

Dr hab. inż. Leszek Bryja, prof. uczelni
Katedra Fizyki Doświadczalnej
Wydział Podstawowych Problemów Techniki
Politechnika Wrocławska

Wrocław, 22.12.2021r.

**Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Jakuba Kierdaszuka zatytułowanej:
„Badania procesów rozproszeniowych w grafenie na podłożu z nanodrutów”**

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska mgr Jakuba Kierdaszuka została wykonana w Zakładzie Fizyki Ciała Stałego Wydziału Fizyki Uniwersytetu Warszawskiego. Promotorem pracy była prof. dr hab. Aneta Drabińska, a promotorem pomocniczym dr Johannes Binder.

Tematyka rozprawy dotyczy aktualnych zainteresowań środowisk naukowych związanych z badaniami podstawowych własności fizycznych grafenu jak i jego potencjalnych zastosowań w urządzeniach nowej generacji. Otrzymanie pojedynczej dwuwymiarowej warstwy węgla-grafenu i odkryciu jego specyficznych własności fizycznych (nagroda Nagroda Nobla w 2010) zapoczątkowało niezwykle intensywnie badania. Opanowanie metod otrzymywania grafenu jak i struktur o ściśle ustalonej ilości warstw zapoczątkowało również niezwykle intensywne badania innych struktur warstwowych, w których poszukiwano materiałów o innych własnościach fizycznych niż grafen. W grafenie minimum pasma przewodnictwa i maksimum pasma walencyjnego stykają się w binarnie indeksowanych narożach $K^\pm$ dwuwymiarowej heksagonalnej strefy Brillouina, przez co przerwa energetyczna jest zerowa, a elektrony i dziury są tzw. fermionami Diraca z liniową zależnością energii od wektora falowego. Brak przerwy energetycznej grafenu ogranicza jego zastosowania w optoelektronice. W szerokiej gamie materiałów warstwowych można otrzymać materiały, które wykazują zarówno własności metaliczne, półprzewodzące, dielektryczne, a nawet nadprzewodzące. Grafen posiada nie tylko unikalne własności fizyczne, ale wykazuje doskonałe właściwości elektryczne i optyczne, co powoduje, że jest bardzo obiecującym materiałem do zastosowań w różnego rodzaju czujnikach, w tym czujnikach działających w otoczeniu organicznym. Ze względu na dużą transmisję i wysokie przewodnictwo grafen ma też olbrzymie zastosowanie w strukturach van der Waalsa materiałów warstwowych.

Grupy badawcze z Wydziału Fizyki Uniwersytetu Warszawskiego włączyły się od samego początku w światowe badania grafenu i struktur grafenowych. Badania procesów rozproszeniowych w grafenie na podłożu z nanodrutów przeprowadzone przez doktoranta znakomicie wpisują się w kontynuację i rozszerzenie tych badań.

Wyniki przedstawione przez doktoranta w rozprawie doktorskiej zostały częściowo opublikowane w 3 artykułach o wysokim impact factorach: Applied Surface Science (2019),

Applied Surface Science (2021), Carbon (2022). We wszystkich tych pracach doktorant jest pierwszym autorem. Poza tymi pracami doktorant jest współautorem w 5 innych artykułach. Jego indeks Hirsha wynosi $h=4$ a liczba cytowań 33 (21 bez autocytowań), co jest całkiem niezłym osiągnięciem na tym etapie rozwoju naukowego.

Rozprawa doktorska mgr Jakuba Kierdaszuka składa się z dziewięciu rozdziałów, dziesiątego rozdziału podsumowania, jedenastego z indeksami najważniejszych skrótów i liczy sto siedemdziesiąt osiem stron, łącznie z bibliografią.

W rozdziale 1 doktorant krótko, ale wyczerpująco przedstawił cel swoich badań zawartych w rozprawie doktorskiej.

W rozdziałach od 2 do 5 doktorant opisał podstawowe własności badanych materiałów, metody otrzymywania struktur badanych w doktoracie jak również metody badawcze wykorzystywane w jego rozprawie doktorskiej.

W rozdziale 2 opisane są podstawowe własności grafenu. Doktorant zaczął od zwięzłego przedstawienia struktury krystalicznej i elektronowej grafenu. Następnie przedstawił podstawy fizyczne powstawania pól pseudomagnetycznych, co jest istotne, gdyż doktorant badał wpływ tych pól na własności fizyczne wytworzonych przez siebie struktur grafenowych. Na koniec doktorant opisał obecne jak i przewidywane zastosowania grafenu w różnego rodzaju strukturach elektronicznych. W rozdziale tym zabrakło recenzentowi przedstawienia dyspersji fononowej dla grafenu, co jest zapewne spowodowane nieuwagą doktoranta, ale przedstawienie tej zależności jest istotne z punktu widzenia badań widm rozproszeń Ramana doktoranta, które to pomiary są główną techniką pomiarową używaną w pracy.

