

Montpellier, 13.04.2015 r.

Prof. dr hab. Wojciech Knap
CNRS-UNIVERSITE MONTPELLIER2
Laboratory Charles Coulomb
Place E. Bataillon
34 950 MONTPELLIER
France

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr. Johannesesa Bindera
pt. „Carbon based nanostructures for detectors and biosensors”

Badania grafenu oraz jego pochodnych są intensywnie prowadzone na całym świecie. Jest to materiał interesujący zarówno ze względu na unikatowe właściwości elektronowe, optyczne i mechaniczne, ważne z punktu widzenia różnorodnych zastosowań, jak też ze względu na procesy fizyczne występujące w systemach dwuwymiarowych. Badania grafenu spowodowały też otwarcie zupełnie nowych obszarów naukowych związanych materiałami warstwowymi takimi jak np. MoS_2 , WSe_2 , h-BN. Rozprawa mgr. Johannesesa Bindera podejmuje problematykę badań podstawowych, ważnych z punktu widzenia wykorzystania płaskich struktur węglowych do konstrukcji różnego rodzaju sensorów i biosensorów. W zamierzeniu, autor chciał wytworzyć struktury grafenowe umożliwiające zbadanie efektów, mających znaczenie dla działania sensorów. W pracy zbadano trzy różne typy struktur. Dwie z nich bazowały na grafenie epitaksjalnym wyhodowanym na podłożach SiC w Instytucie Technologii Materiałów Elektronicznych w Warszawie. Trzeci typ badanych struktur stanowiły wysokiej jakości naturalne płatki grafenu występujące na powierzchni grafitu. Wszystkie badania podjęte w pracy doktorskiej łączył jeden cel - zbadanie jak zewnętrzne zaburzenie (pole elektryczne, pole magnetyczne czy też środowisko chemiczne) wpływają na właściwości elektryczne i optyczne struktur grafenowych. W mojej opinii dostarczyły one cennych informacji mających znaczenie dla konstrukcji sensorów grafenowych, jak też o interesujących procesach fizycznych zachodzących w grafenie.

Praca mgr. Johannesesa Bindera została podzielona na 7 rozdziałów, które wraz z dodatkami i bibliografią składają się 140 stron tekstu. Po spisie treści autor umieścił listę rysunków (w sumie 91) oraz oznaczenia skrótów używanych w pracy, które ułatwiają czytanie pracy.

W rozdziale 1 przedstawił argumenty przemawiające za wykorzystaniem grafenu jako materiału obiecującego z punktu widzenia zastosowań detektorowych. W tym rozdziale zebrał też, ważne dla badań podejmowanych w pracy, informacje o strukturach grafenowych, poczynawszy od grafenu, na graficie skończywszy.

Rozdział 2 podzielony został na trzy części. W pierwszej znalazły się ważne informacje dotyczące spektroskopii ramanowskiej struktur grafenowych, ze

szczególnym uwzględnieniem możliwości wyznaczenia koncentracji nośników, liczby warstw grafenowych w strukturze, naprężeń oraz uzyskania informacji dotyczących poziomu zdefektowania grafenu. W tym rozdziale wyjaśniono szczegółowo zależność rezonansowego oddziaływania elektron-fonon od koncentracji nośników w grafenie, z uwzględnieniem roli tzw. anomalii Kohn'a. W drugiej części tego rozdziału przedstawiony został stan wiedzy na temat rezonansowego oddziaływania modów fononowych ze wzbudzeniami elektronowymi w systemie poziomów Landaua. W trzeciej części rozdziału 2 zawarte zostały podstawowe informacje o bramkowaniu elektrochemicznym oraz woltamperometrii cyklicznej, przydatne do analizy wyników uzyskanych dla jednoczesnych badań ramanowskich i elektrycznych grafenu bramkowanego w roztworze wodnym.

W rozdziale 3 umieszczone zostały informacje dotyczące użytych w pracy układów doświadczalnych: układu ramanowskiego oraz układów do pomiarów transportowych (dostępnych na Wydziale Fizyki Uniwersytetu Warszawskiego), układu magneto-spektroskopii ramanowskiej (używanego podczas pomiarów w Laboratorium Silnych Pól Magnetycznych w Grenoble) oraz systemu do implantacji (użytego podczas pobytu w Australian National University, Canbera).

