

Szczecin, 06.07.2023 r.

dr hab. inż. **Iwona PEŁECH**, prof. ZUT

Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie

Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej

Katedra Technologii Chemicznej Nieorganicznej i Inżynierii Środowiska

## OCENA

Rozprawy doktorskiej mgr inż. **Krzysztofa LISA**

pt. "Opracowanie technologii pokrywania ścieżek i drutów miedzianych warstwami grafenowymi do zastosowań w elektronice"

wykonanej pod kierunkiem prof. dr hab. inż. **Grażyny GRYGLEWICZ**

i promotora pomocniczego dr hab. inż. **Alicji BACHMATIUK**

Recenzja wykonana dla Rady Dyscypliny Naukowej Inżynieria Chemiczna  
na Politechnice Wrocławskiej (pismo z dn. 26. 04. 2023 r.)

### Wybór tematyki

Celem pracy Pana mag inż. Krzysztofa Lisa było opracowanie i konstrukcja dwóch systemów umożliwiających syntezę grafenu na powierzchni miedzi z wykorzystaniem metody chemicznego osadzania z fazy gazowej oraz optymalizacja warunków syntezy nakierowana na efektywne pokrywanie powierzchni przewodów i ścieżek miedzianych grafenem w połączeniu z opracowaniem metod oceny jakości uzyskiwanych powłok.

Pokrywanie drutów związane jest z procesem korozji metali, który stanowi globalny problem i wciąż prowadzonych jest szereg badań mających na celu spowolnienie lub całkowitą eliminację tego procesu. Korozja metali jest zaliczana do głównych przyczyn strat materiałowych. Ponadto przyczynia się do zanieczyszczenia środowiska oraz stwarza zagrożenie dla zdrowia ludzkiego. Poznanie mechanizmów korozyjnych oraz sposobów ochrony przed degradacją materiałów pozwala w znaczny sposób zabezpieczać materiały. W pracy jako ochronę drutów miedzianych

*Iwona Pelech*

zapropozowano warstwę grafenową. Sam grafen od momentu jego odkrycia budzi nieprzerwane zainteresowanie wśród naukowców. Pokrywanie miedzi grafenem jest z pewnością ciekawą propozycją w kierunku zabezpieczenia miedzi przed korozją, która jako metal o dużej przewodności jest wykorzystywana w różnego typu zastosowaniach elektronicznych czy elektrycznych.

### **Ocena pracy doktorskiej**

Praca doktorska Pana mgr inż. Krzysztofa Lisa obejmuje łącznie 123 strony i składa się z dwóch głównych części: części literaturowej obejmującej strony od 7 do 43 oraz części doświadczalnej obejmującej strony od 47 do 98. Na część literaturową pracy składają się przede wszystkim opisy technik otrzymywania materiałów grafenowych (Rozdział 1.1.), charakterystyka metod pokrywania powierzchni miedzi grafenem (Rozdział 1.2.), a także przegląd metod przenoszenia grafenu na podłoża (Rozdział 1.3.). Część literaturowa została poprzedzona Wstępem (strona 6), natomiast część doświadczalna została poprzedzona podaniem celu i zakresu pracy (strony 43-44) oraz opisem metodyki badań (strony 44-46). W części eksperymentalnej Pan mag inż. Krzysztof Lis opisał budowę i modyfikację systemu CVD do ciągłej syntezy grafenu (Rozdział 4.1.), metody przygotowania podłoży miedzianych (Rozdział 4.2.) oraz metody oceny jakości grafenu (Rozdział 4.3.). Doktorant opisał również optymalizację procesów CVD (Rozdział 4.4.), ocenił jakość uzyskanych powłok grafenowych na drutach miedzianych (Rozdział 4.5.) oraz podał możliwości zastosowania grafenu uzyskanego w systemie do okresowej syntezy CVD (Rozdział 4.6.). Na podstawie przeprowadzonych badań zostały wyciągnięte wnioski przedstawione na stronie 99. Spis literatury (łącznie 228 pozycji), spis rysunków (łącznie 58) oraz spis tabel (łącznie 8), podany został na stronach od 100 do 118. Prace kończy streszczenie w języku polskim oraz angielskim umieszczone na stronach od 119 do 122 oraz dorobek naukowy Doktoranta podany na stronie 123.

