



Uniwersytet Łódzki

Wydział Fizyki i Informatyki Stosowanej

Prof. dr hab. Zbigniew Klusek
Katedra Fizyki Ciała Stałego
Zakład Fizyki i Technologii Struktur Nanometrowych
Uniwersytet Łódzki
ul. Pomorska 149/153
90-236 Łódź

Łódź, dn. 30 września 2019

Ocena rozprawy doktorskiej mgr Konrada Szajny

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

W przedstawionej do recenzji rozprawie mgr Konrad Szajna podejmuje się badania wzrostu warstw molekularnych o wyraźnej anizotropii kształtu na przykładzie parahexafenyłu (6P) na podłożu rutyłu $\text{TiO}_2(110)$ modyfikowanego wiązką jonową oraz ekspozycją na powietrze w celu zróżnicowania stopnia funkcjonalizacji powierzchni. W szczególności doktorant koncentruje się na początkowych etapach wzrostu molekuł 6P na powierzchni $\text{TiO}_2(110)$ gdzie możliwe jest przejście molekuł z orientacji leżącej do stojącej i tworzeniu struktur 3D. Potrzebę wykonania badań doktorant motywuje interesującymi własnościami optoelektronicznymi badanych molekuł, ich tendencją do formowania struktur 2D i 3D a tym samym przydatnością do budowy nanostruktur organicznych.

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska została wykonana pod kierunkiem prof. dr hab. Franciszka Kroka z Instytutu Fizyki im. Mariana Smoluchowskiego Uniwersytetu Jagiellońskiego. Rozprawa licząca 116 stron napisana jest w języku angielskim i składa się z podziękowań, streszczenia, wyjaśnienia znaczenia akronimów używanych w pracy oraz spisu treści. Następne sześć kolejnych rozdziałów stanowi zasadniczą część rozprawy. Rozprawę kończy krótkie uwypuklenie najważniejszych osiągnięć rozprawy. Jest to typowy układ edycyjny dla większości rozpraw doktorskich publikowanych w ostatnim czasie.

Zestawienie bibliograficzne zamieszczone na końcu rozprawy jest bardzo bogate i obejmuje 188 pozycji. Istotna część cytowanych prac dotycząca tematyki rozprawy pochodzi z ostatnich lat co świadczy, że tematyka uprawiana przez doktoranta leży w nurcie bieżących zainteresowań fizyki powierzchni. Na dorobek naukowy doktoranta składają się 4 publikacje których jest współautorem opublikowane w bardzo dobrych czasopismach naukowych z listy filadelfijskiej:

M. Kratzer, D. Wrana, K. Szajna, F. Krok and C. Teichert
Island shape anisotropy in organic thin film growth induced by ion-beam irradiated rippled surfaces
Phys. Chem. Chem. Phys. 16, 26112 (2014)

K. Szajna, M. Kratzer, D. Wrana, C. Mennucci, B. R. Jany, F. Buatier de Mongeot, C. Teichert and F. Krok
Influence of TiO₂(110) surface roughness on growth and stability of thin organic films
J. Chem. Phys. 145, 144703 (2016).

M. Kratzer, K. Szajna, D. Wrana, W. Belza, F. Krok, C. Teichert
Ion bombardment induced rippled TiO₂ surfaces as substrates for organic thin film growth
J. Phys.: Condens. Matter 30, 283001 (2018)

K. Szajna, M. Kratzer, W. Belza, A. Hinaut, D. Wrana, T. Glatzel, C. Teichert, and F. Krok
Initial Stage of para-Hexaphenyl Thin-Film Growth Controlled by the Step Structure of the Ion-Beam-Modified TiO₂(110) Surface
J. Phys. Chem. C 123, 20257–20269 (2019)

1. Warstwa edycyjna

Praca napisana jest dobrą angielszczyzną. Zamieszczone rysunki są czytelne a ich opisy klarowne. Wzory są ponumerowane. Recenzent z przyjemnością stwierdza, że przedstawiona do oceny rozprawa od strony edycyjnej może stanowić wzór do naśladowania. Pracę czyta się z przyjemnością.

2. Warstwa merytoryczna

W rozdziale 1 zatytułowanym „Introduction” autor w skrócie opisuje strukturę molekuly para-hexafenylu (6P) oraz powierzchnię $\text{TiO}_2(110)$ kryształu rutyłu z rekonstrukcją (1x1). W końcowej części rozdziału w sposób zwięzły opisane są cele i układ rozprawy z podziałem na rozdziały.

