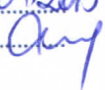


Dr hab. inż. Leszek Bryja
Profesor nadzwyczajny
Katedra Fizyki Doświadczalnej
Wydział Podstawowych Problemów Techniki
Politechnika Wrocławska

Dziekanat Wydziału Fizyki UW
Seksja ds. pracowniczych
Wpłynęło dn. 22.04.2015
podpis 

Recenzja rozprawy doktorskiej pana mgr Johanna Bindera
„Carbon based nanostructures for detectors and biosensors”

Recenzowana praca dotyczy bardzo aktualnej tematyki własności fizycznych ściśle dwuwymiarowych struktur krystalograficznych. Badania dwuwymiarowych struktur krystalicznych o grubościach rzędu pojedynczych warstw atomowych znacznie się zintensyfikowały po otrzymaniu na początku lat dwutysięcznych pojedynczej warstwy węgla o strukturze heksagonalnej (tzw grafenu) i zaobserwowaniu w tym materiale szeregu niezwykle fascynujących efektów. Grafen nie ma przerwy energetycznej, a nośniki w grafenie to fermiony Diraca. Badania grafenu zostały w krótkim czasie po jego odkryciu uhonorowane Nagrodą Nobla z fizyki (2010). Odkrycia związane z grafenem, zapoczątkowane znalezieniem łatwej metody jego pozyskiwania poprzez odrywanie pojedynczych warstw z monokryształów, zapoczątkowały również gwałtowny wzrost badań innych warstwowych materiałów, np. chalcogenków metali przejściowych, takich jak MoS_2 , MoSe_2 , WS_2 czy WSe_2 . W tym przypadku badania te są stymulowane potencjalnymi zastosowaniami w optospintronice. Grafen jest przedmiotem niezwykle intensywnych badań na całym świecie nie tylko ze względu na unikalne własności fizyczne ale również ponieważ jest on uważany za bardzo obiecujący materiał do zastosowań dotyczących czujników, gdyż posiada on doskonałe właściwości elektryczne i optyczne oraz wykazuje kompatybilność ze związkami organicznymi. Właśnie połączonym badaniom optycznym i elektrycznym warstw grafenu pod kątem ich zastosowań w optoelektronice jest poświęcona rozprawa doktorska pana Johanna Bindera. Fakt, że badania grafenu lawinowo narastały po odkryciach Konstantina Nowosielowa i Andre Geima spowodował, że trudno jest wykonać nowe, oryginalne badania tak w zakresie badań podstawowych (teorii i doświadczenia) jak i aplikacyjnych. Udało się to kolegom z Uniwersytetu Warszawskiego, a praca doktorska pana magistra Johanesa Bindera ma ważny wkład do tych osiągnięć.

Celem badań mgr Johanesa Bindera było zbadanie i interpretacja procesów fizycznych występujących w różnych węglowych nanostrukturach zaprojektowanych pod kątem dalszych zastosowań w detektorach lub sensorach. Doktorant przebadał trzy różne typy struktur: dwie oparte na epitaksjalnych warstwach grafenu wytworzonych na węglu krzemu (SiC) oraz jedną na warstwach grafenu naturalnie występującym na powierzchni grafitu o wysokiej jakości. We wszystkich trzech strukturach można było, poprzez odpowiednie zastosowanie kombinacji zewnętrznych pól (elektrycznego lub magnetycznego) i otoczenia chemicznego, w kontrolowany sposób zmieniać w szerokim zakresie koncentrację i rozkład ładunków łącznie z przeładowaniem struktury z typu p (nośniki dziurowe) na n (elektrony). Główną metodą badawczą pracy były pomiary widm Ramana, połączone z pomiarami elektrycznymi, których niezwykła precyzja i bardzo wnikliwa interpretacja pozwoliły na uzyskanie nowych, wartościowych wyników eksperymentalnych. Pomiary zostały wykonane w szerokim zakresie temperatur helowych ($T_{\min} = 2\text{K}$) do temperatur pokojowych ($T = 300\text{K}$) i pól magnetycznych od $B = 0\text{ T}$ do $B = 14\text{ T}$. Szczególnie ważne jest podkreślenie, że pomiary widm mikro Ramana w silnych polach magnetycznych, ze względu na ich złożoność, wykonywane są tylko w niewielu ośrodkach naukowych na świecie a w polach powyżej 10 T , zgodnie z wiedzą recenzenta tylko w Laboratorium Silnych Pól Magnetycznych w Grenoble.

