



Dziekanat Wydziału Fizyki UW
Seksja ds. pracowniczych
Wpłynęło dn. 6.11.2014
podpis 91

Uniwersytet Łódzki

Wydział Fizyki i Informatyki Stosowanej

Prof. dr hab. Zbigniew Klusek
Katedra Fizyki Ciała Stałego
Zakład Fizyki i Technologii Struktur Nanometrowych
Uniwersytet Łódzki
ul. Pomorska 149/153
90-236 Łódź

Łódź, dn. 25 października 2014

Ocena rozprawy doktorskiej mgr Kacpra Grodeckiego
pt. „Właściwości optyczne grafenu epitaksjalnego na podłożach SiC”

W przedstawionej do recenzji rozprawie mgr Kacper Grodecki podejmuje się badania wpływu różnych parametrów wzrostu na własności epitaksjalnego grafenu hodowanego metodą sublimacji oraz metodą chemicznego osadzania z fazy gazowej (CVD) na podłożach z węgla krzemu (SiC). Godnym uwagi jest fakt, że prowadzone badania mają nie tylko aspekt czysto poznawczy ale również mogą mieć charakter aplikacyjny. W celu studiowania złożonych procesów fizyko-chemicznych towarzyszących procesom wzrostu warstwy grafenowej doktorant stosuje nowoczesną metodę badania powierzchni i przypowierzchni jaką niewątpliwie jest spektroskopia ramanowska (RS). Rezultaty uzyskane techniką RS są uzupełnione w niektórych przypadkach za pomocą obrazowania topografii metodą mikroskopii sił atomowych (AFM) oraz wyznaczania kontaktowej różnicy potencjałów za pomocą mikroskopii kelwinowskiej (KPFM). Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska została wykonana pod kierunkiem dr hab. Andrzeja Wysmołka prof. UW z Uniwersytetu Warszawskiego.

Rozprawa licząca 105 stron składa się: z podziękowań, spisu treści oraz dwóch osobnych części w skład których wchodzi w sumie jedenaście rozdziałów. Rozdziały od pierwszego do szóstego zawierają informacje wstępne niezbędne do zrozumienia dalszej części pracy, natomiast rozdziały od siódmego do dziesiątego prezentują oryginalne wyniki uzyskane przez doktoranta oraz ich analizę. Rozdział 11 stanowi podsumowanie rozprawy. Jest to typowy układ edycyjny dla większości rozpraw doktorskich

publikowanych w ostatnim czasie. Zestawienie bibliograficzne zamieszczone na końcu rozprawy obejmuje 73 pozycje. Przeważająca część cytowanych prac dotycząca rozprawy pochodzi z ostatnich lat co świadczy, że tematyka badawcza uprawiana przez doktoranta należy do wiodących zagadnień fizyki powierzchni XXI wieku. Autor odwołuje się również do kilku starszych prac dających przegląd sytuacji badawczej w uprawianej dziedzinie co jest niezwykle cenne gdyż systematyzuje wiedzę. Na dorobek naukowy doktoranta składają się 23 prace opublikowane w dobrych i bardzo dobrych czasopismach naukowych z listy filadelfijskiej których jest współautorem.

Ocena rozprawy

1. Warstwa edycyjna

Recenzent ma pewne zastrzeżenia jeśli idzie o formę edycyjną rozprawy i nie chodzi tu tylko o drobne literówki które zawsze się zdarzają. Przyjąłem zasadę, że będę się do nich odnosił na bieżąco aby się nie powtarzały. Jednak muszę w tym miejscu choćby wspomnieć, że autorowi zdarza się odwoływać do rysunków które nie są zamieszczone w rozprawie bądź też zamieszcza rysunki do których się nie odwołuje, myli też numery rysunków lub rozdziałów. Wprawdzie zamieszczone rysunki są czytelne lecz niektóre podpisy pod nimi są bardzo lakoniczne co powoduje, że czytelnik musi wracać do tekstu rozprawy aby zorientować się co autor chce zaprezentować na rysunku. Tak jak napisałem wyżej do szczegółów będę odnosił się na bieżąco.

2. Warstwa merytoryczna

W rozdziałach 1 i 2 zatytułowanych odpowiednio „Wstęp” oraz „Aktualna wiedza o grafenie” doktorant w zwięzły sposób opisuje główne zagadnienia które zamierza poruszyć w rozprawie a następnie dyskutuje własności elektronowe grafenu, dwuwarstwy grafenowej typu AB, trójwarstwy grafenowej typu ABA i ABC oraz dwuwarstwy grafenowej typu AA' zwanej także grafenem turbostratycznym.