#### *Ocena części literaturowej*

W części literaturowej (str. 9) Pan mag inż. Krzysztof Lis wspomina o „znaczących nakładach rządowych i przemysłowych środków finansowych” na badania

dotyczące grafenu i wskazuje na wzrost liczby publikacji i wielu zastosowań przemysłowych, jednocześnie wymienia jedynie dwie polskie firmy, które zajmują się produkcją lub komercjalizacją produktów grafenowych. Z zestawienia tego jasno wynika, że wzrosła głównie liczba publikacji, nie wzrosła natomiast liczba wdrożeń. Czy Autor pracy może to skomentować.

W Rozdziale 1.1. „Techniki otrzymywania materiałów grafenowych” Autor pracy opisuje metody otrzymywania grafenu powierzchniowego (Rozdział 1.1.1), a także grafenu płatkowego (Rozdział 1.1.2). Niestety cytowane rysunki nie są dobrej jakości, na przykład Rysunek 3 (str. 12) czy Rysunek 4 (str. 14). Autor powinien uważniej dobierać rysunki, które decyduje się umieścić w pracy, gdyż na przykład na Rysunku 3 nie widać jakie grupy funkcyjne są przyłączone do węgla. Na stronie 13 Autor wskazuje, że do produkcji grafenu potrzebny jest między innymi gaz nośny. Czy gaz nośny jest niezbędny do produkcji tego materiału? Czy Autor może wyjaśnić w jakim celu i czy zawsze stosuje się wodór w tego typu procesach. Co oznacza, że wodór jest aktywatorem? Czy Autor może wyjaśnić co oznacza termin „mała powierzchnia” (str. 13). Co dla Autora oznacza mała ilość defektów (str. 13)? W Rozdziale 1.1.2. „Metody otrzymywania grafenu płatkowego” na stronie 17 Autor przytacza fragment pracy mówiący o tym, że „grafen można uzyskać na drodze mechanicznej eksfoliacji jego warstw składowych, co może być najłatwiejszym do wykonania i tanim sposobem.” Czy według Autora tak właśnie jest? Nie rozumiem stwierdzenia pojawiającego się na stronie 17 „mechanizm takiej eksfoliacji może opierać się na różnych technikach”? Na stronie 17 Autor podaje „widać gołym okiem” (str. 17) czy „najsłynniejsza metoda eksfoliacji” (str. 17). Nie są to najtrafniejsze określenia, którymi można posłużyć się w pracy doktorskiej. Na stronie 18 podano „... czas trwania impulsu wyjściowego 7ns i mocami wynoszącymi 80 i 160 mJ”. Chodzi raczej o energię impulsu. Na stronie 22 Autor podaje „pole powierzchni 340 m<sup>2</sup>/g”, tak naprawdę wskazując na wartość powierzchni właściwej, jednocześnie podaje wartość „od 5 do 25 S/cm” pisząc, że jest to doskonałe przewodnictwo. W porównaniu z przewodnościami metali wartości te są niewielkie. Jaką rolę pełni „zanurzenie w oliwie z oliwek” (str. 23) szkła bromokrzemowego pokrytego cienką warstwą niklu?

