



prof. dr hab. Ryszard Czajka
e-mail: ryszard.czajka@put.poznan.pl
tel.: 61-6653200

Poznań, 12 września 2019 r.

RECENZJA PRACY DOKTORSKIEJ

mgr. Konrada Szajny

pt. „Growth of molecular nanostructures on semiconductor substrate modified
by ion beam sputtering”

Przedstawiona do recenzji praca doktorska mgr Konrada Szajny dotyczy fizyki powierzchni, w szczególności właściwości strukturalnych ultra-cienkich warstw parahexafenylu (6P), wytwarzanych na powierzchni $\text{TiO}_2(110)$. Ultra-cienkie warstwy molekuł organicznych, często w formie uporządkowanych nanostruktur czy samoorganizujących się warstw (SAM), znajdują szerokie zastosowania w nanoelektronice organicznej, m.in. w różnego rodzaju wyświetlaczach, nanosensorach, etc. Można je wytwarzać zarówno na podłożach krystalicznych, jak i elastycznych. Często tego typu urządzenia elektroniczne są szybsze i bardziej energooszczędne. W związku z powyższym, podjętą przez Doktoranta tematykę badawczą należy uznać za bardzo aktualną, ciekawą z poznawczego, jak i aplikacyjnego punktu widzenia.

Zastosowaną technikę wytwarzania warstw molekularnych można zaliczyć do tzw. strategii „bottom-up” lub „od dołu do góry”. W ramach tej strategii wytwarza się materiały i urządzenia funkcjonalne, np. w formie nanostruktur, czy cienkich warstw, poprzez kontrolowane osadzanie atomów lub cząsteczek. Tematyka recenzowanej pracy doktorskiej potwierdza także słuszność historycznego stwierdzenia Roberta Feynmana, że „jest wiele miejsca na dole”, że nanonauka (i/lub nanotechnologia) umożliwia wytwarzanie i charakteryzowanie olbrzymiej ilości nanostruktur z różnych materiałów organicznych i nieorganicznych wytwarzanych na różnorodnych podłożach ciał stałych, co sugeruje też tytuł ocenianej pracy doktorskiej. Nie mniej, tytuł pracy

doktorskiej jest, moim zdaniem, zbyt ogólny. W pracy doktorskiej przedstawiono wyniki badań nanostruktur i ultra-cienkich warstw złożonych z cząsteczek jednego związku organicznego (6P), często oznaczanego w literaturze naukowej (p-6P), wytworzonych na jednym podłożu $\text{TiO}_2(110)$. Nawet, jeśli podłoże było modyfikowane za pomocą wiązki jonów, to ogólnie sformułowany temat pracy doktorskiej sugeruje, że wyniki w niej zawarte będą dotyczyć przynajmniej kilku różnych (grup) materiałów oraz różnych podłoży.

Tematyka niniejszej pracy doktorskiej dotyczy wytwarzania i charakteryzacji nanostruktur składających się z niepełnych, pojedynczych bądź z kilku warstw monomolekularnych cząsteczek para-heksafenylu. W zależności od strukturyzacji podłoża, np. za pomocą zogniskowanej wiązki jonów, układają się one albo płasko na podłożu z ditlenku tytanu albo w postaci lokalnych wysp utworzonych przez cząsteczki (p-6P), uporządkowane w kierunku normalnym lub bliskim normalnej do podłoża. Zainteresowanie Doktoranta było skupione na badaniu bardzo wczesnych stadiów wzrostu nanostruktur molekularnych, począwszy od adsorpcji pojedynczych cząsteczek, poprzez struktury liniowe, małe dwuwymiarowe wyspy, po całe pojedyncze lub wielokrotne monomolekularne warstwy cząsteczek para-heksafenylu.

