



Dziekanat Wydziału Fizyki UW
Seksja ds. pracowniczych
Wpłynęło dn. 16.01.2015
podpis

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. 10 stycznia 2015

Ocena rozprawy doktorskiej mgr Mateusza Tokarczyka
pt. „Rentgenowskie badania układów warstw grafenowych otrzymywanych
metodami sublimacji i CVD”

W przedstawionej do recenzji rozprawie mgr Mateusz Tokarczyk podejmuje się eksperymentalnej charakteryzacji własności strukturalnych oraz oceny grubości i liczby warstw grafenowych wychodowanych na podłożu z węgla krzemu (SiC) za pomocą metody dyfrakcji rentgenowskiej. Godnym uwagi jest fakt, że w przeciwieństwie do powszechnie używanych technik badań strukturalnych warstw grafenowych jakimi są spektroskopia ramanowska (RS), mikroskopia sił atomowych (AFM), skaningowa mikroskopia tunelowa (STM), dyfrakcja niskoenergetycznych elektronów (LEED) czy transmisyjna mikroskopia elektronowa (TEM) autor rozprawy używa ugruntowanej na przestrzeni lat techniki dyfrakcji rentgenowskiej z laboratoryjnym źródłem promieniowania X. Doktorant stawia przed sobą trzy zasadnicze cele które realizuje w rozprawie. Należą do nich opracowanie konfiguracji układu eksperymentalnego wraz z metodyką pomiarową, opracowanie sposobu analizy uzyskiwanych danych w celu uzyskania informacji o odległościach międzypłaszczyznowych i liczbie warstw grafenowych oraz przeprowadzenie za pomocą opracowanej metodyki pomiarowej badań warstw grafenowych na podłożach SiC o różnych politypach i polarności. Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska została wykonana pod kierunkiem dr hab. Grzegorza Kowalskiego prof. UW z Uniwersytetu Warszawskiego, promotorem pomocniczym była dr Aneta Drabińska.

Rozprawa licząca 165 stron składa się: z podziękowań, spisu treści, wykazu ważniejszych skrótów i symboli oraz trzynastu rozdziałów. Rozdziały od pierwszego do szóstego zawierają informacje wstępne niezbędne do zrozumienia dalszej części pracy, natomiast rozdziały od siódmego do dwunastego prezentują oryginalne wyniki uzyskane przez doktoranta oraz ich analizę. Rozdział trzynasty stanowi zwięzłe podsumowanie rozprawy. Jest to typowy układ edycyjny dla większości rozpraw doktorskich publikowanych w ostatnim czasie. Zestawienie bibliograficzne zamieszczone na końcu rozprawy obejmuje 171 pozycji. Przeważająca część cytowanych prac dotycząca rozprawy pochodzi z ostatnich lat co świadczy, że tematyka badawcza uprawiana przez doktoranta należy do wiodących zagadnień fizyki powierzchni. Na dorobek naukowy doktoranta składa się 5 prac opublikowane w dobrych i bardzo dobrych czasopismach naukowych z listy filadelfijskiej których jest współautorem. W trzech z nich jest głównym autorem.

Ocena rozprawy

1. Warstwa edycyjna

Praca napisana jest poprawną polszczyzną. Drobne literówki pomijam gdyż zawsze się zdarzają. Zamieszczone rysunki są czytelne a ich opisy klarowne. W tekście rozprawy doktorant odwołuje się do zamieszczonych rysunków i komentuje je w odpowiednich miejscach. Wzory są ponumerowane. Recenzent widział wiele rozpraw doktorskich, był/jest też promotorem/recenzentem doktorantów i z przyjemnością stwierdza, że przedstawiona do oceny rozprawa od strony edycyjnej może stanowić wzór do naśladowania. Pracę czyta się z przyjemnością co pozwala recenzentowi skupić się wyłącznie na stronie merytorycznej.