Za najważniejsze rezultaty przedstawione w pracy uważam:

- Zaprojektowanie i wytworzenia tranzystora polowego na bazie grafenu z bramką wykonaną z roztworu wodnego NaCl (ang. Solution-Gated Graphene Field-Effect Transistor - SGFET) oraz wyznaczenie jego podstawowych parametrów takich jak pojemność geometryczna i kwantowa oraz wyznaczenia użytecznych napięć pracy bramki.
- Obserwacja i interpretacja procesów chemisorpcji wodoru na powierzchni grafenu, widocznych w widmach Ramana w strukturze tranzystora polowego SGFET, pojawiających się przy odpowiednio wysokich napięciach bramki.
- Zbadanie nowego efektu rezonansowego sprzężenia elektronu z fononem G w dwuwarstwowej strukturze grafenu w temperaturze pokojowej.
- Zaprojektowanie i wykonanie struktury tranzystorowej na bazie epitaksjalnego grafenu na SiC z implantowaną azotem tylną bramką, położoną w SiC w odległości około 550-900 nm.

- Zbadanie nowych dotychczas niezaobserwowanych rezonansowych sprzężeń elektron-fonom w widmach Ramana w silnych polach magnetycznych (do $B=14\text{T}$) płatków grafenowych występujących na powierzchni grafitu.
- Obserwacja i interpretacja zależności pomiędzy symetrią widm Ramana płatków grafenowych występujących na powierzchni grafitu a wartością prędkości Fermiego.

Doktorant jest współautorem 8 publikacji z listy filadelfijskiej. Dwie prace (jedna załączona do doktoratu) są aktualnie w trakcie recenzji.

W trakcie czytania rozprawy nasunęło mi się kilka pytań. I tak:

- Przy interpretacji wyników widm Ramana doktorant powołuje się na wcześniejsze prace, w których została określona zależność pomiędzy kształtem widm a ilością warstw grafenowych. Jakkolwiek interpretacja widm jest poprawna intrygujące jest pytanie czy doktorant próbował ją potwierdzić przeprowadzając dodatkowe, standardowe w przypadku badania pojedynczych warstw atomowych pomiary, np. w Mikroskopie Sił Atomowych.
- Przy badaniu wszystkich trzech struktur grafenowych w pomiarach widm Ramana doktorant stosuje tylko jedną linię lasera pobudzającego: $\lambda=532\text{ nm}$ dla dwóch struktur grafenowych na SiC i $\lambda=514,5\text{ nm}$ dla struktur grafenu na graficie. We wszystkich strukturach badana jest linia ramanowska drugiego rzędu 2D (G'), która wykazuje silne własności dyspersyjne w funkcji energii pobudzenia równą $\Delta\omega_{2D}/\Delta\omega_{\text{laser}} \sim 100\text{ cm}^{-1}$. Standardowymi liniami laserowymi wykorzystywanymi w badaniu widm Ramana są linie laserów argonowego - $\lambda=488\text{ nm}$ i $\lambda=514,5\text{ nm}$, neodym – YAG - $\lambda=532\text{ nm}$ i hel-neon – $\lambda=632,8\text{ nm}$. Zastosowanie tych linii dałoby możliwość zmiany energii linii 2D o około $\Delta E=60\text{ cm}^{-1}/\text{eV}$ i mogłoby dostarczyć dodatkowych informacji, np. o zmianie kształtu i szerokości linii. Dlaczego nie wykorzystano tej możliwości? Czy wiązało się to z trudnościami technicznymi czy z faktem, że badania takie zostały już przeprowadzone i jeśli tak czy można się na nie powołać.
- W przypadku struktur z zagrzebaną bramką w SiC wykonano, za pomocą specjalnie zaprojektowanych przez doktoranta masek, serię równoodległych kontaktów do bramki co $0,5\text{ mm}$. W pracy podane są tylko wyniki dotyczące

jednych kontaktów halowskich. Czy to oznacza, że zrobiono tylko jedną grupę kontaktów?

