

dr hab. Arkadiusz Ptak, prof. PP
Instytut Fizyki
Wydział Inżynierii Materiałowej i Fizyki Technicznej
Politechnika Poznańska
e-mail: arkadiusz.ptak@put.poznan.pl
tel.: +48 61 665-3233

Poznań, 15 lutego 2022 r.

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr. Zygmunta Miłosza pt.

„Wytwarzanie i charakteryzacja nanostruktur opartych na epitaksjalnym grafenie”
wykonanej pod kierunkiem promotora – prof. dr hab. Stefana Jurgi
oraz promotora pomocniczego – dr hab. Mikołaja Lewandowskiego, Prof. UAM

Wstęp

Praca doktorska Pana mgr Zygmunta Miłosza realizowana była głównie w Centrum NanoBioMedycznym (CNBM) Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza (UAM) w Poznaniu, przy czym część pomiarów wykonana została również w Zakładzie Fizyki Kryształów Wydziału Fizyki UAM oraz w Instytucie Katalizy i Fizykochemii Powierzchni im. Jerzego Habera Polskiej Akademii Nauk (IKiFP PAN) w Krakowie.

Rozprawa poświęcona jest wytwarzaniu i badaniom grafenu, materiału, który w ostatnich latach – szczególnie po przyznaniu Andriejowi Gejmowi i Konstantinowi Nowosiołowowi Nagrody Nobla w 2010 r. – przedarł się przebojem do świadomości publicznej, również w Polsce. Pomimo tysięcy badań (Google Scholar wyświetla ok. 1,7 mln wyników-artykułów dla terminu „graphene”), grafen nadal wzbudza olbrzymie zainteresowanie ze względu na swoje faktyczne, potwierdzone w licznych eksperymentach, jak i teoretyczne, często niezwykle właściwości i tym samym możliwości różnorodnych zastosowań, poczynszy od elektroniki, a na medycynie kończąc. Niestety, dotąd grafen nie spełnił większości pokładanych w nim nadziei, głównie ze względu na kilka jego cech, m. in. zerową przerwę energetyczną (i trudności jej kontrolowania) oraz silne oddziaływania z większością podłoży monokrystalicznych, ograniczające jego możliwości zastosowań, szczególnie w elektronice.

Tematyka podjęta przez Doktoranta, dotyczy możliwości kontrolowania właściwości elektronowych heterostruktur grafenowych, poprzez wykorzystanie procesu interkalacji, a także dobór podłoża i optymalizowanie warunków wytwarzania struktur grafenowych, w tym temperatury wygrzewania. Jest to tematyka aktualna i bardzo ważna dla rozwoju fizyki i inżynierii powierzchni.

Opis i ocena zawartości pracy

Temat rozprawy zwięźle opisuje jej zawartość. Na stronie tytułowej zamieszczona została adnotacja informująca, że praca powstała w wyniku realizacji projektu badawczego OPUS nr 2014/15/B/ST3/02927 finansowanego ze środków Narodowego Centrum Nauki. Struktura rozprawy jest prosta i przejrzysta. Treść podzielona została na trzy główne części; z których pierwsza opisuje aktualny stan wiedzy, druga – wyniki badań Autora, a ostatnia stanowi podsumowanie pracy. Całość rozprawy, łącznie z bibliografią, liczy 110 stron. Na początku zamieszczone zostało dwustronicowe streszczenie, w języku angielskim (abstract) oraz polskim, prawidłowo informujące o tematyce, celu oraz najważniejszych wynikach pracy. Następnie Autor zamieścił listę stosowanych skrótów, w większości akronimów odnoszących się do stosowanych metod badawczych, dobrze znanych fizykom powierzchni, ale z pewnością przydatnych szerszemu gronu czytelników.

Pierwszy podrozdział rozdziału „Aktualny stan wiedzy” poświęcony jest grafenowi, w szczególności metodom jego wytwarzania i ich wpływowi na właściwości otrzymywanego materiału. Omówione układy obejmują grafen na monokryształach rutenu (0001), platyny (111) i niklu (111) oraz na cienkich warstwach metali na podłożach nieprzewodzących. Autor wykazał się dużą znajomością tematu, odnosząc się do aktualnych prac, łącznie cytując w tej sekcji 50 artykułów.