W rozdziale 3 doktorant przedstawił wybrane własności azotku galu jak również wybranych związków III-V azotu z innymi pierwiastkami. Przedstawił pokrótce strukturę krystaliczną i elektronową GaN i AlN i ich stopów. Następnie opisał, powodowane brakiem symetrii inwersji w strukturach azotków, zjawisko silnej polaryzacji, która wpływa na morfologię, reaktywność materiału jak również na generację silnego pola elektrycznego, co skutkuje indukcją ładunków polaryzacyjnych i silnie wpływa na rozkład pasm energetycznych w heterostrukturach zbudowanych na bazie azotków, które to struktury są przedmiotem badań doktoranta. Na

koniec doktorant opisał zastosowania azotków w budowie nowoczesnych urządzeń elektronicznych. Szczególną uwagę poświęcił zagadnieniu nanodrutów azotkowych wytwarzanych zarówno metodami trawienia litograficznego jak i metodami wzrastania epitaksjalnego.

W rozdziale 4 zostały przedstawione podstawowe właściwości heterostruktur grafen/azotek galu. Doktorant w wyczerpujący sposób opisał strukturę pasmową diody grafen/GaN. Opisał dość szczegółowo struktury grafenu na epitaksjalnym GaN jak i na nanodrutach. Rozdział kończą rozważania na temat zastosowań heterostruktur grafen/nanodrutu GaN, np. w wytwarzaniu diod o silniejszej intensywności emisji światła w porównaniu do struktur zbudowanych na warstwach epitaksjalnego GaN.

W rozdziale 5 doktorant przedstawił metodologię swoich badań; w tym metody otrzymywania heterostruktur badanych w doktoracie jak również metody eksperymentalne wykorzystywane w trakcie wykonywania doktoratu. W rozdziale 5.1 opisał metody wytwarzania badanych materiałów, w tym: wzrost nanodrutów GaN, wzrost podłoży GaN i wytwarzanych na nich nanosłupków GaN, wzrost złotych nanodrutów i metody wzrastania grafenu. Na koniec tego podrozdziału doktorant opisał szczegółowo metody przekładania grafenu z miedzi na wytworzone uprzednio podłoża przy wykorzystaniu stabilizującej warstwy polimeru polimetakrylanu metylu. Ostatnie zadanie zostało wykonane przez doktoranta samodzielnie. W rozdziale 5.2 zostały opisane metody charakteryzacji próbek: skaningowa mikroskopia elektronowa, dyfrakcja rentgenowska, elektroodbicie, mikroskopia sił atomowych, skaningowa mikroskopia tunelowa, bezkontaktowe pomiary transportowej pomiarów charakterystyk I-V i C-V. Część eksperymentów przeprowadzonych tymi metodami została przeprowadzona przez doktoranta przy współpracy innymi naukowcami. W rozdziale 5.3 doktorant opisał metodę badań widm rozproszeń Ramana, która jest podstawową metodą badawczą używaną przez doktoranta w ramach swojej dysertacji. Badania te zostały wykonane przez doktoranta całkowicie samodzielnie. Doktorant zaczął od krótkiego opisu teorii spektroskopii ramanowskiej i przedstawienia widma rozpraszania Ramana grafenu. Następnie doktorant przedstawił zagadnienia zależności widm rozpraszania Ramana w grafenie od: energii pobudzenia, naprężeń i defektów w grafenie. Opisał też wpływ wzajemnego ułożenia kilku warstw grafenu na widma ramanowskie.

W rozdziałach od 6 do 9 doktorant przedstawiła główne rezultaty swoich badań zawarte w rozprawie doktorskiej.

W rozdziale 6 doktorant przedstawił wyniki zależności intensywności emisji widm rozpraszania Ramana grafenu umieszczonego na różnych podłożach nanodrutów AlGaN/GaN. Wykonał również porównawcze badania widm rozpraszania Ramana grafenu na złotych nanosłup-