- Na Rys.1 wektory bazy oznaczone są przez δ_1 , δ_2 , δ_3 natomiast w tekście rozprawy jako γ_1 , γ_2 , γ_3 . Warto pamiętać, że symbole γ zwyczajowo oznaczają energie przeskoku między atomami w układach grafenowych.

- Doktorant przy dyskusji relacji dyspersji posługuje się pojęciem pędu, wydaje się, że o wiele zręczniejsze jest mówienie tu o wektorze falowym zwłaszcza, że w omawianym przypadku powinna to być liczba zespolona.
- Na rysunku 2b brak jest oznaczenia γ_2 o którym doktorant wspomina w tekście. Faktycznie w omawianym modelu teoretycznym z zastosowaniem metody ciasnego wiązania dla dwuwarstwy grafenowej parametr ten nie występuje co widać z postaci hamiltonianu tak więc nie należy go wymieniać w rozprawie.
- W podpisie Rys.4 sugerowałbym napisanie co przedstawiają krzywe dyspersji oznaczone kolorem czerwonym i zielonym. Krzywe zielone opisują zależność dyspersyjną w przypadku obecności zewnętrznego pola elektrycznego prostopadłego do powierzchni układu grafenowego. Dodanie tego prostego stwierdzenia ułatwiłoby analizę rysunku bez odwoływania się do tekstu rozprawy lub cytowanej pracy.

W rozdziałach 3 i 4 zatytułowanych odpowiednio „Metody wytwarzania grafenu” i „Cechy warstwy buforowej” doktorant zwięźle omawia metody wytwarzania grafenu za pomocą odrywania płatków grafenowych od grafitu, osadzania z fazy gazowej na metalach, sublimacji z SiC oraz epitaksji z fazy gazowej na SiC. Zawarte są tu też podstawowe informacje o właściwościach SiC jako podłoża do procesów wytwarzania warstw grafenowych. Następnie autor rozprawy omawia cechy warstwy buforowej i jej znaczenie w procesie wytwarzania grafenu oraz przedstawia proces interkalacji wodorem grafenu na SiC. W ocenie recenzenta część rozprawy dotycząca omawiania warstwy buforowej pozostawia pewien niedosyt zwłaszcza, że istotna część badań mgr Grodeckiego dotyczy właśnie tych zagadnień. Doktorant wykazał się tu dużą powściągliwością potrafiąc wstępną wiedzę z tej tematyki zawrzeć w zasadzie na jednej stronie rozprawy.

W rozdziale 5 zatytułowanym „Spektroskopia ramanowska jako jedna z podstawowych metod badawczych struktur węglowych” autor zwięźle opisuje afekt Ramana oraz prezentuje schematycznie procesy w których powstają pasma G, D, D', oraz 2D obserwowane dla grafenu (Rys.9). Pokazuje też jak zmienia się sytuacja dotycząca amplitudy i kształtu pasma 2D gdy mamy do czynienia z dwuwarstwą grafenową (Rys. 10 i 11).

- W podpisie Rys.11 jest napisane b) dwuwarstwy węglowej o ułożeniu ABC. Prawdopodobnie autorowi chodzi o dwuwarstwę grafenową o ułożeniu AB.

Następnie doktorant prezentuje na Rys.12 rozkład pasma 2D na składowe których liczba może świadczyć o ilości warstw grafenowych tworzących badaną strukturę.

- Mam pytanie do doktoranta: w przypadku jednej warstwy grafenowej ze względu na charakterystyczną strukturę elektronową materiału pasmo 2D można rozłożyć tylko na jeden komponent w postaci funkcji Lorentza. Dla dwuwarstwy grafenowej typu AB potrzebujemy czterech komponentów – można to wywnioskować z rysunku 10. Z czego wynika, że dla trójwarstwy będziemy potrzebowali przynajmniej sześciu komponentów?

W dalszej części rozdziału doktorant opisuje wpływ naprężeń ściskających i rozciągających zarówno jedno- i dwuosiowych na położenie pasm 2D i G.

