



Wydział
Technologii i Inżynierii
Chemicznej



Zachodniopomorski
Uniwersytet Technologiczny
w Szczecinie

Szczecin 07.01.2025

prof. dr hab. inż. Urszula Narkiewicz

Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie

Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej

Katedra Technologii Chemicznej Nieorganicznej i Inżynierii Środowiska

OCENA

Rozprawy doktorskiej mgr Nairy GRIGORYAN

**„Low Energy Field Electron Emission from Nanostructures: Theoretical Framework”
(Niskoenergetyczna emisja polowa elektronów z nanostruktur – podstawy teoretyczne)**

wykonanej pod kierunkiem **dr hab. inż. Piotra CHUDZIŃSKIEGO**

Recenzję wykonano dla Rady Naukowej Instytutu Podstawowych Problemów Techniki PAN

(pismo RN-D.0002.3.2024 z dn.28.10.2024)

Wybór tematyki pracy

Zjawisko emisji polowej swobodnych elektronów jest powszechnie wykorzystywane we współczesnych zaawansowanych urządzeniach elektronicznych. Dlatego jest bardzo istotne, żeby emitery elektronów były jak najbardziej wydajne, energooszczędne i żywotne. Matryce z pionowo wyhodowanymi wielościennymi nanorurkami węglowymi mogą służyć jako jedne z najbardziej obiecujących źródeł emisji polowej w najbliższej przyszłości. Nanorurki węglowe, zwane „czarnymi diamentami XXI wieku” to jeden z nanomateriałów o najbardziej fascynujących właściwościach, a ich struktura elektronowa została przewidziana (M. Dresselhaus) jeszcze zanim Sumio lijima otrzymał je w 1991 roku. Dzisiaj nanorurki węglowe są już produkowane w znacznej skali, ale w opisie ich właściwości elektronowych, szczególnie w odniesieniu do kolektywnych zachowań elektronów są jeszcze luki, którymi zajęła się Pani Naira Grigoryan w swojej pracy doktorskiej, tak więc wybór takiej tematyki rozprawy jest aktualny i w pełni uzasadniony.

Praca została wykonana pod opieką Pana dr hab. inż. Piotra Chudzińskiego, uznanego specjalisty w zakresie badania i opisu elektronowych zjawisk kolektywnych występujących w materiałach niskowymiarowych.

Strona edytorska rozprawy

Recenzowana rozprawa Pani mgr Nairy Grigoryan liczy 148 stron, a Autorka odnosi się do 209 pozycji literatury.

Rozprawa napisana jest w języku angielskim, starannie pod względem edytorskim, nieliczne są błędy literowe. Lista cytowanych prac nie jest sporządzona w sposób jednolity – w przypadku niektórych autorów podane są ich pełne imiona, podczas gdy dla innych Autorka podała tylko inicjały imion. Nie wiadomo też, dlaczego Autorka zaczyna cytowanie od pozycji nr 13, a nie od 1.

Na początku rozprawy Autorka zamieściła streszczenie w języku polskim i angielskim, wykaz 2 publikacji i 3 konferencji, w gdzie przedstawione były opisywane w rozprawie wyniki, wykaz stosowanych w pracy skrótów, listę rysunków (62) oraz 3 tabel.

Praca składa się z dwóch głównych części – literaturowej oraz przedstawiającej wyniki teoretycznych badań Doktorantki. Wstęp w części literaturowej obejmuje opis zagadnień najważniejszych dla rozprawy, czyli emisję elektronów (historię, tunelowanie i emisję polową oraz teorię Fowlera-Nordheima), nanorurki węglowe (ich klasyfikację, metody otrzymywania, właściwości oraz aplikacje, w tym do emisji polowej) oraz teorię cieczy kolektywnych Tomonagi-Luttingera. Cała część literaturowa jest bardzo starannie opracowana pod względem edytorskim, bogato ilustrowana i ma walory dydaktyczne. Wzrostów tych brakuje tylko przedostatniemu podrozdziałowi we wstępie, trudnemu do przebrnięcia przez niewtajemniczonego adepta inżynierii materiałowej bez sięgania do źródeł i naszpikowanemu mało znanymi pojęciami, jak np. bozonizacja, przestrzeń Hilberta, oddziaływania typu Focka, itd. Proszę ponadto o wyjaśnienie w trakcie obrony ostatniego akapitu w tym podrozdziale, w którym Autorka pisze, że w rozprawie nie zajmuje się aktualnie prowadzonymi badaniami TLL dotyczącymi układów 1D dalekich od stanu równowagi oraz układów 1D bliskich przejściom Berezinskiego-Kosterlitz-Thoulessa, ale czy te ostatnie nie dotyczą materiałów 2D?

Proszę również o rozwinięcie wzmiankowanej w tym akapicie kwestii ostatnich osiągnięć w dziedzinie rozprawy oraz wyjaśnienie, dlaczego Doktorantka się do nich nie odnosi.

Kolejne dwa rozdziały części literaturowej poświęcone są motywacji do podjętych badań oraz zastosowanej metodologii.

Cel i zakres rozprawy

Głównym celem pracy było opracowanie formalizmu opisującego niskoenergetyczną emisję polową elektronów z matryc wielościennych nanorurek węglowych. O ile większość prac na ten temat dotyczy emisji z wierzchołków nanorurek, to Doktorantka rozpatrywała również emisję z ich bocznych ścian, co otwiera zupełnie nowe perspektywy aplikacji nanorurek jako emiterów elektronów. Opis

takiej bocznej emisji jest jednak znacznie bardziej skomplikowany, bo nie obejmuje już tylko emisji pojedynczych elektronów z ostrza nanorurki, ale oddziaływania elektron-elektron. Celem Doktorantki było udzielenie odpowiedzi na pytanie, jak zmieniają się właściwości cieczy kolektywnej na skutek emisji elektronów.

