

Warszawa, 19.01.2015

Prof. dr hab. Wojciech Paszkowicz
Instytut Fizyki PAN
al. Lotników 32/46
02-668 Warszawa

**Recenzja rozprawy doktorskiej mgra Mateusza Tokarczyka
p.t. „Rentgenowskie badania układów warstw grafenowych
otrzymywanych metodami sublimacji i CVD”**

Praca doktorska mgra Mateusza Tokarczyka p.t. „*Rentgenowskie badania układów warstw grafenowych otrzymywanych metodami sublimacji i CVD*” została wykonana z zastosowaniem metod dyfrakcji promieni rentgenowskich w Instytucie Fizyki Doświadczalnej Wydziału Fizyki UW pod kierunkiem dr hab. Grzegorza Kowalskiego. Badane warstwy zostały wykonane w Instytucie Technologii Materiałów Elektronicznych w Warszawie. Oprócz wymienionych metod dyfrakcyjnych wykorzystano też w mniejszym stopniu metody wspomagające: spektroskopię ramanowską, mikroskopię elektronową, mikroskopię optyczną i mikroskopię sił atomowych (AFM). Praca jest poświęcona badaniom struktury warstw grafenowych mających potencjalne zastosowanie m.in. w elektronice.

Rozprawa składa się ze 165 stron tekstu (włącznie z rysunkami i tabelami), w tym 144 stron tekstu właściwego. Pozostałe 21 stron zajmują: spis treści, spis skrótów, lista publikacji, w których wybrane wyniki doktoratu przedstawiono, bibliografia i podziękowania. Rozprawa podzielona jest na trzynaście rozdziałów, które można zgrupować w czterech częściach. Pierwsza część stanowi wprowadzenie do omawianych zagadnień (**Rozdz. 1-4, str. 11-41**), druga – stanowi ogólny opis metod eksperymentalnych użytych w pracy i aparatury wykorzystanej w eksperymentach dyfrakcji rentgenowskiej (**Rozdz. 5 i 6, str. 42-72**), trzecia zawiera opis otrzymanych wyników eksperymentalnych i teoretycznych oraz ich analizę (**Rozdz. 7-12, str. 73-151**), a czwarta – podsumowanie (**Rozdz. 13, str. 152-154**). Na początku rozprawy umieszczono spis treści i spis skrótów. Rozprawę kończy bogata, składająca się ze 171 pozycji bibliografia. Publikacje związane z pracą doktorską wydane były w czasopiśmie o zasięgu międzynarodowym, w tym jedna (pierwsza na załączonej liście) w czasopiśmie „Applied Physics Letters” o wysokim impact factorze. W trzech spośród pięciu wymienionych publikacji mgr Tokarczyk jest pierwszym autorem.

Omówienie rozprawy

Część I

Rozdział 1 („Wstęp”, str. 5-13) przedstawia omówione w rozprawie zagadnienia badawcze. Pierwsza część **Wstępu** zawiera informacje o przyczynach obserwowanego w świecie naukowym szerokiego zainteresowania warstwami grafenowymi – podano ogólną informację o budowie warstw i omówiono możliwości ich zastosowania. Następnie opisane są cele rozprawy, określono je jako: opracowanie metodyki pomiarowej, dobór metod analizy wyników oraz wykonanie pomiarów i ich przeanalizowanie. **W Rozdziale 2 („Alotropowe odmiany węgla” – własności strukturalne, str. 14-23)** czytelnik znajdzie szczegółowy opis grafenu i faz strukturalnie pokrewnych: odmian grafitu, fullerenów i nanorurek. Struktura

kolejnej fazy (diamentu), omówiona jest w skrócie we wstępie do rozdziału. W **Rozdziale 3 („Grafen – własności i zastosowania”, str. 24-31)** opisano strukturę i własności elektryczne, optyczne, termiczne, mechaniczne i inne grafenu. Przedstawiono także możliwe jego zastosowania w optoelektronice, w materiałach powiązanych z energetyką oraz w materiałach kompozytowych. **Rozdział 4 („Metody wytwarzania warstw grafenowych”, str. 32-41)** podaje informacje o znanych sposobach wykonania warstw grafenowych. Zastosowana w rozprawie klasyfikacja dzieli te metody na trzy grupy: eksfoliację, sublimację i CVD.

