



**WYDZIAŁ FIZYKI
i INFORMATYKI
STOSOWANEJ**

Uniwersytet Łódzki

Łódź, dnia 27.08.2019 r.

Dr hab. Paweł Kowalczyk, prof. UŁ
Zakład Fizyki i Technologii Struktur Nanometrowych
Katedra Fizyki Ciała Stałego
Uniwersytet Łódzki
ul. Pomorska 149/153
90-236 Łódź
e-mail: pawel.kowalczyk@uni.lodz.pl

Ocena rozprawy doktorskiej mgr Rafała Zuzaka

pt. „Badanie własności fizycznych nanostruktur organicznych wytworzonych bezpośrednio na powierzchni kryształów”

W przedstawionej do recenzji pracy doktorskiej mgr Rafał Zuzak podejmuje tematykę wytwarzania i charakteryzowania właściwości fizycznych nowych nanostruktur organicznych w szczególności długich acenów oraz płatków nanografenowych. Przełomowym dokonaniem zespołu badawczego, z którym współpracował Pan mgr Rafał Zuzak był wzrost undekacenu (najdłuższego zsyntetyzowanego i przebadanego acenu) i płatków nanografenu. Było to możliwe dzięki wykorzystaniu molekuł prekursorów, które osadzone na złocie Au(111) ulegały reakcji „cykloodporniania”. Ten sam zespół badawczy pokazał również istnienie podobnej reakcji chemicznej, która prowadzona była na półprzewodniku o szerokiej przerwie elektronowej – $\text{TiO}_2(011)$. W reakcji tej z molekuł prekursora usuwano wiązania H-F co prowadziło do wytwarzania wiązań C-C i w konsekwencji struktur nanografenowych wzrastających bezpośrednio na podłożu półprzewodzącym. Podkreślić należy, że to dokonanie jest przełomowe i niewątpliwie pociągnie za sobą szereg dalszych badań w tej dziedzinie. Praca została wykonana pod kierunkiem prof. dr hab. Marka Szymońskiego z Zakładu Fizyki Nanostruktur i Nanotechnologii, Instytutu Fizyki im. Mariana Smoluchowskiego Uniwersytetu Jagiellońskiego.

Rozprawa doktorska wykonana jest w formie przewodnika opisującego cykl pięciu publikacji naukowych i dwóch wniosków patentowych. Wszystkie te publikacje ukazały się w czasopiśmie o bardzo wysokiej renomie w tym Science (IF: 41.037), ACS Nano (IF: 13.709), Angewandte Chemie International Edition (IF: 12.257) i dwa artykuły w Chemical Communications (IF: 6.164 i 6.567; współczynnik IF według daty publikacji artykułu). Spis artykułów naukowych i wniosków patentowych zamieszczony został na stronach 6 i 7 recenzowanej rozprawy. Publikacje stanowiące podstawę

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

➔ www.wfis.uni.lodz.pl

rozprawy doktorskiej załączone zostały na końcu przewodnika. Niestety nie załączone zostały wnioski patentowe co w zasadzie nie pozwala na ich ocenę w kontekście recenzowanej pracy doktorskiej.

Przewodnik opisujący dorobek doktoranta składa się z pięciu głównych rozdziałów opisujących: indywidualny wkład kandydata w powstanie pracy doktorskiej (Rozdział 1), podejmowane w niej problemy badawcze (Rozdział 2), jej kontekst (Rozdział 3) oraz opis badań i podsumowanie (odpowiednio w Rozdziałach 4 i 5). Do pracy dołączona jest bibliografia zawierająca 58 pozycji. Szkoda, że w przewodniku nie zamieszczono informacji o komunikatach konferencyjnych oraz projektach naukowych, którymi kierował doktorant. Z przykrością również stwierdzam, że przygotowany przez Pana mgr Rafała Zuzaka przewodnik zawiera sporą ilość nieścisłości i drobnych błędów edytorskich co utrudnia jego czytanie. W szczególności:

