

**Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Tomasza Żaby zatytułowanej
„Struktura i przewodność elektryczna nanostruktur organicznych typu SAM”**

Otrzymana do recenzji praca doktorska mgr Tomasza Żaby została wykonana w Zakładzie Fizyki Nanostruktur i Nanotechnologii Instytutu Fizyki Uniwersytetu Jagiellońskiego w Krakowie pod kierunkiem prof. dr hab. Piotra Cyganika. Warto podkreślić, iż Doktorant w ramach recenzowanej pracy współpracował również z wybitnym w skali światowej chemikiem prof. Georgem Whitesides'em i Jego zespołem z Uniwersytetu Harvarda, gdzie odbył staż naukowy.

Opisane w dysertacji badania mają charakter doświadczalny. Przedmiotem badań były cząsteczki organiczne wykazujące tendencję do porządkowania się na powierzchniach złota i srebra w tak zwane samoorganizujące się monowarstwy molekularne (z ang. SAM). Cząsteczki tego typu zbudowane są z trzech odmiennych chemicznie segmentów: grupy czołowej, łańcucha molekularnego oraz grupy końcowej. Segmenty cząsteczki dobierane są w taki sposób aby jedynie grupa czołowa chemicznie adsorbowała się z wybranym metalem. W konsekwencji kontaktu z powierzchnią tego metalu cząsteczki spontanicznie tworzą gęsto upakowaną monowarstwę ustawiając się prostopadle do powierzchni podłoża z ustawieniem do otoczenia grupy końcowej, która determinuje fizykochemiczne właściwości powierzchni powstałej monowarstwy. Celem podjętych przez Doktoranta badań było określenie wpływu wybranych elementów struktury chemicznej badanych cząsteczek na ich uporządkowanie, stabilność tworzonych warstw oraz ich właściwości elektryczne tj. przewodnictwo elektryczne mierzone wzdłuż cząsteczek w warstwie.

Ocenę dysertacji rozpocznę od opinii natury ogólnej. Pierwsza z nich dotyczy atrakcyjności podjętego tematu badań. Zgadzam się z Doktorantem, który w opisie motywacji i celu pracy, słusznie napisał, iż badania samoorganizujących się monowarstw molekularnych mogą być praktyczną alternatywą dla wymagających i technicznie złożonych badań układów elektronicznych zbudowanych z pojedynczych cząsteczek. Warstwy SAM zapewniają quasi-krystaliczne uporządkowanie cząsteczek z ich dobrze zdefiniowanym ustawieniem przestrzennym i aktualnie umożliwiają dokładniejszy i powtarzalny pomiar ich przewodnictwa. Ma to istotne znaczenie

poznawcze. Tak jak zostało pokazane w ocenianej pracy, przy zaprojektowaniu eksperymentu i odpowiednim wyborze do badań serii pochodnych cząsteczki danego typu, możliwa jest analiza wpływu konkretnych elementów budowy cząsteczki na przewodnictwo elektryczne. W aspekcie praktycznym powyższe badania mogą mieć również istotne znaczenie w układach o większym wymiarze, np.: przy modyfikacji powierzchni elektrod i złączy metal – aktywna warstwa organiczna w urządzeniach elektroniki organicznej.

Inną wartą podkreślenia cechą podjętych badań jest wielość użytych metod eksperymentalnych. Do charakteryzacji otrzymywanych warstw zostało wykorzystanych wiele komplementarnych metod, takich jak: rentgenowska spektroskopia fotoelektronów, refleksyjno-adsorpcyjna spektroskopia w podczerwieni, skaningowa mikroskopia tunelowa, pomiar transportu ładunku przez cząsteczkę metodą złącza „eGaln”, goniometria kąta zwilżania. Ponadto, prace eksperymentalne zawierały preparatykę różnymi metodami podłoży do nanoszenia warstw organicznych, w tym cienkich epitaksjalnych warstw Au i Ag na powierzchni miki. Kolejną ważną częścią prac była budowa i optymalizacja układu pomiarowego wykorzystującego złącze „eGaln”. Pomimo faktu, iż nieznaczną część pomiarów była wykonywana bezpośrednio nie przez samego Doktoranta, co zostało w tych przypadkach zaznaczone w dysertacji, z pewnością należy przyznać, iż Doktorant posiada kulturę techniczną i umiejętności oraz dużą wiedzę z zakresu stosowanych różnych metod badawczych.

