



Łódź, dnia 25.08.2019 r.

**WYDZIAŁ FIZYKI  
i INFORMATYKI  
STOSOWANEJ**

Uniwersytet Łódzki

Dr hab. Paweł Kowalczyk, prof. UŁ  
Kierownik Katedry Fizyki Ciała Stałego  
Uniwersytet Łódzki  
ul. Pomorska 149/153  
90-236 Łódź  
e-mail: [pawel.kowalczyk@uni.lodz.pl](mailto:pawel.kowalczyk@uni.lodz.pl)

**Ocena rozprawy doktorskiej mgr Piotra Ciochonia  
pt. „Graphitization of SiC surfaces in Si flux”**

W przedstawionej do recenzji pracy doktorskiej wykonanej pod kierunkiem prof. dr hab. Jacka J. Kołodzieja z Zakładu Promieniowania Synchrotronowego, Instytutu Fizyki im. Mariana Smoluchowskiego Uniwersytetu Jagiellońskiego, mgr Piotr Ciochoń podejmuje tematykę wytwarzania i charakteryzacji grafenu na powierzchni węgla krzemu SiC. W swoich badaniach skoncentrował się na ścianie krzemowej powierzchni (0001) tego kryształu. Wzrost grafenu na tej powierzchni odbywa się przez sublimację atomów krzemu połączoną z samoorganizacją atomów węgla co prowadzi do wzrostu wielowarstw grafenowych przy czym proces sublimacji krzemu nie jest samo-limitujący. Cały proces odbywa się w warunkach UHV a sublimacja inicjowana jest przez podniesienie temperatury próbki do około 1200 °C lub powyżej. Doktorant zdecydował się przeprowadzić swoje badania w dodatkowym strumieniu atomów krzemu parowanym ze źródła krzemowego na próbkę co pozwoliło mu na podniesienie temperatury procesu wzrostu grafenu do temperatury 1430 °C. Przy tej okazji odkrył proces redukcji już wyhodowanego grafenu z powrotem do SiC. Dzięki temu odkryciu zaproponował dwuetapową metodą syntezy grafenu wielowarstwowego na podłożu SiC. W pierwszym etapie następuje wzrost wielowarstwowego grafenu a w trakcie powolnego chłodzenia próbki warstwy grafenu są redukowane w strumieniu krzemu. Metoda ta pozwala na wzrost grafenu o grubości do 5 warstw ułożonych w strukturę typu ABC. Wykorzystanie strumienia krzemu pozwoliło również na prowadzenie syntezy w wyższej temperaturze niż ta stosowana typowo w UHV co zdaniem Autora rozprawy prowadzi do poprawienia jakości wyhodowanych warstw węglowych.

Rozprawa doktorska napisana została w języku angielskim z wyłączeniem Streszczenia napisanego w języku polskim i podzielona została na pięć rozdziałów oraz Wwstęp i Bibliografię. We Wstępie Autor wskazuje na istotność grafenu i potrzebę rozwijania metod jego syntezy. Część ta poparta jest jedynie czterema źródłami literaturowymi w tym dwoma do stron internetowych co przy ilości źródeł  
tel.: +48 42 635-57-42, fax: +48 42 635-57-42,  
ul. Pomorska 149/153 3, 90-236 Łódź  
e-mail: [dziekanat@wfis.uni.lodz.pl](mailto:dziekanat@wfis.uni.lodz.pl)

dotyczących grafenu może stwarzać wrażenie, że temat podjęty przez Doktoranta nie jest bardzo ciekawy. Ostatni paragraf dwustronicowego Wstępu Autor poświęca skrótowemu opisowi zawartości poszczególnych rozdziałów w pracy i podejrzewam, że właśnie taki był główny cel umieszczenia w pracy Wstępu. W pierwszym rozdziale Autor skupia się na ogólnym opisie grafenu i metodach jego syntezy. Rozdział ten jest bardzo solidnie napisany i daje dobry przegląd własności grafenu oraz metod jego wytwarzania z naciskiem na wzrost grafenu na SiC. Drugi rozdział rozprawy poświęcony został metodom eksperymentalnym użytym w trakcie badań prowadzonych przez Autora. Rozdział trzeci i czwarty są głównymi rozdziałami w rozprawie i koncentrują się na wzroście grafenu w obecności strumienia atomów krzemu w zależności od temperatury próbki, gęstości strumienia i czasu trwania procesu. W szczególności w rozdziale czwartym Autor przedstawia najciekawszy z uzyskanych wyników to jest odwracalność procesu wzrostu grafenu na korzyść wzrostu SiC. W rozdziale tym Autor przedstawia również dowody na ponowny wzrost SiC od strony interfejsu między SiC i grafenem. Pracę kończy podsumowanie stanowiące rozdział piąty i spis literatury liczący 147 pozycji. Niestety praca nie zawiera spisu osiągnięć Autora co zmusza czytelnika do sięgania do baz danych cytowań. Na podstawie bazy Scopus ustaliłem, że pan mgr Piotr Ciochoń jest współautorem w siedmiu artykułach naukowych, z których pierwszy opublikowany został w 2014 roku. Tematyka tych artykułów wskazuje na szerokie spektrum zainteresowań Autora rozprawy a dwa z pośród nich są ściśle związane z tematyką rozprawy doktorskiej. Oba te artykuły cytowane są w spisie literatury na pozycjach 109 i 128. Na stronach Wydziału Fizyki i Informatyki Stosowanej Uniwersytetu Jagiellońskiego oraz portalu LinkedIn znaleźć można również informacje, że Autor rozprawy jest współautorem polskiego patentu dotyczącego metody wzrostu grafenu na węglu krzemu a kolejne postępowania patentowe dotyczące opisywanego w pracy procesu są rozpatrywane w urzędach patentowych w Unii Europejskiej, USA, Japonii i Korei. Szkoda, że informacje te nie zostały zawarte bezpośrednio w rozprawie doktorskiej. Oprócz spisu publikacji i patentów w rozprawie nie ma również spisu komunikatów konferencyjnych.