W Rozdziale 1.2. opisano metody pokrywania powierzchni miedzi grafenem, Wskazano, że nanoszenie płatkowego grafenu lub GO na powierzchnię miedzi w oparciu o takie techniki jak: bezpośrednia zanurzenie, elektrochemiczne pokrywanie czy nakrapianie/natryskiwanie to proste rozwiązania, jednak jakość powłok odbiega od tych uzyskanych w procesach bezpośredniej syntezy. W dalszej części w Rozdziale 1.2.1. Autor charakteryzuje systemy do chemicznego osadzania z fazy gazowej, w których cała komora reakcyjna jest ogrzewana lub jedynie bezpośrednio ogrzewane jest podłoże miedziane. Na stronie 27 Autor odwołuje się do Rysunku 9a. Nie jestem przekonana, że Doktorantowi chodziło o ten Rysunek, czy raczej o Rysunek 11a. Nie mniej jednak w tekście do tego właśnie fragmentu podano cytowanie [121], przy czym w podpisie Rysunku 9 jest [112], natomiast w podpisie Rysunku 11 [109]. Proszę o wyjaśnienie. W Rozdziale 1.2.2. przedstawiono wpływ różnych parametrów na proces syntezy grafenu metodą CVD. Na stronie 30 powtórzono informację w dwóch kolejnych zdaniach: „...mimo to badania wykazały, że dochodzi do dyfuzji węgla wewnątrz metalu” i „Jednak pomimo niskiej rozpuszczalności węgla w miedzi wykazano, że dochodzi do jego dyfuzji wewnątrz metalu.” Na stronie 35 Autor napisał, że „na wykresie przedstawiono ciśnienie cząstkowe wodoru i węglowodorów (...) w strefie reakcji przy różnym stosunku węgla do wodoru z jakością uzyskanego grafenu.” Na wykresie można przedstawić zależność lub rodzaj pokrycia powierzchni grafenem w zależności od danych parametrów, a nie ciśnienie.

W rozdziale 1.3. opisano metody mokre i suche przenoszenia grafenu na inne podłoża niż te na których został zsyntezowany. Na stronie 40 Autor wskazał, że „Aby zapobiec uszkodzeniu grafenu podczas procesu przenoszenia, stosuje się warstwy wspierające/ochronne w celu...”. W jakiś sposób nanosi się warstwy ochronne na grafen.

#### *Ocena części doświadczalnej*

W Rozdziale 4.1. Doktorant przedstawił budowę systemów CVD do ciągłej i okresowej syntezy grafenu. Na Rysunku 19 (str. 50) brak jest oznaczenia 2, które występuje w podpisie tego Rysunku. W pracy brakuje schematów przedstawiających budowę aparatury (Rys 19, 21, 22, 23). Zamieszczenie samych fotografii uniemożliwia

analizę w jaki sposób instalacja była skonfigurowana. Czy pompa próżniowa (Rysunek 22) była podłączona bezpośrednio za piecem? Na stronie 54 Doktorant podaje, że „Pozostałe elementy układu dobierano...” Nie jest dla mnie jasne jakie „pozostałe” elementy Doktorant miał na myśli. Na stronie 54 autor napisał (podobnie jak w kilku miejscach w dalszej części rozprawy) „...czystych gazów tj. argon/wodór/metan lub niepalnej mieszanki gazowej 95% Ar/5% H<sub>2</sub>.” Czy według autora argon jest palny? Co autor ma na myśli pisząc mieszanki niepalne, które jednak w swym składzie zawierają składniki palne? Dlaczego ta niepalność jest tak podkreślana?

W Rozdziale 4.2. Autor opisuje opracowanie metody przygotowania podłoży miedzianych. Proszę o wyjaśnienie co Autor rozumie pod pojęciem „określonej jakości grafenu” (str. 57). Z opisu znajdującego się na stronie 57 wynika, że testowano metody oczyszczania drutów miedzianych. Jednak na Rysunku 24 i w jego opisie pojawiają się „widoczne obszary pokryte grafenem” (str. 57). Proszę wyjaśnić skąd wziął się ten grafen, tym bardziej że Autor nie wspomina jakoby na owe druty miedziane nanosił lub syntezował na nich grafen. Wspomina jedynie o obecności „smarów i olei”. Proszę również wyjaśnić co Autor ma na myśli używając pojęcia „lokalne przerosty warstw grafenowych” (str. 57). Na stronie 58 Autor wzmiankuje, iż „jako optymalną procedurę przygotowania drutów przed syntezą wybrano mycie w detergentach...” oraz że „wydłużenie czasu kąpieli powyżej 30 min nie wpływało na poprawę czystości”. Skąd Doktorant to wie, skoro w pracy nie zostały przedstawione wyniki dotyczące tych badań. Doktorant podał również sposób oczyszczania folii miedzianych. Nadmienia, że „procedurę uzupełniono o zanurzenie w kwasie octowym...” (str. 58). Doktorant ponownie nie podaje żadnych dowodów, ani nie tłumaczy konieczności dodatkowego zanurzenia próbek w kwasie octowym. Brakuje również dowodów na to, że 30 s to „czas wystarczający na usunięcie tlenków” (str. 58). Brak jest (str. 58) opisu widm EDS. Na stronie 58 Autor wspomina, że generowanie dużej ilości zanieczyszczeń następuje w wyniku „silnego oddziaływania wiązki laserowej na podłoża”. Czy Autor może to wyjaśnić.