kach oraz na nanodrutach GaN ze złotymi końcówkami. W badaniach zaobserwowano wzmocnienia intensywności widm Ramana grafenu na nanodrutach GaN w porównaniu do widm Ramana grafenu położonego na epitaksjalnej warstwie GaN. Na podstawie analizy i porównaniu z wynikami badań tych struktur innymi metodami, między innymi mikroskopią sił atomowych, elektroodbicia jak również wynikami symulacji numerycznych doktorant wyciąga wniosek, że ładunki polaryzacyjne w nanodrutach ulegają ekranowaniu, zaś elektromagnetyczny mechanizm wzmocnienia powierzchniowego widm Ramana (ang. SERS: Surface Enhanced Raman Spectroscopy) prawdopodobnie nie jest odpowiedzialny za obserwowane wzmocnienie intensywności widm. Doktorant zauważył ciekawą zależność, że wzmocnienie intensywności widm Ramana grafenu na nanodrutach GaN w porównaniu do grafenu na złotych nanostrukturach jest mniejsze. Doktorant otrzymał bardzo ciekawe wyniki pomiarów rozpraszania Ramana przy pobudzaniu widm dwoma laserami o długościach fal: 532 nm i 785 nm. Recenzent nie nazwałby tych badań pomiarami w funkcji długości fali pobudzania, bo długości fal są tylko dwie, choć o dość znacznych różnicach długości. Ciekawe byłoby wykonanie pomiarów widm Ramana przy użyciu przestrajalnych laserów działających w tym zakresie, np. laserów barwnikowego DCM i Tytan-Szafir. Pomiary takie są trudne choć możliwe. Wymagałoby to zbudowania nowego stanowiska pomiarowego, gdyż trudno jest zrealizować takie badania w komercyjnych spektrofotometrach ramanowskich. W pomiarach tych doktorant zaobserwował między innymi, że dyspersja widma rozproszeń Ramana grafenu na złotych nanostrukturach różni się od tej na nanodrutach GaN. Doktorant zaproponował, że brak w widmach Ramana grafenu tła fotoluminescencji podłoża azotku galu w stosunku do silnego tła fotoluminescencji złota można wykorzystać do konstrukcji sensorów oraz do skrócenia czasu trwania pomiarów ramanowskich grafenu o rząd wielkości.

W rozdziale 7 doktorant przedstawił wyniki badań wpływu morfologii podłoża na rozkład naprężenia w eksfoliowanych na nich warstwach grafenu. Doktorant badał różnymi metodami wpływ średnicy nanodrutow i odległość pomiędzy ich krawędziami jak regularnością ich rozłożenia na podłożu na morfologię grafenu i powstające w nim naprężenia. Opisał jak rodzaj podłoża wpływa na naprężania w grafenie i na tworzenie się w nim zmarszczek: pojedynczych, podwójnych, a nawet potrójnych. Dokonał wielu ciekawych obserwacji zależności naprężenia w grafenie od średnicy nanodrutow, ich wzajemnych odległości i rozrzutu ich wysokości oraz rozstawienia. Badania spektroskopii stanów elektronowych w skaningowym mikroskopie tunelowym wykazały zmianę lokalnej gęstości elektronowej związanej ze zmianą naprężenia. Doktorant zaobserwował, że efekt wzmocnienia intensywności widm grafenu na nanodrutach nie występuje wyłącznie w próbkach grafenu na nanodrutach GaN o równej wysokości. Analiza

przesunięć linii ramanowskich grafenu pozwoliła doktorantowi na określenie wpływu morfologii podłoża na charakter naprężenia oraz na zmiany koncentracji ładunku. Szkoda, że doktorant nie przeprowadził badań polaryzacyjnie rozdzielonych widm Ramana, które w przypadku badania modu 2D mogłyby dać dodatkową informację o kierunkowym rozkładzie naprężeń. Recenzent domyśla się, że brak takich badań jest prawdopodobnie związany z ograniczeniami eksperymentalnymi używanych w badaniach spektrofotometrach ramanowskich, tzn. brakiem polaryzatorów liniowych w pobudzaniu i analizie widm.

W rozdziale 8 przedstawione są wyniki badań wpływu morfologii podłoża na długość drogi rozprośzeń elastycznych i nieelastycznych w grafenie. Badania zostały wykonane w spektrofotometrze EPR. Zbadano próbki wytworzone z dwóch i trzech warstw przełożonych na nanodrutu GaN z zakończeniami $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$. Doktorant wyznaczył szereg podstawowych parametrów próbek. Zaobserwował między innymi, że dla próbek dwóch i trzech warstw grafenu położonego na nanodrutu GaN z końcówkami $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ drogi rozprośzeń ulegają fluktuacji. Natomiast w grafenie na podłożu nanodrutów zakończonych AlN część dróg rozprośzeń ulega skróceniu w stosunku do grafenu na nanodrutach GaN. Nie zaobserwowano różnic w długościach dróg rozprośzeń w dwóch i trzech warstwach grafenu na tych samych podłożach. W grafenie umieszczonym na nanodrutach GaN o różnej morfologii zauważono, że ze wzrostem odległości pomiędzy krawędziami nanodrutów długości drogi rozprośzeń wewnątrz-stożkowych ulegają skróceniu. Zostało to zinterpretowane jako wynik indukowania na zmarszczkach grafenu pola pseudomagnetycznego, które zapewnia przekaz pędu niezbędny do zmiany pseudospinu nośnika. Doktorant zauważył też, że długość rozpraszania międzystożkowego koreluje się z gradientem naprężenia na powierzchni grafenu, co zinterpretował jako wynik przekazywania nośnikowi, wskutek oddziaływania z polem pseudomagnetycznym, dużego pędu, niezbędnego do zmiany spinu nośnika ładunku. Dla wszystkich badanych próbek doktorant zaobserwował obecność niezależnego od temperatury mechanizmu rozpraszania nieelastycznych, który jest odpowiedzialny za skrócenie drogi koherencji w granicy temperatur dążących do zera bezwzględnej. Wyniki tych badań porównano z wynikami otrzymanymi w pomiarach mikroskopii SEM i AFM w modzie HybriD.

