

dr hab. Arkadiusz Ptak, prof. PP
Instytut Fizyki
Wydział Inżynierii Materiałowej i Fizyki Technicznej
Politechnika Poznańska
e-mail: arkadiusz.ptak@put.poznan.pl
tel.: +48 61 665-3233

Poznań, 30 września 2022 r.

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr. Tomasza Żaby pt.

„Struktura i przewodność elektryczna nanostruktur organicznych typu SAM”

Wstęp

Praca doktorska Pana mgr. Tomasza Żaby wykonana została w Zakładzie Fizyki Nanostruktur i Nanotechnologii Instytutu Fizyki im. Mariana Smoluchowskiego, Wydział Fizyki, Astronomii i Informatyki Stosowanej, Uniwersytet Jagielloński w Krakowie, pod kierunkiem prof. dr hab. Piotra Cyganika.

Rozprawa poświęcona jest badaniom struktury, stabilności i przede wszystkim przewodnictwa kilku typów samoorganizujących się monowarstw (ang. *self-assembled monolayers*, SAM). Poruszone zagadnienia wpisują się w szerszy nurt badań dotyczących podtrzymania trendu miniaturyzacji układów elektronicznych, opisanego powszechnie znanym, empirycznym prawem Moore’a. W ostatnich latach jednak, miniaturyzacja docierając do skali kilku nanometrów w sensie rozmiaru pojedynczych tranzystorów, napotkała na fizyczne bariery uniemożliwiające jej kontynuację przy zastosowaniu dotychczasowych technologii. Główną przeszkodą jest wzrost liczby zaburzeń wynikających z fluktuacji termicznych i efektów kwantowych w skali nanometrowej, które zwiększają prąd upływu i generalnie ograniczają możliwości kontroli przepływu ładunku. Sposobami na przezwycięzenie tych ograniczeń są m.in. rozwój spintroniki oraz elektroniki molekularnej. Badania zawarte w niniejszej pracy doktorskiej wpisują się w drugi z tych kierunków. Jest to tematyka aktualna i bardzo ważna, szczególnie dla rozwoju fizyki nanostruktur, a także fizyki molekularnej i fizyki powierzchni.

Opis i ocena zawartości pracy

Temat rozprawy poprawnie i zwięźle opisuje jej zawartość. Pomimo, że osobiście unikam stosowania skrótowców w tytułach, w tym przypadku jednak, powszechne użycie i znajomość akronimu SAM może usprawiedliwić jego zastosowanie bez wcześniejszego wyjaśnienia.

Struktura rozprawy jest prosta i przejrzysta. Praca podzielona została na siedem rozdziałów, przy czym pierwsze cztery łącznie z siódmym stanowią pełen opis merytoryczny podjętych badań (właściwą rozprawę) od wprowadzenia do podsumowania i bibliografii, natomiast rozdziały 5 i 6 zawierają informacje dodatkowe dotyczące dorobku Autora, w tym publikacji, przyznanych nagród i stypendiów oraz wystąpień konferencyjnych. Całość pracy liczy 183 strony, z czego ostatnie 23 stanowią obszerną bibliografię liczącą 222 pozycje. Zastanawia jedynie brak streszczenia, zarówno w języku polskim, jak i angielskim, które zwyczajowo zamieszczane jest w rozprawach doktorskich.

Pierwszy podrozdział „Wprowadzenia” zawiera opis motywacji i celu pracy. Motywacja została określona jako próba rozwiązania niektórych z problemów, jakie pojawiły się na drodze rozwoju elektroniki molekularnej, i jest opisana w kontekście współczesnych badań. Cel pracy został sformułowany dość ogólnie, jako „eksploracja relacji pomiędzy strukturą, stabilnością oraz przewodnictwem wzdłuż molekuł organicznych w monowarstwach typu SAM”. Dalej jednak zostaje uściślony do znalezienia odpowiedzi na trzy pytania, które poniżej przytaczam.