W rozdział 4 przedstawione zostały wyniki jednoczesnych badań ramanowskich i elektrycznych grafenu bramkowanego w roztworze wodnym. Jest to moim zdaniem najważniejsza i najbardziej nowatorska część rozprawy. Mgr Johannes Binder samodzielnie przygotował struktury grafenowe użyte w tych badaniach, poczynając od zaprojektowania masek do litografii, napylenie kontaktów metalicznych, po zabezpieczenie struktur przy użyciu specjalnej żywicy. Zbudował też własnego pomysłu komorę optyczną umożliwiającą jednoczesne pomiary ramanowskie oraz elektryczne grafenu bramkowanego poprzez przykładanie napięć do elektrody umieszczonej w roztworze. Wykorzystał tutaj fakt przezroczystości podłoża SiC dla światła laserowego (532 nm) używanego do pobudzania efektu Ramana w grafenie. Pomiary te umożliwiły zaobserwowanie, w temperaturze pokojowej, dotychczas nie obserwowanego, rezonansowego sprzężenia nośników ładunku w dwuwarstwie grafenowej z fononem G. Ta obserwacja pozwoliła na „kalibrację” układu, która umożliwiła określenie geometrycznej pojemności układu z uwzględnieniem kwantowej pojemności grafenu.

Dodatkowo mgr Johannes Binder wykazał, że przykładanie odpowiednio dużych napięć pomiędzy bramkę, grafenem inicjuje, częściowo odwracalne reakcje, chemiczne w grafenie. Pojawienia się charakterystycznych widm ramanowskich, odpowiadających wiązaniom węgiel-wodór, pozwoliło je zinterpretować jako przejaw chemisorpcji wodoru na grafenie. Uzyskane wyniki pokazują, że zastosowany przez mgr. Johanna Bindera układ może służyć do kontrolowania przebiegu reakcji chemicznych w grafenie w roztworze wodnym. Może być np. wykorzystany do funkcjonalizacji grafenu, która jest bardzo ważna z punktu widzenia selektywności sensorów grafenowych.

Rozdział 5 poświęcony jest zagadnieniu bramkowania grafenu epitaksjalnego z wykorzystaniem bramki wbudowanej w podłoże SiC. Takie rozwiązanie jest bardzo obiecujące z punktu widzenia biosensorów, w których grafen (odpowiednio sfunkcjonalizowany) mógłby być łatwo wyeksponowany na działanie bodźców zewnętrznych. Wykorzystując implantację azotu do SiC uzyskano przewodzącą warstwę o przewodnictwie typu n na pewnej głębokości pod powierzchnią podłoża. Po

wyhodowaniu na takim podłożu warstwy grafenu i odpowiedniej jej strukturyzacji z użyciem litografii mgr. Johannes Binder wykonał pomiary transportowe w temperaturach w zakresie 10-300K oraz pomiary magnetotransportowe w polach do 12 T. Wykazały one, że w niskich temperaturach (ok. 40 K) można w takich strukturach uzyskać efekt zmiany koncentracji nośników w grafenie. Niestety w niskich temperaturach pojawiło się zjawisko histerezy, spowodowane prawdopodobnie poprzez nie wyjaśnione jeszcze do końca zmiany ładunkowe defektów i głębokich centrów w podłożu SiC. Tak więc, zasadność koncepcji konstrukcji tego rodzaju struktur do celów sensorowych, dodatkowych badań i technologicznego dopracowania (pasywacja defektów??). Można zadać pytanie jakie możliwości w tym zakresie wskazałby mgr Johannes Binder.

W rozdziale 6 przedstawiono badania magneto-ramanowskie wysokiej jakości płatków grafenowych występujących na powierzchni grafitu. Badania te skupiały się na zagadnieniu modyfikacji właściwości grafenu poprzez oddziaływanie z podłożem. Problem ten dotyczy w zasadzie dowolnego rodzaju grafenu, zarówno grafenu epitaksjalnego na SiC, jak też grafenu odkładanego na innych podłożach. Wysoka jakość płatków występujących na graficie pozwala badać efekty związane z np. orientacją płatka grafenowego względem podłoża grafitowego. Niedawne badania transportowe, przeprowadzane pojedynczych płatkach grafenowych o różnej dezorientacji względem podłoża wykazały znaczące zmiany w strukturze pasmowej grafenu, które zinterpretowano jako przejaw periodycznego zaburzenia zależnego od kąta dezorientacji pomiędzy płatkami a podłożem (daje to możliwość tzw. „klonowania” stożków Diraca). Zajęcie się tą tematyką plasuje badania mgr. Johannes Bindera w nurcie najnowszych badań grafenu na świecie. Dotychczas efekty te były obserwowane jedynie w badaniach transportowych i wykazanie możliwości badań z użyciem spektroskopii ramanowskiej uważam za bardzo cenne. Badania ramanowskie z użyciem pola magnetycznego, przeprowadzone zostały w Laboratorium Silnych Pól Magnetycznych w Grenoble. Wykazały one, że wzajemne odległości pomiędzy poziomami Landaua, w ustalonym polu magnetycznym, różnią się dla płatków grafenowych o różnej dezorientacji. Ten wynik zinterpretowano w języku zmiany prędkości Fermiego wywołanej oddziaływaniem płatków z podłożem. Wynik ten jest o tyle istotny, że zmiany prędkości Fermiego, potwierdzone również poprzez badania efektów rezonansowego oddziaływania elektron-fonon, występowały dla bardzo niskich kątów dezorientacji, które nie dają wyraźnych linii (np. obecności tzw. Linii R) w widmie ramanowskim. Z tego powodu autor nie wykluczył, że za obserwowane efekty może odpowiadać nie tylko zmiana kąta orientacji płatka względem podłoża, ale również inne efekty. Wątpię, czy można poznać opinię mgr. Johannes Bindera dotyczącą ich natury i kierunku ewentualnych dodatkowych badań. Czy – na przykład – zasadne byłoby przeprowadzenie jednoczesnych badań ramanowskich i elektrycznych na bramkowanych płatkach grafenowych?