- W tekście pracy nie znalazłem odwołania do Rys.13. Z kolei w podpisie Rys.13 doprecyzowałbym, że chodzi o wpływ naprężeń jednoosiowych rozciągających na pozycję pasma 2D. Stwierdzenie, że chodzi o wpływ naprężeń osiowych na pozycję pasma 2D jest nieprecyzyjne.

Po omówieniu wpływu naprężeń na położenie pasm 2D i G autor rozprawy dyskutuje rolę koncentracji nośników ładunku oraz defektów na widma ramanowskie. Ta część rozprawy kończy się dyskusją widm ramanowskich dla przypadku węgla amorficznego.

Tytuł **rozdziału 6** „Wyniki doświadczalne i ich analiza” jest nieco „zwodniczy” gdyż doktorant nie prezentuje w nim uzyskanych wyników i nie prowadzi analizy danych za to omawia spektrometry ramanowskie jakich używał w trakcie wykonywania eksperymentów tzn. spektrometr wykonany na Wydziale Fizyki Uniwersytetu Warszawskiego oraz spektrometry komercyjne: T64000 Horiba Jobin-Yvon i Rensishaw In Via Raman Microscope. W rozdziale tym autor opisuje także w jaki sposób odseparował widmo ramanowskie grafenu z widma będącego złożeniem widm ramanowskich wytworzonego grafenu i podłoża SiC. Podaje też pewne szczegóły techniczne dotyczące wytwarzania warstw grafenowych na podłożach 4H-SiC i 6H-SiC metodą sublimacji i techniką CVD które prowadzone były za pomocą komercyjnego reaktora V508 firmy Epigress.

- Doktorant odwołuje się w tekście tego rozdziału do Rys.20 mającego przedstawiać spektrometr zbudowany na Wydziale Fizyki Uniwersytetu Warszawskiego jednakże taki rysunek nie jest zamieszczony w rozprawie.

Rozdział 7 zatytułowany „Porównanie właściwości próbek sublimowanych i hodowanych metodą CVD” jest pierwszym rozdziałem w którym doktorant przedstawia i analizuje uzyskane przez niego wyniki. W pierwszym kroku autor udowadnia za pomocą metody ARPES (Rys.27) oraz RS (Rys.29), że w procesie CVD po zatrzymaniu procesu sublimacji na powierzchni SiC i podaniu propanu jako prekursora węglowego można wytworzyć grafen oraz warstwy wielografenowe. Obecność tych ostatnich potwierdzono za pomocą elipsometrii (Rys.28). Następnie doktorant za pomocą spektroskopii ramanowskiej pokazuje, że energia pasma 2D dla próbki sublimowanej jest wyższa niż analogicznego pasma dla próbki uzyskanej metodą CVD (Rys.30 i 31). Świadczy to o większym stopniu naprężeń w grafenie wytwarzanym metodą sublimacji a więc i silniejszym jego oddziaływaniem z podłożem. Proces oddziaływania warstw grafenowych z podłożem kontynuowano przez analizę położenia pasma 2D dla próbek o ilości warstw 1, 2 i 3 otrzymanych za pomocą metody sublimacji i CVD dochodząc do ciekawych wniosków (Rys.32). Dla próbek CVD wraz ze wzrostem liczby warstw energia pasma 2D wzrasta co może być związane ze zmianą struktury elektronowej lub wzrostem naprężeń na skutek silniejszego oddziaływania między warstwami węglowymi niż z podłożem. W przypadku próbek hodowanych metodą sublimacji energia pasma 2D nie zależy od ilości warstw. Autor tłumaczy to występowaniem silnego oddziaływania warstwy węglowej z podłożem tak więc zwiększanie ilości warstw grafenowych nie powoduje istotnych zmian.

- Autor nie podaje polarności podłoży na jakich wyhodowano grafen, nie wspomina też czy był to 4H-SiC czy 6H-SiC.
- Jaką metodą doktorant określił, że ma do czynienia z 1,2 lub 3 warstwami grafenu na SiC podczas eksperymentu z określeniem położenia pasma 2D w funkcji ilości warstw.
- Na podstawie pomiaru ARPES (Rys.27) widzimy, że mamy do czynienia z bardzo dużym domieszkowaniem dla warstwy grafenu uzyskanego metodą CVD. Jak wyglądała sytuacja dla grafenu hodowanego metodą sublimacji. Czy w eksperymencie ARPES chodziło tylko o pokazanie liniowej zależności dyspersyjnej ?
- W części wstępnej rozprawy (str.25) doktorant dyskutuje o wpływ domieszkowania na położenie pasma G jaki jest natomiast wpływ domieszkowania i jego typu na położenie pasma 2D.