- Z rys. 5.5 wynika, że kontakty halowskie mają długość powyżej 1 mm a więc są co najmniej dwa razy dłuższe niż odległość pomiędzy kontaktami do zagrzebanej bramki w SiC. Czy to oznacza, że kontakty te są zwarte do bramki?

Wyżej sformułowane pytania traktuję bardziej jako zaproszenie do dyskusji niż jako zastrzeżenia.

Odnosząc się do strony formalnej pracy, to jej strukturę, język, zrozumiały tok interpretacji oraz i ogólne wrażenie, jakie sprawia oceniam bardzo wysoko. Praca napisana jest zrozumiale, jej układ jest bardzo logiczny, umiejętnie dobrana obszerna i aktualna literatura. Wykonane bardzo starannie rysunki są przemyślane i zdecydowanie pomagają w zrozumieniu wywodów. Drobne zastrzeżenia czy też raczej pytania mam do rysunków w postaci kolorowych (szarych) map, w których barwa kolorów opisuje intensywność przejść optycznych w widmach Ramana, np. rysunki: 4.20 a i c, 6.5 lewy i 6.6 a lub też barwa opisuje szerokość linii widmowych (np. rys. 5.7). Wydaje mi się, że rysunki mogłyby być dużo większe tak jak np. analogiczne rysunki: 6.7, 6.8 i 6.11. Na małych rysunkach trudno dostrzec szczegóły. Dodatkowo mam pytanie czy doktorant rozważał przedstawienie barwy kolorów w skali logarytmicznej zamiast liniowej co przy dużych różnicach w intensywności pozwalałoby lepiej uwypuklić szczegóły zmian widm.

W tekście znalazło się parę niefortunnnych sformułowań i literówek. Nie będę tych drobnych uchybień tu przytaczał, bo doktorant z pewnością większość z nich bez trudu znajdzie, jestem bowiem przekonany, że nie są one skutkiem jego niewiedzy.

Przedstawione powyżej, drobne usterki nie zmieniają faktu, że pracę mgr Johannesesa Bindera oceniam bardzo wysoko. Warto podkreślić bardzo dobre wprowadzenie do tematyki badań grafenu zaprezentowane przez doktoranta we wstępie, w tym jasnego, zwięzłego opisu teoretycznego badanych struktur i metod eksperymentalnych jak i opisu dotychczasowych badań z podaniem kompletnej literatury.

Szczególnie warty podkreślenia jest fakt, że doktorant nie tylko samodzielnie wykonał wszystkie pomiary eksperymentalne ale uczestniczył też w większości przedsięwzięć o charakterze projektowo-wykonawczym; strukturyzacja próbek od etapu projektowania

poprzez litografię do wykonania połączeń elektrycznych. Zaprojektował również i wykonał komórkę do równoczesnych pomiarów optycznych i elektrycznych, współpracującą ze spektrometrem ramanowskim.

Podsumowując: stwierdzam, że recenzowana praca doktorska zawiera nowe, istotne wyniki fizyczne i jest dowodem na bardzo duże umiejętności doktoranta w samodzielnym przeprowadzaniu eksperymentów jak i ich dogłębnej analizie. Doktorant wykazał się również dużą pomysłowością w zakresie wykorzystania wiedzy teoretycznej do realizacji zadań aplikacyjnych przy projektowaniu i wytwarzaniu detektorów opartych na strukturach węglowych.

Stwierdzam, że recenzowana praca spełnia wymagania stawiane dysertacjom doktorskim i wnoszę o dopuszczenie pana Johanna Bindera do publicznej obrony.

Jednocześnie, biorąc pod uwagę obszerność i rozstrzygający o interpretacji charakter nowych, ważnych rezultatów, uzyskanych przy użyciu bardzo zaawansowanych metod eksperymentalnych wnoszę o wyróżnienie pracy doktorskiej pana mgr Johanna Bindera.



/Leszek Bryja/

Wrocław, 15 kwiecień 2015