

Warszawa, 3 listopad 2014 roku

Recenzja pracy doktorskiej mgr Kacpra Grodeckiego
Właściwości optyczne grafenu epitaksjalnego na podłożach SiC
wykonanej na Wydziale Fizyki Uniwersytetu Warszawskiego pod opieką
dr hab. Andrzej Wysmolka prof. UW

Przedstawiona do oceny rozprawa doktorska oparta jest na wynikach pomiarów głównie efektu Ramana przeprowadzonych na prawie tysiącu próbek warstw węglowych wzrastanych różnymi metodami. Oznacza to, że omówione w pracy właściwości warstw węglowych zostały znalezione na podstawie kilku tysięcy widm ramanowskich, które wymagały stosownego opracowania. Jak widać rozprawa doktorska powstała na bazie bardzo bogatego i wymagającego olbrzymiego nakładu pracy materiału doświadczalnego. Nie dziwi więc, że w wyniku tych badań powstało już pięć poważnych prac, których współautorem jest mgr K. Grodecki.

Praca jest typową doświadczalną pracą z zakresu badań materiałowych. Jak pisze autor „Głównym celem rozprawy jest zbadanie wpływu różnych parametrów wzrostu na właściwości grafenu epitaksjalnego hodowanego metodą sublimacji oraz metodą CVD na podłożach SiC.” Jednak rozprawa przedstawia również sugestie jaka fizyka może się kryć za tymi różnicami, czyli jakie mechanizmy fizyczne te różnice wywołują.

Rozprawa została podzielona na dwie części. Pierwsza zawierająca 5 rozdziałów wprowadza czytelnika w zagadnienia otrzymywania warstw grafenu (przede wszystkim rozdział 3) oraz zagadnienia spektroskopii ramanowskiej ze szczególnym uwzględnieniem tak zwanego rezonansowego efektu Ramana występującego w grafenie. Na podstawie literatury przedstawiony został wpływ na widmo ramanowskie grafenu takich czynników jak naprężenia warstwy, obecność swobodnych nośników oraz obecność defektów. Na zakończenie tej części autor omawia, jako swego rodzaju wzorzec, widmo węgla amorficznego.

W drugiej części rozprawy zawierającej 6 rozdziałów autor przedstawia przede wszystkim wyniki swoich pomiarów efektu Ramana posiłkując się także, kiedy to konieczne do zrozumienia problemu, wynikami innych pomiarów wykonanych na

tych samych rodzajach próbek przez inne osoby (grupy). Mamy tu omówione zarówno widma „makroskopowego” efektu ramana, jak i widma „mikro” ramana. Aby odnieść się do wpływu struktury podłoża (tarasy i stopnie) na wzrost warstw grafenowych przedstawione zostały mapy różnych parametrów widm ramanowskich. Dzięki zminimalizowaniu zbierania sygnału do obszaru o średnicy około 350 nm możliwe było pokazanie istotnych cech warstw rosnących na tarasach (szerokich na kilka μm) oraz stopniach (szerokich na kilkaset nm). To pozwoliło na określenie różnic wzrostu próbek otrzymywanych metodą sublimacji i metodą CVD.

Na uwagę zasługują także wyniki dla próbek domieszkowanych azotem lub interkalowanych wodorem. Ta część pracy była możliwa dzięki bezpośredniej współpracy z grupą dr. W. Strupińskiego z Instytutu Technologii Materiałów Elektronicznych.

Tę część kończy podsumowanie a cała praca zakończona jest przedstawieniem planów badawczych jakie wynikają z omawianej pracy oraz bibliografią.

Praca ma prawidłowy układ i nie zawiera błędów merytorycznych. O dojrzałości naukowej autora świadczy także fakt, że tam gdzie nie wiadomo jak można wyjaśnić otrzymane wyniki to piszący jasno o tym mówi nie próbując zawiłych spekulacji.

Niestety strona „edytorska” pracy jest fatalna. Tekst w bardzo wielu miejscach ma niewiele wspólnego z poprawnym językiem polskim. Różnorodnych błędów tego typu jest zbyt wiele by je wszystkie dało się wymienić, ale podam kilka przykładów:

Jednak w odróżnieniu od pasma mechanizmu powstawania pasma D ... (str. 19);

... struktura pasmowa powoduje powstanie 9 pasm, z których aktywnych jest 5 ... (str. 20);

... rozmiar plamki skupionej na powierzchni próbki ... wynosi około 2 μm .

Rozdzielczość tę ustalono ... (str. 31);

... koncentracja rzędu $10^{17} \text{ cm}^{-2}/\text{Vs}$. (str. 34);

Zatem wynik ten nie tylko wskazuje na jednorodność warstwy, ale również jest przełomem, ponieważ pozwala na wyhodowanie ... (str.37);

... efekt penetracji przez plamkę lasera na stopnia i części tarasu. (str. 78);

Efekt ten być trudno wyjaśnić ... (str.99).