- 1) Jak zmiana grupy chemicznej wiążącej molekuły do powierzchni podłoża z tiolowej na alkinową, wpływa na strukturę, stabilność oraz transport ładunku w monowarstwach SAM?
- 2) Jak podmiana samego atomu wiążącego z S na Se wpłynie na stabilność oraz własności przewodności monowarstwy SAM?
- 3) Jaki wpływ na przewodność będzie miała podmiana atomów C na O w łańcuchu molekularnym dla monowarstw SAM na bazie alkanotioli?

W podrozdziale 1.2 Autor w zwięzły i ciekawy sposób wprowadza czytelnika do tematyki samoorganizujących się monowarstw. W kolejnym podrozdziale krótko przedstawia najpowszechniejsze warstwy SAM, a mianowicie alkanotioli na powierzchni Au(111). W ostatnim podrozdziale „Wprowadzenia” przedstawia model transportu ładunku przez

molekuły organiczne wykorzystujący uproszczone równanie Simmonsa dla gęstości prądu tunelowego.

Rozdział drugi rozpoczyna się od przedstawienia preparatyki podłoży. Doktorant wykorzystał technikę fizycznego osadzania z fazy gazowej (PVD) w celu wytworzenia cienkich warstw Au i Ag na podłożach krzemowych oraz mice. Następnie zamieszczony został opis stosowanych technik eksperymentalnych: rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronów (XPS), refleksyjno-absorpcyjnej spektroskopii w podczerwieni (IRRAS), goniometrii kąta zwilżania (WCA) oraz skaningowej mikroskopii tunelowej (STM). W ostatnim, najobszerniejszym, podrozdziale Doktorant opisał zasadę działania i budowę złącza molekularnego typu eGaln, rozpoczynając od przeglądu metod pomiaru transportu ładunku przez molekuły organiczne, odwołując się do licznych publikacji z tej tematyki. W mojej ocenie, jest to najważniejsza – obok uzyskanych wyników i ich dyskusji – część rozprawy. W ramach pracy doktorskiej, na podstawie planów konstrukcyjnych pozyskanych od grupy prof. Whitesidesa z Harvard University, Pan mgr Żaba zbudował układ typu eGaln do pomiarów własności transportu ładunku monowarstw. Podczas prac układ został zmodyfikowany w celu ograniczenia niestabilności mechanicznej oraz destrukcyjnego wpływu pomiaru na próbkę, co – jak stwierdza Autor w podsumowaniu – zmniejszyło 2-3 krotnie szerokości rozkładów mierzonych wartości oraz zwiększyło około 7-8 krotnie liczbę charakterystyk, jakie możliwe są do zarejestrowania przed zwarcie pojedynczego złącza. Sposób opisu i zawarte w nim szczegółowe informacje, wskazują na głębokie zrozumienie zagadnienia przez Doktoranta oraz zdobyte duże doświadczenie w zakresie pomiaru transportu ładunku wzdłuż molekuł.

W rozdziale 3 przedstawione zostały w kolejnych punktach wyniki badań dla warstw zbudowanych z trzech rodzajów molekuł: alkinów, naftalenów oraz molekuł szeregu homologicznego oligo(etylenoglikoli) (OEG). Każdy z trzech podrozdziałów ma podobną strukturę, zawiera wprowadzenie z uzasadnieniem wyboru typu molekuł, opis przygotowania warstw, wyniki badań struktury, stabilności oraz transportu ładunku wzdłuż molekuł wraz z ich dyskusją. Każdy też kończy się krótkim podsumowaniem wraz z wnioskami z otrzymanych wyników. Uważam to za bardzo dobry pomysł, ułatwiający czytelnikowi wgląd w najważniejsze – według Autora – uzyskane wyniki oraz pozwalający na bieżąco śledzić formułowanie istotnych wniosków.

Rozdział czwarty to końcowe podsumowanie pracy. Oprócz streszczenia wykonanych badań, można znaleźć odpowiedzi na trzy pytania postawione we wstępie rozprawy, choć nie w tak bezpośredniej formie jak sformułowane pytania. Ze względu na duże znaczenie naukowe końcowych wniosków, streszczam je poniżej w formie punktów odpowiadających pytaniom.