Część II

Grafen jest to obiekt dwuwymiarowy o grubości jednej lub niewielu warstw atomowych. Wyhodowanie jednorodnych warstw grafenowych jest dla technologa wyzwaniem. Dla oceny jakości warstw potrzebne są odpowiednie metody charakteryzacji, w szczególności metody charakteryzacji na bieżąco, dostępne w laboratorium technologicznym. **Rozdział 5 („Metody charakteryzacji warstw grafenowych”, str. 42-66)** opisuje różne wykorzystane w rozprawie metody badawcze oraz zalety i trudności specyficzne dla danej metody. Autor przedstawia podstawy pięciu metod eksperymentalnych wykorzystanych w pracy doktorskiej. Cztery podrozdziały omawiają metody spektroskopii ramanowskiej, absorpcji optycznej, mikroskopii sił atomowych (AFM) i transmisyjnej mikroskopii elektronowej. Piąty podrozdział poświęcony dyfrakcji rentgenowskiej podzielony jest na trzy części omawiające (a) podstawy dyfrakcji, (b) techniki pomiarowe i (c) metody badań ukierunkowane na materiały grafenowe – omówiono podstawy fizyczne bazujących na teorii kinematycznej metod pomiarowych opartych o badania natężenia wiązki ugiętej w funkcji kątów 2θ lub ω , ilustrując ten opis graficznie.

Celem **Rozdziału 6 („Opis użytego dyfraktometru”, str. 67-72)** jest przedstawienie aparatury zastosowanej w rozprawie. Istotnym elementem, który pozwolił na otrzymanie obrazów dyfrakcyjnych z dobrą statystyką zliczeń, jest opisana tu modyfikacja optyki rentgenowskiej uniwersalnego dyfraktometru laboratoryjnego, polegająca na umieszczeniu zwierciadła rentgenowskiego na drodze wiązki padającej. Zmiana ta doprowadziła do istotnego zwiększenia natężenia wiązki rentgenowskiej padającej na powierzchnię próbki. Opisano aparat posiadający dwa stanowiska, wysokorozdzielcze i stanowisko do badań proszkowych – to ostatnie zostało wykorzystane w badaniach opisanych w rozprawie. Podano szczegóły rozwiązania zapewniającego minimalizację tła (zagadnienie to jest bardzo istotne dla materiałów dających bardzo słaby sygnał) i sposób kalibracji kątów.

Część III

Tak jak w innych przypadkach wzrostu warstw na podłożach monokrystalicznych, polikrystalicznych czy bezpostaciowych, tak i dla warstw grafenowych szeroko rozumiana jakość podłoża ma istotny wpływ na własności fizykochemiczne otrzymanego obiektu. **Rozdział 7 („Charakteryzacja morfologii podłoży SiC używanych do wzrostu grafenu”, str. 73-85)** opisuje badania jakości podłoży SiC zastosowanych w rozprawie. Autor (a) przedstawia tutaj rezultaty badań tych podłoży w zakresie występowania w matrycy wtrąceń innych politypów oraz (b) charakteryzuje dezorientację płaszczyzny (0001) względem powierzchni. W szczególności, powierzchniową dystrybucję wtrąceń politypu 3C w kryształach matrycy 4H-SiC udokumentowano dzięki badaniom topograficznym (str. 82-83).

Jednym z parametrów charakteryzujących podłoże 4H-SiC jest kąt dezorientacji płaszczyzny (0001) względem powierzchni. Taka intencjonalna lub nieintencjonalna dezorientacja prowadzi do występowania atomowych stopni regularnie rozmieszczonych na

powierzchni kryształu podłoża. Wartość kąta dezorientacji można wyznaczyć metodami rentgenowskimi z dużą dokładnością. Ze względu na formowanie się stopni atomowych dla kąta niezerowego, dezorientacja taka może mieć wpływ na powstającą warstwę grafenową.

Stopnie mają układ regularny w przypadku idealnym, jeśli krzywizna płaszczyzny jest odpowiednio mała i nie występują inne defekty. Zakłócenia regularności w układzie stopni atomowych mogą pojawiać się w związku z istotnym wykrzywieniem płaszczyzn krystalograficznych i z występowaniem dyslokacji śrubowych. Zagadnieniem powiązania wzrostu i własności warstw grafenowych ze stopniami na powierzchni SiC zajmowali się różni autorzy, w tym autorzy cytowanej w rozprawie pracy Tanaka *et al.* [74].