Rozprawa zawierająca 183 strony ma klasyczną strukturę, została podzielona na wprowadzenie, opis technik eksperymentalnych, opis i dyskusję wyników oraz ogólne podsumowanie. Cytowana literatura obejmuje 222 odpowiednio wybrane pozycje. We *Wprowadzeniu* Doktorant opisał motywację i cel podjętych badań, oraz podstawowe informacje dotyczące: monowarstw typu SAM, strukturę takich monowarstw w przypadku standardowo używanych na podłożu Au (111) cząsteczek alkanotoli, oraz model transportu ładunku przez cząsteczki organiczne. Rozdział drugi dysertacji zawiera opis zastosowanych i wymienionych powyżej metod badawczych, w kolejności: dwóch metod spektroskopowych (XPS i IRRAS), goniometrii kąta zwilżania, mikroskopii STM. Odrębny duży podrozdział stanowi opis nowej metody pomiaru transportu ładunku przez cząsteczki organiczne przy użyciu złącza typu „eGaln”. W metodzie tej, opracowanej w grupie prof. Whitesides’a, zastąpiono materiał górnej elektrody ze standardowo używanej rtęci na eutektyczną mieszaninę galu i indu

(75%/25%). Atutem tego nowego materiału jest możliwość kontrolowanego formowania kontaktów o kilkukrotnie mniejszej powierzchni niż w przypadku użycia rtęci, co w konsekwencji prowadzi do mniejszego prawdopodobieństwa zwarcia i zaburzeń pomiaru. Należy podkreślić, iż Doktorant na podstawie dokumentacji otrzymanej od prof. Whitesides'a i doświadczenia uzyskanego podczas stażu na Uniwersytecie w Harvardzie podjął się konstrukcji w macierzystej jednostce w Krakowie nowego układu pomiarowego wykorzystującego złącze „eGaln”. U układzie tym Doktorant zastosował szereg daleko idących modyfikacji względem układu z Uniwersytetu w Harvardzie. Ich głównym celem była minimalizacja szumów oraz polepszenie precyzji formowania elektrody „eGaln” i jej kontaktu z warstwą organiczną. Główne modyfikacje dotyczyły: zastosowania aktywnej platformy dumpingowej, zamknięcie układu w szafie izolującej od szumów mechanicznych i oddziaływań elektrostatycznych, rozseparowania mechanizmu formowania elektrody oraz zbliżania próbki na dwa niezależne układy, zmianie sposobu zbliżania próbki do strzykawki z materiałem elektrody, zmianie lokalizacji kamery oraz odseparowania źródła światła od komory pomiarowej. Zmieniono również amperomierz, co dodatkowo spowodowało konieczność opracowania nowego oprogramowania. W konsekwencji tych zmian skonstruowany w Krakowie układ pomiarowy jest dużo bardziej użyteczny i charakteryzuje się większą precyzją pomiaru. Spektakularnym potwierdzeniem tego faktu jest Rys. 22 przedstawiający porównanie zależności wartości prądu rejestrowanej przez warstwę cząsteczek DDT na powierzchni złota w funkcji liczby pomiarów mierzonej przez układy znajdujące się na obu Uniwersytetach. Obie charakterystyki istotnie różnią się. W przypadku układu znajdującego się na Uniwersytecie Harvarda obserwowany jest systematyczny spadek mierzonego prądu w kolejnych cyklach pomiarowych, co nie występuje w przypadku pomiarów z wykorzystaniem układu skonstruowanego przez Doktoranta. Powyższy wynik potwierdza większą w drugim układzie precyzję formowania i pozycjonowania elektrody „eGaln”, co w konsekwencji prowadzi do zmniejszenia destrukcyjnego wpływu pomiaru na samą warstwę. Porównanie ilościowe potwierdza średnio 4-krotnie większą maksymalną liczbę cykli (120 do 30) lokalnego pomiaru prądu do zwarcia w przypadku pomiarów realizowanych przez układ skonstruowany przez Doktoranta w porównaniu do układu z Uniwersytetu w Harvardzie. Należy z uznaniem podkreślić, iż konstrukcja tego urządzenia jest dużym osiągnięciem Doktoranta realizowanym w ramach ocenianej pracy doktorskiej.

