



UMCS
UNIWERSYTET MARII CURIE-SKŁODOWSKIEJ
W LUBLINIE

Zakład Fizyki Powierzchni i Nanostruktur
Instytut Fizyki

Plac M. Curie-Skłodowskiej 1
PL 20-031 Lublin, Tel: (+48) 81 5376285

Prof. dr hab. Mieczysław Jałochowski

Lublin, 20 sierpnia 2019 r.

Recenzja rozprawy doktorskiej Pana magistra Rafała Zuzaka
pt: *Badanie właściwości fizycznych nanostruktur organicznych wytwarzanych*
bezpośrednio na powierzchniach kryształów

Tematyka rozprawy doktorskiej mieści się w obszarze nanotechnologii organicznych nanostruktur na powierzchni. Doktorant zaproponował nowe metody wytwarzania wieloatomowych organicznych nanostruktur oraz przeprowadził ich szczegółowe badania doświadczalne. Spośród wielkiej liczby takich nanostruktur, opisanych w ostatnich latach w specjalistycznej literaturze, wybrał trzy o szczególnym znaczeniu ze względu na ich nowe właściwości oraz z powodu potencjalnych zastosowań. Badania podjęte przez Doktoranta należą do niezwykle aktualnych zagadnień związanych z poszukiwaniem molekularnych układów funkcjonalnych.

Praca doktorska składa się z pięciu oryginalnych prac publikacji (oznaczonych w tej recenzji jako I, II, III, IV i V) oraz poprzedzającego je autoreferatu. Dość obszerny autoreferat - liczący 26 stron, został podzielony na części noszące tytuły: 1) *Indywidualny wkład kandydata – zawartość pracy doktorskiej*, 2) *Podjęmowane problemy badawcze w pracy doktorskiej*, 3) *Kontekst naukowy pracy doktorskiej*, 4) *Opis badań prowadzonych w ramach pracy doktorskiej*, 5) *Podsumowanie oraz wnioski płynące z pracy doktorskiej*, 6) *Bibliografia*". Ponadto dołączono w postaci 27 luźnych kart „*Oświadczenia współautorów o wkładzie własnym w prace naukowe stanowiące część rozprawy doktorskiej mgr inż. Rafała Zuzak*". Forma rozprawy doktorskiej, mającej postać kopii publikacji oraz autoreferatu, nie jest powszechna i była ostatnio stosowana raczej w przypadku habilitacji, gdzie oświadczenia współautorów są bezwzględnie wymagane. Sądzę, że dołączenie oświadczenia są pewną formą asekuracji, ponieważ publikacje są wieloautorskie i zawierają kolejno 8, 6, 13, 8 i 11 współautorów.

Warto w tym miejscu zaznaczyć, że wymagania stawiane kandydatowi do stopnia doktora są inne niż ubiegającemu się o stopień doktora habilitowanego. Opiekę nad

doktorantem sprawuje promotor i on wyznacza zakres badań, udostępnia aparaturę oraz organizuje pomoc swojego zespołu badawczego. Podczas współpracy z innymi laboratoriami, co miało miejsce w tym przypadku, liczba współautorów rośnie i wynika to z charakteru prowadzonych badań. Często stosowanym sposobem zaznaczenia roli współautora, (jeśli nie jest to porządek alfabetyczny) jest jego pozycja na liście. W publikacjach stanowiących rozprawę doktorską mgr Rafała Zuzaka jego nazwisko pojawia się trzykrotnie na pierwszym miejscu i dwukrotnie na drugim miejscu, co należy interpretować jako uznanie jego roli za pierwszoplanową, lub co najmniej bardzo ważną. Doktorant sam podkreśla, że we wszystkich pięciu publikacjach był odpowiedzialny za przygotowanie i wykonanie eksperymentów, w szczególności atomowo czystych powierzchni Au(111) i TiO₂(001). Stwierdza także, że wykonywał pomiary za pomocą mikroskopu LT-STM, mikroskopu NC-AFM a także pomiary XPS i spektrometrii masowej. Ponadto, jak twierdzi, analizował i opracowywał dane pomiarowe i brał czynny udział w tworzeniu publikacji naukowych. Powyższe fakty pozwalają mi na uznanie, że mgr Rafał Zuzak pełnił istotną rolę badawczą w pięciu publikacjach tworzących rozprawę doktorską. Sądzę także, że bez jego badawczej pracy publikacje te by nie powstały.

W autoreferacie są wymienione i opisane trzy problemy badawcze podjęte przez Doktoranta : 1) - wytwarzanie i charakteryzacja za pomocą mikroskopii STM i AFM długich acenów, 2) – wytworzenie i charakteryzacja płatków nanografenowych i 3) – wytwarzanie i badanie nanostruktur grafenowych na powierzchniach innych niż powierzchnie metali szlachetnych. Wymienione w autoreferacie publikacje I i II dotyczą pierwszego problemu, publikacja III drugiego problemu a publikacje IV i V trzeciego problemu. Omówię pokrótce najważniejsze z osiągnięć udokumentowanych tymi publikacjami.