W Rozdziale 4.3. Doktorant słusznie wskazuje, że „Ponieważ ocena jakości uzyskanych powłok na powierzchni miedzi daje mocno ograniczone możliwości pomiarowe, niezbędne było opracowanie metod oddzielania grafenu...” (str. 60). Przy

czym w kolejnym zdaniu Doktorant wraca do oceny jakości powłok grafenowych (bez ich przenoszenia”. W Tabeli 5 (str. 60) Doktorant przedstawił procedurę kontroli jakości grafenu na powierzchni miedzi. Proszę o doprecyzowanie jaki jest wkład/nowość w opisie tejże procedury. Ponownie zwracam uwagę, iż umieszczanie zdjęć drobnego sprzętu laboratoryjnego zrobionych w laboratorium, zamiast schematów, nie jest dobrą praktyką, gdyż procedura powinna mieć charakter uniwersalny (str. 60 i 62). Proszę o wskazanie czym różni się procedura opisana w Tabeli 6 od procedur znanych z literatury. Doktorant podaje, że procedury przedstawione w Tabeli 5 i 6 pozwalają na ”...określenie stopnia pokrycia powierzchni” oraz zebranie widm Ramana (str. 64). Proszę o wyjaśnienie w jaki sposób określany jest stopień pokrycia powierzchni, ponieważ opis umieszczony w Tabeli 5 dotyczy jedynie samego sposobu przygotowania próbki do obrazowania, nie zaś sposobu obliczania stopnia pokrycia powierzchni. Na Rysunku 27 Doktorant przedstawił widma Ramana dla różnych materiałów grafenowych. Rysunek pochodzi z pracy [211]. Czy Doktorant wykonał samodzielnie widma Ramana różnych materiałów węglowych? Jaka jest definicja „nano grafenu”, którego widmo pokazano na Rysunku 27 (str. 65). Proszę o wyjaśnienie stwierdzenia „szacunkowo możemy założyć”, dotyczącego analizy Ramana i stosunku intensywności pików, pojawiającego się na stronie 64. Dlaczego „możemy założyć” i co znaczy „szacunkowo” biorąc pod uwagę możliwość obliczenia i podania tych stosunków.

W Rozdziale 4.4. Doktorant przedstawił wyniki dotyczące optymalizacji procesu CVD. Na stronie 66 Doktorant napisał, że „zbyt duża siła naciągu uzależniona w bezpośredni sposób od temperatury miedzi”. Moim zdaniem temperatura wpływa na wytrzymałość druta, a nie na siłę naciągu, która jest parametrem zadawanym. Proszę o wyjaśnienie. Na stronie 67 Doktorant podał, że „pozwoiliło to na stabilną pracę w znacznie wyższych temperaturach, przekraczających 900°C...” O ile te temperatury były wyższe od 900°C? Na stronie 67 Doktorant podał, że „...przy zmienianej skokowo temperaturze w zakresie od 700°C do 1000°C...” „...zmieniano czas... i moc plazmy...”. Eksperymenty te były wykonywane w celu optymalizacji procesu CVD. Jednocześnie w podpisie Rysunku 29 tyczącym się powyżej zacytowanego fragmentu Doktorant podaje, że przestawiono widma Ramana próbek całkowicie