W rozdziale 9 doktorant badał struktury bramkujące grafen- heterostruktury GaN. Badane struktury były to cztery ułożone na sobie warstwy grafenu bramkowane przez heterostruktury GaN, wytworzone w formie struktur epitaksjalnych i struktur nanosłupków GaN. Doktorant zbadał te struktury wieloma technikami eksperymentalnymi. Zbadał ich charakterystyki prądowo-napięciowe i pojemnościowo-napięciowe. Wykonał również pomiary widm elektroodbi-

cia i, dające zdaniem recenzenta najciekawsze wyniki, pomiary widm Ramana badanych struktur. W widmach rozproszeń Ramana zaobserwowano między innym rozszczepienie się modów G i 2D na kilka składowych, które powiązano z różną koncentracją nośników ładunku w warstwach grafenu. Doktorant zauważył, że zmiana napięcia na złączu wpływa silnie na naprężenia grafenu, co jest najprawdopodobniej związane z oddziaływaniem elektrostatycznym pomiędzy grafenem a przewodzącym azotkiem galu. Doktorant postuluje, że zależności działania struktur bramkujących od morfologii podłoża grafenu może znaleźć zastosowanie w różnego rodzaju detektorach.

W ostatnim rozdziale 10 doktorant podsumował wyniki swoich badań zawartych w rozprawie doktorskiej.

W przedstawionej recenzji nie pojawiają się uwagi krytyczne, co jest wynikiem wysokiego poziomu rozprawy doktorskiej. Praca jest napisana starannie i poprawnie od strony językowej. W rozprawie znalazłem tylko kilka nieistotnych literówek. W podsumowaniu, oceniam bardzo wysoko wyniki uzyskane przez doktoranta. Wyniki są oryginalne. Doktorant wytworzył wiele struktur grafenowo azotkowych i wykonał ich bardzo dogłębne badania, wykorzystując różne bardzo zaawansowane metody eksperymentalne. Przeprowadził też dogłębną analizę otrzymanych wyników eksperymentalnych. Część z otrzymanych przez doktoranta wyników jest nowa, a część jest powtórzeniem i rozszerzeniem wyników otrzymanych przez innych autorów, co nie umniejsza wartości pracy, gdyż struktury grafenowe, które są przedmiotem badań doktoranta są bardzo intensywnie badane na całym świecie. Wyniki otrzymane przez doktoranta mogą okazać się bardzo przydatne zarówno do dalszych badań podstawowych jak i w zastosowaniu heterostruktur grafenowo-azotkowych w konstrukcji różnych detektorów nowej generacji.

Stwierdzam, że przedstawiona mi do recenzji praca spełnia wszystkie wymagania określone w ustawie o stopniach naukowych i tytule naukowym stawiane rozprawom doktorskim i dlatego też wnioskuję o dopuszczenie mgr Jakuba Kierdaszuka do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Ponadto, oceniając bardzo wysoko zawarte w rozprawie osiągnięcia naukowe mgr Jakuba Kierdaszuka, a także jego wysokie umiejętności w przeprowadzaniu eksperymentów i przygotowaniu szerokiej gamy unikalnych struktur grafenowo-azotkowych wnoszę o wyróżnienie przedstawionej mi do oceny rozprawy zatytułowanej: „Badania procesów rozproszeniowych w grafenie na podłożu z nanodrutów”. Uzasadnienie wyróżnienia jest częściowo opisane w tekście powyżej. Doktorant wytworzył samodzielnie badane heterostrukтуры i wykonał ich bardzo dogłębne badania, wykorzystując różne bardzo zaawansowane metody eksperymentalne. Wyniki uzyskane w ramach pracy doktorskiej mgr Jakuba Kierdaszuka przedstawione są w trzech

artykułach o wysokich współczynnikach wpływu (IF). Są to prace wieloautorskie, ale doktorant jest we wszystkich tych pracach pierwszym autorem, co świadczy, że jego wkład w tych publikacjach jest dominujący.

Lenek Bryja