2. Warstwa merytoryczna

W rozdziałach od 1 do 6 zatytułowanych odpowiednio „Wstęp”, „Alotropowe odmiany węgla – własności strukturalne”, „Grafen – własności i zastosowania”, „Metody wytwarzania warstw grafenowych”, „Metody charakteryzacji warstw grafenowych”, oraz „Opis użytego dyfraktometru” doktorant w zwięzły sposób opisuje zarówno własności

fizyczne grafenu i metody jego wytwarzania jak również techniki badania grafenu ze szczególnym uwzględnieniem podstaw fizycznych dyfrakcji rentgenowskiej. Cenne jest zwłaszcza dla osób nie posiadających doświadczenia w metodzie dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego w miarę obszernie jak na standardy rozpraw doktorskich omówienie rodzajów stosowanych modów pracy oraz samego dyfraktometru. Tę część pracy oceniam bardzo pozytywnie.

W rozdziale 7 zatytułowanym „Charakteryzacja morfologii podłoża SiC używanych do wzrostu grafenu” autor rozprawy stosuje metodę dyfrakcyjną do wyznaczenia tzw. kąta dezorientacji kryształów SiC oraz określenia jednorodności politypowej kryształów 4H-SiC na których metodą CVD nałożono warstwę epitaksjalną. Celem tych ostatnich badań było wykluczenie powstawania oprócz porządanego politypu 4H-SiC również politypu 3C-SiC w procesie epitaksji.

- Wydaje się, że autor rozprawy nigdzie nie podał z jaką polarnością kryształu SiC mamy do czynienia w procesie homoepitaksji.
- Jaki był cel wytworzenia przed procesem hodowania grafenu warstwy epitaksjalnej SiC o tej samej strukturze politypowej co podłoże? Zwracam uwagę na fakt, że proces homoepitaksji nie był chyba zbyt efektywny skoro autor dokonał detekcji na skanach $I(2\theta/\omega)$ obecności politypu 3C-SiC. Dodatkowo komercyjnie dostępne kryształy 4H-SiC (z firmy Cree) nie zawierały politypu 3C-SiC co zostało wykazane przez doktoranta pod koniec rozdziału 7.

W rozdziale 8 zatytułowanym „Dyfrakcja rentgenowska na strukturach węglowych – eksperymentalne obrazy dyfrakcyjne” autor rozprawy stosuje metodę dyfrakcji rentgenowskiej do wyznaczenia odległości między wytworzonymi warstwami grafenowymi na podłożach SiC oraz ich liczby. Ze względu na trudności dotyczące rozróżnienia sygnałów dyfrakcyjnych pochodzących od podłoża oraz grafenu doktorant wykonuje w pierwszej kolejności szereg badań na układach grafitowych i grafitopodobnych (Tabela 8.2) prezentując w rozprawie widma $I(2\theta/\omega)$ dla: grafitu naturalnego, grafitu pyrolitycznego HOPG, oraz nanorurek węglowych. Recenzentowi wydaje się, że głównym celem tego zbiorczego zestawienia jest zapoznanie czytelnika z kształtem uzyskiwanych widm, a w szczególności z eksperymentalnym potwierdzeniem występowania refleksu $000l$ C w badanych materiałach.

Następnie autor rozprawy przechodzi do prezentacji wyników $I(2\theta/\omega)$ uzyskanych dla grafenu otrzymywanego metodą sublimacji na powierzchni SiC. Prezentuje tu wyniki dla dwóch reprezentatywnych próbek: MultiLG (w terminologii autora 5 lub więcej warstw grafenowych) na podłożu SiC oraz FLG (w terminologii autora mniej niż 5 warstw grafenowych). Przy czym dla grafenu MultiLG proces sublimacji prowadzono na powierzchni 4H-SiC o polarności węglowej, natomiast dla grafenu FLG na powierzchni 4H-SiC o polarności krzemowej. W szczególności autor dokonuje również porównania refleksu 0002 C dla próbek pokrytych grafenem oraz odpowiadającego mu kątowym zakresem pomiarowym czystych podłoży 4H-SiC.