Drugi z podrozdziałów poświęcony jest głównym metodom pomiarowym wykorzystanym w pracy doktorskiej: skaningowej mikroskopii tunelowej (STM), dyfrakcji niskoenergetycznych elektronów (LEED) oraz mikroskopii niskoenergetycznych elektronów (LEEM). Nie są to jedyne metody eksperymentalne stosowane do charakteryzacji badanych materiałów; w pracy pojawiły się jeszcze wyniki innych metod, np. obrazy mikroskopii sił atomowych (AFM) czy widma spektroskopii Ramana. Ponadto, przy interpretacji wyników interkalacji Doktorant posiłkuje się wynikami obliczeń kwantową metodą modelowania opartą na teorii funkcjonału gęstości (DFT).

W pierwszym punkcie kolejnego podrozdziału Autor opisał podstawowe parametry badanych podłoży krystalicznych: Ru(0001), Pt(111), Ni(111), Si(100) oraz tlenku glinu $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$, a także innych materiałów użytych podczas badań. W drugim punkcie przedstawił aparaturę, z której korzystał podczas realizacji pracy doktorskiej: UHV STM/LEED (z komorą próżniową firmy Omicron) w Centrum NanoBioMedycznym UAM w Poznaniu, UHV STM (z komorą próżniową firmy RHK Technologies) w Zakładzie Fizyki Kryształów Wydziału Fizyki UAM w Poznaniu oraz aparaturę UHV (z komorą próżniową firmy Elmitec) mieszczącą się w Instytucie Katalizy i Fizykochemii Powierzchni (IKiFP) PAN w Krakowie, wykorzystaną w ramach współpracy z grupą Prof. dr hab. Niki Spiridis, do pomiarów LEEM i μLEED .

Niestety bezosobowa forma użyta w opisie uniemożliwia identyfikację, które z pomiarów Doktorant wykonywał osobiście, w których tylko asystował, a które były wykonane przez osoby trzecie, np. współautorów publikacji, w których zamieszczone były wspólne wyniki. Byłaby to z pewnością przydatna informacja dla recenzentów.

W rozdziale drugim Autor przedstawił wyniki badań wraz z ich dyskusją. Pierwsze opisane wyniki dotyczą badań nad wzrostem grafenu na podłożu Ru(0001). Wzrost realizowany był dwiema metodami: (i) termicznej dekompozycji etylenu i następującej reorganizacji zaadsorbowanych atomów węgla na powierzchni kryształu oraz (ii) segregacji atomów węgla z wnętrza kryształu Ru(0001) na powierzchnię i ich organizacji. Badania odbyły się z wykorzystaniem aparatury UHV w dwóch laboratoriach: CNBM UAM w Poznaniu oraz IKiFP PAN w Krakowie, przy czym tylko w tym drugim laboratorium możliwe były badania *in situ*. Następnie Doktorant przeprowadził analizę mechanizmów interkalacji atomami żelaza i tlenu w zależności od metody wytwarzania grafenu. Podczas analizy, oprócz wyników badań eksperymentalnych, w szczególności obrazów STM, Doktorant posiłkował się wynikami obliczeń DFT wykonanych przez dr. inż. Hermanowicza z Politechniki Poznańskiej. Właściwości magnetyczne żelaza naniesionego na podłoże Gr/Ru(0001) i interkalowanego pod grafen badane były przy użyciu spektroskopii absorpcyjnej promieniowania rentgenowskiego w Narodowym Centrum Promieniowania Synchrotronowego SOLARIS w Krakowie. Natomiast mechanizmy interkalacji atomami tlenu badane były z wykorzystaniem mikroskopii LEEM w IKiFP PAN w Krakowie.

W drugim podrozdziale zawarte zostały wyniki dotyczące wytwarzania – wspomnianymi wcześniej metodami – epitaksjalnego grafenu na podłożu Pt(111) oraz na podłożu stopu

powierzchniowego Fe–Pt(111). Doktorant przeprowadził również dyskusję dotyczącą możliwości wykorzystania pokryć grafenowych do zapobiegania niekorzystnym zjawiskom zachodzącym na powierzchni stopów, jakimi są segregacja i agregacja nanocząstek żelaza na powierzchni oraz tworzenie się tlenków żelaza w warunkach utleniających, np. atmosferycznych. Wyniki zawarte w tym podrozdziale opublikowane zostały w artykule „Graphene Blocks Oxidative Segregation of Iron Dissolved in Platinum: A Model Study”, *Advanced Materials Interfaces* 8 (2021), którego mgr Miłosz jest pierwszym autorem.