- Numery stron w pracy przesunięte są o jeden względem spisu treści znajdującego się na **stronie 4**.
- W pracy pierwszy rysunek znajdujący się na stronie 21 jest numerowany jako Rys 2.
- W treści pracy Autor kilkakrotnie używa nazwy „mikroskop prądu tunelowego” (np. na stronie 7 czy też 12). Nazwa ta w kontekście STM jest niepoprawna i o tyle dziwna, iż w słowniku umieszczonym na stronie 5 polska nazwa tej techniki jest zgodna z ogólnie akceptowalnym nazewnictwem. Na stronie 7 autor definiuje nc-AFM jako niskotemperaturowy mikroskop sił atomowych gdy tymczasem w słowniczku technika ta definiowana jest jako mikroskop sił atomowych w trybie bezkontaktowym co swoją drogą również wydaje się nie do końca poprawną nazwą.
- W słowniku na stronie 5 STS jest tłumaczone jako „spektroskopia tunelowa” ale chyba bardziej adekwatną nazwą jest skaningowa spektroskopia tunelowa.
- W tym samym słowniku Ag oznacza kryształ srebra ale w moim odczuciu jest to pewne nadużycie, które może prowadzić do nie zrozumienia tekstu ponieważ zwyczajowo Ag jest symbolem pierwiastka niekoniecznie w formie krystalicznej.
- Nowe akapity w pracy nie zawsze rozpoczynają się od wycięcia.
- W pracy znaleźć można kilka błędów interpunkcyjnych związanych z niepoprawnym użyciem przecinka. Podpisy pod rysunkami rozpoczynają się od skrótu Rys nie kończącego się kropką. W kilku miejscach w pracy końcówki w słowach są niepoprawne.
- Na stronie 13 Autor zamieszcza wzór na przybliżoną wartość współczynnika transmisji. Niestety wzór ten nie został poprawnie zapisany – wyrażenie w mianowniku powinno być podniesione do kwadratu. Co więcej opis parametrów w tym równaniu pozostawia wiele do życzenia, w szczególności ζ nazwana jest „współczynnikiem rozpraszania dla danego ośrodka” co nie wydaje się być poprawnym określeniem a na pewno w znaczny sposób utrudnia zrozumienie przedstawionej zależności. Odnoszę również wrażenie, że parametry k i ζ zostały zamienione miejscami we wzorze i że to parametr ζ powinien figurować w czynniku eksponencjalnym.
- Opisując wrażliwość mikroskopu STM na czynniki zewnętrzne (akapit pierwszy na stronie 13) Autor używa niefortunnego określenia twierdząc, że mikroskop jest podatny na drgania termiczne zestawiając ten termin z drganiami mechanicznymi. O ile wpływ drgań mechanicznych jest całkowicie zrozumiały o tyle podejrzewać można, iż wspominając o drganiach termicznych Autor ma na myśli dyfuzję atomów na powierzchni i igle oraz być może tzw. dryft termiczny.
- W wielu miejscach recenzowanej pracy brakuje odnośników literaturowych np. w akapicie 2 na stronie 19 i jego kontynuacji na stronie 20, gdzie Autor opisuje cechy acenów i nie podaje żadnego odnośnika literaturowego.
- Autor w pracy pisze o krzywych dI/dV oraz mapach dI/dV jednak poprawny zapis wymaga podania zależności od napięcia: $dI/dV(V)$.