Do badań tego typu należy dobrać odpowiednie metody i przyrządy badawcze, które m.in. umożliwiają charakteryzację poszczególnych elementów ww. układów z subnanometrową zdolnością rozdzielczą. Do takich przyrządów niewątpliwie zalicza się skaningowe mikroskopy próbnikowe (ang. skrót: SPM), obejmujące skaningowe mikroskopy tunelowe, mikroskopy sił atomowych (pracujące w różnych modach pracy, np. przerywanego kontaktu, w modzie bezkontaktowym) oraz mikroskop sił z sondą Kelwina. Metody lokalne (rozdzielczość w skali subnanometrowej) warto uzupełniać mniej lokalnymi technikami powierzchniowo czułymi, takimi jak LEED (dyfrakcja niskoenergetycznych elektronów), czy skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM). Wyniki pomiarów realizowanych ww. technikami, którymi dysponował Doktorant, zostały optymalnie wykorzystane do charakteryzacji powierzchni podłoża, jak i wytworzonych nanostruktur molekularnych. W niniejszej pracy bardzo ważną rolę odegrała technika umożliwiająca strukturyzację podłoża ditlenku tytanu – rozpylanie za pomocą wiązki jonów. W mojej opinii Doktorant znakomicie opanował tę technikę do modyfikacji ww. podłoża, co umożliwiło wytworzenie różnorodnych strukturalnie ultracienkich warstw lub nanostruktur z cząsteczek para-heksafenylu.

Przedstawiona do recenzji praca ma standardowy układ. Składa się ze Wstępu, 6 rozdziałów, "Thesis highlights" (zestaw najważniejszych wniosków wynikających z uzyskanych przez Doktoranta wyników) oraz spisu 188 referencji literaturowych.

Tradycyjnie - rozdział zatytułowany „Wstęp” wskazuje motywację do podjęcia badań, wprowadza podstawowe informacje dotyczące materiału organicznego, czyli cząsteczek para-heksafenylu oraz podłoża ditlenku tytanu - $\text{TiO}_2(110)$, a także informacje o strukturze samej dysertacji oraz główne pytania i cele do osiągnięcia. Doktorant przedstawił skrótowo stan wiedzy dot. badań tego układu $\{(p\text{-}6\text{P})/\text{TiO}_2(110)\}$ przez innych badaczy. Brakuje mi jednoznacznego sformułowania, jakie nowości wprowadza niniejsza dysertacja.

W „Rozdziale 2”, przedstawiono podstawy fizyczne technik pomiarowych stosowanych przez Doktoranta (LEED, SPM i SEM), procesów nukleacji i wzrostu cienkich warstw oraz techniki modyfikacji podłoża (rozpylanie za pomocą wiązki jonów). Opisy są dość skondensowane, ale moim zdaniem, wystarczające dla zrozumienia metody i idei pomiaru przez czytelnika, który nie jest specjalistą w ww. technikach pomiarowych. Jednocześnie Doktorant zawarł odnośniki do wielu źródeł opisujących te techniki i procesy bardziej szczegółowo – od źródeł historycznie pierwszych po współczesne. Najobszerniejszy podrozdział jest poświęcony nukleacji i wzrostowi cienkich warstw związków organicznych w ogólności oraz wiedzy dotyczącej podstawowych modów wzrostu warstw p-6P.

W Rozdziale 3, Doktorant przedstawił używane w swoich badaniach układy pomiarowe, proces przygotowania i modyfikacji podłoża $\text{TiO}_2(110)$, parametry techniczne procesu epitaksji oraz stosowanych przyrządów pomiarowych. Opis jest bardzo skondensowany, zawiera jednak niezbędne informacje.

Najważniejsze w pracy doktorskiej Rozdziały 4, 5 i 6 relacjonują badania własne Doktoranta i przedstawiają poszczególne etapy procesu wzrostu warstw p-6P na atomowo płaskich podłożach $\text{TiO}_2(110)$, następnie na podłożach nieznacznie zmodyfikowanych i mocno zmodyfikowanych. Stopień modyfikacji podłoża był funkcją gęstości strumienia cząstek oraz kierunku naświetlania. Każdy z tych rozdziałów kończy się podrozdziałem „Podsumowanie i wnioski”. Podrozdziały te pełnią także funkcję dyskusji wyników pomiarów. Tego typu metoda często prowadzi do duplikacji informacji we wnioskach końcowych pracy doktorskiej. W tym jednak przypadku, przy skondensowanych wnioskach końcowych, częściowe podsumowania pozwalają utrwalić czytelnikowi najważniejsze informacje dotyczące analizy mechanizmu wzrostu

2D i/lub 3D struktur wytworzonych na niemodyfikowanych i modyfikowanych powierzchniach $\text{TiO}_2(110)$ przez Doktoranta.

