewątpliwie pozytywne, a wynika z tego, że Autor dzięki pracy w bardzo dobrej i prężnie rozwijającej się grupie badawczej, miał możliwość zapoznania się z zagadnieniami dotyczącymi technologii otrzymywania i charakteryzacji morfologii nanostruktur, a także z technikami optycznymi służącymi poznaniu subtelnych własności układów nanorurek węglowych. Jest to niewątpliwym atutem tej pracy, gdyż tego typu kombinacja zapewnia (a przynajmniej umożliwia) zachowanie sprzężenia zwrotnego na styku technologii i zaawansowanych badań. Magister inżynier Michał Wąsik bardzo dobrze wykorzystał tę możliwość. W konsekwencji moja ocena przedstawionej mi do recenzji rozprawy doktorskiej jest wysoka.

Zwłaszcza dwa wyniki uzyskane przez Doktoranta chciałbym w tym miejscu wyróżnić: (1) przeanalizowanie przeprowadzonych z dużym kunsztem pomiarów odbicia światła od warstw nanorurek węglowych i opis wyników w języku modelu ośrodka efektywnego, oraz (2) przeprowadzenie pomiarów odbicia zależnych od polaryzacji padającego światła. Stanowią one nowatorskie spojrzenie na własności optyczne gęstych sieci nanorurek węglowych, a dzięki specyfice tych nanostruktur, podobne układy raczej trudno jest otrzymać z innych materiałów, w związku z tym uzyskane wyniki mają bardziej uniwersalny charakter. Wykonanie tych eksperymentów wymagało dobrego zaplanowania badań, starannego ich przeprowadzenia, uważnej analizy. Dlatego uzyskane wyniki wskazują na osiągnięcie przez Doktoranta dosyć dużej samodzielności naukowej, co jest dodatkowo potwierdzone bardzo dobrym dorobkiem naukowym. Badania, które zostały włączone do rozprawy, opublikowano w czterech publikacjach, w tym w prestiżowym czasopiśmie *Carbon*. We wszystkich tych pracach magister Wąsik jest pierwszym autorem. Ponadto na dorobek Doktoranta składają się trzy artykuły, z których jeden ukazał się w *Physical Review Letters*.

Rozprawa została przygotowana z dosyć dużą starannością, a jej lektura, pomimo pewnej hermetyczności, nie sprawia większych trudności i możliwe jest prześledzenie toku rozumowania Doktoranta, logiki prezentowanych wyników i ich dyskusji. Nie przeszkadza w tym sporadyczny brak korelacji między pojawianiem się rysunków a ich opisem w tekście.

Poniżej przedstawiam najważniejsze uwagi krytyczne i komentarze/pytania.

Wydaje mi się, że nazywanie hybrydyzacji procedurą matematyczną jest pewnym upraszczającym nadużyciem. Jest to jednak efekt kwantowy związany z oddziaływaniem odpowiednich orbitali.

Jestem przekonany, że uzyskane w rozprawie wyniki mogą być zaprezentowane w szerszym kontekście badań nanostruktur, w pewnym oderwaniu od tego, że zainteresowanie

samymi nanorurkami węglowymi jako takimi nieco słabnie. Wysoka jakość przeprowadzonych eksperymentów, w połączeniu z przekonującą analizą teoretyczną, zasługują na – mówiąc kolokwialnie – lepszy PR, a przede wszystkim na znacznie lepsze przedstawienie celu i motywacji oraz hipotezy badawczej. Z mojego doświadczenia wynika, że jest to jedna z podstawowych trudności młodych naukowców, a przykład tej rozprawy jest doprawdy książkowy.

Rozdział 2.4, w którym opisane zostały metody otrzymywania nanorurek, jest bardzo ubogi w rysunki, a myślę, że przedstawienie graficzne kilku najważniejszych przykładów znacznie wzbogaciłoby ten opis. Ten opis jest absolutnie niestrawny dla osoby, która nie ma doświadczenia w zakresie technologii czy to materiałów węglowych czy to półprzewodnikowych, gdyż oba te obszary znacznie się przekrywają. Nie rozumiem też co oznacza pojęcie „materiał grafitowy”, ani jak można z grafitu odparować inny materiał niż materiał węglowy.

Połączenie dwóch poprzednich komentarzy może zostać zastosowane do ostatniego paragrafu rozdziału 2.4, gdzie Autor przedstawia możliwe zastosowania warstw nanorurek. Informacje przedstawione w tym paragrafie mogłyby zostać wykorzystane do omówienia uzyskanych wyników w szerszym kontekście, również aplikacyjnym, a także byłoby niezwykle cenne załączenie kilku rysunków prezentujących potencjalne zastosowania.