- Na stronie 96 autor twierdzi, że pomiary $I(2\theta/\omega)$ wykonywane dla różnych polarności podłoży w ramach jednego politypu nie różnią się. Czy doktorant może to skomentować i zaprezentować odpowiednie skany. Wzrost grafenu w procesie sublimacji zależy od polarności podłoża SiC, wydaje się, że zamieszczenie wyników $I(2\theta/\omega)$ dla czystych podłoży o określonych polarnościach byłoby bardziej celowe pozwalając czytelnikowi na rozstrzygnięcie co oznacza stwierdzenie „nie różnią się”.
- Zaprezentowane wyniki dotyczą tylko politypu 4H-SiC o różnych polarnościach. Jak na wyniki procesu sublimacji wpłynie zastąpienie 4H-SiC przez 6H-SiC przy zadanej polarności ?

Następnie doktorant prezentuje w podobny sposób wyniki uzyskane w procesie CVD na powierzchni Ni, oraz w procesie CVD na powierzchni SiC gdzie wytworzono grafen typu MultiLG (w terminologii autora 5 lub więcej warstw grafenowych) oraz FLG (w terminologii autora mniej niż 5 warstw grafenowych). Przy czym dla grafenu MultiLG proces CVD prowadzono na powierzchni 6H-SiC o polarności węglowej, natomiast dla grafenu FLG na powierzchni 4H-SiC o polarności krzemowej. W końcowej części rozdziału autor przeprowadza analizę uzyskanych wyników dla układów MultiLG, grafitu naturalnego, oraz próbek HOPG pozostawiając warstwy FLG do analizy w kolejnym rozdziale ze względu na ich specyfikę. Analiza uzyskanych wyników dotyczy refleksów typu 0001 C za pomocą których możemy wyznaczyć odległości międzypłaszczyznowe d_{0002} . Uzyskane wyniki zaprezentowane są w Tabeli 8.3 oraz na wykresie Rys.8.18. Autor podaje również w Tab.8.4 wyliczone prawdopodobieństwa z jakimi najbliższa warstwa grafenowa w badanych układach będzie zgodna z ułożeniem AB.

- Proszę skomentować jak została wyznaczona niepewność uzyskanych wyników zamieszczonych w Tabeli 8.3. Od czego ona zależy ? Czy autor zna inne techniki badawcze z którymi można porównać uzyskane wyniki d_{0002} z podobną precyzją.

W rozdziale 9 zatytułowanym „Dyfrakcja rentgenowska na strukturach ultracienkich – modelowanie teoretyczne” wprowadzono model procesu dyfrakcji uwzględniający dodatkowe efekty związane z małą liczbą warstw występujących w układach FLG. Model ten ma na celu rozwiązanie problemu interpretacji wyników podczas skanu $I(2\theta/\omega)$ refleksu 0002 C poprzez przybliżenie wzoru Debye’a rozwiązaniem zaproponowanym przez Yanga i Frindta, zwanym przez autora skrótowo przybliżeniem Yanga. Reprezentatywny wynik dla układu 3 oraz 10 warstw grafenowych przedstawiony jest na Rys.9.5. Szczególnie interesujące jest zaprezentowanie przez autora symulacji obrazów dyfrakcyjnych dla układów warstw grafenowych od $M=1$ do $M=20$ (Rys.9.6) oraz pokazanie na Rys.9.7 sytuacji granicznej dla $M < 5$ gdzie zachodzące zmiany są bardzo wyraźne. Na podstawie przeprowadzonych symulacji doktorant stawia wniosek, że dla bardzo cienkich układów liczona z prawa Bragg’a wartość d_{0002} dla odczytanej z wykresu wartości 2θ daje zawyżoną wartość odległości międzypłaszczyznowych. Wniosek ten jest potwierdzony eksperymentalnie – Rys.9.8. W końcowym fragmencie rozdziału dziewiątego doktorant zajmuje się problemem dokładności symulacji wykorzystujących przybliżenie Yanga, modelem nierównomiernego rozkładu grubości warstw grafenowych w ultracienkich warstwach oraz modelem rozkładu grubości warstw grafenowych dla układów mieszanych.