Na dalszym stronach Rozdz. 7 Autor przedstawia możliwość wyznaczania wspomnianego wyżej kąta dezorientacji płaszczyzny przy użyciu dostępnej aparatury. Z opisu na str. 99 wynika, że ze względu na konstrukcję uchwytu i montaż próbki nie był możliwy dokładny pomiar kąta dezorientacji – zamiast tego wyznaczano kąt ϕ , który jest mniejszy lub równy kątowi dezorientacji, zależnie od ustawienia danej próbki w uchwycie. Opisana procedura służyła, jak rozumiem, doborowi kryształów na etapie przygotowań do wzrostu warstw. Badanie efektu kąta dezorientacji (występowania stopni) na formowanie i własności warstw grafenowych nie znajdowało się w programie rozprawy (same wartości tych kątów były niewielkie). Jeśli dostępne by były kryształy podłożowe o regularnie rozmieszczonych stopniach, to wydaje się, że badanie wzrostu grafenu na takich podłożach mogłoby być interesującym tematem dalszych prac. Zapewne wymagałoby to wykorzystania innego lub poprawionego uchwytu kryształu.

Rozdział 8 („Dyfrakcja rentgenowska na strukturach węglowych – eksperymentalne obrazy dyfrakcyjne”, str. 86-107) składa się z siedmiu podrozdziałów. Podrozdz. 8.1 opisuje wyniki eksperymentów dyfrakcyjnych. Tabela 8.1 (str. 87) przedstawia parametry technologiczne i rozmiary dwunastu badanych próbek wykonanych w seriach różniących się podłożem i procedurą wzrostu warstw. W pierwszej kolejności omówiono badania niegrafenowych próbek porównawczych: grafitu naturalnego, grafitu pirolitycznego (HOPG), i nanorurek (CNT). Analiza wyników pozwoliła określić naturę tych ostatnich próbek (monokrystaliczność, strukturę kolumnową lub polikrystaliczność).

Lista próbek grafenowych obejmuje materiały trzech rodzajów (szczegóły Autor podaje w Tabeli 8.1):

- grafen na podłożu 4H-SiC hodowany metodą sublimacji,
- grafen na podłożu 6H-SiC hodowany metodą sublimacji,
- grafen na podłożu Ni hodowany metodą CVD.

Badania tych materiałów opisano kolejno w Podrozdz. 8.6 – 8.8. Otrzymane wyniki dowodzą, że efekty dyfrakcyjne od cienkich i niedoskonałych strukturalnie warstw grafenowych są mierzalne w warunkach laboratoryjnych. Utrudnieniem w analizie jest przekrywanie się pozycji szerokich refleksów od grafenu z wąskimi refleksami od SiC. W przypadku próbki na podłożu Ni problemu przekrywania nie ma i refleks od warstwy grafenowej (Rys. 8.13) jest dobrze widoczny. Pomiar w tym ostatnim przypadku trwał stosunkowo długo, 3 doby, lecz statystyka zliczeń dla tej próbki jest całkiem dobra, co oznacza, że efekt od grafenu byłby mierzalny, nawet gdyby skrócić czas pomiaru kilkakrotnie.

W końcowym Podrozdz. 8.7 Autor przeanalizował wyniki opisane w podrozdziałach poprzednich, omawiając różnice pomiędzy warstwami wykonanymi różnymi metodami, w

tym różnice między odległościami międzypłaszczyznowymi dające informacje o naturze warstw.

W **Rozdziale 9 („Dyfrakcja rentgenowska na strukturach ultracienkich – modelowanie teoretyczne”, str. 108-123)** opisano metody symulacji obrazów dyfrakcyjnych i przedstawiono wyniki takich symulacji i dopasowań do eksperymentalnych obrazów dyfrakcyjnych opisanych w Rozdz. 8. Zastosowano w symulacjach wzór Debye’a w przybliżeniu Yanga pozwalającym na praktyczne wykorzystanie tego wzoru. Przykładowe obliczenia dla 3 i 10 warstw (Rys. 9.5) ilustrują zjawiska dyfrakcyjne zachodzące na warstwach grafenowych. W rozdziale przedstawiono wyprowadzenie przybliżenia Yanga i podano przykładowe wyniki obliczeń. Wykorzystanie tego przybliżenia w obliczeniach uważam za istotny i wartościowy element rozprawy.

W **Rozdziale 10 („Metody oceny grubości i liczby warstw grafenowych”, str. 124-133)** zaprezentowano wyniki ocen podstawowych parametrów próbek – grubości i liczby warstw grafenowych, dokonanych różnymi metodami: za pomocą dyfrakcji rentgenowskiej (wzór Scherrera), z analizy widm ramanowskich, optycznych oraz z obliczeń w ramach przybliżenia Yanga wzoru Debye’a.