Zakres rozprawy obejmował analizę wpływu temperatury i geometrii nanorurek na kolektywne zachowania elektronów.

Strona merytoryczna rozprawy

Przedstawiona przez Doktorantkę w części literaturowej teoria Fowlera-Nordheima opisuje emisję polową pojedynczego elektronu z materiału trójwymiarowego. Opis taki jest jednak niewystarczający dla nanomateriałów i dla wiązki elektronów, nie uwzględnia oddziaływań pomiędzy elektronami, i tę lukę uzupełnia niniejsza rozprawa.

W rozdziale dotyczącym metodologii badań Doktorantka przedstawia najpierw historyczny rys mechaniki kwantowej wracając do opisu zachowania pojedynczego elektronu. Uważam, że dla większej przejrzystości rozprawy ten „historyczny” fragment w opisie metodologii mógłby się znaleźć we wstępie do rozprawy, natomiast opis metodologii powinien obejmować już tylko mody kolektywne.

Druża, najważniejsza część rozprawy zawiera opis badań teoretycznych Doktorantki i składa się z czterech rozdziałów, każdy z nich kończy się częściowymi wnioskami i rysującymi się perspektywami na przyszłość. Wyniki obliczeń są starannie wizualizowane wykresami.

Pierwszy z rozdziałów w tej części pracy obejmuje obliczenia dla prawdopodobieństwa tunelowania elektronów oddziałujących ze sobą i porównania wyników dla tych otrzymanych dla elektronów nieoddziałujących. Doktorantka wyznaczyła prawdopodobieństwo tunelowania dla bariery energetycznej opisanej dowolnym prawem potęgowym.

Kolejny rozdział dotyczy już konkretnego materiału będącego przedmiotem rozprawy, czyli nanorurek węglowych. Autorka przedstawiła tu własną metodę do obliczania parametrów cieczy kolektywnej w tym materiale i rozwinęła teorię gęstości stanów elektronowych dla przypadku ciągłej emisji elektronów z wierzchołka nanorurki podając wyniki w funkcji energii elektronów. Ponadto, co już wykracza poza planowany zakres rozprawy i zasługuje na pochwałę, Autorka porównała tu nanorurki węglowe jako tzw. metal Coulomba z nanorurkami cięższych pierwiastków (metale Hunda).

W rozdziale szóstym Autorka przedstawia wyniki obliczeń prądu tunelowego dla różnych wariantów badanego materiału (nanorurki węglowe metaliczne i półprzewodnikowe, chiralne, zygzakowe i krzeselkowe), analizując wpływ temperatury oraz oddziaływań elektron-elektron na emisję, a w rozdziale siódmym rozważa kwestie geometrii ułożenia nanorurek w matrycy, co może mieć bezpośrednie przełożenie na projektowanie emiterów. Autorka stwierdziła, że zasadniczy wpływ na natężenie prądu emisji ma tu odległość pomiędzy nanodrutami wyrastającymi z matrycy.

Z podsumowania rozprawy wynika, że możliwe jest obliczenie prądu emisji polowej dla matryc nanorurek węglowych o różnym charakterze oraz różne praktyczne zastosowania otrzymanych przez Doktorantkę wyników, jak na przykład prosty sposób odróżnienia nanorurek węglowych o właściwościach metalicznych od tych o właściwościach półprzewodnikowych, czy rola znajomości lokalnej gęstości stanów elektronowych i lokalnego tunelowania w projektowaniu katalizatorów heterogenicznych.

Na zakończenie rozprawy Autorka nakreśliła perspektywy przyszłych badań i możliwości rozszerzenia opracowanych przez nią modeli, między innymi o opis stanów rezonansowych, chemicznej modyfikacji powierzchni czy zmian prędkości modów kolektywnych. Podobnie jak cała rozprawa świadczy to również o dojrzałości naukowej Doktorantki i znakomitym opanowaniu tematyki w rozpatrywanym obszarze badań.

Ocena końcowa

Pani mgr Naira Grigoryan z powodzeniem i w pełnym zakresie (a nawet w nadmiarze) zrealizowała ambitne zamierzone cele badawcze, a mianowicie opracowała modele teoretyczne opisu emisji polowej z matrycy nanorurek węglowych z uwzględnieniem modów kolektywnych i w zależności od temperatury.

Za najważniejszy walor rozprawy uważam jej nowatorski charakter oraz możliwość wykorzystania otrzymanych wyników teoretycznych w realizacji rozwiązań praktycznych dotyczących głównie projektowania optymalnych źródeł emisji polowej elektronów.

Podsumowując, ponieważ przedłożona do recenzji praca doktorska wykonana przez Panią mgr Nairę Grigoryan w dziedzinie nauk inżynierijno-technicznych, dyscyplinie naukowej inżynieria materiałowa, spełnia w mojej opinii ustawowe (zgodnie z art. 187 Ustawy z dnia 20 lipca 2018 r.) i zwyczajowe wymogi stawiane rozprawom doktorskim, wnioskuję zatem do Rady Naukowej Instytutu Podstawowych Problemów Techniki PAN o jej dopuszczenie do obrony.

Urszula Narkiewicz