Sformułowanie „fala transmitowana” jest niefortunne, lepszym jest „fala przechodząca”.

Brakuje w tekście wyjaśnienia co to jest wysoko zorientowany grafit pirolityczny (HOPG).

Tabela 3.1 wraz z opisem w tekście jest zupełnie nieczytelna.

Rysunek 3.6 - oznaczenia są odwrotne wobec stanu faktycznego.

Rysunek 4.1 - brak skali na zdjęciu SEM.

Zupełnie nie wiadomo jak dokładnie został wykonany pomiar przy zastosowaniu mikroskopii AFM i jak została wyznaczona średnia z pomiarów i jak były wybierane punkty na warstwie.

Wyniki przedstawione w Tabeli 4.1 pozbawione są jakiegokolwiek szacowania błędu. W przypadku tego pomiaru jest to znaczące niedociągnięcie metodyczne. Jest to tym większą ułomnością, że badane struktury są niezwykle niejednorodne, co pokazuje rozkład przedstawiony na Rysunku 4.5b.

Dla której próbki uzyskano zdjęcie przedstawione na Rysunku 4.3? Określenie „jedna z próbek” jest nieodpowiednie dla pracy naukowej. Podobnie Rysunek 4.4, 4.5. W tym kontekście byłoby bardzo cenne przedstawienie wyników mikroskopii sił atomowych dla wszystkich (albo przynajmniej dla kilku innych) próbek.

Dyskusja rozbieżności widocznych na Rysunku 4.10 jest zbyt pobieżna, ograniczając się do stwierdzenia związanego ze skalą odchyień. Natomiast brakuje mi dyskusji faktu, że

odchylenia nie są losowe, związane na przykład z szumem, ale są systematyczne i można wnioskować wręcz, że pojawiają się jakieś rezonanse w widmach obliczonych teoretycznie. Pomysł, aby wykonać eksperyment dla próbki zawieszanej w przestrzeni, a nie naniesionej na podłoże, jest doskonały, ale wynik uzyskany w tym eksperymencie również nie może posłużyć do wyjaśnienia rozbieżności obserwowanych na Rysunku 4.10. Prawdopodobnie jest to związane z rozkładem grubości warstwy nanorurek, co może prowadzić do rozmycia jakichkolwiek rezonansów, ale kwestia ta wymagałaby głębszej analizy.

W odniesieniu do danych przedstawionych na Rysunkach 4.15 i 4.16, chciałbym zauważyć, że grubość warstwy nanorurek jest wartością dosyć arbitralną, i należy przypuszczać, że w obszarze wzbudzenia światłem, oświetlane są obszary o drastycznie różnej grubości. Wobec tego wartym wysiłku byłoby sprawdzenie jaki wpływ na kształt widm miałyby zsumowanie kilku widm obliczonych dla sąsiednich grubości warstw. Może w ten sposób byłoby możliwe odwzorowanie szerokości rezonansów obserwowanych w eksperymencie, które generalnie są istotnie węższe od tych obliczonych w modelu.

Jaki obszar próbki był badany w eksperymencie wykorzystującym światło widzialne, a jaki obszar – w pomiarze FTIR. Jaki jest wpływ tego parametru na uzyskiwane wyniki?

Na koniec chciałbym poruszyć zagadnienie powtarzalności wyników. Idealnym rozwiązaniem tego problemu byłoby wykonanie kolejnej serii podłoży z warstwami nanorurek węglowych i przetestowanie, czy modelowanie widm przedstawione w rozprawie może zostać zastosowane do innych, aczkolwiek podobnych, nanostruktur.

Nie są tutaj zapewne przytoczone wszystkie niefortunne czy nieprecyzyjne sformułowania, jest ich jednak relatywnie niewiele, więc postanowiłem ich nie wymieniać szczegółowo w recenzji. Podsumowując, nie mam wątpliwości, że magister inżynier Michał Wąsik jest dojrzałym badaczem o talencie w zakresie technologii i spektroskopii nanostruktur, że potrafi formułować problemy badawcze i próbuje je w optymalny sposób rozwiązywać. Przedstawiona przez Doktoranta rozprawa doktorska zatytułowana "*Optyczne właściwości wielościennych nanorurek węglowych*", jest tego dowodem. Spełnia ona kryteria stawiane rozprawom doktorskim i w związku z tym, z pełnym przekonaniem, wnoszę o dopuszczenie magistra inżyniera Michała Wąsika do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

S. MAĆKOŃSKI