

Prof. dr hab. Jacek Ulański
Katedra Fizyki Molekularnej
Politechnika Łódzka
90-924 Łódź
ul. Żeromskiego 116

Łódź, 04. 04. 2022

**Recenzja pracy doktorskiej pana mgr. Zygmunta Miłosza pt:
„Wytwarzanie i charakteryzacja nanostruktur opartych na epitaksjalnym
grafenie”.**

wykonanej na Wydziale Fizyki i w Centrum NanoBioMedycznym
Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu.

Recenzowana praca doktorska była wykonana pod opieką prof. dr. hab. Stefana Jurgi jako promotora oraz dr. hab. Mikołaja Lewandowskiego, prof. UAM, jako promotora pomocniczego. Praca jest poświęcona wytwarzaniu i badaniom struktury warstw grafenowych na różnych podłożach monokrystalicznych i interkalowanych żelazem i tlenem. Tematyka doktoratu jest bardzo ważna i aktualna, co nie jest zaskakujące, bo w zespołach kierowanych przez prof. Stefana Jurgę zawsze realizowano prace na bardzo wysokim poziomie, które wpisywały się w bieżące trendy badań prowadzonych w najlepszych ośrodkach naukowych na świecie.

Grafen od momentu odkrycia wzbudza olbrzymie zainteresowanie ze względu na swoje niezwykle właściwości, które otwierają perspektywy bardzo wielu zastosowań w różnych dziedzinach nauki i techniki. Należy jednak podkreślić, że mimo bardzo intensywnych badań i olbrzymiego postępu w zakresie metod wytwarzania i charakteryzacji grafenu i różnych materiałów na bazie grafenu, stopień wykorzystania tych materiałów w praktyce jest bardzo niewielki w stosunku do potencjału wynikającego z ich właściwości. Badania zrealizowane przez pana mgr. Zygmunta Miłosza miały przede wszystkim charakter badań podstawowych, ale zorientowane były także na określenie możliwości ich zastosowań w praktyce, głównie w elektronice.

Doktorat ma układ klasyczny i zawiera część literaturową oraz część z wynikami własnymi. Tekst pracy zajmuje 110 stronach numerowanych, z czego na prezentację stanu wiedzy przeznaczonych jest 40 stron, a na opis i dyskusję wyników badań własnych 47 stron; spis literatury liczy 159 pozycji; na końcu rozprawy podany jest spis 8 publikacji których współautorem jest Doktorant.

Od strony edytorskiej doktorat jest przygotowany starannie; tekst jest napisany poprawnym językiem, poszczególne zagadnienia są prezentowane w sposób przejrzysty i logiczny, a całą rozprawę czyta się z zainteresowaniem. Zauważyłem jedynie niewiele błędów literowych, których nie będę wymieniał, natomiast zwracam uwagę na błędy lub braki w pozycjach 58, 71, 72 i 81 spisu literatury. Od strony graficznej praca jest także dobrze opracowana, mam jednak zastrzeżenia do mało czytelnych niektórych obrazów STM na ryc. 2.17 i 2.19.

Część literaturowa jest podzielona na trzy podrozdziały, poświęcone przedstawieniu stanu wiedzy w zakresie grafenu, stosowanym metodom pomiarowym oraz użytym w badaniach materiałom i aparaturze badawczej.

Podrozdział 1.1. *Grafen* we wstępnej części zawiera podstawowe ogólne informacje o odkryciu, metodach wytwarzania i właściwościach grafenu. Trochę dziwi, że wśród wymienionych głównych metod wytwarzania grafenu zabrakło przełomowego i być może najważniejszego w ostatnich latach osiągnięcia w nauce o grafenie jakim jest synteza nanowstążek grafenowych przez zespół Klausa Müllena z Instytutu Maxa Plancka Badań Polimerów w Moguncji. Takie grafenowe nanowstążki o geometrii i strukturze krawędzi kontrolowanych z atomową precyzją można syntetyzować metodą „bottom-up” przez polimeryzację odpowiednich prekursorów na powierzchni monokryształu złota (*Nature* 2010), ale także w roztworze (*Nature Chemistry* 2014). Nanowstążki grafenowe tworzą nową rodzinę materiałów półprzewodnikowych z otwartą - i przestrajalną - przerwą energetyczną i przy badaniach nad zastosowaniem materiałów grafenowych w elektronice trudno jest nie odnieść się do tego odkrycia. Należy także pamiętać o opracowanym przez zespół Müllena podejściu "top-down", polegającym na elektrochemicznie wspomaganiej eksfoliacji grafenu (*Angew. Chem. Int. Ed.* 2017), co ma dużą wartość praktyczną.

