

dr hab. inż. Andrzej Bernasik, prof. AGH
Akademia Górniczo-Hutnicza im. St. Staszica
Wydział Fizyki i Informatyki Stosowanej
al. Mickiewicza 30
30-059 Kraków

Kraków, 22.11.2018

**Recenzja rozprawy doktorskiej pana magistra Jakuba Ossowskiego
pt. „Badanie interfejsu molekula-metal za pomocą spektrometrii masowej jonów wtórnych”**

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska obejmuje zagadnienia związane z określeniem stabilności i struktury samoorganizujących się molekularnych monowarstw (SAM) zaadsorbowanych na powierzchni metali. Wiedza z tej dziedziny jest niezmiernie pożądana i wykorzystywana przy konstrukcji cienkowarstwowych organicznych urządzeń elektronicznych takich jak tranzystory, diody, ogniwa słoneczne a także czujników chemicznych i biologicznych. Pozwala bowiem optymalizować ich budowę dla osiągnięcia maksymalnej wydajności pracy. Samoorganizacja warstwy SAM zależy od oddziaływania pomiędzy molekułami oraz molekuł z podłożem. Wpływ energii wiązania z podłożem na rozkład energii wzdłuż łańcucha molekuł w warstwie SAM jest przedmiotem badań przedstawionej pracy.

Rozprawa doktorska przedstawiona jest w formie zbioru pięciu artykułów wydrukowanych w prestiżowych periodykach naukowych i jest poprzedzona obszernym wstępem napisanym w języku polskim. Dwa artykuły zostały opublikowane w 2015 w czasopiśmie o szczególnie wysokim wskaźniku cytowań IF: ACS Nano (IF=13,7), Angewandte Chemie International Edition (IF=12,1). W obu tych pracach Doktorant jest pierwszym autorem. Do tej pory prace te były już cytowane odpowiednio 29 i 13 razy. Trzy następne artykuły zostały opublikowane w latach 2015 – 2017 w The Journal of Physical Chemistry C o wysokim współczynniku IF=4,5. W dwóch z nich Doktorant jest pierwszym autorem.

Załączone publikacje są wieloautorskie i powstały we współpracy ze specjalistami z ośrodków naukowych z Polski, Niemiec i Austrii reprezentujących różne specjalności. Zakres udziału członków zespołów został przedstawiony w formie oświadczeń. Na ich podstawie można potwierdzić dominujący wkład Doktoranta do rozwiązania podjętego problemu badawczego określonego tytułem rozprawy doktorskiej. W pracy doświadczalnej odpowiadał za przygotowanie materiału oraz prowadzenie badań metodą spektrometrii mas jonów wtórnych (SIMS).

Wstęp zawiera pięć rozdziałów oraz bibliografię. W drugim i trzecim rozdziale Autor precyzyjnie sytuuje zakres swoich badań w kontekście współczesnych kierunków rozwoju badań podstawowych dla rozwoju elektroniki organicznej. W pierwszych zdaniach drugiej części precyzyjnie wyznacza cel własnej pracy. Jest nim określenie możliwości wykorzystania metody spektroskopii mas jonów wtórnych do analizy stabilności złącz molekula-metal. To zagadnienie jest kluczowe we wszystkich załączonych publikacjach i stanowi spójną całość badań. Stabilność warstw SAM badana jest w czterech aspektach: wpływ grupy wiążącej molekułę do podłoża, wpływ rodzaju podłoża, termiczna stabilność warstw, elektryczne własności złącza. Czwarty rozdział wstępu systematyzuje zakres prac przeprowadzonych w każdym z tych aspektów i stanowi przewodnik dla załączonych publikacji. Piąty rozdział podsumowuje badania i podkreśla jej główne osiągnięcia.

Podjęty zakres badań jest bardzo obszerny jednak został on dobrze przemyślony, a liczba badanych materiałów i układów zredukowana do takiej liczby, aby w możliwie przejrzysty sposób obserwować badane zjawiska. Do badań wybrano molekuly cyjanonaftalenowe, alifatyczno-benzenowe oraz alifatyczno-azobenzenowe o różnej długości grupy alifatycznej zakończone tiolową lub selenolową grupą czołową. Molekuly te były adsorbowane na podłożu złota lub srebra o zdefiniowanej strukturze krystalograficznej. Wybór podłoża, grup czołowych oraz parzystości grup metylowych w łańcuchach alifatycznych badanych molekuł pozwolił kontrolować energię wiązania do podłoża i tym samym wpływać na energię kolejnych wiązań wzdłuż łańcucha molekuly.