W pierwszej części Rozdziału 4, poświęconej charakteryzacji podłoża $\text{TiO}_2(110)$ oraz formowaniu dwu-wymiarowej (2D) warstwy zwilżającej molekuł p-6P, Doktorant pokazał morfologię powierzchni $\text{TiO}_2(110)$ z atomową zdolnością rozdzielczą, co świadczy o dobrym opanowaniu techniki UHV STM. Obrazy STM, po osadzeniu 0,25 ML molekuł p-6P, wykazały, że ww. cząsteczki tworzą 2D warstwę zwilżającą z cząsteczkami ułożonymi płasko na powierzchni, o periodyczności 2,8 nm w kierunku [001] i 0,65 nm w kierunku prostopadłym do [001], co odpowiednio pasuje do długości cząsteczki i odległości atomowych rzędów na podłożu $\text{TiO}_2(110)$. Interpretacja ta została wzmocniona wynikami pomiarów za pomocą LEED. Obrazowanie dużo większej powierzchni (kilkaset razy większej) tej samej próbki za pomocą NC-AFM wykazało obecność innych struktur, nazwanych przez Doktoranta „igłami” (ang. needle-like 6P structures), występujących często w formie wiązek, blisko siebie leżących struktur liniowych. Szczegółowe badania liniowych struktur molekuł p-6P wykazały, że cząsteczki organiczne układają się pod specyficznymi kątami $\pm 34^\circ$ do płaszczyzny podłoża, co tłumaczy zaobserwowane wysokości tarasów molekularnych o wartości ok. 0,35 nm. Niniejszym Doktorant wykazał, jak ważne w procesie charakteryzacji badanego układu jest stosowanie wzajemnie się uzupełniających technik pomiarowych odwzorowujących układ, zarówno w różnej skali rozmiarów lateralnych (w tym przypadku STM i NC-AFM), jak i występujących strukturalnych periodyczności (za pomocą STM i LEED). Bardzo ważnym eksperymentem, z punktu widzenia potencjalnych aplikacji była obserwacja zmian w morfologii próbek w wyniku ich ekspozycji na działanie atmosfery powietrza. Zaobserwowano dekompozycję warstwy zwilżającej złożonej z płasko leżących cząsteczek p-6P i ich przekształcenie w sferyczne klastry zlokalizowane w przerwach pomiędzy ww. strukturami liniowymi. W pobliżu struktur liniowych gęstość klastrów jest mniejsza, co przy jednoczesnym wzroście wysokości struktur liniowych można wytłumaczyć efektem koalescencji dyfundujących cząsteczek p-6P ze strukturami liniowymi. Hipoteza o roli cząsteczek wody, obecnych w atmosferze powietrza, jako odpowiedzialnych za rozpad warstwy zwilżającej i indukujących dyfuzję powierzchniową cząsteczek p-6P jest trudna do udowodnienia, ale wysoce prawdopodobna.

W rozdziale 5 Doktorant przedstawił wyniki badań dotyczących właściwości strukturalnych cienkich warstw p-6P, których wzrost realizowano na podłożu $\text{TiO}_2(110)$