- Na początku strony 14 Autor wspomina o pomiarze $d^2I/dV^2(V)$ twierdząc, iż wykonywany jest z użyciem dwóch wzmacniaczy fazoczułych. Niestety cytowana praca [29] nie rozwija tego tematu czego nie czyni również doktorant w swojej rozprawie jednak standardowo tego typu pomiar wykonywany jest przy użyciu jednego wzmacniacza fazoczułego.
- Na stronie 14 Autor opisuje zasadę działania bezkontaktowego AFM pracującego w trybie stałej częstotliwości. Autor twierdzi, iż „pomiar zmian częstotliwości Δf dostarcza informację o topografii badanej próbki (...)”. W moim odczuciu jest to bardzo duże uproszczenie gdyż w tym trybie rejestrowany sygnał Δf tworzy tak zwany obraz błędu i nie przekłada się jednoznacznie na topografię próbki.
- Na dole strony 15 Autor odnosi się do manipulacji pojedynczymi atomami/molekułami z użyciem LT-STM. Autor wykorzystał tu słowo „zagrody”, które wydaje się nieodpowiednie. Lepszym określeniem byłoby wykorzystanie oryginalnego terminu zaproponowanego w cytowanej pracy [36] tj. kwantowe korale.
- Niektóre zdania umieszczone w pracy źle się czyta np.: „(...) kalibrację molekuł prekursorów przy wykorzystaniu komórki efuzyjnej” (str. 7 akapit 2), „(...) dotyczy budowy nowego rodzaju nośnika na próbki (...), który pozwala na pracę z dwiema powierzchniami jednocześnie w niskiej temperaturze, co umożliwia funkcjonalizację ostrza na powierzchni metalu (...)” (strona 7 ostatni akapit) czy w końcu „Ponieważ do przeprowadzenia eksperymentów na powierzchni (...) wystarczają ekstremalnie małe ilości badanego materiału, możliwe są eksperymenty w sytuacji gdy ilość badanego materiału jest znikoma” (str. 16 akapit 1). Wydaje się, że wiele tych niedociągnięć językowych mogłoby zniknąć poprzez zmianę szyku zdania czy też uzupełnienie zdań o kilka dodatkowych słów.
- Zwyczajowo fragmenty rysunków oznaczane są kolejnymi literami alfabetu. Autor jednak zrezygnował z tego podejścia przez co odwołania w tekście i podpis pod złożonym rysunkiem 3 (strona 23) są nieczytelne. Co więcej w centralnej części dolnego panelu tego rysunku pojawiają się oznaczenia (a) i (b) co stanowi dużą niekonsekwencję. I w końcu prawa część dolnego panelu: na górze tego rysunku znajduje się ucięta etykieta a sam rysunek przedstawia sześć widm gdy tymczasem we wstawce widać jedynie pięć miejsc, w których rejestrowane były krzywe.
- W drugim akapicie na stronie 22 Autor opisuje swoje prace związane z badaniami porowatych płatków nanografenowych. Fragment ten nie odnosi się do żadnej z prac naukowych dołączonych do dorobku i nie jest poparty cytowaniami literaturowymi. Tym samym opis ten jest dalece niekompletny i nie pozwala zrozumieć wyników przedstawionych na rysunku 3. W szczególności zastanawiające wydają się być krzywe STS prezentowane w dolnym panelu tego rysunku. Najbardziej charakterystyczną cechą w strukturze elektronowej wydaje się być maksimum LDOS ulokowane około 0.5-0.6 eV poniżej poziomu Fermiego. Kształtem bardzo przypomina stan powierzchniowy Shockley’a [Chem. Comm. 2018] co rodzi szereg pytań dotyczących natury obserwowanego maksimum LDOS.
- Autor nie ustrzegł się kilku błędów w bibliografii zaczynającej się na stronie 30:
 - referencje 2 i 16 zawierają dodatkowe przecinki po nazwie czasopisma,
 - Autor nie jest konsekwentny przy skracaniu nazw czasopism – niekiedy stosuje skróty a w niektórych przypadkach z nich rezygnuje np. referencje 4, 7, 48, 55 nie są skrócone, podobnie jak nazwy czasopism z grupy Nature,
 - w referencji 51 w tytule artykułu pojawia się znak przejścia do nowej linii,
 - w referencji 55 nazwa czasopisma zapisana jest kursywą,
 - nazwy czasopism w referencjach 4, 48 zapisane są za pomocą wielkich liter,

- o w niektórych referencjach w miejscu numeru wydania danego czasopisma pojawiają się dodatkowe liczby, które mogą utrudniać odnalezienie konkretnego artykułu np. referencje 44, 47, 48,
- o nazwa czasopisma z referencji 7 powinna brzmieć „Angewandte Chemie International Edition”,
- o Autor cytuje dokumenty elektroniczne poprzez podanie jedynie adresu WWW co nie jest poprawną formą cytowania tego typu dokumentów. W moim odczuciu w przypadku pracy doktorskiej wskazane byłoby zastosować normę PN-ISO 690-2:1999 bądź jej mniej bądź bardziej luźną interpretację.