Rozdział 11 („Grafen CVD na 4H-SiC o polarności Si – analiza morfologii wzrostu”, str. 134-139) przedstawia wyniki badań morfologii warstw grafenowych wykonanych metodą CVD. w funkcji czasu trwania procesu wzrostu warstwy, w zakresie czasowym od 1 do 8 minut. Wyniki badań dyfrakcyjnych i badań ramanowskich można uznać za spójne, mając na uwadze względnie duży margines błędu obu metod eksperymentalnych i biorąc pod uwagę fakt, że próbki nie były idealnie jednorodne pod względem grubości. Przykładowo, dla próbki GSiC-8 liczba warstw określona ramanowsko wynosi od 1 do 30 (Tabela 11.2 na str. 136), natomiast dyfrakcyjnie określono rozkład, w którym występuje też frakcja o nieznacznie większej liczbie warstw (37). Zmiany odległości międzypłaszczyznowej wykazują podobny trend w funkcji czasu wzrostu jak te stwierdzone dla próbek wykonanych inną metodą na podłożach Si (zob. Rys. 5 w ref. [A]).

W **Rozdziale 12 („Grafen interkalowany wodorem”, str. 140-151)** Autor szczegółowo przedstawia i analizuje wyniki swoich badań dla warstw grafenowych z wbudowanymi atomami wodoru. Dla próbek analizowanych w tym rozdziale, wykonanych dwiema różnymi metodami, przeprowadzono systematyczne badania własności strukturalnych i elektrycznych. W każdej serii porównano własności próbki niewodorowanej, nawodorowanej i odwodorowanej w procesie wygrzewania. Między próbkami danej serii występują wyraźne różnice. W szczególności, powiększenie odległości między płaszczyznami grafenowymi, obserwowane poprzez pomiary rentgenowskie i potwierdzone przez wyniki mikroskopii elektronowej, jest dowodem wbudowania wodoru pomiędzy te płaszczyzny w trakcie procesu wodorowania. Informację o lokalizacji atomów wodoru w próbce uzyskano dzięki pomiarom uzupełniającym metodą spektroskopii osłabionego całkowitego odbicia w podczerwieni (FTIR-ATR). Powiązanie zjawiska powiększenia odległości międzypłaszczyznowej z wbudowaniem wodoru, dokonane na bazie stosunkowo prostej metody eksperymentalnej, uważam za interesujący i ważny wynik rozprawy. W trakcie wygrzewania następuje częściowe lub całkowite usunięcie wodoru spomiędzy warstw grafenowych. Zależność zmian zachodzących w wyniku wygrzewania w funkcji temperatur udokumentowano na Rys. 12.9. Rysunek ten pokazuje potwierdzony też przez badania FTIR fakt, że usunięcie wodoru następuje poprzez wygrzanie w temperaturze 900°C (wynik wstępnych badań,

A Soin N. et al. (2011). Exploring the fundamental effects of deposition time on the microstructure of graphene nanoflakes by Raman scattering and X-ray diffraction. *CrystEngComm*, 13(1), 312-318.

opublikowanych w pracy Tokarczyk *et al.* [163] to była temperatura nieco wyższa, 1000 – 1050°C).

Część IV

W **Rozdziale 13 („Podsumowanie” (str. 152-155))** zwięźle i w przejrzysty sposób przedstawiono rezultaty otrzymane w badaniach opisanych w rozprawie. Zawiera on podstawowe wnioski i uwagi końcowe rozprawy.

Komentarze i uwagi krytyczne

Rozprawa ma czytelną i logiczną strukturę. Autor wykazał się dużą starannością w redakcyjnym opracowaniu rozprawy, tak tekstu, jak i rysunków i tabel. Warto zauważyć, że rozprawa pisana jest ładnym językiem. W tekście można spotkać nieliczne drobne niedociągnięcia (przykłady podano poniżej), zauważyłem zaledwie kilka istotniejszych usterek językowych utrudniających zrozumienie oraz nieco więcej drobnych błędów, w tym literówek. Użyte składnia i styl poza kilkoma nieistotnymi wyjątkami (zob. Tabela 1 poniżej) są bez zarzutu. Moje komentarze i uwagi krytyczne do treści pracy ograniczają się do zwrócenia uwagi na pewne niejasności i brak w opisie niektórych szczegółów:

1. Autorzy pracy [^B] zaproponowali rozważenie grafenu jako materiału służącego do przechowywania wodoru. Zastosowanie to, chociaż dalekie od realizacji, jest warte zacytowania lub komentarza w rozprawie, której jeden z rozdziałów poświęcony jest oddziaływaniu grafenu właśnie z wodorem.
2. W Rozdz. 2 na str. 17 mowa jest o stabilności faz grafitu – nie podano na jakiej literaturowej podstawie opierają się te informacje; nie jest jasne, czy termodynamiczna stabilność lub niestabilność tych faz wynika z badań eksperymentalnych czy przesłanek teoretycznych, czy może z jednych i drugich.
3. Charakterystyki liczbowe własności fizykochemicznych grafenu na tle innych materiałów są istotne dla podkreślenia unikatowości tego materiału. W Rozdz. 3 na str. 27 przedstawiono własności optyczne i elektryczne grafenu charakteryzując je liczbowo, natomiast dla własności mechanicznych (moduł Younga i wytrzymałość na rozciąganie) żadnych liczb nie podano.
4. W Rozdz. 6 na str. 67 pierwszy akapit podrozdziału 6.1 stanowi logiczną część wstępu tego rozdziału i powinien być umieszczony przed tytułem podrozdziału 6.1.
5. Na str. 69 mowa jest o „częściowym” przepuszczaniu linii Cu K_β przez rentgenowski układ optyczny. Określenie „częściowe” nie jest w tym przypadku precyzyjne, gdyż natężenie tej linii jest w pokazanych obrazach dyfrakcyjnych raczej śladowe. Uwaga powyższa nie odnosi się do linii wolframu (ta linia jest bliżej linii Cu K_α , w związku z czym efektywna eliminacja jest odpowiednio słabsza niż dla linii Cu K_β).
6. Opis dyfraktometru wysokorozdzielczego podany w Rozdz. 6 wydaje się zbędny, gdyż z treści pracy nie wynika, by to stanowisko było w rozprawie wykorzystywane.
7. W pracy pokazano wyniki pomiarów dotyczące interpretacji kilku lauegramów (Rozdz. 6, str. 90-93) i topogramów (str. 82-83) rentgenowskich. Nie opisano, choćby w skrócie, urządzeń pomiarowych i parametrów tych pomiarów (czas, monochromatyczność lub

^B Jin Z. et al. (2011). „Nano-engineered spacing in graphene sheets for hydrogen storage”, *Chem. Mater.* 23(4), 923-925

polichromatyczność wiązki, obecność lub nieobecność linii charakterystycznych, napięcie i natężenie prądu generatora itp.). Informacje takie są istotne z punktu widzenia zrozumienia wyników otrzymanych tymi uzupełniającymi technikami. Brak jest też informacji o aparaturze służącej pomiarom ramanowskim.