Badania oddziaływania warstw grafenowych z podłożem doktorant znacznie poszerzył poprzez przeprowadzenie serii pomiarów ramanowskich w różnych temperaturach.

Uzyskane wyniki zaprezentowane są w rozprawie na Rys. 34,35 w formie zależności $E_{2D}=f(T)$ i $TSR=f(T)$; (TSR jest pochodną energii pasma 2D po temperaturze) które potwierdzają fakt silniejszego oddziaływania z podłożem warstw grafenowych dla metody sublimacyjnej. Akceptowane w literaturze procesy wzrostu warstw grafenowych w procesie sublimacji i metodzie CVD zaprezentowano na Rys.36 gdzie podkreślono wpływ roli tarasów i stopni w procesie wzrostu. W celu eksperymentalnej weryfikacji modeli doktorant przeprowadził zarówno badania ramanowskie o zwiększonej rozdzielczości przestrzennej umożliwiające rozróżnienie sygnałów pochodzących od stopni i tarasów jak również badania za pomocą metod lokalnych badania powierzchni tj. AFM i KPFM. Uzyskane wyniki za pomocą techniki AFM jednoznacznie pokazały obecność tarasów i stopni na próbkach grafenu na SiC(0001) jednocześnie wskazując na większe ich zdefektowanie w przypadku używania metody sublimacji. Wstępne wyniki z wysokorozdzielczej techniki ramanowskiej (spektrometry Horiba i Renishaw) pokazały, że jesteśmy w stanie obserwować różnice w zmianach energii pasma 2D i jego intensywności pochodzących z tarasów i stopni dla próbek hodowanych metodą sublimacyjną i CVD – Rys.44. Wyniki te pokazały, że dla próbek wytworzonych metodą CVD tarasy i stopnie są dobrze zdefiniowane czego nie można powiedzieć o próbkach grafenu hodowanych w procesie sublimacji gdzie sama natura tego procesu prowadzi do erozji powierzchni. W dalszej części rozprawy doktorant przechodzi do badania naprężeń na tarasach i stopniach gdzie liczba warstw może być różna. W rozprawie na Rys. 45 i Rys 46 zaprezentowano wykresy zależności pozycji pasma G od pozycji pasma 2D odpowiednio dla próbki sublimowanej i otrzymanej metodą CVD. Recenzent ma tu pewne wątpliwości.

- Doktorant pisze, że na Rys.45 nachylenie czerwonej prostej wynosi 2.94, po czym utożsamia tę wartość z parametrem α i na tej podstawie stwierdza w oparciu o Tab.1 że na próbce dominują naprężenia jednoosiowe. Na podstawie wzoru (14) wydaje się że znajomość tylko położenia pasma G i 2D nie pozwolą na wyznaczenie α . Uwagi te dotyczą też Rys.46. W czasie publicznej obrony będę doktoranta prosił o wyjaśnienia.

Ogólny wniosek jaki doktorant wyciąga na podstawie uzyskanych wyników to stwierdzenie, że głównym źródłem naprężeń w grafenie uzyskanym w procesie sublimacji jest oddziaływanie z podłożem a same naprężenia mają charakter zarówno jedno- jak i dwuosiowy. Dla próbek wychodowanych metodą CVD dominują naprężenia

dwuosiove. Jednakże wraz ze wzrostem liczby warstw obserwujemy zwiększony wkład od naprężeń jednoosiowych.

- Podpis pod topografią SEM na Rys. 48 jest niezgodny z opisem w tekście rozprawy.

W dalszej części rozdziału 7 doktorant wykonuje pomiary techniką KPFM dla próbek wytworzonych metodą CVD które jednoznacznie pokazały, że na krawędziach stopni obserwujemy podwyższony kontrast w stosunku do tarasów (Rys.49). Doktorant przypisuje to różnicy koncentracji nośników na badanych obszarach. Następnie do obserwacji zmiany koncentracji stosuje spektroskopię ramanowską (Rys.50). Na krawędziach obserwowane jest przesunięcie pasma G w stronę niższych energii, natomiast pasmo 2D przesuwają się w stronę wyższych energii – uzyskane wyniki są interpretowane jako zmniejszenie koncentracji nośników na krawędziach stopni.