W kolejnym podrozdziale Doktorant poruszył istotną z aplikacyjnego punktu widzenia kwestię wytwarzania grafenu na podłożach niezaburzających jego właściwości elektronowych. Metody pośrednie polegające na transferowaniu warstw grafenowych z podłoży metalicznych na nieprzewodzące, dotąd nie są zadowalające z powodu licznych defektów pojawiających się podczas tego procesu. Obiecującym podejściem wydaje się być wytworzenie grafenu na cienkiej warstwie metalu (np. niklu) osadzonej na podłożu nieprzewodzącym, a następnie wytrawienie metalu poprzez gazyfikację, jak zostało to pokazane w pracy Zeller *et al.*, *Surf. Sci.* 653 (2016). Pan mgr Miłosz wykorzystał ten pomysł, stosując wieloetapowy proces wytwarzania wysoce zorganizowanej cienkiej warstwy niklu na podłożu α -Al₂O₃(0001). Warstwa niklu o grubości ok. 120 nm, a zatem mniejszej niż podawana przez Doktoranta wartość 135 nm jako grubość graniczna do uzyskania ciągłej warstwy, stanowiła bezpośrednie podłoże do wzrostu grafenu metodą termicznej dekompozycji etylenu. Powstała warstwa grafenowa składała się z wielu domen różniących się stałą sieciową nadstruktury moiré. Kolejne eksperymenty Doktorant poświęcił optymalizacji procedury wytwarzania grafenu na kryształach Ni(111) poprzez zmiany w dozowaniu etylenu oraz wygrzewaniu podłoża.

Ostatni podrozdział zawiera wyniki dotyczące wytwarzania cienkich warstw miedzi na kryształach Si(100) w kontekście zastosowania jako bezpośrednie podłoże dla wzrostu grafenu. Wyniki zostały pierwotnie zawarte w pracy licencjackiej pana Ignacego Zgrajka, a po dokładniejszej interpretacji zostały opublikowane w artykule „Scanning tunneling microscopy study of Cu-induced surface restructuring of Si(100)-(2×1)”, *Appl. Surf. Sci.* 480 (2019), którego pierwszym autorem jest Pan mgr Z. Miłosz.

Treść rozprawy zamyka trzystronicowe podsumowanie, w którym Doktorant przytacza cel pracy, a następnie przedstawia najważniejsze osiągnięcia, omawiając po kolei wytworzone i scharakteryzowane struktury. W ostatnim paragrafie opisuje perspektywy

kontynuacji badań i wykorzystania wyników. Jako szczególnie ważne uznaje badania dotyczące wytworzenia grafenu na nieprzewodzącym elektrycznie podłożu $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)$. Doktorant planuje ich kontynuację w zakresie opracowania metody usuwania warstwy niklu pomiędzy warstwy grafenu i podłoża, co w przyszłości może przyczynić się do rozwoju nowych układów elektronicznych. Planuje również dalsze pomiary magnetyczne układu Gr/Fe/Ru(0001) dające precyzyjną informację na temat anizotropii magnetycznej wysp Fe pod grafenem.

Ogólnie rozprawa sprawia bardzo pozytywne wrażenie, zarówno pod względem merytorycznym, jak i redakcyjnym. Odnośnie strony merytorycznej, z uznaniem podkreślam dobór użytych metod i technik badawczych oraz skrupulatną analizę uzyskanych wyników, podpartą licznymi odwołaniami do aktualnej literatury. Struktura pracy jest przejrzysta, została starannie opracowana pod względem redakcyjnym, jest też poprawna pod względem językowym. Znalazło się jednak w pracy kilka uchybień i niejasności, odnośnie których swoje uwagi i pytania przedstawię poniżej w dwóch grupach.

Szczegółowe komentarze i pytania dotyczące strony merytorycznej pracy

1. Mechanizmy interkalacji są niezwykle istotne w kontekście kontrolowania właściwości grafenu. W dyskusji interkalacji atomów żelaza pojawiło się kilka niejasności. Ogólny wniosek mówiący, że naniesiony metal bezpośrednio interkaluje warstwę grafenową, głównie w obszarach zdefektowanych oraz przy krawędziach tarasów podłoża, wydaje się rozsądny. Należałoby jednak zastanowić się, czy widoczna na obrazach STM dekoracja krawędzi (Ryc. 2.4) nie stwarza bariery dla interkalacji.
2. Dalsza dyskusja mechanizmów interkalacji, odwołująca się do obliczeń DFT, generuje więcej wątpliwości. Wyniki obliczeń DFT przedstawione są na Ryc. 2.6. Wynika z nich, że najkorzystniejszą energetycznie lokalizacją atomów Fe (najwyższa bezwzględna wartość energii adsorpcji) jest miejsce pod wybruszeniem nadstruktury moiré, a nie jak opisuje Autor – pod „wyplaszczaniem” (s. 57). Jeśli tak jest, to należałoby odpowiednio przeformułować następującą później dyskusję o możliwych mechanizmach interkalacji. Ponadto, wartości energii adsorpcji wydają się być bardzo wysokie. Myślę, że przydałaby się również informacja, w jaki sposób liczona była energia adsorpcji, czy zgodnie z powszechną definicją.