Publikacja I, *Nonacene Generated by On-Surface Dehydrogenation*, ukazała się w 2017 roku w czasopiśmie ACS Nano i liczy 9 stron drobnego druku (wraz z rysunkami). Opisano w niej jak można tworzyć coraz dłuższe aceny - liniowe nanostruktury szeregowo połączonych pierścieni benzenowych. Nanostruktury takie są interesujące, ponieważ w miarę wzrostu długości łańcucha pierścieni można się spodziewać zmian struktury elektronowej, na co wskazują wyniki teoretycznych obliczeń. Poczynając od pentacenu, który jest znanym półprzewodnikiem organicznym, każde dołączenie dodatkowego pierścienia zmniejsza przerwę energetyczną, co stwarza możliwość doboru odpowiednio długiego acenu, w zależności od potrzeb. Stwierdzono jednakże, że równocześnie z przyrostem długości maleje drastycznie ich stabilność, co wyklucza tradycyjną, chemiczną syntezę. Jak się okazało, problem niestabilności długich molekuł można rozwiązać poprzez nałożenie na podłoże

Au(111) stabilnych podczas syntezy długich molekuł z dodatkowymi atomami wodoru a następnie usunięcie, już na podłożu, tychże atomów wodoru. Proces ich usuwania był prowadzony przez Doktoranta poprzez podgrzanie do temp. 200°C i poprzez odpowiednią manipulację polem elektrycznym pomiędzy ostrzem mikroskopu tunelowego a atomem wodoru. Dzięki temu Doktorant był w stanie wytworzyć aceny od heptacenu do undekacenu. Ta ostatnia molekula zawiera 11 liniowo połączonych pierścieni benzenowych i została zbadana po raz pierwszy. Rozwinięciem tego osiągnięcia są wyniki badań opisane w 6-cio stronicowej publikacji II - *Higher Acenes by On-Surface Dehydrogenation: From Heptacene to Undecacene*, *Angev. Chem.* 2018. Autor (autorzy) wykorzystując opisane w publikacji I metody wytwarzania długich acenów udowodnili na podstawie pomiarów STM, że przerwa energetyczna zmienia się liniowo od odwrotności liczby pierścieni benzenowych.

Obydwie publikacje są znakomitym przykładem udanego połączenia wyrafinowanych technik pomiarowych, numerycznych metod obliczeniowych oraz nowych technologii w niezbadanym do tej pory obszarze nauki o nanostrukturach.

Równie zaawansowane pod względem technologii i metod pomiarowych są badania opisane w 4-ro stronicowej, mocno skondensowanej w treści i formie, publikacji III – *Building of a 22-ring nanographene by combining in-solution and on-surface syntheses*, *Chem. Commun.* 2018. Wytworzona w procesie „mokrej” chemii molekula o trzykrotnej symetrii stanowiła prekursor do reakcji cykloodwodornienia na powierzchni Au(111), co w efekcie prowadziło do jej przemiany w płaski płatek grafenowy. Wyniki pomiarów za pomocą mikroskopu NC-AFM, wraz z wynikami STS, mapami dI/dV oraz wynikami obliczeń rzutowanej gęstości stanów, dostarczyły niezbitego dowodu na to, że wytworzona nanostruktura jest nanografenem. Doktorant podkreśla, że taki nanografen może stanowić swoistą „zaródź” wzrostu trzech nanowstążek grafenowych. Formułowanie nowych naukowych idei to jeden z ważkich elementów wartościowych badań.

Badania opisane w publikacjach IV i V (*On-surface polymerization on a semiconducting oxide: aryl halide coupling controlled by Surface hydroxyl groups on rutile TiO₂(011)*, *Chem. Commun.* 2015 i *Fluorine-programmed nanozipping to tailored nanographenes on rutile, TiO₂ surfaces*, *Science*, **363**, 2019) można uważać za rozwinięcie zakresu badań z obszaru 2). Tym razem podłożo metalu szlachetnego, na którym szereg reakcji powierzchniowych, jak chociażby wspomniane wyżej cykloodwodornienie, jest poznanych i wykorzystywanych, zastąpiono półprzewodnikowym kryształem z dużą przerwą energetyczną w postaci TiO₂(011). Podłożo półprzewodnikowe jest ważne przede wszystkim z powodu znaczącej separacji elektronowej molekuly a dodatkowo, ta separacja może być sterowana

poprzez modyfikacje powierzchni. W pracy *Chem. Commun.* z 2015 roku opisano proces polimeryzacji molekuł dibromondiatrylu. Brakujący element badań, polegający na cykloodwornieniu, konieczny do wytworzenia płaskich nanostruktur grafenowych, został przedstawiony w publikacji *Science* z roku 2019. To naukowe odkrycie może stanowić przełom w technologii wytwarzania grafenowych nanostruktur na półprzewodniku. Opracowana przez Doktoranta metoda stwarza nowe możliwości badania nanostruktur i otwiera pole do ich wykorzystania w hybrydowych układach z dużym potencjałem ich aplikacji.