W podrozdziałach 1.1.1., 1.1.2. i 1.1.3. Doktorant przedstawił stan wiedzy dotyczący wytwarzania i badań grafenu na monokryształach rutenu, platyny i niklu, a w podrozdziale 1.1.4. opisuje metody pozwalające na otrzymanie warstwy grafenu na nieprzewodzącym podłożu, co jest ważne z punktu widzenia możliwych zastosowań w elektronice. Te podrozdziały, związane bezpośrednio z tematyką doktoratu, oceniam wysoko i świadczą one o dobrym przygotowaniu merytorycznym doktoranta do prowadzonych badań, szkoda jednak że zabrakło podsumowania analizy stanu wiedzy w formie wniosków będących motywacją do zadań zaplanowanych w doktoracie.

Podrozdział 1.2. poświęcony jest omówieniu trzech głównych technik badawczych stosowanych przez Doktoranta – Skaningowej mikroskopii tunelowej (STM), Dyfrakcji niskoenergetycznych elektronów (LEED) oraz Mikroskopii niskoenergetycznych elektronów (LEEM) i dokumentuje znajomość Doktoranta podstaw fizycznych tych metod.

Podrozdział 1.3 *Materiały i aparatura badawcza* zawiera informacje o materiałach używanych w badaniach oraz wykorzystywanej aparaturze. Uważam, że podrozdziały 1.3.2., 1.3.3. i 1.3.4. z opisami i danymi technicznymi aparatury powinny być umieszczone w aneksach na końcu rozprawy.

Najważniejszą częścią doktoratu jest rozdział 2 w którym mgr Zygmunt Miłosz opisuje i analizuje wyniki badań własnych. Rozdział ten jest podzielony na cztery główne podrozdziały, z których trzy pierwsze są poświęcone wytwarzaniu, interkalowaniu i badaniu warstw grafenu na różnych podłożach, a czwarty wytwarzaniu cienkiej warstwy miedzi na krzemie jako potencjalnemu podłożu dla wzrostu grafenu.

Podrozdział 2.1. *Epitaksjalny wzrost grafenu na Ru(0001)* zawiera opis wytwarzania grafenu z wykorzystaniem dwóch metod: termicznej dekompozycji etylenu i reorganizacji zaadsorbowanych atomów węgla na powierzchni kryształu, oraz segregacji atomów węgla z wnętrza kryształu i ich organizacji na powierzchni, a także analizę procesów interkalacji tak otrzymanych warstw grafenu atomami żelaza i tlenu. Za najważniejsze osiągnięcie tej części badań uważam zaproponowanie dwóch możliwych mechanizmów interkalacji żelazem i poparcie ich obliczeniami DFT, ale wysoko oceniam także wyjaśnienie różnic w interkalacji tlenem warstw grafenu otrzymanych na rutenie obiema metodami.

W podrozdziale 2.2. *Epitaksjalny grafen na Pt(111) i Fe-Pt(111)* opisano wytwarzanie grafenu dwiema metodami tak jak w przypadku rutenu, tzn. poprzez organizację na powierzchni kryształu atomów węgla otrzymanych w wyniku termicznej dekompozycji etylenu lub segregacji atomów węgla z wnętrza kryształu. W pierwszym przypadku otrzymywano grafen o niskim stopniu uporządkowania, natomiast w drugim przypadku powstawał grafen o wysokim stopniu uporządkowania strukturalnego. Następnie na grafen utworzony na Pt(111) наносzono żelazo i wygrzewano w ultra wysokiej próżni, co prowadziło do wytworzenia stopu powierzchniowego Fe-Pt(111). Wykazano, że grafen stanowi warstwę barierową dla tlenu i skutecznie zapobiega utlenianiu żelaza, o ile parcjalne ciśnienie tlenu jest relatywnie niskie. Badania opisane

w podrozdziale 2.2. były przeprowadzone w bardzo wszechstronny sposób i dostarczyły szeregu interesujących wyników które zostały bardzo wnikliwie przeanalizowane i tę część rozprawy doktorskiej uważam za najważniejsze osiągnięcie Doktoranta. Wysoką wartość tych wyników potwierdza także fakt ich opublikowania w bardzo dobrym czasopiśmie *Advanced Materials Interfaces*.

