

Prof. dr hab. Czesław Skierbiszewski  
Instytut Wysokich Ciśnień PAN  
w Warszawie

**Recenzja dorobku dra Bruno Cury Camargo  
w związku z postępowaniem habilitacyjnym.**

Dr Bruno Cury Camargo stopień doktora nauk fizycznych uzyskał w 2014 roku na Uniwersytecie Stanowym w Campinas, Brazylia. Tytuł pracy doktorskiej: "Efeitos quanticos em semimetals de Dirac e heteroestruturas relacionadas" (Zjawiska kwantowe w półmetalach Diraca i ich heterostrukturach). Opiekun pracy Prof. dr Yakov Kopelevich.

Osiągnięcie naukowe stanowi cykl powiązanych tematycznie artykułów naukowych i jest opisane na podstawie serii tematycznie powiązanych publikacji dotyczących **badania wpływu domieszkowania i nieuporządkowania strukturalnego na właściwości elektronowe grafitu**. Przedstawiony zestaw prac składa się z 8 pozycji:

1. M. Muszynski, I. Antoniazzi, **B. Camargo**, „*Ion-beam-milled graphite nanoribbons as mesoscopic carbon-based polarizers*”, Appl. Phys Lett (2023) – **IF 3.5, liczba cytowań: 0**
2. **B. Camargo**, B. Kerdi, A. Alaferdov, S. Zhuri, M. Birowska, W. Escoffier, “*Self-doped graphite nanobelts*”, Carbon 207, 240 (2023) - **IF 10.5, liczba cytowań: 0**
3. **B. Camargo**, P. Gierłowski, M. Kuzmiak, R. Jesus, O. Onufriienko, P. Szabó, Y. Kopelevich, “*Macroscopic-ranged proximity effect in graphite*”, J. Phys: Cond Mat **33**, 495602 (2021) - **IF 2.7 , liczba cytowań: 1**
4. B. Camargo , W. Escoffier, “*Taming the magnetoresistance anomaly in graphite*”, Carbon 139, 210 (2018). **IF 10.5, liczba cytowań: 3 (2 bez autocytowań)**
5. R. Jesus, A. Turatti, B. Camargo, R. Silva, Y. Kopelevich, M. Behar, M. Gusmao, P. Pureur, “*Electronic Transport and Raman Spectroscopy Characterization in Ion-Implanted Highly Oriented Pyrolytic Graphite*”, J. Low Temp. Phys 190, 141 (2018). **IF 1.6, liczba cytowań: 0**

6. B. Camargo, R. Jesus, B. Semenenko i C. Precker, “*Electrical properties of in-plane implanted graphite nanoribbons*”, J. Appl. Phys 122, 244302 (2017). **IF 2.7, liczba cytowań: 3 (2 bez autocytowań)**

7. R. Jesus, B. Camargo, R. Silva, Y. Kopelevich, M. Behar, M. Gusmao, P. Pureur, “*Magneto-transport properties of As-implanted highly oriented pyrolytic graphite*”. Phys B: Cond Mat. 118, 500 (2016). **IF 2.9, liczba cytowań: 1**

8. B. Camargo, Y. Kopelevich, A. Usher, S. Hubbard, “*Effect of structural disorder on quantum oscillations in graphite*”, Appl. Phys. Lett. 108, 031604 (2016). **IF 3.5, liczba cytowań: 7 (1 bez autocytowań)**

(Liczba cytowań – na podstawie Web of Science).

Wyżej wymienione publikacje są wieloautorskie - dr Bruno Cury Camargo jest pierwszym autorem w pięciu z nich. W sześciu z tych prac jest autorem korespondencyjnym.

Prace te opublikowano w czasopismach o współczynniku wpływu (impact factor) od 1.6 - do 10.5. Z analizy dołączonych oświadczeń współautorów wynika wniosek, że dr Bruno Cury Camargo był wiodącą osobą w wykonaniu badań i opublikowaniu ich wyników.

## **Wprowadzenie**

Węgiel występuje w różnych strukturach krystalograficznych w których najbardziej znane to diament i grafit. Główną różnicą pomiędzy diamentem i grafitem jest charakter wiązań. W diamencie są to wiązania  $sp^3$ , natomiast w graficie –  $sp^2$ . Konsekwencją trygonalnej hybrydyzacji wiązań w graficie jest fakt, że składa się on z warstw węglowych (warstwy grafenowe) połączonych wewnątrz silnymi wiązaniami kowalentnymi – ale pomiędzy płaszczyznami występują słabe wiązania van der Waalsa. Z tego powodu grafit jest materiałem anizotropowym z bardzo dobrym przewodnictwem elektronowym i cieplnym wewnątrz warstw, natomiast prostopadle do warstw przewodnictwo elektryczne i cieplne jest bardzo słabe.