- Autor wysuwa wniosek o zmniejszeniu koncentracji nośników na krawędziach stopni jednakże nie pisze czy mamy do czynienia z koncentracją dziur czy elektronów. Kierunek przesuwania się pasm G i 2D będzie zależał od rodzaju domieszkowania.

Autor dokonuje także zestawienia położenia energetycznego pasm G i 2D oraz intensywności pasma 2D – Rys.51a,b,c. Niestety w dyskusji uzyskanych wyników doktorant odnosi się zamiast do Rys.51 do Rys.46. Pomijając tę nieścisłość uzyskane wyniki w opinii doktoranta świadczą o zmniejszeniu koncentracji nośników na krawędziach. W celu dalszej analizy procesów zmiany koncentracji nośników na tarasach i stopniach autor prezentuje zależność energii pasma G w funkcji energii pasma 2D (Rys.52). Jednak w podpisie Rys.52 jak i w tekście rozprawy jest niedopatrzenie – na rysunku nie ma czarnej elipsy do której się autor odwołuje. Doktorant prezentuje także zestawienie szerokości połowkowej pasma G i względnych położenia pasm G i 2D (Rys.53). W dyskusji na stronie 57 rozprawy autor odwołuje się do Rys. 48b) mającego przedstawiać wpływ koncentracji na energię pasma G natomiast rysunek 48 jest topografią uzyskaną za pomocą techniki SEM. Następnie doktorant przechodzi do analizy różnic koncentracji dla próbek które uzyskano w procesie sublimacji. W tej części rozprawy również nie ustrzeżono się błędów edycyjnych których nie będę jednak wymieniał. Wydaje się, że generalny wniosek w przypadku próbek otrzymywanych w procesie sublimacji sprowadza się do stwierdzenia obecności degradacji stopni i tarasów

prowadząc do trudności w obserwacji na nich różnicy koncentracji nośników. Dodatkowo obserwacja zmian koncentracji może być utrudniona ze względu na istnienie naprężeń.

- Muszę przyznać że z merytorycznego punktu widzenia rozdział 7 rozprawy prezentuje istotne wyniki eksperymentalne uzyskane przez doktoranta wraz z ich trafną analizą jednakże napisany jest w sposób nieco „zawiły” co utrudnia jego czytanie. Recenzent miał często wrażenie, że istotne treści lub wyjaśnienia które powinny być podane na początku pojawiają się dopiero w dalszych częściach rozdziału. Niewątpliwie strona edycyjna tego rozdziału jest jego słabą stroną.

Rozdziale 8 zatytułowano „Cechy widm ramanowskich dla próbek hodowanych po stronie C i Si”.

- W tytule tego rozdziału doprecyzowałbym, że jego treść będzie dotyczyła wyłącznie próbek grafenowych uzyskanych metodą sublimacyjną. Do tej pory autor opisywał procesy sublimacji i CVD porównując je ze sobą, recenzent spodziewał się tego samego w tym rozdziale.

Doktorant na wstępie stwierdza, że proces sublimacji na podłożach SiC o polarności węglowej (000-1) zachodzi łatwiej niż po stronie krzemowej (0001). Obserwowaną różnicę przypisuje obecności warstwy buforowej tworzonej na SiC(0001) i zobrazowanej za pomocą techniki TEM (Rys.57). Autor jednocześnie stwierdza, że warstwa buforowa nie jest obecna na stopniach (Rys.58).

- Autor w tekście rozprawy nie odwołuje się jawnie do Rys.57 aczkolwiek można się domyślić, że chodzi mu o ten rysunek. Natomiast brak jest odwołania się i jakiegokolwiek komentarza do Rys.59. Porównawcza dyskusja Rys. 57 i Rys. 59 w tekście rozprawy byłaby bardzo cenna. Jakiego politypu SiC użyto w eksperymentach ?

Następnie dyskutowane są wyniki uzyskane techniką spektroskopii ramanowskiej zaprezentowane w formie zależności szerokości połówkowej pasma 2D w funkcji całki natężenia tego pasma (Rys.60 i 61). Z uzyskanych wyników autor wyciąga wnioski, że w przypadku wzrostu warstw grafenowych na ścianie o polarności krzemowej zarówno szerokość połówkowa pasma 2D jak i jego całka natężenia rosną wraz ze wzrostem liczby warstw. W przypadku polarności węglowej wraz ze wzrostem liczby warstw całka natężenia pasma 2D wzrasta a jego szerokość połówkowa maleje.