Podrozdział 2.3. *Epitaksjalny grafen na podłożu Ni(111)* zawiera opis badań które koncentrują się na wytworzeniu grafenu na warstwie Ni(111) na nieprzewodzącym podłożu $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)$. Głównym celem było opracowanie relatywnie taniego podłoża umożliwiającego, po wytrawieniu niklu, uzyskanie warstwy grafenu na nieprzewodzącym podłożu co stwarza możliwości zastosowań w układach elektronicznych. Ważnym etapem tych badań było opracowanie metody wytworzenia epitaksjalnej, cienkiej i ciągłej warstwy niklu na tlenku glinu, co nie było prostym zadaniem, ze względu na różnice energii powierzchniowych niklu i tlenku glinu. Prowadzi to do wzrostu warstwy niklu według modelu Volmera-Webera, który powoduje powstawanie wypiętrzonych klastrów 3D tworzących rozseparowane wyspy, niepokrywające podłoża. Doktorant wykazał, że do uzyskania ciągłej warstwy konieczne było naparowanie niklu w ilości odpowiadającej nominalnej grubości minimum 135 nm. Wykazał także, że na takim podłożu można wytworzyć wielodomenowy i wielowarstwowy grafen. Przeprowadzono również uzupełniające badania z wykorzystaniem jako podłoża monokryształu niklu w celu optymalizacji procesu wytwarzania warstwy grafenu na niklu. Kolejnym krokiem tych badań powinno być wytworzenie warstwy grafenu na cienkiej warstwie niklu na podłożu tlenku glinu i następnie wytrawienie warstwy niklu, aby otrzymać pożądanu układ z warstwą grafenu na podłożu nieprzewodzącym prądu, co Doktorant przewidział w punkcie prezentującym perspektywy dalszych badań.

W podrozdziale 2.4. *Cienka warstwa miedzi na Si(100) jako potencjalne podłoże dla wzrostu grafenu* opisane są badania których cel jest podobny jak badań opisanych w podrozdziale 2.3., tzn. opracowanie relatywnie taniego podłoża umożliwiającego, po wytrawieniu metalu, uzyskanie warstwy grafenu na nieprzewodzącym podłożu. Wszechstronne eksperymenty z nanoszeniem miedzi na krzem w różnych warunkach nie doprowadziły do wytworzenia odpowiedniej cienkiej warstwy miedzi, ale dostarczyły ważnych i interesujących wyników które zostały opublikowane w bardzo dobrym czasopiśmie *Applied Surface Science*.

Ostatni, trzeci rozdział doktoratu jest zwięzłym podsumowaniem uzyskanych wyników. Pan mgr Zygmunt Miłosz wykazał, że zostały osiągnięte główne cele pracy doktorskiej, tzn. wytworzenie i scharakteryzowanie trzech układów opartych na epitaksjalnych warstwach grafenu na kryształach rutenu, platyny i niklu wytwarzanych różnymi metodami i interkalowanych żelazem i tlenem, oraz wytworzenie cienkiej epitaksjalnej warstwy niklu na nieprzewodzącym podłożu. Ponadto Doktorant przeprowadził serię prób mających na celu wytworzenie cienkiej epitaksjalnej warstwy miedzi na krzemie i zidentyfikował mechanizmy uniemożliwiające uzyskanie takiego układu.

W podsumowaniu pragnę podkreślić, że wskazane w recenzji niedociągnięcia i uwagi krytyczne mają drugorzędne znaczenie i nie mają wpływu na moją wysoką ocenę recenzowanej pracy doktorskiej. Stwierdzam, że rozprawa pana mgr. Zygmunta Miłosza pt: „Wytwarzanie i charakteryzacja nanostruktur opartych na epitaksjalnym grafenie” spełnia wymagania stawiane pracom doktorskim określone w *Ustawie o Stopniach i Tytule Naukowym* z dn. 14 marca 2013 r (Dz.U. nr 65, poz. 595, wraz z późniejszymi zmianami) i zgłaszam wniosek o dopuszczenie pana mgr. Zygmunta Miłosza do dalszych etapów przewodu doktorskiego w celu nadania mu stopnia naukowego doktora nauk fizycznych.

Jednocześnie, biorąc pod uwagę wysoki poziom naukowy tej rozprawy i wskazane w recenzji wybitne osiągnięcia, w szczególności te opisane w dwóch pracach opublikowanych w bardzo dobrych czasopiśmie, zgłaszam wniosek o uznanie tej pracy doktorskiej jako wyróżniającej się.

Prof. dr hab. Jacek Ulański