Grafit jest znany od bardzo wielu lat i ma bardzo duże znaczenie w światowej gospodarce. Jest używany jako element smarny (ze względu na łatwy poślizg pomiędzy płaszczyznami). Używa się go m.in. w produkcji ogniw litowo-jonowych, a także jako moderator spowalniania neutronów w reaktorach jądrowych. Anizotropia wiązań grafitu powoduje dużą łatwość tzw. interkolacji tj. wchodzenia innych atomów w obszary pomiędzy warstwami grafenowymi. Proces interkolacji grafitu badany był od wielu lat. Kontrola nad nieintencjonalnym

wprowadzaniem atomów w obszary międzypłaszczyznowe grafitu jest bardzo trudna i zapewne ten efekt przyczynia się ona do niekontrolowanej zmiany parametrów elektrycznych tego materiału. Badania nad grafitem (eksperymentalne i teoretyczne) prowadzone są od wielu lat. Zainteresowania grafitem wzrosło ostatnio wskutek odkrycia, że pojedyncze warstwy grafitu – grafen - wykazują niezwykle własności fizyczne - zarówno, jeśli chodzi o wytrzymałość mechaniczną jak własności optyczne i elektryczne.

### **Ocena dorobku naukowego dra Bruno Cury Camargo**

Autor niniejszej rozprawy prowadził badania dotyczące oceny jakości wpływu domieszkowania i nieuporządkowania na właściwości grafitu.

W szczególności Autor stawia cztery pytania:

1. W jaki sposób ocenić jakość próbki grafitu? (publikacje [2, 5-8]),
2. W jaki sposób można domieszkować grafit? (publikacje [5-7]),
3. W jaki sposób można kontrolować elektronowe przejścia fazowe w graficie przy wysokich polach magnetycznych? (publikacje [2, 4]),
4. Jak wykorzystać unikalne cechy grafitu w produkcji nowych urządzeń (publikacje [1, 3, 6]).

Poniżej odniosę się do poszczególnych zagadnień.

#### **Ad 1. W jaki sposób ocenić jakość próbki grafitu? (publikacje [2, 5-8])**

Autor stwierdza, że najbardziej merytoryczny opis tego zagadnienia znajdujemy w pracy [8], gdzie badano rozpraszanie nośników (ruchliwość, oscylacje kwantowe - efekty SdH, dHvA) dla różnych rodzajów grafitu. Podstawowym wnioskiem wynikający z tej pracy jest stwierdzenie, że na rozpraszanie nośników główny wpływ ma szorstkość powierzchni, natomiast wyniki nie korelują się z obserwowanymi poszerzeniami linii XRD.

Moim zdaniem, powiązanie przewodnictwa z pomiarami AFM jest ciekawe, natomiast należy się spodziewać, że przewodnictwo danego materiału zależy od domieszkowania, ilości defektów punktowych - co słabo przekłada się na techniki dyfrakcji elektronów (XRD) która jest czuła na periodyczne ułożenie atomów w kryształach.

Zdumienie moje jednak budzi konkluzja Autora wyrażona w opisie osiągnięcia, cytuję (str. 5) „*Poza oczywistą przesłanką, że konwencjonalne parametry strukturalne niekoniecznie są*

*przydatne w kategoryzacji grafitu, głównym przesłaniem pracy [8] jest to, że brak spójnych i prostych metod oceny jakości próbek nie pozwala obecnie na właściwe porównanie dwóch różnych kryształów grafitu, nawet jeśli mają one technicznie tę samą gradację. Jest to niezwykle ważne przy porównywaniu różnych rodzajów (lub próbek) materiału pod kątem ich właściwości, np. w płaszczyźnie i poza nią. Aby uniknąć wszelkich niejednoznaczności, właściwe badanie musi dotyczyć parametrów tej samej próbki”.*

Taka metodologia wyrażona powyżej przez Autora wydaje się nie do zaakceptowania. W jaki sposób zatem usystematyzujemy wiedzę na temat grafitu? Stwierdzenia Autora, które zacytowałem powyżej dla mnie są negatywnym wnioskiem i nie wnoszą nowych idei do badań nad grafitem (a w ogólności do badań nad dowolnym materiałem).