pasywowanym przez ekspozycję na działanie powietrza, następnie na podłożu zmodyfikowanym za pomocą wiązki jonów oraz na podłożu pasywowanym i modyfikowanym wiązką jonów. Dodatkowo, zmieniał intensywność wiązki jonowej w zakresie od 1×10^{14} [jonów/cm²] do 1×10^{15} [jonów/cm²]. Na początku podrozdziału 5.1, deklarując badanie wpływu adsorbatów z otaczającego powietrza na początkowe stadia wzrostu warstw (p-6P), Doktorant wykluczył wpływ cząsteczek wody, poprzez wygrzanie próbki do 390 K, ale nie określił składu chemicznego cienkiej warstwy utworzonej przez „adsorbaty” pochodzące z powietrza. Wprowadza to pewną niejednoznaczność do interpretacji wyników badań. Natomiast bardzo spodobał mi się pomysł z ruchomą przesłoną podczas strukturyzacji podłoża wiązką jonów Xe⁺, dzięki czemu Doktorant, jak się domyślam, mógł na jednym podłożu uzyskać obszary o różnej chropowatości, wynikającej z efektywnie zmienianej intensywności wiązki jonów. Umożliwiło to zebranie z jednej próbki dużej ilości danych dotyczących wzrostu na podłożach o różnej chropowatości. Dodatkowym parametrem była temperatura modyfikowanego podłoża oraz kąt naświetlenia (służący wymuszeniu anizotropii podłoża w skali nm).

Modyfikację podłoża za pomocą wiązki jonów Doktorant określił jako „nieznaczną” i zdefiniował ją jako ograniczoną do defektów pojawiających się na powierzchni atomowo gładkich tarasów TiO₂(110). W tekście rozdziału Doktorant podał przykładowe wartości chropowatości uzyskane dla poszczególnych intensywności wiązki jonów Xe⁺ i przedstawił przykładowe obrazy AFM. Przy relatywnie małych rozmiarach tych obrazów na stronie i bez skali kolorów odzwierciedlających zmiany wysokości, trudno zweryfikować tezę o nieznaczonej modyfikacji powierzchni podłoża. Podobnie, na rys. 5.3 Doktorant zestawiał odpowiednie obrazy SEM z obrazami AFM. Jednak zamieszczone wkładki z obrazami AFM są zbyt małe, żeby zweryfikować zgodność wyników z SEM i AFM. W dodatkowym wierszu obrazy AFM powinny być powiększone do wielkości umożliwiającej rozpoznanie pojedynczych nanostruktur. Uważam, że lepszą metodą przedstawienia dużej ilości danych byłoby wygenerowanie tabeli z odpowiednimi wynikami ilościowymi dot. chropowatości, gęstości powierzchniowej struktur, typowych rozmiarów tych struktur, etc.

Konsekwentnie, w Rozdziale 6 zostały przedstawione wyniki dotyczące wzrostu warstw p-6P strukturyzowanych wiązką jonów o intensywności o dwa rzędy wielkości większej niż stosowanej w poprzednim przypadku, tj. $\sim 10^{-17}$ [jonów/cm²]. Wyniki doświadczalne i ich analiza zawarte w tym rozdziale wydają się najpełniejsze

i metodycznie zaawansowane. Doktorant ponownie koreluje struktury zaobserwowane na obrazach AFM z pomiarami LEED. W dalszych analizach, wykorzystał dwuwymiarową funkcję autokorelacji, przedstawił i przedyskutował najbardziej prawdopodobne konfiguracje zaadsorbowanych cząsteczek względem podłoża. Na Rysunku 6.15 przedstawił poszczególne etapy wzrostu warstw p-6P w układzie UHV, dalszą ewolucję struktur po zatrzymaniu procesu osadzania molekuł i efekt oddziaływania z powietrzem atmosferycznym. Doktorant uzyskał także obrazy wysokiej zdolności rozdzielczej (ułożenie poszczególnych molekuł wewnątrz poszczególnych wysp). Wykorzystał także, zapowiedzianą we wstępnych rozdziałach, technikę mikroskopii sił z sondą Kelwina (ang. skrót: KPFM) do określenia elektrycznych właściwości uzyskanych warstw przed i po ekspozycji w powietrzu. Doktorant podjął także próbę modyfikacji warstw za pomocą ostrza AFM oraz określenia stabilności warstw p-6P w funkcji naprężenia wywieranego przez ostrze AFM na warstwę. Mam tylko drobną krytyczną uwagę dotyczącą doboru skali kolorów na niektórych rysunkach (np. 6.10.a i d), która utrudnia rozróżnienie szczegółów opisywanej w tekście topografii powierzchni.