- Dla ilu warstw grafenowych zostały wykonane zależności prezentowane na Rys. 60 i 61 ? Jaką metodą mierzono liczbę warstw grafenowych ? Czy istnieje możliwość sporządzenia wykresu 3-D w postaci $\text{liczba_warstw} = f(\text{całka_natężenia_pasma_2D}, \text{szerokość_połówkowa_pasma_2D})$.

W rozdziale 9 zatytułowanym „Badania kinetyki wzrostu warstw węglowych hodowanych na polarności węglowej SiC” autor zajmuje się tak jak w poprzednim rozdziale wyłącznie metodą sublimacyjną wytwarzania warstw grafenowych zwracając uwagę na wpływ temperatury, ciśnienia, wielkości przepływu gazów oraz czasu hodowania warstw na ich jakość. Oryginalne wyniki zaprezentowane są na Rys.64 gdzie pokazano widma pasma 2D na podłożu 4H-SiC(000-1) w funkcji ciśnienia argonu.

- W tekście rozprawy mowa jest o zakresie ciśnień argonu w reaktorze od 5 mbar do 900 mbar. Na Rys. 63 pokazane widma mieszczą się w zakresie od 20 mbar do 400 mbar. Widma te są w zasadzie do siebie podobne i różnią się tylko szerokością połówkową.

Następnie doktorant na Rys.64 prezentuje wyniki które pozwalają stwierdzić, że liczba wychodowanych warstw maleje wraz ze wzrostem ciśnienia argonu w reaktorze – podaje też matematyczną zależność która opisuje ten proces.

- Jak na podstawie Rys.64 doktorant dochodzi do stwierdzenia, że „średnia całka z pasma jest skorelowana z liczbą warstw węglowych”.

W końcowej części rozdziału doktorant zajmuje się wpływem czasu sublimacji na liczbę wychodowanych warstw grafenowych (Rys.65). Generalny wniosek wysunięty przez autora sugeruje, że mamy do czynienia z dwuwymiarowym procesem dyfuzji co prowadzi sytuacji w której tempo wzrostu na ścianie o polarności krzemowej jest niższe niż po stronie o polarności węglowej.

W rozdziale 10 zatytułowanym „Badania początkowych faz wzrostu warstw węglowych hodowanych na polarności krzemowej” autor zamierza omówić fazy wzrostu warstw grafenowych na podłożach 4H-SiC(0001) i 6H-SiC(0001) otrzymywanych w procesie sublimacji i metodzie CVD. Na wstępie prezentuje na Rys.67 widmo ramanowskie warstwy buforowej do którego jednak nie odwołuje się w tekście rozprawy. Następnie na Rys. 68, 69 i 70 zaprezentowano szerokoenergetyczne widma ramanowskie odpowiednio dla jednej dwu- i trójwarstwy grafenowej na SiC(0001) wraz dopasowaniem kształtu pasma 2D za pomocą odpowiedniej liczby funkcji Lorentza. Brakuje jednak informacji na jakich politypach SiC(0001) i w jakim procesie zostały uzyskane warstwy.

- Dla czego na Rys. 70 autor zdecydował się rozłożyć pasmo 2D na pięć zamiast sześciu komponentów skoro pisze o typowym układzie trzech warstw ?