## **Ad 2. W jaki sposób można domieszkować grafit? (publikacje [5-7])**

Z lektury prac [5-7] wynika, że implantacja jonowa wpływa na koncentracje nośników i ich ruchliwość w graficie. W trakcie badań stosowano trzy odmienne strumienie jonów oraz zmieniano orientację próbek podczas implantacji.

- (a) Praca [5]: Implantacja wzdłuż osi c (jonami Mn, As, natężenie wiązki  $0.5 \times 10^{16}$  jonów/cm<sup>2</sup>, energia 20keV)
- (b) Praca [6]: Implantacja prostopadła do c (jonami Ga, natężenie wiązki od  $2.6 \times 10^{14}$  jonów/cm<sup>2</sup>, energia 30 keV)
- (c) Praca [7]: Implantacja wzdłuż osi c (jonami As, natężenie wiązki  $0.25-1 \times 10^{16}$  jonów/cm<sup>2</sup>, energia 20keV).

Autor na podstawie prac [5] i [6] sugeruje, że istotny wpływ na własności elektronowe ma domieszkowanie wzdłuż płaszczyzn grafenowych. Jednakże wniosek ten nie jest poparty systematycznymi badaniami zważywszy na zupełnie odmienne rodzaje jonów oraz dawki implantacji stosowane w publikacjach [5-6]. Na przykład w publikacji [6] nie pokazano wpływu domieszkowania jonami Ga (o porównywalnych wiązkach) wzdłuż osi c.

Zadziwiająca dla mnie jest konkluzja Autora dotycząca tego podrozdziału, wykazująca jego brak wiary, w tezę której chce bronić. Cytuję (str 6): „...*Pomimo wykazania, że implantacja jonowa może być stosowana jako narzędzie do kontrolowania magnetooporu lub oporności grafitu, zarówno poprzez modulację nieporządku [5, 7], jak i poprzez domieszkowanie [6],*

*technika ta jest ograniczona z tego powodu, że po przygotowaniu próbki nie można jej łatwo dostroić...*”

W tym przypadku zaproponowano chaotyczny zestaw wyników eksperymentalnych które moim zdaniem są jeszcze niekompletne i wymagają wykonania dodatkowych prac, aby udowodnić postawione tezy. Wydaje mi się, że bardziej systematyczne eksperymenty dla porównywalnych parametrów implantacji (wybór jonów, dawek, energii) przyczyniłyby się do lepszego zrozumienia badanych zjawisk.

### **Ad 3. W jaki sposób można kontrolować elektronowe przejścia fazowe w graficie przy wysokich polach magnetycznych? (publikacje [2, 4])**

W pracach [2] i [4] dr Bruno Cury Camargo prezentuje wyniki badań grafitu w silnych polach magnetycznych. Autor koncentruje się na pomiarach oscylacji Shubnikova-de Haasa i de Haasa- van Alphen w silnych polach magnetycznych do 60T. W szczególności badane są efekty związane z występowaniem tzw „stanu o wysokiej rezystancji” (HRS- High Resistance State). Obecność tego efektu raportowana była w kilku publikacjach przez innych autorów i jest związana z anizotropią masy efektywnej: w płaszczyźnie grafenowej wynosi ona około  $m^*=0.05m_e$ , natomiast prostopadle (wzdłuż osi c) wynosi  $10m_e$  (powierzchnia Fermiego jest bardzo wydłużona) [H. Yaguchi and J. Singleton, J. Phys.: Condens. Matter 21 (2009) 344207]. Natomiast z badań prowadzonych przez Autora nie wynika jednoznacznie jaki jest mechanizm przejścia grafitu do stanu HRS. W pewnym sensie wnioski płynące z prac [2] oraz [4] są rozbieżne. W jednym przypadku Autor tłumaczy występowanie stanu HRS jako skutek indukowanego polem magnetycznym obsadzenia poprzez elektrony wyłącznie najniższego poziomu Landaua (praca [4] – co było zgodne z wynikami raportowanymi przez inne ośrodki), natomiast w pracy [2] stwierdzono, że wytłumaczenie obecności stanu HRS nie wymaga spełnienia warunku obsadzenia najniższego poziomu Landaua.