- 1) Monowarstwy alkinów pod względem strukturalnym oraz przewodnictwa są bardzo podobne do standardowych monowarstw tioli, natomiast charakteryzują się znacznie większą stabilnością w sensie wiązania do powierzchni metalu.
- 2) Zwiększenie stabilności wiązania Au-Se w porównaniu do Au-S następuje za cenę zmniejszenia stabilności kolejnego wiązania molekularnego, czyli Se-C w stosunku do S-C. Natomiast całkowita przewodność elektryczna warstwy nie ulega zmianie.
- 3) Podmiana atomów C na O w łańcuchu molekularnym SAM wpływa na przewodność warstwy, w szczególności wartość współczynnika β jest znacząco niższa od tej obserwowanej dla alkanotioli.

Doktorant na podstawie uzyskanych wyników sformułował także inne istotne wnioski, których nie będę już przytaczał.

Ogólnie rozprawa sprawia bardzo pozytywne wrażenie, szczególnie pod względem merytorycznym oraz logiki prowadzonej dyskusji. Z uznaniem podkreślam dobór użytych metod i technik badawczych oraz skrupulatną analizę uzyskanych wyników, podpartą licznymi odwołaniami do literatury. Rozprawę czyta się płynnie, z dużym zainteresowaniem. Duża w tym zasługa swobodnego stylu piszącego. Niestety, styl w wielu wypadkach okazuje się być zbyt swobodny. W pracy jest stosunkowo dużo kolokwializmów i anglicyzmów, czasami niezręcznych sformułowań i żargonu. Ponadto, dość często zdarzają się literówki oraz niepoprawne gramatycznie końcówki wyrazów, co jednak w większości przypadków nie wpływa negatywnie na odbiór i zrozumienie treści.

Swoje szczegółowe uwagi i pytania przedstawię w dwóch grupach: dotyczącej strony merytorycznej pracy oraz strony językowej i redakcyjnej.

Szczegółowe komentarze i pytania dotyczące strony merytorycznej pracy

1. Rozpatrując przewodnictwo wzdłuż molekuł w warstwie założono przewodnictwo tunelowe. Oczywiście jest to uzasadnione dla molekuł „nieprzewodzących”. Jednak, czy w przypadku molekuł zawierających wiązania sprzężone, w których oprócz wiązań sigma

występują wiązania wielokrotne pi, nie należałoby uwzględnić zdelokalizowanych elektronów walencyjnych zdolnych do swobodnego przemieszczania się w określonym zakresie? Ruch tych elektronów może wpływać na efektywne przewodnictwo molekuł. Czy takie efekty były rozpatrywane podczas realizacji pracy?

2. Na rys. 34 zaprezentowany jest schemat molekuly decyny powiazanej z atomem Au z obliczonymi metoda DFT wartosciami energii wiazania dla poszczegolnych wiazan w lancuchu. Czy jednak bezposrednie przekladanie tych wynikow na sytuacje, w ktorej molekula zwiazana jest z jednym z wielu atomow Au podloza (a nie pojedynczym izolowanym) jest uprawnione? Energia wiazania Au-C prawdopodobnie istotnie rozni sie w obu przypadkach: pojedynczego izolowanego atomu Au i kryształu Au(111). Czy nie rozpatrywano zastosowania w modelowaniu DFT slabu Au(111) skladajacego sie z odpowiednio duzej liczby atomow w miejsce pojedynczego atomu Au?
3. Wśród przyczyn zniekształcenia obrazu STM wymienione są dryf termiczny, opisany jako „związany z różnicą rozszerzalności temperaturowej pomiędzy głowicą mikroskopu a próbką” oraz relaksacja dielektryczna skanera (str. 50). Obie wymienione przyczyny są w pewnym stopniu dyskusyjne. O ile dryf termiczny jest częstym powodem zniekształceń obrazu w mikroskopii próbnikowej (np. STM lub AFM), to nie wynika on z różnicy rozszerzalności termicznej pomiędzy głowicą mikroskopu a próbką. Sama rozszerzalność termiczna materiałów jest już powodem dryfu, nie musi być różnicy. Dlatego istotne jest – jak zauważa Autor – doprowadzenie układu do równowagi termodynamicznej, aby nawet pojedynczy element układu nie podlegał zmianie temperatury podczas skanowania. Co do wpływu relaksacji dielektrycznej skanera, to szybkie skanowanie zwiększa wpływ inercji skanera na jakość obrazu (tzw. efekt pełzania). Ponadto, szybkie skanowanie – jako sposób na ograniczenie negatywnych efektów – też nie zawsze jest korzystne, gdyż powoduje znaczące nagrzewanie się skanera. Zwykle optymalna szybkość skanowania jest wynikiem kompromisu minimalizującego wpływ kilku niekorzystnych efektów.
4. Proszę o szersze wyjaśnienie stwierdzenia, że „wpływ koncentracji tlenu w środowisku eksperymentu ma charakter ciągły, a nie skokowy” (s. 100).
5. Co oznacza „śląd powierzchniowy na podłożu Au(111) (str. 142)?