Przeprowadzone badania mikro-ramanowskie w silnych polach magnetycznych do 14 T wykazały dotychczas nieobserwowane rezonanse pomiędzy wzbudzeniami elektronowymi i fononami z pobliża punktu Γ oraz punktu K strefy Brillouina. W pracy podano przekonujące wyjaśnienia obserwowanych efektów i wykazano, że między innymi kształt przejść elektronowych pomiędzy poziomami Landaua jest silnie modyfikowany przez oddziaływanie z podłożem. Można się więc zgodzić, z autorem, że

badania magnetospektroskopowe dostarczają cennych informacji o oddziaływaniu grafenu z podłożem. Ma to ważne znaczenie dla wszelkich zastosowań i stanowi ciągle otwarty obszar badań podstawowych.

W rozdziale 7 mgr Johannes Binder podsumował podstawowe wyniki pracy i nakreślił kierunki dalszych badań. Na końcu rozprawy umieszczona została bardzo bogata bibliografia, która z pewnością ułatwi czytelnikowi rozszerzenie wiedzy związanej z grafenem.

W swojej rozprawie mgr Johannes Binder wykazał się bardzo dobrą znajomością literatury przedmiotu. Praca jest napisana jasno i ma strukturę właściwą dla prac naukowych. Rozprawa może być bardzo dobrym materiałem źródłowym zarówno dla specjalistów jak też studentów i doktorantów specjalizujących się w badaniach grafenu, w szczególności struktur grafenowych poddanych działaniu roztworów wodnych.

Mgr Johannes Binder pokazał w swojej rozprawie doktorskiej, że jest już dojrzałym naukowcem, potrafiącym samodzielnie przygotować, przeprowadzić skomplikowane eksperymenty i je interpretować, wykorzystując zaawansowane metody analizy danych pomiarowych. Jest współautorem 8 prac opublikowanych w czasopiśmie z listy filadelfijskiej. Trzy z nich są bezpośrednio związane z rozprawą doktorską. Mam nadzieję, że manuskrypt pracy pt. „*In-situ Raman spectroscopy of the graphene/water interface of solution gated field effect transistor: electron-phonon coupling and spectroelectrochemistry*”, zamieszczony na stronach Archive, zostanie również wkrótce opublikowany.

W mojej opinii rozprawa mgr. Johanna Bindera spełnia wszystkie ustawowe wymagania dotyczące prac doktorskich. Nowatorskość podjętych badań w zakresie jednoczesnych pomiarów ramanowskich i bramkowania w roztworze wodnym, które doprowadziły do obserwacji rezonansowego oddziaływania elektron-fonon (z fononem G) w dwuwarstwowej strukturze grafenowej, w temperaturze pokojowej, stanowi moim zdaniem podstawę do wyróżnienia rozprawy. Biorąc to pod uwagę, wnioskuję o dopuszczenie mgr. Johanna Bindera do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Sincerely Yours,



Prof. Dr. Wojciech KNAP

Directeur de Recherche,

CNRS-UNIVERSITE MONTPELLIER2

Laboratoire Charles Coulomb

Place E. Bataillon

34 950 MONTPELLIER

Tel: +33 (0)467 14 45 18 Fax: +33 (0)467 14 30 31

E-Mail: knap@univ-montp2.fr

Laboratoire Charles Coulomb
UMR 5221 CNRS-UM2
Université Montpellier 2 - Bât. 21
Place Eugène Bataillon - CC074
34095 MONTPELLIER Cedex 5 - France