W rozdziale 2 zatytułowanym „Physical basis of experimental techniques and processes” doktorant w zwięzły sposób opisuje techniki badawcze jakie zostały użyte podczas badań tj. technikę LEED, STM, AFM, KPFM i SEM. W moim przekonaniu w związku z faktem, że doktorant używa znanych i powszechnie stosowanych technik badawczych to zarówno zawartość jak i objętość tych podrozdziałów (2.1.1, 2.2.1, 2.2.2, 2.2.3, 2.3) jest właściwa. W dalszej części rozdziału 2 tj. 2.4 omówione są podstawy i reżimy pracy techniki IBS w tym model Bradleya i Harpera tworzenia na powierzchni zmarszczek przy zmianie kąta padania wiązki oraz modelowy proces tworzenia zmarszczek na powierzchni $\text{TiO}_2(110)$. Następnie w podrozdziale 2.5 biorąc pod uwagę termodynamiczny punkt widzenia doktorant opisuje procesy wzrostu Volmera-Webera, Franka-van der Merwa i Stranskiego-Krastanova, proces nukleacji oraz reżimy kondensacji i zagadnienie krytycznego rozmiaru. Rozdział 2 kończy dyskusja nad modami wzrostu molekuł 6P.

W rozdziale 3 zatytułowanym „Experimental details” opisana jest aparatura ultra-wysokiej próżni, sposób grzania oraz czyszczenia i formowania zmarszczek na podłożu $\text{TiO}_2(110)$ wraz z wymaganymi parametrami. Podobnie postąpiono w przypadku nanoszenia warstw molekularnych za pomocą OMBE. W ostatniej części rozdziału 3 autor podaje parametry niezbędne do charakteryzacji wytworzonych próbek. Parametry energii elektronów dla techniki LEED autor zdecydował się umieścić bezpośrednio w tych częściach pracy gdzie dyskutuje uzyskane wyniki dyfrakcyjne. Recenzentowi wydaje się, że być może lepiej by było gdyby rozdział 3 został włączony do rozdziału 2, zwłaszcza, że jego objętość wynosi zaledwie 4 strony.

Rozdział 4 zatytułowany „Growth of para-hexaphenyl on atomically flat $\text{TiO}_2(110)$ ” dotyczy w pierwszej kolejności charakteryzacji czystego podłoża $\text{TiO}_2(110)$ za pomocą techniki STM, NC-AFM oraz LEED. Następnie autor opisuje formowanie warstwy

zwilżającej z molekuł 6P gdzie dowodzi, że warstwa ta składa się z pojedynczej warstwy molekularnej w przypadku pokryć rzędu 0.25 ML. Dla tego samego rzędu pokryć ale dużych obszarów skanowania raportowany jest też wzrost struktur 3D o szerokościach rzędu 100-300 nm określonych przez doktoranta jako igło-podobne. Struktury te nie pokrywają powierzchni jednorodnie ale mają tendencję do tworzenia zgrupowań nazwanych wiązkami (bunches). Autor proponuje też model igło-podobnego wzrostu tłumaczący wystąpienie efektu formowania wiązek. Ostatnia część rozdziału 4 dotyczy badania zmian morfologii układów molekularnych 6P na skutek wpływu ekspozycji na atmosferę. Doktorant używa tu techniki TM-AFM a badania wykonano metodą *ex situ*. Do najważniejszych wniosków w tej części rozprawy należy zaliczyć pokazanie procesu szybkiej dekompozycji warstwy zwilżającej wraz z formowaniem na powierzchni struktur klasterowych nazwanych przez doktoranta krystalitami. Proces ten zachodzi dla obszarów w których nie występują struktury igłowe. Jak rozumiem w tych obszarach średnia droga swobodnej dyfuzji molekuł 6P jest mniejsza niż odległość pomiędzy strukturami igłowymi.

- Recenzent poprosi doktoranta w trakcie publicznej obrony rozprawy o dokładniejsze wyjaśnienie roli poszczególnych składników atmosfery (O_2 , H_2O) na proces dekompozycji warstwy zwilżającej. Jaki był czas ekspozycji badanych próbek na uzyskane wyniki? Autor posługuje się wyrażeniem (4.1) do oceny wysokości krystalitów. Proszę przedstawić ocenę wiarygodności powyższego wyrażenia.

Rozdział 5 zatytułowany „The growth of para-hexaphenyl on slightly modified $TiO_2(110)$ ” dotyczy badań wpływu defektów powierzchniowych na końcową morfologię filmów molekularnych 6P. W rozdziale tym autor ocenia wpływ pasywacji w powietrzu powierzchni $TiO_2(110)$ na proces wzrostu molekuł 6P przychylając się do modelu agregacji ograniczonej dyfuzją (DLA). W dalszej części rozdziału rozpatrywany jest proces wzrostu molekuł 6P na zdefektowanej jonami Xe^+ powierzchni $TiO_2(110)$ dla dwóch różnych temperatur próbek (300 K i 740 K). W zamyśle autora prowadzenie procesu w różnych temperaturach równoważne jest różnym stechiometriom powierzchni. W tej części pracy autor konkluduje, że stechiometria jest czynnikiem dominującym w stosunku do szorstkości powierzchni i ma większy wpływ na parametry tworzących się struktur molekularnych.

- Recenzent poprosi doktoranta w trakcie publicznej obrony rozprawy o dokładniejsze wyjaśnienie zagadnienia dotyczącego wpływu stechiometrii jako czynnika dominującego parametry tworzących się struktur molekularnych.
- Zwykle mówiąc o stechiometrii w kontekście kryształu $\text{TiO}_2(110)$ posiłkujemy się techniką XPS. Wydaje się, że autor całkowicie pomija to zagadnienie w swojej rozprawie. Proszę to skomentować.