Lektura przewodnika oraz dołączonych do niego cyku artykułów wskazuje na bardzo wysoki poziom naukowy całej rozprawy. Każda z opublikowanych prac wnosi nowe fakty do ogólnie rozumianej wiedzy i prowadzi do oryginalnych i nowatorskich wniosków. Czytając rozprawę nasunęły mi się pytania, które chciałbym poruszyć w trakcie publicznej rozprawy:

- W publikacjach naukowych stanowiących dorobek doktoranta prezentowane są wyniki spektroskopii tunelowej rejestrowanej na acenach oraz nanografenowych płatkach (prace *ACS Nano* 11, 9321 (2017) oraz *Chemical Communications* 54, 10256 (2018)). Porównanie krzywych STS prezentowanych w tych pracach pozwala zadać pytanie czy stan powierzchniowy typu Shockley’a rejestrowany za złocie [*Chemical Communications* 54, 10256 (2018)] nie jest przypadkiem tym samym stanem, który w pracy *ACS Nano* interpretowany jest jako HOMO. Rodzi się również pytanie dlaczego stan powierzchniowy Shockley’a nie jest widziany w strukturze elektronowej badanych molekuł. W pracach stanowiących dorobek naukowy doktoranta znaleźć można stwierdzenie o małej interakcji między molekułami a podłożem co sugeruje, iż stan ten powinien być rejestrowany. Warto nadmienić, iż badania przy użyciu ARPES pokazują istnienie takich stanów dla wstążek grafenowych na Au(111) [A. Batra et al. *Chem. Sci.* 5, 4419 (2014)] i grafenie na Cu(111) z użyciem ARPES i STS [S. Pagliara et al., *PRB* 91, 195440 (2015), S. Hollen et al., *PRB* 91, 195425 (2015)].
- Doktorant używa igły STM do odwodorniania molekuł. W pracach dołączonych do doktoratu proces fizyczny związany z tym zjawiskiem jest tłumaczony w dość skrótowy sposób. Rodzi się jednak pytanie, czy zjawisko to może być związane z termicznym nagrzewaniem molekuły związanym z przepływem przez nie prądu?
- W artykule *Science* 363, 57 (2019) Autorzy pokazują wzrost płatków nanografenu na podłożu TiO₂. Czy istnieje możliwość że płatki te to struktury węgla tytanu TiC?
- Czy na zredukowanym TiO₂ można dokonać wzrostu płatków nanografenu? Czy można się spodziewać, że reakcja chemiczna dla prekursorów osadzonych na podłożu o mniejszej przerwie energetycznej może być zainicjowana igłą mikroskopu tunelowego podobnie jak to ma miejsce na podłożach metalicznych?

Do rozprawy dołączone są oświadczenia współautorów, które jednoznacznie wskazują na wiodący udział doktoranta w prowadzonych pracach. Duży wkład w prowadzonych badaniach potwierdza również miejsce mgra R. Zuzaka na liście autorów w tych publikacjach. W trzech przypadkach jest pierwszym autorem a w dwóch pozostałych drugim. Podkreślić należy, że oprócz pięciu prac w renomowanych czasopismach stanowiących podstawę recenzowanej rozprawy

doktorskiej Pan Rafał Zuzak jest również współautorem piętnastu innych artykułów naukowych publikowanych w czasopismach o najwyższej renomie w tym jednego w Nature Communications.

Podsumowanie

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska mgr Rafała Zuzaka prezentuje spektakularne wyniki eksperymentalne poparte badaniami teoretycznymi acenów i płatków nanografenowych hodowanych na podłożach Au(111) i TiO₂(011). Praca zawiera oryginalne wyniki, które zostały opublikowane w renomowanych czasopismach naukowych a jej autor wykazał się rzetelną wiedzą fizyczną, którą wykorzystał zarówno do prawidłowego postawienia zadań badawczych jak i późniejszej interpretacji wyników. Rozprawa przygotowana przez mgr Rafała Zuzaka wskazuje jednoznacznie o jego zdolności do samodzielnego prowadzenia pracy naukowej. Niewielkie uchybienia edytorskie występujące w rozprawie nie wpływają znacząco na wysoki poziom rozprawy i mają jej pozytywną ocenę. Stwierdzam, że przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska mgr Rafała Zuzaka 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. Jednocześnie zwracam się do Rady Wydziału Fizyki, Astronomii i Informatyki Stosowanej Uniwersytetu Jagiellońskiego z wnioskiem o wyróżnienie rozprawy doktorskiej Pana mgr Rafała Zuzaka.


dr hab. Paweł Kowalczyk, prof. UŁ