8. Interpretacja rysunków 7.7 – 7.9 w Rozdz. 7, mówiąca o potwierdzeniu występowania niewielkiej domieszki fazy 3C metodą rentgenowską, byłaby pewniejsza, gdyby istniała próbka porównawcza z istotnie większą zawartością tej fazy (co najmniej kilka procent w objętości kryształu). Interpretację tę mogłoby wzmocnić zbadanie map węzłów sieci odwrotnej, co prawdopodobnie wymaga jednak zbyt długiego czasu pomiarowego.
9. Na str. 78 Rozdz. 7 (lin. 16) czytamy: „obserwacja refleksów zabronionych możliwa jest z powodu defektów sieci” – nie określono tu rodzaju defektów, które wchodzą w rachubę; ogólniej mówiąc, możliwe są jeszcze inne przyczyny pojawiania się refleksów zabronionych na obrazach dyfrakcyjnych (zob. np.: [6]).
10. W Rozdz. 8 na str. 90-91 i dalszych przedstawiono dopasowanie kształtu refleksów za pomocą funkcji Voigta lub Gaussa. Nie podano przyczyny wyboru tej czy innej funkcji.
11. Pierwsze zdanie 3-go akapitu na stronie 103 zawiera skrót myślowy (co prawda wyjaśniony w następnych zdaniach) – wybór metody wytwarzania wpływa na charakter (grubość warstwy) i poprzez to – na charakter wyników pomiarów dyfrakcyjnych.
12. W Rozdz. 10 na str. 129 podano, że we wzorze Scherrera stosowano stałą K o wartości 0.8. Nie jest jasne, dlaczego przyjęto właśnie taką wartość tej stałej (w literaturze występują różniące się nieco liczby).
13. Krzywe teoretyczne na Rys. 11.1 – 11.4 (Rozdz. 11, str. 135-136) zawierają drobne oscylacje w pobliżu głównego refleksu. Oscylacje te są praktycznie niewidoczne na krzywych doświadczalnych. W pracy brakuje komentarza na temat przyczyny występowania tych oscylacji i powodu ich braku na krzywych eksperymentalnych.
14. Wyniki dotyczące odwodorowania obserwowanego w trakcie procesu wygrzewania, podane w Rozdz. 12, są zbliżone do wcześniejszych (Riedl *et al.* [167]). W cytowanej pracy podano, że proces uwalniania wodoru rozpoczyna się powyżej 700°C, a do kompletnego zakończenia tego procesu potrzebna jest temperatura 1000°C; wyniki podane w cytowanej w rozprawie pracy Elias *et al.* [40], uwzględniające również własności elektryczne, różnią się od powyższych. Podobieństwa i różnice w wartości temperatury, w której wodór zostaje usunięty z wnętrza lub powierzchni warstwy, w stosunku do wcześniejszej pracy Autora i w stosunku do literatury (niekoniecznie tylko tej wymienionej wyżej), powinny zostać skomentowane w rozprawie. Dla czytelnika jest interesujące, czy różnice te biorą się (lub mogą się brać) z natury próbek, występujących w nich defektów, parametrów wygrzewania, czy rodzaju lub dokładności zastosowanych metod badawczych.
15. Z tekstu rozprawy (str. 11 i 65) wynika, że wcześniejsze badania dyfrakcyjne grafenu, w szczególności na podłożach SiC, wykonywane były z użyciem wiązki synchrotronowej, na str. 65 podane zostały odnośniki do takich prac. Wartość wyników przedstawionych w rozprawie nie budzi wątpliwości, jednak szkoda, że w dyskusji kończącej rozprawę Autor nie porównał własnych rezultatów z wybranymi cudzymi wcześniej opublikowanymi dla cienkich warstw grafenowych osadzonych na podłożach SiC lub innych.

^c D. Mills *et al.* (1980). Synchrotron-radiation measurements of forbidden reflections in silicon and germanium, *Phys. Rev. B* 22, 2887. (Pomiar przy użyciu dyfraktometru Bruker D8)

Tabela 1. Uwagi dotyczące stylu i prezentacji graficznej:

<i>str.</i>	<i>linia</i>	<i>treść uwagi</i>
37	15 od dołu	zwykle używane określenie brzmi „błędy ułożenia”, nie „błędy ułożen” (ang.: stacking faults)
50	3,4 od dołu	winno być „lampa emituje” zamiast „lampa posiada”
65	3 od dołu	zamiast „prac szerzej poświęconej dyfrakcji” winno być „prac, w szerszym zakresie poświęconych dyfrakcji”
77	4 od dołu	zamiast „gdyby ... byłyby” winno być „gdyby ... były”
78	11	zamiast „z minimalną wartością” powinno być „z niewielką wartością” lub podobnie
92	11	mowa jest o „poskręcanych kolumnach” grafitu, w tym miejscu byłby przydatny rysunek, poglądowo przedstawiający to skrócenie
104	6 od dołu	zamiast „zminimalizowanie znacznej liczby błędów” winno być „zminimalizowanie (zredukowanie) błędu systematycznego” lub podobnie
125	14	wyrażenie „trzecią grupą była próbka” lepiej by było zastąpić np. przez „trzecią grupę stanowiła tylko jedna próbka” lub podobnie
148	4	w wyrażeniu „identyfikacja procesu interkalacji” lepiej by było zastąpić słowo „identyfikacja” np. słowem „udokumentowanie”

Uwagi końcowe

W rozprawie przedstawiono metodykę pomiarową i wyniki badań dyfrakcyjnych (w tym topograficznych), a także ramanowskich i innych, dla ultracienkich warstw grafenowych mających potencjalne zastosowanie w układach elektronicznych. Warstwy takie cechują się niezwykle małą grubością, unikalnymi własnościami fizykochemicznymi. Szczegółowa analiza, zwłaszcza nie mająca charakteru niszczącego analiza rentgenowska, pozwala na optymalizację warunków wzrostu takich warstw.

Wyniki przedstawione w rozprawie i w pięciu publikacjach Autora pokazują, że nowoczesne dyfraktometry z odpowiednią optyką i z klasycznym generatorem mogą dostarczyć podstawowych informacji o strukturze grafenu, co jest szczególnie ważne dla pracowni technologicznych, które potrzebują wsparcia badawczego na bieżąco. Laboratoryjne rentgenowskie instrumenty pomiarowe nie są ukierunkowane na prowadzenie badań tego typu. W pracy opanowano technikę pomiarową dającą możliwość pomiarów w laboratorium nawet dla supercienkich warstw.