Mimo, iż rozprawa napisana została w języku obcym jej poziom pod tym kątem oceniam bardzo wysoko, chociaż w niektórych miejscach Autor popełnił drobne pomyłki językowe oraz interpunkcyjne. Od strony edytorskiej rozprawa jest napisana w estetyczny sposób. Niestety szczególnie skrytykować jednak należy brak wycięć przy akapitach w pracy co w znaczny sposób utrudnia jej czytanie. Innym błędem edytorskim są jednostki, które w większości przypadków nie są oddzielone białym znakiem od wartości. Niestety również styl rysunków nie jest jednolity co szczególnie dobrze widać przy porównaniu rysunków 28 (strona 53) i 29 (strona 54). Domniemywać można, że styl tych i innych rysunków w pracy podyktowany jest domyślnym stylem aplikacji wykorzystywanej do ich tworzenia a nie stylem samej rozprawy. Wspomnieć również należy, iż niekiedy podpisy pod rysunkami nie są niezależne co utrudnia ich zrozumienie bez zagłębiania się w pracę. Są to jednak drobne błędy, które nie wpływają na ogólnie dobrą ocenę formalnej strony pracy.

Pod względem merytorycznym Autor w rozprawie koncentruje się głównie na aspektach technologicznych samego procesu wzrostu wskazując jedynie na pewne nowe i potencjalnie interesujące aspekty związane z fizyką monowarstwowego grafenu i jego kilku warstw. W szczególności niezmiernie interesującym aspektem może być obserwacja płaskich pasm w strukturze elektronowej wytworzonych próbek co może wskazywać na obserwację efektów korelacyjnych między nośnikami, które mogą prowadzić do powstawania nadprzewodnictwa czy też magnetyzmu w wielowarstwach grafenowych. Niestety lektura fragmentu pracy, w której Autor omawia wyniki ARPES pokazujące istnienie płaskich pasm pozostawia pewien niedosyt. Z drugiej jednak strony Autor pokazując takie wyniki może zmotywować innych badaczy do dogłębnych badań związanych z formowaniem się płaskich pasm w grafenie. Podkreślić tu należy, że mimo niedostatków z punktu

widzenia fizycznego opisu zebranych wyników w rozprawie widać ogrom pracy wniesionej przez pana mgr. Piotra Ciochonia pozwalającego mu opanować syntezę grafenu.

W trakcie lektury pracy nasunął mi się szereg uwag i pytań, który wymienione są poniżej:

- Czy istnieje możliwość selektywnego trawienia grafenu przy użyciu metody zaproponowanej przez Autora?
- Autor raportuje wartość strumienia atomów krzemu, który dla pewnej temperatury zatrzymuje wzrost grafenu. Czy można określić wartość strumienia dla innych temperatur? Jeśli tak to czemu taka zależność nie została zbadana i czy Autor może sobie wyobrazić kształt takiej zależności? Czy dla  $T > 1350$  °C można znaleźć taką wartość strumienia atomów krzemu, która powstrzyma postęp wzrostu grafenu?
- Wyniki przedstawione na rysunku 30 (strona 56) powinny zostać uzupełnione o punkt pomiarowy rejestrowany w temperaturze 1350 °C. Brakuje, również gęściejszych pomiarów w zakresie temperatur 1350-1380 °C.
- Jaki jest błąd pomiaru temperatury i od czego zależy? Dlaczego błąd odczytu temperatury nie został umieszczony na rysunkach?
- Zależność procentu pokrycia powierzchni grafenem %G zależy od kilku czynników, w szczególności od strumienia atomów krzemu, temperatury i czasu trwania procesu. Szkoda, że Autor nie zdecydował się na wykonanie jednego wykresu czterowymiarowego %G( $\phi$ , t, T) gdzie jeden z wymiarów mógłby być kodowany kolorem. Czy Autor posiada dane aby przedstawić je w takiej kompleksowej formie?
- W pracy brakuje pomiarów XPS przeprowadzonych na czystym SiC przed procesem hodowli grafenu. Brakuje również większej ilości pomiarów ARXPS wykonanych na większej ilości próbek.
- Autor twierdzi w pracy, iż długotrwałe grzanie próbki w strumieniu atomów krzemu prowadzi do zaniku grafenu i odtworzeniu SiC. Twierdzenie to buduje właściwie jedynie w oparciu o wyniki XPS. Czy Autor potrafi zaproponować inne techniki badawcze, które mogłyby zostać użyte aby potwierdzić wnioski wynikające z Jego badań? Czy można w jakikolwiek sposób wnioskować o stechiometrii odtworzonego SiC?
- Na rysunku 42 (strona 73) Autor pokazuje wykres szybkości reakcji wykorzystując analogię do reakcji chemicznych. Obserwowana zależność wydaje się mieć charakter liniowy dla czasu  $t \leq 150$  min. Charakter ten jednak może się zmienić dla  $t > 150$  min ponieważ dla  $t = 210$  min reakcja się kończy. Czy Autor spodziewa się zmiany charakteru reakcji? Jeśli tak to jaki ten charakter może być?
- Czy hipotetycznie możliwy był by dalszy wzrost temperatury procesu po zwiększeniu strumienia atomów krzemu?
- Czy próbki SiC wykorzystane w jednym procesie (wzrost SiC po wzroście grafenu) mogą zostać wykorzystane ponownie w celu wzrostu grafenu?
- Proces wzrostu kolejnych warstw grafenu na ścianie krzemowej SiC jest możliwy tylko wtedy gdy w warstwie grafenu są defekty pozwalające dyfundować w próżnię atomom krzemu. Czy fakt, że Autor obserwuje wzrost do 5 warstw nie jest związany z dużą ilością tarasów na powierzchni SiC? Czy wykorzystanie potencjalnie lepiej wypolerowanego kryształu mogłoby zmienić wnioski wynikające z badań Autora?

- Czy Autor rozważał przeprowadzenie badania jakości otrzymanego grafenu np. przez pomiar ruchliwości nośników i porównanie uzyskanych wyników z doniesieniami raportowanymi w literaturze?
- Na koniec pierwszego akapitu na stronie 83 rozprawy Autor stwierdza, że nie może określić czy ponowny wzrost SiC następuje „od góry” (interfejs grafen/próżnia) czy „od dołu” (interfejs SiC/grafen). Kilkanaście stron dalej Autor przeprowadza eksperyment, w którym wskazuje na wzrost „od dołu” (strona 97 i dalsze). W moim odczuciu wprowadza to duże zamieszanie i czytelnik może czuć się zagubiony.
- Czy Autor może zaproponować inne niż SXPS eksperymenty, które potencjalnie pozwoliłyby na określenie czy wzrost następuje „od góry” czy „od dołu”?
- Czym podyktowany został wybór rampy nałożonej na temperaturę na poziomie 20 °C/min? Czy prowadzone były eksperymenty z innymi szybkościami zmian temperatury?
- Autor prezentuje w pracy surowe dane ARPES – czy zastosowanie drugiej pochodnej czy też metod krzywizn nie poprawiłoby jakości prezentowanych danych? W szczególności w Tabeli 5 (strona 84) dla wyniku Nr.2 Autor wskazuje na obecność czterech wyraźnych pasm grafenowych. Odnieść można jednak wrażenie, że jest tam również znacznie słabsze piąte pasmo wskazujące na możliwy wzrost 5 warstw już w temperaturze 1750 °C.

### Podsumowanie

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska mgr Piotra Ciochonia związana jest z ważnym aspektem wzrostu grafenu na podłożu SiC. W swojej rozprawie doktorant opisuje zupełnie nową metodę wzrostu grafenu dzięki, której możliwe jest prowadzenie procesu wzrostu w temperaturze o 150 °C większej niż przy użyciu innych metod. Praca zawiera oryginalne wyniki, które zostały opublikowane w dwóch artykułach naukowych a sama metoda opracowana przez doktoranta pozwoliła na uzyskanie patentu polskiego i przygotowania trzech zgłoszeń międzynarodowych. Rozprawa przygotowana przez mgr Piotra Ciochonia wskazuje jednoznacznie o jego zdolności do samodzielnego prowadzenia pracy naukowej. Niewielkie uchybienia edytorskie występujące w rozprawie nie wpływają znacząco na jej poziom naukowy i mają jej pozytywną ocenę. Stwierdzam, że przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska mgr Piotra Ciochonia spełnia warunki stawiane przez Ustawę o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki i wnioskuję o dopuszczenie doktoranta do publicznej obrony rozprawy.

  
dr hab. Paweł Kowalczyk, prof. UŁ