pokrytych grafenem. Czy to oznacza, że bez względu na temperaturę otrzymywano próbki całkowicie pokryte grafenem? Jak wpływał czas i moc plazmy? Dlaczego Doktorant nie przedstawił tych wyników? Dlaczego Doktorant nie omówił wyników przedawnionych na Rysunku 29, gdzie widać iż widma Ramana różnią się od siebie w zależności od temperatury syntezy materiałów. Nie rozumiem dalszego opisu (str. 68) „Dodatkowo zaobserwowano, że całkowite pokrycie materiałem węglowym powierzchni miedzi kosztem jakości grafenu jest możliwe w każdej z badanych temperatur”. Jednocześnie „Jest to szczególnie widoczne poniżej temperatury 900, gdzie widma wskazują bardziej na obecność węgla amorficznego na powierzchni niż grafenu.” Moim zdaniem nie można pisać o jakości grafenu równolegle wskazując na jego nieobecność. Na stronie 68 podano „za pomocą zaworu o precyzyjnie regulowanej nieszczelności”. Co to za zawór? Proszę o omówienie Rysunku 30. Czy na osi x rzeczywiście Doktorant zaznaczył przepływa gazu (Rysunek 30a)? Czy Doktorant w dalszej części pracy w opisie podaje, w przypadku dozowania par, wartość nastawy? Jeżeli tak, to nie jest to wartość fizyczna i w celu rzeczywistego zobrazowania parametru należy odnosić się do Rysunku 30b. Jednocześnie odczytywanie wartości z tego Rysunku jest mało dokładne. Czy zostało dopasowane jakieś równie do punktów widocznych na Rysunku 30b. Na stronie 69 Doktorant prezentuje wykresy Ramana uzyskane dla grafenu otrzymanego z różnych reagentów ciekłych. Dlaczego Doktorant w tym przypadku, podobnie jak w innych, nie podaje wartości odpowiadającym stosunkowi intensywności poszczególnych pików. Na stronie 70 Doktorant podaje określenie „niepełna hybrydyzacja  $sp^2$  – proszę o wyjaśnienie tego terminu. Proszę o wyjaśnienie co oznacza ilość par benzenu (300) (str. 71). Rysunki 37a i 37b (str. 75) powinny mieć taką samą skalę na osi y, porównanie byłoby wówczas dla czytelnika dużo łatwiejsze. Dlaczego Doktorant, pomimo, iż w celu optymalizacji procesu CVD z wykorzystaniem benzenu jako źródła węgla i folii miedzianych wykonał wiele eksperymentów, zmieniając temperaturę, przepływ gazu nośnego ilość par benzenu, czas syntezy, wybrał jedynie wyniki dotyczące zmiany czasu syntezy. Czy inne parametry nie miały wpływu na jakość otrzymanego grafenu (str. 77)? Na stronie 78 Doktorant napisał, że przedstawiono „widma Ramana wraz z czasem syntezy”. Raczej przedstawiono widma Ramana dla

materiałów syntezowanych przez 5, 15, 30 czy 60 minut. Dlaczego charakterystyki temperaturowe rezystancji ścieżek, przedawnione na Rysunku 43 (str. 80) są tak mocno nieliniowe? Czy Autor poczynił jakieś próby ich ilościowego opisu  $R(T)$ ? Na stronie 80 Doktorant napisał: „Pomiary wykonano w zakresie od  $1\Omega$  do  $100\Omega$ , przeliczając opór na jeden centymetr ścieżki o grubości 100 nm i szerokości 0,5 mm.” Raczej powinno być napisane, że pomiary wykonano w zakresie temperatur (wartość niezależna), natomiast rezystancja jest mierzona i wynika z właściwości materiału, kształtu i warunków pomiaru. Znając wymiary ścieżek, podane na stronie 59 (w innym przypadku pomiar rezystancji i jego porównywanie traci sens), wyniki powinny być przedstawione jako zależność rezystywności od temperatury, co również uniezależnia wartości od kształtu.