Możliwości pomiarowe są większe dla bardziej wyspecjalizowanych dyfraktometrów niż ten użyty w rozprawie – np. jeśli zastosować wyższą moc generatora (jest to możliwe w przypadku układu wyposażonego w rotującą anodę) i/lub układy optyczne zapewniające skupienie wiązki padającej na małym obszarze; spodziewam się, że – o ile będą w zasięgu dostatecznie duże i jednorodne próbki – istotnym uzupełnieniem takich metod dyfrakcyjnych mogą być metody reflektometrii rentgenowskiej, dostępne na nowoczesnych dyfraktometrach [D]. Z drugiej strony, w badaniach szczegółowych nic nie zastąpi układów pomiarowych

^D Przykład badań metodą reflektometryczną można znaleźć np. w: Emery J. et al. (2011). Structural analysis of PTCDA monolayers on epitaxial graphene with ultra-high vacuum scanning tunneling microscopy and high-resolution X-ray reflectivity. *Surface Science* 605(17), 1685-1693.

zainstalowanych na liniach synchrotronowych, ze względu na ich szczególne parametry: dobór długości fali, natężenie o rzędy wielkości większe, kolimację lub/i skupianie wiązki padającej do dziesiątek mikronów a nawet dziesiątek nanometrów.

Na str. 65 Autor podkreśla, że dyfrakcyjne metody stosowano dla grafenowych próbek proszkowych, a dla grafenu na podłożach SiC badania dyfrakcyjne wykonywano z pomocą promieniowania synchrotronowego. Prac poświęconych grafenowi wydano setki tysięcy, wśród nich można spotkać wykonane na laboratoryjnym sprzęcie: przykład badań dla grafenu objętościowego to praca [E], szczególnie liczne są prace z udziałem dyfrakcji rentgenowskiej dla nanokompozytów – chcę podkreślić, że tematyka próbek objętościowych (proszkowych) wykracza poza tematykę omawianej rozprawy, ma tylko znaczenie porównawcze. Prac takich dla cienkich warstw grafenowych jest niewiele, dyfrakcja rentgenowska ma w nich cele ograniczone, służy głównie jako metoda identyfikacji. Można spotkać przykłady dla grubych [F] lub nieokreślonej grubości [G],[H] warstw grafenowych. Istnieją również pojedyncze prace, w których efekty dyfrakcyjne widoczne na laboratoryjnie zmierzonych dyfraktogramach zinterpretowano jako pochodzące od cienkich i supercienkich warstw grafenowych, jednak publikacje takie (jak zauważył Autor rozprawy) dotyczą grafenu na podłożach innych niż SiC (zob. na przykład ref. [A], [I], [J]).

Obserwowane niedocnienie metod dyfrakcyjnych w badaniach natury warstw grafenowych jest konsekwencją trudności napotykanych dla warstw grafenowych, trudności związanych ze stosunkowo słabym rozpraszaniem na atomach węgla, bardzo małą grubością i zdefektowaniem badanych obiektów. Jednak rentgenowskie techniki pomiarowe rozwijają się i jak pokazuje treść rozprawy, rola tych technik może wzrosnąć w niedalekiej przyszłości. Rozprawa doktorska mgra Mateusza Tokarczyka stanowi istotny krok naprzód w dziedzinie wykorzystania tych technik, jako systematyczne studium demonstrujące zgodnie z postawionymi na początku celami, że (a) dyfrakcyjne metody wykorzystujące sprzęt laboratoryjny mogą służyć charakteryzacji cienkich warstw grafenowych, dając, w wyniku analizy i modelowania obrazów dyfrakcyjnych informacje pożyteczne dla technologa hodującego warstwy grafenowe, (b) opisując wyniki badań strukturalnych dla zestawu próbek grafenowych wykonanych dwiema różnymi metodami i (c) przedstawiając szczególnie interesujące wyniki dotyczące grafenu wodorowanego.

Badania dyfrakcyjne zostały w rozprawie wsparte innymi metodami, np. metodą spektroskopii ramanowskiej, jednak rola metod dyfrakcyjnych jest tu wiodąca. Spodziewam się, że metodyka pomiarów dyfrakcyjnych i obliczeń służących interpretacji opisana w rozprawie będzie przydatna w przyszłości w dalszych badaniach grafenu i w badaniach innych strukturalnie pokrewnych układów.