3. Jednym z wniosków dotyczących interkalacji atomami tlenu jest stwierdzenie, że zależy ona od metody wytworzenia grafenu. Dla grafenu wytworzonego poprzez dekompozycję etylenu praktycznie interkalacja nie zachodzi. Autor tłumaczy to dość lakonicznym stwierdzeniem, że może być to związane z „odmiennym charakterem oddziaływań krawędzi warstw”. Poprosiłbym o sprecyzowanie tej hipotezy.
4. Na stronie 37 w opisie trybów pracy skaningowego mikroskopu tunelowego mylnie został nazwany i opisany tryb, w którym pętla sprzężenia zwrotnego jest wyłączona. Otóż w tym trybie, odległość ostrze-próbka ulega zmianom w zależności od topografii powierzchni próbki, a wielkością niezmienną jest wysokość linii skanowania ostrza nad próbką. Skaner w tym trybie nie wykonuje ruchu w osi z (prostopadłej do powierzchni próbki), dlatego poprawna nazwa trybu to stałej wysokości.
5. Na stronie 39 dość nieprecyzyjnie opisana została metoda dyfrakcji niskoenergetycznych elektronów (LEED) jako „oparta o kwantową naturę elektronów”. Otóż w dyfrakcji wykorzystuje się falową naturę elektronów.

Szczegółowe komentarze i uwagi dotyczące strony językowej i redakcyjnej pracy

1. Użyty termin „elektrony wtórnie rozproszone” jest niepoprawny (s. 41). Są elektrony wstecznie rozproszone (ang. *backscattered electrons*) lub elektrony wtórne (*secondary electrons*), natomiast nie wyróżnia się wtórnie rozproszonych.
2. Zamiast „nanocząsteczki” (s. 64) rekomenduję konsekwentnie używać terminu „nanocząstki” (ang. *nanoparticles*, a nie *nanomolecules*). W ten sposób nazywane są drobiny ciała stałego o rozmiarach nanometrowych, a nie molekuly będące podstawowymi składnikami związków chemicznych.
3. Przy obrazach STM i AFM brakuje skali wysokości. W większości przypadków nie jest konieczna, jednak przy opisie uskoków tarasów, aglomeratów, wgłębień, wybrzuszeń, byłaby przydatna. Można byłoby też pokusić się o zrobienie profili dla kluczowych z omawianych struktur.
4. W wielu pozycjach bibliografii są niepełne dane, najczęściej brakuje tylko stron, ale czasami większości wymaganych danych bibliograficznych, np. w pozycjach 58, 71, 72.
5. Jest też kilka błędów czysto edytorskich, niewpływających jednak na poprawność zrozumienia treści.

Podsumowanie

Przytoczone uchybienia oraz nieścisłości, nie umniejszają znacząco wartości rozprawy, którą oceniam bardzo wysoko, jako rzetelnie wykonaną, zarówno pod względem merytorycznym, jak i redakcyjnym. Doktorant zaplanował i wykonał zadania badawcze prowadzące do realizacji postawionego celu. Uzyskał szereg cennych wyników pomiarowych, wskazujących na wysokie umiejętności eksperymentatorskie, zaś ich interpretacja świadczy o dojrzałości naukowej Autora.

Biorąc pod uwagę powyższą ocenę stwierdzam, że rozprawa spełnia wymogi stawiane pracom doktorskim przez Ustawę z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki (ze zmianami w Dz. U. z 2005 r., nr 164 poz. 1365) i wnoszę o dopuszczenie Pana mgr. Zygmunta Miłosza do dalszych etapów przewodu doktorskiego, w tym publicznej obrony rozprawy doktorskiej.

Ponadto, z uwagi na wysoki poziom badań przedstawionych w rozprawie wnioskuję o jej **wyróżnienie**. Uzasadnieniem jest solidny warsztat badawczy, który zaprezentował Doktorant w swojej rozprawie, przewyższający standardowe prace doktorskie w zakresie fizyki powierzchni, a także waga uzyskanych wyników w zakresie badań nad strukturami grafenowymi i ich potencjał aplikacyjny. Na podkreślenie zasługuje również fakt opublikowania części wyników w czasopismach naukowych o wysokim współczynniku wpływu (*impact factor*). Łącznie Pan mgr Miłosz jest współautorem 8 publikacji, w tym dwóch, w których jest pierwszym autorem.