Uzupełnieniem, a może raczej efektem ubocznym, są dwa wnioski patentowe, ściśle związane z prowadzonymi badaniami. Jeden z nich dotyczy metody podstawienia wodoru atomowym nanostruktur grafenowych z heteroatomem a drugi opisuje nowego typu nośnik próbek w mikroskopie LT STM. Innowacje podobnego rodzaju należą do codzienności w badaniach doświadczalnych i trudno mi przyjąć, że odkrycie Doktoranta, w szczególności opisane w pierwszym wniosku i opublikowane, będzie blokować jego wykorzystanie przez innych naukowców.

Wszystkie omawiane publikacje ukazały się w bardzo dobrych czasopismach a o ich naukowej wadze i wysokiej aktualności zaświadcza ostatnia z omawianych, w *Science*. Podkreślam wysoki kunszt Autora okazany podczas badań za pomocą STM i AFM. Są to badania wymagające niezwykle wyspecjalizowanej wiedzy, lat nauki i cierpliwości. Są one bardzo czasochłonne i z reguły zadowalający, powtarzalny wynik, uzyskuje się po wielu próbach i testach. Operator mikroskopów musi mieć głęboką wiedzę na temat ich działania, na temat metod pomiarowych i musi potrafić wyławiać prawidłowe wyniki z morza różnych artefaktów. Doktorant pokazał, że dysponuje tymi wszystkimi przymiotami a ponadto, na co wskazuje autoreferat i publikacje, potrafi te wyniki analizować i interpretować na wysoce naukowym poziomie.

Autoreferat został napisany przystępnym językiem, co wobec nowatorstwa i stopnia skomplikowania omawianych zagadnień nie było łatwym zadaniem. Rolą recenzenta, mimo bardzo dobrej opinii o naukowej wartości badań opisanych w publikacjach, jest krytyczna ocena każdego elementu rozprawy doktorskiej - także autoreferatu. Wymienię kilka napotkanych niezręcznych, bądź nawet błędnych sformułowań a także innych, stylistycznych i edytorskich uchybień: 1) Załączone publikacje są ułożone w innym porządku niż wymienione na str. 6, 2) Na stronach 13 i 14 Doktorant pisze: „...poprzez użycie transformaty Fouriera można wyznaczyć ruchliwość w badanej nanostrukturze [28].”. To sformułowanie jest błędne gdyż metoda pozwala określić zależność dyspersyjną pasma a nie ruchliwość nośników. 3) Na str. 19 Doktorant pisze, że w komorze preparacyjnej znajdował się „detektor LEED”. Nazwa

detektor zarezerwowana jest dla urządzeń spełniających inne funkcje, niż aparatura LEED. 4) na str. 24 znaleźć można następujące stwierdzenie: „Z racji tak dużej przerwy wzbronionej pomiary STM nie mogą być wykonywane w temperaturze ciekłego helu, dlatego wszystkie badania LT STM wykonywane na tym kryształach przeprowadzane były w temperaturze ciekłego azotu (77 K).”. Jak można wyliczyć, prawdopodobieństwo wzbudzenia termicznego ponad przerwę wzbronioną równą 3 eV (taką wartość przyjmuje Doktorant), w temperaturze ciekłego azotu, jest rzędu 10^{-96} , co wyklucza pojawienia się akceptowanego przez mikroskop STM przewodnictwa elektrycznego podłoża. Z całą pewnością mniejsze energie, porównywalne z energią $2k_0T$ w temperaturze 77 K, wchodziły w tym przypadku w rachubę – np. domieszkowanie lub przewodnictwo powierzchniowe. 5) Trudno także przyjąć, że płatki grafenowe, jako struktury dwuwymiarowe, mają „pory”. Mam także zastrzeżenia do interpunkcji, a raczej jej częstego braku i do stylu języka w tekście autoreferatu. Bo czyż manipulacja molekułami na powierzchni za pomocą ostrza „to bardzo potężna technika eksperymentalna” a połączenie metod wytwarzania nanostruktur grafenowych na powierzchni z pomiarami mikroskopii STM jest „bardzo potężnym narzędziem” nanotechnologii?

Wymienione przykłady niezręczności w tekście autoreferatu nie umniejszają w żadnym stopniu mojej wysokiej oceny naukowych osiągnięć mgra Rafała Zuzaka. Rozprawa doktorska, a w szczególności badania i opisane w znakomitych publikacjach, jest znakomita.

Z całym przekonaniem stwierdzam, że rozprawa spełnia ustawowe wymagania dotyczące prac doktorskich. Wniosuję o dopuszczenie mgr Rafała Zuzaka do publicznej obrony rozprawy.



Prof. dr hab. Mieczysław Jałochowski