Najważniejszym osiągnięciem pracy jest pokazanie efektu oscylacji energii wiązań chemicznych wzdłuż łańcucha molekuł indukowanej energią wiązania molekuł z podłoża. Efekt ten został pokazany metodą SIMS analizującą w modzie statycznym (SSIMS). W metodzie rejestrowane jest natężenie prądu jonów wtórnych różnych fragmentów molekuł emitowanych z powierzchni pod wpływem bombardowania wiązką jonów pierwotnych. W modzie statycznym dawka jonów pierwotnych winna być na tyle mała, aby emisja jonów wtórnych odbywa się z wcześniej niezdefektowanej jonami powierzchni. Założono, iż fragmentacja molekuł i jonizacja emitowanych klastrów będzie występować pomiędzy atomami o niższej energii wiązania. Założenie to zostało szczegółowo zbadane dla molekuł alifatyczno-benzenowe zakończonych grupą tiolową lub selenolową adsorbowanych na podłożu złota. Należy podkreślić, że wybór molekuł zakończonych tymi grupami nie był przypadkowy. Obecność siarki czy selenu w grupie czołowej nie wpływa na budowę molekuł, ale zmienia energię wiązania molekuł z podłożem. Systematyczne badania wykazały zgodność pomiędzy symulacją rozpylania warstw, obliczonym rozkładem energii wzdłuż łańcucha molekuly a zmierzonym widmem mas jonów emitowanych z powierzchni. Doświadczenie to zostało wykorzystane w badaniach oscylacji energii dla

szerszej grupy układów obejmujących również warstwy tworzone przez molekuły alifatyczno-azobenzenowe. Badano wpływ zamiany podłoża pomiędzy złotym a srebrnym oraz rodzaju grupy czołowej. Spektakularny okazał się wpływ parzystości grup metylowych w łańcuchach alifatycznych tych molekuł. Jak pokazano decyduje ona o strukturze i stabilności warstwy SAM. Analiza tak złożonych układów wymagała dokładnego ich poznania. Została ona przeprowadzona we współpracy z członkami zespołów badawczych będącymi zarazem współautorami publikacji. Do badań wykorzystano szereg zaawansowanych metod obliczeniowych oraz eksperymentalnych takich jak HRXPS, NEXAFS czy STM.

Unikalnym osiągnięciem pracy było wykorzystanie metody SIMS do badań termodesorpcji molekuł cjanonaftalenowych z powierzchni złota. Analiza natężenia jonów wtórnych w zależności od temperatury podłoża pozwoliła porównać energię desorpcji molekuł zakończonych atomem siarki lub seleniu. Wyniki te umożliwiły wyselekcjonować właściwą strukturę warstwy SAM jaka powstaje na podłożu spośród różnych struktur zaproponowanych w wyniku obliczeń metodą DFT wykonanych przez współautorów prac.

W mojej ocenie najciekawszym i zarazem użytecznym osiągnięciem pracy było wytłumaczenie transportu ładunku elektrycznego przez monowarstwę molekuł cjanonaftalenowych. Pokazano, że jej poprzeczna rezystancja nie zależy jedynie od wiązania chemicznego pomiędzy atomem grupy czołowej warstwy SAM a podłożem, ale również od polaryzacji kolejnego wiązania tego atomu z atomem węgla łańcucha molekuły. Obecność tej polaryzacji została udokumentowana badaniami metodą SIMS.

Dzięki systematycznym badaniom Doktorant w sposób jednoznaczny wykazał, że metoda SIMS nadaje się do analizy subtelnej różnicy energii wiązań występujących w molekułach w warstwach SAM. Osiągnięcie to było możliwe poprzez konfrontowanie uzyskanych wyników z wynikami otrzymanymi różnymi metodami eksperymentalnymi oraz obliczeniowymi. W szczególności Doktorant pokazał zalety metody SIMS wskazując na jej bardzo lokalny charakter analizy, niespotykany przy stosowaniu innych metod.

Należy zwrócić uwagę, że tak subtelne zjawiska, jakie badał Doktorant mogą być łatwo przysłonięte niestarannym przygotowaniem materiału badawczego. Tak więc, wypada podkreślić, że Doktorant wykazał się dużą starannością w jego przygotowywaniu.

Nawiązując jednak do celu pracy w mojej ocenie brakuje szerszego komentarza odnośnie wymaganych warunków rozpylania niezbędnych dla analizy w modzie statycznym metodą SIMS. Pojawia się też pytanie: dlaczego Doktorant ograniczył się jedynie do analizy dodatnio zjonizowanych klastrów molekuł?

Odnosnie uwag o charakterze redakcyjnym mam zastrzezenie do stosowanego okreslenia „interfejs” w odniesieniu do obszaru laczonego dwa odmienne materialy metal – warstwa SAM. W literaturze polskiej obszar ten okreslany jest jako „zlacze”. Zastosowanie innej nazwy moze prowadzic do utrudnienia przy przyporzadkowaniu przedstawionej pracy do odpowiedniego obszaru badan, tym samym popularyzacji uzyskanych, bardzo cennych wynikow. Nieprawidlowa jest tez numeracja rysunkow. Przedstawione uwagi w zadnym stopniu nie umniejszaja merytorycznej wartosci pracy.

Podsumowujac stwierdzam, ze przedstawiona rozprawa doktorska pana magistra Jakuba Ossowskiego spelnia wymagania ustawowe i zwyczajowe stawiane rozprawom doktorskim i wnioskuje o dopuszczenie Doktoranta do dalszych etapow postepowania kwalifikacyjnego i publicznej obrony. Majac na uwadze zebrane wyniki oraz bardzo wysoki poziom merytorycznej ich dyskusji wnosza o wyroznienie rozprawy.

Andrzej Ossowski