Kolejny rozdział rozprawy zawiera wyniki badań własnych. Doktorant podjął się odpowiedzi na trzy szczegółowe zagadnienia wybierając dla każdego z nich odpowiednią grupę badanych cząsteczek. Dwa pierwsze zagadnienia związane są z budową grupy czołowej. Pierwsza część badań, najbardziej rozbudowana w dysertacji, dotyczy samoorganizacji na powierzchni Au(111) cząsteczek zawierających alkiny. Postawione w tej części pytanie dotyczy wpływu tej grupy w segmencie wiążącym na właściwości tworzonych warstw w porównaniu do warstw cząsteczek standardowo używanych na tym podłożu z grupą tiolową. Z kolei w drugiej części przedmiotem badań są warstwy na powierzchni Ag(111) pochodnych naftalenu z różną grupą czołową zawierającą atom siarki (grupa tiolowa), atom Se lub grupę karboksylową. Celem tych badań była dokładniejsza analiza wpływu na właściwości warstw, w tym przewodnictwo, siły i typu wiązania poprzez zmianę atomu kowalencyjnie wiążącego (S lub Se) lub użycia podwójnego wiązania jonowego (grupa karboksylowa). Wybrano zatem krótsze cząsteczki z lepiej przewodzącym segmentem środkowym (aromatyczną cząsteczką naftalenu). Zagadnieniem podjętym w trzeciej części badań jest analiza wpływu na przewodnictwo struktury elektronowej segmentu środkowego cząsteczki. Przedmiotem badań w tej części są warstwy pochodnych alkanotiolei, w których co trzecia grupa alkilowa w łańcuchu molekularnym zastąpiona jest przez atom tlenu z wolnymi parami elektronowymi. W przypadku wszystkich badanych zagadnień Doktorant uzyskał bogaty materiał eksperymentalny umożliwiający przeprowadzenie wielowątkowej analizy wpływu poszczególnych elementów cząsteczki na właściwości strukturalne i elektryczne warstw. Dyskusja wyników przeprowadzona jest poprawnie. Świadczy również o dużej wiedzy Doktoranta o charakterze interdyscyplinarnym w zakresie podjętej tematyki badań. Chciałbym w tym miejscu podkreślić, iż wysoka wartość merytoryczna wyników i opisanych w dysertacji wniosków została również potwierdzona przez recenzentów najbardziej prestiżowych czasopism o zasięgu międzynarodowym oraz zainteresowanie środowiska naukowego. Sześć z dziewięciu artykułów których współautorem jest Doktorant zawiera znaczącą część opisanych w dysertacji wyników. Zostały one opublikowane w takich czasopismach jak m. in. J. Am. Chem. Soc., ACS Nano, Angewandte Chemie. Ich sumaryczna liczba cytowań na dzień pisania recenzji wynosi 176 (według bazy WoS), co daje 29 cytowań na publikację. Jest to wybitny wynik jak na badacza przed obroną rozprawy doktorskiej. W tej sytuacji ograniczę się w recenzji do wymienienia najważniejszych wniosków wynikających z przeprowadzonych przez Doktoranta badań.