W wielu miejscach pracy są odwołania do nie istniejących rysunków lub rysunków przedstawiających coś innego. I tak np.:

Rys. 9 Opis na rysunku sprzeczny z podpisem i z tekstem na następnej stronie.;
Podpis pod Rys. 11 ... b) *dwuwarstwy węglowej o ułożeniu ABC* jest błędny bo oznaczenie ABC stosuje się przy trzech warstwach.;

Podpis rys. 16 *Schemat układu pomiarowego do badania widm ramanowskich pod wpływem zmian koncentracji.* jest wielkim skrótem myślowym;

Na str.30 jest odwołanie do rysunku 20 zamiast 21;

W podpisie pod rys. 25 zostały pomyłone kolory;

Na str. 44 w tekście mamy *Na Rys. 36 a) i b) pokazano model wzrostu techniką sublimacji* natomiast w podpisie Rys. 36 jest, że: ... b) *w metodzie CVD.*;

Na str. 45 w tekście czytamy *Na Rys. 37 pokazano przekrój...* tylko naprawdę pokazano go na Rys. 38.;

Na str. 49 tekst głosi *Na Rys 43 pokazano mapę intensywności pasma 2D ... a* na tym rysunku jest mapa położenia energetycznego pasma 2D.;

Na str. 55 jest odniesienie do rysunków 46a i 46 b. Ale jest tylko jeden rysunek 46;

Na str.57 mamy odwołanie do Rys. 48b, a takiego rysunku nie ma.

Na rys. 54 i 55 jest błędnie opisana oś X – w tekście jest poprawnie.

Podobnej natury mamy błędy dotyczące innych elementów. I tak na str. 9 czytamy *Równanie (4) ...*, a powinno być *Równanie (6) ...*

Na str. 15 w opisie wielkości występujących w równaniu (8) zamiast wartość pola elektrycznego jest *amplituda pola elektrycznego* i podobny błąd jest parzy opisie drgań sieci – równanie (10).

Na rys. 24 przedstawiającym strukturę wykorzystywaną w wyznaczeniu średnicy „plamki” światła laserowego skupionego na próbce dobrze by było mieć skalę długości.

Oprócz jednego rysunku wszystkie mają opisy w języku angielskim. Wydaje mi się, że skoro praca jest napisana w języku polskim to opisy na rysunkach też powinny być w tym samym języku.

Bardziej generalna uwaga dotyczy braku rozpoznawalności próbek. Zazwyczaj wszystkie próbki mają nazwy (numery) nadane przez technologów. W żadnym miejscu z tych oznaczeń autor rozprawy nie korzysta. Prowadzić to może do istotnych nieporozumień. W wielu miejscach nie wiadomo czy wyniki są otrzymane dla różnych próbek czy też dla różnych miejsc na próbce. Szczególnie istotne byłoby wykorzystanie numeracji w dyskusji w rozdziale 7.2. Najpierw w rozdziale 7.1 czytelnik zostaje przekonany, że ramanowskie pasmo 2D dla próbek otrzymanych techniką CVD jest w niższych energiach (ok $30 - 40 \text{ cm}^{-1}$) niż to pasmo w widmach próbek otrzymanych techniką sublimacji. Ale rys.34 w

rozdziale 7.2 pokazuje położenia tych pasm dla obu rodzajów w tym samym miejscu. Nie ma słowa komentarza, czy jest to celowy dobór wyników czy też przypadkowy, a to ostatnie podważałoby istotność danych przedstawionych wcześniej.

W bibliografii zawarto praktycznie wszystkie istotne odnośniki. Pewien niedosyt budzi brak cytowań, szczególnie w części pierwszej rozprawy, prac przeglądowych odnoszących się do informacji jakie można uzyskać z widm ramanowskich. Mam na myśli takie prace jak:

Raman Spectroscopy and Imaging of Graphene, Zhenhua Ni et al. w Nano Res. **1**, 273 (2008),

Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene, A. C. Ferrari and D. M. Basko w NATURE NANOTECHNOLOGY **8**, 235 (2013).

Konkludując: Mimo poważnych braków w formie pracy (styl, żargon, niedbałość w numeracji i opisach rysunków, itp.) ze względu na merytoryczną zawartość pracy, nadzwyczaj ciekawe wyniki doświadczalne i wnioski z nich wyciągnięte uważam, że przedstawiona praca całkowicie spełnia wymogi stawiane rozprawom doktorskim przez Ustawę o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki z dnia 14 marca 2003 r. W związku z tym wnoszę o dopuszczenie mgr Kacpra Grodeckiego do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