^E Yan J. et al. (2012). High-performance supercapacitor electrodes based on highly corrugated graphene sheets. *Carbon* 50(6), 2179-2188.

^F Marinkas A. et al. (2013). Graphene as catalyst support: The influences of carbon additives and catalyst preparation methods on the performance of PEM fuel cells. *Carbon* 58, 139-150

^G Tang L. et al. (2009). Preparation, structure, and electrochemical properties of reduced graphene sheet films. *Advanced Functional Materials* 19(17), 2782-2789. (Pomiar przy użyciu dyfraktometru Bruker D8)

^H Nethravathi C. et al. (2008). Chemically modified graphene sheets produced by the solvothermal reduction of colloidal dispersions of graphite oxide. *Carbon* 46(14), 1994-1998. (Pomiar przy użyciu dyfraktometru Bruker D8)

^I Zhang S. et al. (2011). Polyelectrolyte-induced reduction of exfoliated graphite oxide: a facile route to synthesis of soluble graphene nanosheets. *ACS nano* 5(3), 1785-1791. (Pomiar przy użyciu dyfraktometru Philips X'Pert)

^J Amamath C.A. (2011). Efficient synthesis of graphene sheets using pyrrole as a reducing agent. *Carbon* 49(11), 3497-3502. (Pomiar za pomocą aparatu Rigaku z rotującą anodą)

Podsumowanie

W rozprawie przedstawiono badania metodami dyfraktometrii i topografii rentgenowskiej przeprowadzono z wykorzystaniem odpowiednio zmodyfikowanej aparatury laboratoryjnej (układ optyki rentgenowskiej uzupełniono o zwierciadło rentgenowskie). Autor wykonał zaplanowany kompleksowy program badawczy, obejmujący szczegółowe określenie własności strukturalnych grafenu dla próbek o różnej grubości wykonanych dwiema różnymi metodami. Zrozumienie struktury badanych warstw ma istotne znaczenie dla dalszego postępu w tej dziedzinie, a zmodyfikowane dla celów pracy metody eksperymentalne mogą zostać użyte w badaniach innych pokrewnych materiałów nowoczesnej elektroniki.

Program badań został przez mgra Mateusza Tokarczyka wykonany wzorowo i cele pomiarowe, postawione na początku rozprawy, zostały osiągnięte z należytą starannością. Sukcesem doktoranta jest:

- pokazanie, że laboratoryjne techniki dyfrakcji można stosować do badań grafenu (naturalnie kosztem znacznie wydłużonego ale akceptowalnego czasu pomiarowego),
- szczegółowe porównawcze scharakteryzowanie różnych warstw grafenowych pod względem ich jednorodności.
- zbadanie procesów wodorowania i odwodorowania próbek grafenowych, prowadzące do zrozumienia lokalizacji atomów wodoru w warstwach grafenowych i do określenia temperaturowej stabilności takich materiałów.

Mgr Tokarczyk wykorzystał starannie dobraną metodykę pomiarową, a otrzymane dane eksperymentalne zostały wnikliwie przeanalizowane w oparciu o dostępną wiedzę literaturową. Rozprawa napisana jest poprawnym i zrozumiałym językiem, a usterki są nieliczne i mają drugorzędne znaczenie i nie mają wpływu na ogólną pozytywną ocenę rozprawy. Wyniki uzyskane przez doktoranta na temat strukturalnych własności grafenu mogą mieć istotne znaczenie dla dalszego rozwoju technologii ultracienkich warstw grafenowych i innych.

Stwierdzam, że rozprawa doktorska mgra Mateusza Tokarczyka spełnia bez zastrzeżeń warunki stawiane pracom doktorskim i wnoszę o dopuszczenie Autora rozprawy do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Dodatkowo, wnioskuję o wyróżnienie rozprawy, uzasadniając ten wniosek jej wyżej udokumentowanymi osiągnięciami naukowymi w dziedzinie metodyki pomiarów oraz charakterystyki warstw grafenowych i warstw grafenowych zawierających wodór. Rozprawa doktorska mgra Mateusza Tokarczyka prezentuje wysoki poziom merytoryczny. Autor we właściwy sposób zrealizował szeroki program badawczy, umiejętnie planując i prowadząc eksperymenty laboratoryjne, i dokonując starannej interpretacji danych eksperymentalnych. Rezultatem badań są cenne informacje o strukturze warstw grafenowych, w tym warstw wodorowanych.