- W części rozdziału poświęconego modelowi nierównomiernego rozkładu grubości warstw grafenowych autor pisze, że zarówno w metodzie sublimacyjnej jak i CVD otrzymane warstwy grafenowe charakteryzują się pewną niejednorodnością liczby warstw. W pomiarach dyfraktometrycznych zbierany sygnał pochodzi z bardzo dużych obszarów rzędu 20% badanej próbki o wymiarach rzędu 10 mm x 10 mm. Czy istnieje dolny limit rozmiaru powierzchniowego (a jeśli tak to jaki) aby kryształy o zadanej liczbie warstw były obserwowalne w metodzie dyfrakcji promieniowania X.
- Zarówno w części rozdziału poświęconego modelowi nierównomiernego rozkładu grubości warstw grafenowych jak i modelowi rozkładu grubości warstw grafenowych autor pisze: ’sposób łączenia układów warstw grafenowych różniących się liczbą płaszczyzn grafenowych, jak również ich deformacja związana z morfologią powierzchni SiC nie zostały uwzględnione’. Wydaje się,

że dla krystalitów grafenowych o małych powierzchniach efekty krawędziowe będą istotne. Proszę wskazać granice stosowalności przyjętego założenia.

W rozdziałach 10 i 11 zatytułowanych odpowiednio „Metody oceny grubości i liczby warstw grafenowych” oraz „Grafen CVD na 4H-SiC o polarności Si – analiza morfologii wzrostu” doktorant dokonuje analizy porównawczej standardowo używanych metod wyznaczania grubości i liczby warstw grafenowych takich jak spektroskopia ramanowska i absorpcja optyczna z wynikami pomiarów rentgenowskich oraz oceny procesu wzrostu grafenu w funkcji czasu trwania procesu CVD. Uzyskane wyniki dotyczące pomiaru ilości warstw grafenowych na próbkach uzyskanych w procesie sublimacji i CVD na podłożach 4H-SiC i 6H-SiC o różnej polarności wykazały dobrą zgodność z wynikami uzyskanymi metodą spektroskopii ramanowskiej i absorpcji optycznej co potwierdza przydatność dyfrakcji rentgenowskiej jako techniki komplementarnej w badaniach grafenu.

- W celu oceny liczby warstw grafenowych na SiC za pomocą spektroskopii ramanowskiej doktorant korzysta z prostego wzoru łączącego wartość współczynnika kalibracyjnego z liczbą warstw. Na jakie problemy napotykamy gdy chcemy wyznaczyć liczbę warstw grafenowych za pomocą spektroskopii ramanowskiej na powierzchniach metalicznych.

W części rozprawy dotyczącej oceny procesu wzrostu grafenu w funkcji czasu trwania procesu CVD doktorant wykazał, że dla krótkich czasów wzrostu grafenu (1 min.) powierzchnia SiC pokrywa się głównie dwiema warstwami grafenowymi z ok. 30% udziałem trzech warstw. Zwiększenie czasu trwania procesu CVD do 2 min. Powoduje zwiększenie udziału trzech warstw grafenowych z pojawieniem się niewielkich ilości układów czterowarstwowych. Dalsze zwiększanie czasu trwania procesu CVD prowadzi do powstawania grubych struktur węglowych. Wyniki uzyskane metodą dyfrakcji rentgenowskiej zostały uzupełnione za pomocą spektroskopii ramanowskiej oraz mikroskopii optycznej.