W pierwszej części opracowano skuteczną metodę preparatyki wysoce uporządkowanych monowarstw cząsteczek zawierających alkiny na podłożu Au(111). Kluczowym elementem preparatyki jest eliminacja tlenu w trakcie formowania się warstw. Badania serii monowarstw cząsteczek o różnej długości łańcucha molekularnego wykazały zbliżone właściwości strukturalne oraz przewodnictwo do standardowych na tym podłożu warstw alkanotoli. Jest to istotna obserwacja gdyż dowodzi, że zmiana siły wiązania cząsteczek do powierzchni metalu nie musi pociągać za sobą zmiany przewodnictwa elektrycznego. Istotne różnice pomiędzy warstwami obu typów cząsteczek dotyczą ich stabilności. Eksperymenty wymiany przeprowadzone w różnych roztworach dowiodły, iż monowarstwy alkinów są dużo bardziej stabilne od warstw alkanotoli, co bezpośrednio wynika z większej siły stabilności wiązania Au-C w porównaniu do Au-S. Ciekawą obserwacją potwierdzającą powyższą różnicę jest również różnica stabilności termicznej. Desorpcja termiczna prowadzona w zakresie temperatur do 350 °C prowadzi w przypadku warstw alkanotoli do całkowitego usunięcia monowarstwy, natomiast w przypadku warstw alkinów jedynie części cząsteczek, które rozrywają się przy najslabszym wiązaniu w łańcuchu molekularnym, pozostawiając na powierzchni grupę czołową.

Celem drugiej części badań była dokładniejsza analiza wpływu grupy czołowej cząsteczek na ich przewodnictwo. Wszystkie badane pochodne naftalenu niezależnie od sposobu wiązania do podłoża (poprzez atom S, atom Se oraz grupę karboksylową) organizowały się w monowarstwy o podobnej gęstości upakowania i orientacji cząsteczek. Równocześnie badania przewodności potwierdziły, iż jest ona niezależna od typu wiązania (kwalencyjne/jonowe) i atomu wiążącego (S, Se). Powyższy wniosek jest zgodny z uzyskanym w pierwszej części badań z dodatkowym wykluczeniem w tym przypadku potencjalnie dominującego ograniczenia przewodności przez środkowy segment cząsteczki (łańcuch alkilowy). Interesująca część dyskusji podjętej w tej części badań dotyczy niezależności przewodnictwa cząsteczki od siły wiązania do podłoża realizowanej poprzez zastosowanie różnego atomu wiążącego (S, Se). Powyższy efekt tłumaczy się występowaniem oscylacji sił wiązania wokół grupy wiążącej sumarycznie niezminiającej warunków tunelowania przez całą cząsteczkę.

W trzeciej części badania dotyczyły wpływu struktury elektronowej segmentu środkowego cząsteczki. Wprowadzenie atomu tlenu z wolnymi parami elektronowymi w co trzecim atomie C w łańcuchu alkanotoli istotnie ogranicza proces

samoorganizacji. Tworzone monowarstwy przez tego typu cząsteczki charakteryzują się polimorficznością struktury, słabą zależnością grubości warstwy od długości cząsteczki i różną orientacją grup końcowych. Pomimo braku lub słabego uporządkowania monowarstwy wykazują niespodziewanie wysokie przewodnictwo, co tłumaczone jest dodatkowym sprzężeniem typu „superexchange”.

Uwagi, które nasuwają się po przeczytaniu ocenianej pracy nie mają charakteru krytycznego, są bardziej wynikiem zainteresowania uzyskanymi wynikami:


1) W przypadku każdej cząsteczki Doktorant badał monowarstwy adsorbowane na podłoża przygotowywane trzema różnymi sposobami. Należy sądzić, że powierzchnie tych podłoży nawet dla konkretnego metalu charakteryzowały się różną szorstkością. Powstaje zatem pytanie o wpływ topologii podłoża na właściwości formowanych na nich warstw? Czy ten wpływ można pominąć?