### **Ad 4. Jak wykorzystać unikalne cechy grafitu w produkcji nowych urządzeń (publikacje [1, 3, 6]).**

W pracy [1] Autor bada efekt Ramana i odbicie światła od powierzchni grafitu prostopadłej do osi c która jest wypolerowana poprzez trawienie jonowe (ion milling). Pokazano, że polerowanie takie znacznie poprawia jakość powierzchni w stosunku do próbek

przygotowywanych poprzez tradycyjne polerowanie mechaniczne. Zaobserwowano zależność kątową dla światła spolaryzowanego liniowo w obserwowanym efekcie Ramana i odbiciu. Niestety wyniki pokazują, że zależności kątowe odbicia silnie zależą od sposobu przygotowania próbek – w tym przypadku obecności amorficznej warstwy węgla. Zaproponowano możliwość budowy polaryzatora działającego pod wpływem przyłożonego pola elektrycznego. Jest to dosyć interesująca praca, jednak pisanie o działającym „urządzeniu” jest zbyt słabo udokumentowane.

Podobnie w pracy [3] gdzie badano własności nadprzewodzące grafitu. Sam Autor wspomina, że jest to bardzo kontrowersyjny temat, badany od kilkadziesiąt lat. Być może ostatecznie rezultaty otrzymane na podwójnych warstwach grafenowych skręconych w stosunku do siebie mogą być wskazówką dla wyjaśnienia niejednoznacznych wyników otrzymywanych w objętościowym graficie. Także w tym przypadku udokumentowane dane eksperymentalne otrzymane przez Autora są zbyt nikłe, aby myśleć o zbudowaniu przyrządów na jej bazie.

#### *Podsumowanie – osiągnięcia naukowe.*

Załączone publikacje [1-8] są zbiorem kilku wyników eksperymentalnych przeprowadzonych w standardowych układach pomiarowych do których miał dostęp Autor. Przedstawione prace nie odpowiadają na pytania jakie sobie stawia Autor dotyczące metody na usystematyzowanie wiedzy na temat grafitu poprzez pomiary transportu elektrycznego czy pomiarów optycznych. W szczególności nie zawierają modelu opisującego własności grafitu powiązanego z interpretacją wyników doświadczalnych. Wyniki pomiarów nie stanowią również drogowskazu jak kontrolować jakość grafitu wytwarzanego różnymi metodami. Zdaję sobie sprawę, że jest to szczególnie trudne w przypadku tego materiału. Znając te ograniczenia Autor tym bardziej powinien dochować staranności w przygotowaniu eksperymentów, aby w jasny i klarowny sposób udowodnić stawiane tezy.

Nie jest moją rolą analiza merytoryczna opublikowanych prac [1-8] (zrobili to już recenzenci), ale bardzo słabe cytowania publikacji [1-8] (w sumie 5, bez autocytowań - na podstawie Web of Science) pośrednio świadczą o małym zainteresowaniu wynikami zawartymi w tych publikacjach. Wyniki te nie stały się inspiracją dla innych badań nad grafitem czy grafenem.



### **Ocena działalności naukowej – poza osiągnięciem habilitacyjnym**

Po uzyskaniu stopnia doktora Bruno Cury Camargo był współautorem 15 publikacji nie wchodzących w skład niniejszej rozprawy. Przed doktoratem była autorem dwóch publikacji.

Autor odbył staż podoktorski na Wydziale Fizyki Uniwersytetu w Lipsku, Niemcy (14 miesięcy), następnie przez 12 miesięcy przebywał w Narodowym Laboratorium Wysokich Pól Magnetycznych w Tuluzie, Francja. W 2017 roku dr Bruno Cury Camargo rozpoczął 48 miesięczny staż w Instytucie Fizyki PAN.

### **Inne osiągnięcia**

- Zaprojektował i skonstruował układ magnetometrii momentowej do badań próbek mezoskopowych w zależności od rozmiaru i kształtu.
- We współpracy z dr P. Gierłowskim, zaprojektował i zbudował nadprzewodnikowy rezonansowy zestaw mikrofalowej spektroskopii impedancyjnej.

Po uzyskaniu stopnia doktora dr Bruno Cury Camargo był kierownikiem w 3 projektach badawczych.

### **Podsumowanie**

W świetle powyżej opisanych zastrzeżeń dotyczących badań stwierdzam, że wniosek o nadanie Bruno Cury Camargo stopnia doktora habilitowanego nie jest uzasadniony. Wnoszę o jego odrzucenie przez Komisję Habilitacyjną i Radę Wydziału Fizyki Uniwersytetu Warszawskiego.

Z poważaniem

Czesław Skierbiszewski