W dalszej części rozprawy prezentowane są mapy i widma ramanowskie dla próbek wytworzonych metodą sublimacji. Należy stwierdzić, że tym razem do wszystkich zaprezentowanych rysunków są odpowiednie odwołania w tekście rozprawy (Rys.71-84). Na podstawie uzyskanych wyników autor dochodzi do wniosku, że w procesie sublimacji warstwa buforowa tworzona jest na całej powierzchni tarasów z wyjątkiem stopni. Następnie grafen tworzony jest na stopniach (Rys.76,77) gdzie w dalszym procesie mogą tworzyć się wielowarstwy grafenowe (Rys. 78,79). W fazie tej nie jest wykluczone tworzenie się warstw grafeniowych również na tarasach z czym mamy niewątpliwie do czynienia w końcowej fazie wzrostu grafenu. Uzyskany przez doktoranta materiał doświadczalny dotyczący procesu sublimacji jest bardzo bogaty na co recenzent chciałby w tym miejscu zwrócić uwagę. Brakuje mi jednak informacji na jakich politypach SiC(0001) zostały uzyskane warstwy. Następnie autor przechodzi do dyskusji warstw hodowanych metodą CVD – w części tej nie odwołuje się do zamieszczonych Rys.91 i 92. Uzyskane wyniki pokazują jednoznacznie, że używając metody CVD nie można wyhodować czystej warstwy buforowej gdyż jak zauważa autor rozprawy wzrost warstwy buforowej wraz z warstwą grafenową może być korzystniejszy energetycznie niż samej warstwy buforowej lub może być związany z faktem wykorzystania do syntezy węglowodorów. Wzrost kolejnych warstw węglowych najprawdopodobniej jest podobny do wzrostu warstw obserwowanych w procesie sublimacji. Ostatni fragment pracy mgr Kacpra Grodeckiego dotyczy analizy liczby warstw węglowych dla próbek hodowanych techniką sublimacji na powierzchni SiC(0001) poddanych interkalacji wodorem. W pracy

autor zamieszcza widma ramanowskie dla mono-, dwu- i trówarstwy grafenowej uzyskanej w procesie sublimacji i interkalacji (Rys.95,96,97). Widma te charakteryzują się brakiem pasm charakterystycznych dla warstwy buforowej.

- Dla czego na Rys. 97 autor zdecydował się rozłożyć pasmo 2D na pięć zamiast sześciu komponentów.

Uzyskane wyniki uzupełnione są mapą prezentującą rozkład FWHM dla pasma 2D. Recenzent jednak nie rozumie dla czego w tej części rozprawy poświęconej procesowi sublimacji znalazły się mapy ramanowskie dotyczące procesu CVD (Rys.99 i Rys.100) skoro tej metodzie poświęcony jest oddzielny podrozdział 10.6. „Mapy mikroramanowskie dla próbek CVD interkalowanych”

- Wydaje się że w tej części pracy będącej podrozdziałem 10.6 brakuje widm ramanowskich dotyczących metody CVD z interkalacją wodorem a w szczególności brakuje widm pokazujących kształtu pasma 2D. Autor tak postąpił w przypadku metody sublimacji gdzie najpierw zamieścił widma, potem mapy.

Rozdział 11 zatytułowany „Podsumowanie” jak sama nazwa wskazuje zawiera zwięzłe zestawienie najważniejszych rezultatów uzyskanych podczas badań doktoranta. W części tej zawarte są też sugestie co do ewentualnych przyszłych planów badawczych.

3. Podsumowanie

Przedstawiona rozprawa doktorska zawiera oryginalne wyniki eksperymentalne uzyskane przez mgr Kacpra Grodeckiego, które zostały już w znacznej mierze opublikowane a jej autor wykazał się rzetelną wiedzą fizyczną, którą wykorzystał zarówno do prawidłowego postawienia zadań badawczych jak i późniejszej interpretacji wyników. Sformułowane przez doktoranta wnioski opierają się na solidnym materiale doświadczalnym co chciałbym z całą mocą podkreślić. Godnym uwagi jest również dorobek publikacyjny doktoranta składający się z 23 prac opublikowanych w dobrych i bardzo dobrych czasopismach naukowych. Świadczy to o tym, że niewątpliwie mgr Kacper Grodecki jest specjalistą w swojej dziedzinie posiadającym duże doświadczenie eksperymentalne.

Jednakże pewnym mankamentem przedstawionej mi do recenzji rozprawy jest jej strona edycyjna która nie ułatwiła recenzentowi pracy. Myślę, że zabrakło tu pewnej

systematyczności w przedstawianiu wyników w połączeniu z przekonaniem doktoranta, że znana doskonale jemu wiedza dotycząca rodzaju próbek, ich polarności oraz politypów a zwłaszcza historii badań i stosowanych skrótów myślowych jest również doskonale znana recenzentowi.

Pomimo tych mankamentów moim zdaniem mgr Kacper Grodecki zrealizował postawione mu zadania badawcze, a przedstawiona rozprawa doktorska spełnia warunki stawiane przez Ustawę o Tytułach i Stopniach Naukowych. Z pełnym przekonaniem wnioskuję o dopuszczenie doktoranta do publicznej obrony rozprawy.

Prof. dr hab. Zbigniew Klusek