2) Jestem pod wrażeniem wysokorozdzielczych badań mikroskopowych STM monowarstw alkinów. Z roku publikacji tych wyników wnioskuję, że badania te były wykonywane w pierwszym okresie realizacji pracy doktorskiej. W tekście dysertacji możemy przeczytać, iż były to „pierwsze i jak dotąd jedyne próby”. Biorąc pod uwagę duży potencjał tej metody mam zatem pytanie dlaczego Doktorant nie kontynuował badań STM monowarstw alkinów, jak również nie rozszerzył ich na monowarstwy innych badanych cząsteczek?

3) Opisane badania warstw alkinów wskazują na podobną organizację cząsteczek do monowarstw alkanotiole. Doktorant badał w swojej pracy jedynie pochodne z parzystą liczbą atomów węgla w łańcuchu cząsteczki. Moje pytanie ma zatem charakter bardziej ogólny i dotyczy informacji o występowaniu lub nie efektu parzystości również w przypadku alkinów. Czy znane są Doktorantowi doniesienia literaturowe na ten temat, lub posiada już nowe doświadczenia w tym zakresie? Jakich różnic w przewodności monowarstwy należy oczekiwać w przypadku występowania takiego efektu?

Podsumowując, należy stwierdzić, iż mgr Tomasz Żaba przedstawił bardzo obszerny i merytorycznie wartościowy materiał naukowy dotyczący wpływu różnych elementów budowy cząsteczki na właściwości strukturalne i elektryczne formowanych przez nie monowarstw typu SAM. Wszystkie opisane prace eksperymentalne zostały przeprowadzone w sposób poprawny i rzetelny. Jak wynika z tekstu recenzji moja ocena rozprawy jest bardzo pozytywna. Stwierdzam, że recenzowana praca doktorska mgr Tomasza Żaby spełnia ustawowe wymagania (art.13, Dz.U. Nr 65 poz 595 z dnia

14 marca 2003 r. z późniejszymi zmianami) i wnioskuję o dopuszczenie Doktoranta do dalszych etapów przewodu doktorskiego.



Równocześnie składam wniosek o wyróżnienie rozprawy doktorskiej mgr Tomasza Żaby. Atuty pracy badawczej Doktoranta szczegółowo opisałem w przedłożonej recenzji. Argumentem o podstawowym znaczeniu są oryginalne wyniki dotyczące wpływu budowy cząsteczki organicznej na właściwości strukturalne i elektryczne tworzonych przez nie monowarstw typu SAM. Najbardziej istotne wyniki wymieniłem na str. 5,6 recenzji. Na podkreślenie zasługuje obszerny materiał eksperymentalny uzyskany przy użyciu szeregu komplementarnych technik badawczych oraz szczegółowo przeprowadzona dyskusja. Bardzo istotnym elementem pracy doktorskiej jest zbudowanie przyrządu pomiarowego do badań przewodnictwa przy użyciu złącza „eGaln”. Zastosowane przez Doktoranta modyfikacje spowodowały, iż zbudowany w Krakowie przyrząd cechuje duża większa przydatność i dokładność pomiaru w porównaniu do przyrządu znajdującego się w laboratorium twórcy tej metody prof. G. Whitesides'a na Uniwersytecie Harvarda. Należy również podkreślić dorobek publikacyjny Doktoranta i zainteresowanie środowiska naukowego tymi pracami: 9 publikacji, w tym 6 zawierających materiał rozprawy doktorskiej, średnio cytowanych ok. 30 razy. Tak jak napisałem w recenzji jest to wybitny wynik jak na badacza przed obroną rozprawy doktorskiej.

Robert Nowakowski



Warszawa, dn. 3 październik 2022 r.