Końcowe wnioski w pracy doktorskiej mgr. Konrada Szajny zostały zebrane w 6 akapitach, które moim zdaniem dobrze oddają najważniejsze ustalenia wynikające z badań Doktoranta. Odzwierciedlają możliwości wytwarzania w sposób kontrolowany różnorodnych (nano)struktur (w formie nanodrutów, dwuwymiarowych wysp, klastrów, nanokrystalitów czy struktur fraktalnych) tworzonych z cząsteczek jednego związku na określonym podłożu, poprzez precyzyjną kontrolę morfologii podłoża, jego temperatury oraz parametrów procesu wzrostu warstw.

W bogatej bibliografii (188 pozycji) znalazłem 5 odnośników do artykułów ze współautorstwem Doktoranta, ale tylko w jednym jest pierwszym współautorem (dwa razy jest trzeci i dwa razy czwarty). Zakładam jednak, że w niniejszej dysertacji Doktorant przedstawił oryginalne wyniki, w powstaniu których odegrał decydującą rolę jako pomysłodawca i wykonawca.

W pracy znalazłem niewielką liczbę błędów edytorskich. Zestawienie zauważonych błędów załączam na końcu niniejszej recenzji.

Jednak wszystkie krytyczne uwagi szczegółowe i te dotyczące drobnych uchybień edytorskich, nie zmieniają mojej, bardzo pozytywnej, merytorycznej oceny pracy doktorskiej mgr Konrada Szajny.

Podsumowując, stwierdzam, że przedstawiona do recenzji praca doktorska mgr. Konrada Szajny spełnia wymogi ustawy o tytule naukowym i stopniach naukowych. Doktorant wykazał bardzo dobre opanowanie trudnych technik eksperymentalnych w zakresie wytwarzania i modyfikacji nanostruktur paraheksafenylu na niemodyfikowanej i modyfikowanej, za pomocą wiązki jonowej, powierzchni kryształu $\text{TiO}_2(110)$. Stosując zaawansowane techniki analityczne, takie jak UHV STM, AFM, Kelvin PFM, LEED, SEM dokonał szczegółowej charakteryzacji powierzchni $\text{TiO}_2(110)$ i nanostruktur (p-6P) z sub-nanometrową zdolnością rozdzielczą. Doktorant, poprzez systematyczne i oryginalne prowadzenie prac eksperymentalnych oraz rozbudowaną dyskusję wyników, wykazał także umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej.

Ze względu na bardzo pozytywną ocenę niniejszej dysertacji, szeroki dorobek publikacyjny Doktoranta, realizowane granty i liczne wystąpienia konferencyjne, załączam wniosek o wyróżnienie pracy doktorskiej wraz z krótkim uzasadnieniem.

Wnioskuje o dopuszczenie mgr. Konrada Szajny do publicznej obrony pracy doktorskiej przed Radą Wydziału Fizyki, Astronomii i Informatyki Stosowanej Uniwersytetu Jagiellońskiego.

.....
Ryszard Czajka

Wykaz zauważonych błędów natury redakcyjnej:

1. W wykazie skrótów TM-AFM powinno być oznaczone znakiem "TM": TappingMode™ -AFM.
2. Odnosnie skróconej nazwy cząsteczki para-heksafenylu w literaturze naukowej chyba częściej jest używany skrót (p-6P) niż (6P).
3. Rysunek 4.1.a – wysokość uskoku „0,32 Å” nie ma sensu fizycznego.
4. W tekście opisującym szczegóły na rys. 4.1.a, str. 47, drugi akapit – Doktorant wspomina o czarnych kwadratach, a są okręgi.
5. W podpisie rys, 4.1.b wskazanie położenia „LEED pattern, as shown in the lower right corner” i w tekście na str.47, 3 akapit – jest raczej niewłaściwe.
6. Strona 47, 4 akapit – „The larger image (Fig. 4.2.a)” – chodziło chyba o powiększenie?
7. Rysunek 4.6.a i b – sformułowanie: „The white lines indicate the corresponding profiles of cross-sections presented at the bottom of a) and b), respectively”, moim zdaniem nie odpowiada rzeczywistości.

R. Czajka