Rozdział 12 zatytułowany „Grafen interkalowany wodorem” poświęcony jest badaniom mającym odpowiedzieć na pytanie czy proces interkalacji wodorem prowadzi tylko do przekształcenia warstwy buforowej w quasi-swobodną warstwę grafenu czy też może również prowadzić do wnikania wodoru pomiędzy dobrze uformowane warstwy grafenowe. Należy wspomnieć, że w literaturze proces interkalacji wodorem opisywany jest głównie w ramach modelu w którym następuje zerwanie wiązań kowalencyjnych łączących warstwę buforową z SiC i wysycenie powstałych wiszących wiązań wodorem. Autor rozprawy bada zestaw próbek grafenowych wytworzonych za pomocą metody CVD i sublimacji na powierzchni 4H-SiC o polarności krzemowej które następnie były interkalowane wodorem po zakończeniu procesu hodowania grafenu. Część interkalowanych próbek została też poddana procesowi chłodzenia a następnie wygrzewania w temperaturze ok. 1000 C. Wyniki dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego uzyskane przez autora jednoznacznie sugerują, że w procesie interkalacji wodór wnika również pomiędzy płaszczyzny grafenowe. Dodatkowo autor rozprawy pokazał, że proces wygrzewania interkalowanych próbek prowadzi do usuwania wodoru z obszaru pomiędzy płaszczyznami grafenowymi. Zarówno proces interkalacji jak i usuwania wodoru zachodzi zarówno dla próbek grafenu wytworzonych metodą CVD jak i sublimacji. W rozprawie doktorant prezentuje również ewolucję wartości d_{0002} dla grafenu interkalowanego wodorem w funkcji temperatury wygrzewania która obrazuje sukcesywne zmniejszanie się tej odległości wraz ze wzrostem temperatury. Recenzent wysoko ocenia tą część pracy wykonaną przez mgr Tokarczyka, aczkolwiek do podobnych wniosków doszli też inni autorzy stosując odmienne techniki badawcze.

- W jaki sposób wodór dostaje się do przestrzeni międzywarstwowej w układzie grafenowym ? Co wymusza proces dyfuzji wodoru w obszarach międzywarstwowych ?
- W chwili obecnej w środowisku zajmującym się grafenem sporo mówi się na temat użycia warstw grafenowych jako układu do magazynowania wodoru w przestrzeni międzywarstwowej. Czy w świetle badań autora opisanych w rozdziale 12 mógłby się on pokusić o kilka zdań komentarza na ten temat.

Rozdział 13 zatytułowany „Podsumowanie” jak sama nazwa wskazuje zawiera zwięzłe podsumowanie najważniejszych rezultatów uzyskanych podczas badań doktoranta. Autor wyraźnie dzieli swoje osiągnięcia zarówno na te dotyczące opracowania metodyki pomiarowej jak i te dotyczące własności warstw grafenowych ze szczególnym uwzględnieniem funkcjonalizacji wodorem. Jednocześnie w podsumowaniu doktorant podkreśla potencjalną użyteczność metody dyfrakcji rentgenowskiej do badania innych struktur warstwowych takich jak BN czy MoS₂ które w ostatnim czasie cieszą się coraz większym zainteresowaniem społeczności naukowej.

Podsumowanie

Przedstawiona rozprawa doktorska zawiera oryginalne wyniki eksperymentalne uzyskane przez mgr Mateusza Tokarczyka, 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. Pozytywnym aspektem przedstawionej mi do recenzji rozprawy jest jej strona edycyjna, która ułatwiła recenzentowi pracę pozwalając skupić się na jej aspektach merytorycznych. Moim zdaniem mgr Mateusz Tokarczyk umiejętnie zrealizował postawione zadania badawcze, a przedstawiona rozprawa doktorska spełnia zwyczajowe warunki stawiane przez ustawę o tytułach i stopniu naukowym. Z pełnym przekonaniem wnioskuję o dopuszczenie doktoranta do publicznej obrony rozprawy.

Jednocześnie zwracam się do Wysokiej Komisji ds. przewodów doktorskich Instytutu Fizyki Uniwersytetu Warszawskiego o wyróżnienie rozprawy doktorskiej Pana mgr Mateusza Tokarczyka zatytułowanej „Rentgenowskie badania układów warstw grafenowych otrzymywanych metodami sublimacji i CVD”. W ocenie recenzenta podjęta tematyka dotycząca zastosowania metody dyfrakcji promieniowania X na układach grafenowych udowadnia jej przydatność jako jednej z komplementarnych metod badania grafenu. W moim przekonaniu poziom naukowy rozprawy oraz dorobek naukowy doktoranta w pełni uzasadniają taką decyzję.

Prof. dr hab. Zbigniew Klusek