Końcowa część rozdziału 5 poświęcona jest zbadaniu wzrostu molekuł 6P na powierzchni $\text{TiO}_2(110)$ która została poddana procesowi pasywacji w powietrzu a następnie modyfikacji jonami Xe^+ . Autor w tej części rozprawy dochodzi do wniosku, że połączenie procesu pasywacji i modyfikacji jonami może prowadzić do powstania jednorodnie rozłożonych wysp molekularnych 6P o podobnych rozmiarach.

Rozdział 6 zatytułowany „The growth of para-hexaphenyl on strongly modified $\text{TiO}_2(110)$ ” jest najbardziej rozbudowanym rozdziałem składającym się z pięciu podrozdziałów oraz podsumowania wraz z konkluzjami. Pierwsze dwa podrozdziały (6.1 i 6.2) dotyczą charakteryzacji powierzchni pokrytej zmarszczkami analizowanej technikami STM i LEED dzięki czemu doktorant mógł dokonać oceny porównawczej parametrów charakteryzujących zmarszczki z obydwu technik. W podrozdziale 6.3 badany i dyskutowany jest wpływ anizotropii, wysokości i orientacji zmarszczek na anizotropię i gęstość formowanych struktur molekularnych. Na szczególną uwagę w opinii recenzenta zasługuje dyskusja uzyskanych wyników dotycząca dyskretyzacji szerokości obserwowanych wysp 6P z energetycznego punktu widzenia. Podrozdział 6.4 dotyczy tzw. bimodalnego wzrostu molekuł 6P na powierzchni $\text{TiO}_2(110)$ ze zmarszczkami. Doktorant na wstępie charakteryzuje morfologicznie powierzchnię $\text{TiO}_2(110)$ ze względu na możliwość występowania procesów adsorpcji – posługuje się tu technikami STM i LEED. Następnie bada bimodalny wzrost układów molekularnych wzdłuż i w poprzek kierunku [001]. W dalszej części stosując technikę torsional NC-AFM uzyskuje molekularną zdolność rozdzielczą na strukturach molekularnych. Do ciekawych wyników uzyskanych przez doktoranta należą pomiary własności morfologicznych skorelowanych z własnościami elektrycznymi powierzchni pokrytej molekułami 6P przed i po ekspozycji na powietrze. Aczkolwiek ze względu na brak kalibracji pracy wyjścia ostrza autor zamieszcza tylko względną różnicę prac wyjścia ostrza i badanej powierzchni. Podrozdział 6.5 poświęcony jest badaniom wpływu szorstkości powierzchni (głębokości zmarszczek) na wzrost i stabilność wysp molekularnych 6P. W szczególności doktorant pokazuje, że w przypadku małej

szorstkości powierzchni molekuly 6P tworzą głównie monowarstwowe wyspy. W podrozdziale 6.5 przedstawiona jest też dyskusja mechanicznej stabilności struktur molekularnych na skutek oddziaływania z igłą mikroskopu sił atomowych. Kolejny rozdział 6.6 „Summary and conclusions” jak sama nazwa wskazuje zawiera podsumowanie najważniejszych rezultatów przedstawionych w rozdziale 6. Rozprawę kończy zwięzłe wypunktowanie najważniejszych osiągnięć uzyskanych przez doktoranta w trakcie realizacji rozprawy.

3. Ocena rozprawy

Recenzent chciałby podkreślić, że podjęta przez doktoranta tematyka badawcza odznacza się znacznym stopniem zaawansowania dotyczącym zarówno zrozumienia zachodzących na powierzchni procesów fizykochemicznych jak i umiejętnego stosowania metod badawczych które użyto do badania nietrywialnych procesów depozycji molekularnej. Doktorant przeprowadził gruntowną analizę wielu czynników które miały wpływ na depozycję molekuł i ocenę ich wkładu. W szczególności istotne jest pokazanie przez doktoranta wpływu lokalnej stechiometrii powierzchni na parametry tworzących się struktur molekularnych (rozmiar, kształt). Doktorant doszedł również do nieoczekiwanego wniosku, że ekspozycja na powietrze słabo uporządkowanych struktur molekularnych może prowadzić do układów o wyższym stopniu uporządkowania. Dokonał tego przy pomocy uzyskanych topografii z molekularną zdolnością rozdzielczą.

Przedstawiona rozprawa doktorska zawiera oryginalne wyniki, które zostały już opublikowane a jej autor wykazał się rzetelną wiedzą fizyczną, którą wykorzystał zarówno do prawidłowego postawienia zadań badawczych jak i późniejszej interpretacji wyników. Moim zdaniem mgr Konrad Szajna umiejętnie zrealizował postawione zadania badawcze, a przedstawiona rozprawa doktorska spełnia warunki stawiane przez Ustawę o tytułach i stopniach naukowych. Z pełnym przekonaniem wnioskuję o dopuszczenie doktoranta do publicznej obrony rozprawy.

Prof. dr hab. Zbigniew Klusek