W Rozdziale 4.5. dotyczącym oceny jakości powłok grafenowych na drutach miedzianych, na Rysunku 47 (str. 87) przedstawiono widma XPS uzyskane dla badanych materiałów. Przede wszystkim Rysunek 47 jest na tyle małych rozmiarów, że trudno przeanalizować poszczególne widma. Podobnie Rysunek 49 (str. 89). Dlaczego Doktorant nie podał w tabeli składu powierzchniowego wyrażonego w % at.? W opisie na stronie 86 Autor posługuje się określeniami „niewielką ilością”, „znacznie wyższa zawartość”, „głównie obecność”. Podanie wartości liczbowych, o których wspominam powyżej, doprecyzowałoby te pojęcia. Dlaczego Doktorant nie przedstawił wyników analizy XPS dla materiału komercyjnego? Dlaczego Doktorant nie przedstawił wyników analizy XPS dla próbek przed starzeniem? Na stronie 87 Autor podaje, że „...z wyjątkiem małych fragmentów grafenu ekranowanych dla próbki 2a...”. Czym są ekranowane fragmenty grafenu? Na stronie 92 w Tabeli 8 zgodnie z jednostkowaniem Autor podaje rezystywność, a nie rezystancję. Dlaczego wyniki pomiarów w pracy są tak odległe od wartości rezystywności miedzi. Proszę o komentarz i odniesienie się do opisywanych wyników.

W Rozdziale 4.6 podano potencjalne zastosowanie grafenu uzyskanego w systemie do okresowej syntezy CVD. Nie rozumiem ostatniego akapitu. Czy Autor wykorzystał grafen do czujników i sensorów, czy po prostu podaje literaturowe potencjalne zastosowania tego materiału.



## **Podsumowanie**

Praca została opracowana w sposób poprawny. Jednocześnie muszę nadmienić, że w moim odczuciu Doktorant mógł z większą starannością zadbać o stronę edytorską pracy, w szczególności zwrócić uwagę na stronę graficzną wybranych rysunków, ujednoczyć sposób podawania odnośników literaturowych (chodzi mi o dowolność przy podawaniu numeru doi). Autor nie ustrzegł się błędów interpunkcyjnych i stylistycznych. Wybór i sposób omówienia przez Autora tematów zawartych w części teoretycznej pracy wskazuje na znajomość literatury przedmiotu. W części doświadczalnej Doktorant opracował systemy do produkcji grafenu. Wykonał eksperymenty mające na celu optymalizację metody CVD. Podał również metody służące do oceny jakości warstw grafenowych, a także opracował metodę przenoszenia grafenu na np. sitaki wykorzystywane w transmisyjnej mikroskopii elektronowej. Uważam, że część eksperymentalna została dobrze zaplanowana, a metody badawcze zostały prawidłowo dobrane. Doktorant wykonał szereg interesujących pomiarów, a analiza i interpretacja uzyskanych wyników przynosi wiele wartościowych informacji. Mimo to, sugerowałabym Doktorantowi w przyszłych pracach, większą skrupulatność i precyzję w opisie wyników badań. Zabrakło mi w szczególności opisu lub dokładniejszego opisu niektórych wyników, które zostały jedynie wspomniane przez Doktoranta, a które w moim odczuciu powinny znaleźć się w pracy.

## **Ocena dorobku**

Pan mag inż. Krzysztof Lis jest współautorem trzech artykułów, z czego Applied Surface Science posiada IF=6.7, natomiast Journal of Coatings Technology and Research posiada IF=2.3. Doktorant dwa razy prezentował wyniki swojej pracy na zagranicznych konferencjach naukowych oraz raz przedstawiał wyniki pracy w formie posteru, te ostatnie nie dotyczyły jednak wyników przedstawionych w niniejszej pracy. Doktorant był kierownikiem zadań w dwóch projektach naukowych.

## Ocena końcowa

Pan mgr inż. Krzysztof Lis zrealizował zamierzony cel badawczy, opracowując dwa systemy do syntezy grafenu na powierzchni miedzi z wykorzystaniem metody chemicznego osadzania z fazy gazowej oraz optymalizując warunki syntezy w połączeniu z opracowaniem metod oceny jakości uzyskiwanych powłok.

Stwierdzam, że przedłożona do recenzji praca doktorska w przewodzie doktorskim Pana mgr inż. Krzysztofa Lisa w dziedzinie nauk inżynieryjno-technicznych, dyscyplinie naukowej inżynieria chemiczna, spełnia wymogi określone w art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2021 r., poz. 478 z późn. zm.), wnioskuję zatem do Rady Dyscypliny Naukowej Inżynieria Chemiczna na Politechnice Wrocławskiej o jej dopuszczenie do dalszych etapów przewodu doktorskiego.