Szczegółowe komentarze i uwagi dotyczące strony językowej i redakcyjnej pracy

1. Przykłady anglicyzmów, dla których istnieją w języku polskim przyjęte powszechnie odpowiedniki:

- „fizyczna depozycja par” dla *physical vapor deposition* – w polskiej terminologii przyjęta jest nazwa „osadzanie fizyczne z fazy gazowej”,
- „ekscytacja” elektronu – wzbudzenie elektronu,
- „tip” – ostrze (rzadziej: igła),
- „dyskryminacja” – rozróżnienie,
- „spektra pików” – widma.

2. Przykłady sformułowań żargonowych, niezręcznych lub nieprecyzyjnych:

- „pomiar własności” (s. 6) – pomiar wielkości fizycznej lub określanie własności,
- „sformułowanie obserwacji” (s. 8) – sformułowanie prawidłowości na podstawie obserwacji,
- „molekuły adoptują konfigurację” (s. 14),
- „całe zoo technik” (s. 53),
- „długość bariery tunelowej” (s. 149) – szerokość bariery tunelowej.

3. Przykłady błędów edytorskich:

- „czynnik eksponentyjalny” (s. 30),
- μ_{mn} zamiast μ w równ. 15,
- kilka przypadków braku zamknięcia nawiasu w odwołaniach do równań.

Powyższe przykłady odnotowałem z obowiązku recenzenta, ale podkreślam, że nie wpływają one na poprawność zrozumienia treści.

Podsumowanie

Pracę doktorską oceniam bardzo wysoko, jako rzetelnie wykonaną, zarówno pod względem eksperymentalnym, jak i analizy wyników. Doktorant zaplanował i wykonał zadania badawcze prowadzące do realizacji postawionego celu, którym była odpowiedź na precyzyjnie sformułowane pytania. Uzyskał szereg cennych wyników pomiarowych, wskazujących na wysokie umiejętności eksperymentatorskie, zaś ich analiza i interpretacja świadczy o dojrzałości naukowej Autora. Do mocnych stron pracy zaliczyłbym również zbudowanie przez Doktoranta układu typu eGaln do pomiarów własności transportu ładunku monowarstw. Natomiast słabszą stroną pracy jest wspomniana stosunkowo duża liczba usterek językowych i redakcyjnych, które jednak nie wpływają znacząco na końcową ocenę rozprawy.

Biorąc pod uwagę powyższą opinię stwierdzam, że rozprawa spełnia wymogi stawiane pracom doktorskim przez Ustawę z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki (ze późniejszymi zmianami) i wnoszę o dopuszczenie Pana mgr. Tomasza Żaby do dalszych etapów przewodu doktorskiego, w tym publicznej obrony rozprawy doktorskiej.

Ponadto, z uwagi na wysoki poziom badań przedstawionych w rozprawie, wnioskuję o jej **wyróżnienie**. Uzasadnieniem jest solidny warsztat badawczy, który zaprezentował Doktorant w swojej rozprawie, w tym umiejętność budowy aparatury, a także waga uzyskanych wyników w zakresie badań nad przewodnością elektryczną monowarstw organicznych. Na podkreślenie zasługuje również fakt opublikowania większości wyników w prestiżowych czasopismach naukowych, takich jak *Journal of the American Chemical Society (JACS)*, *ACS Nano*, *Angewandte Chemie International Edition*. Łącznie Pan mgr Żaba jest współautorem 9 publikacji, w tym jednej, w której jest pierwszym autorem (w *JACS*). W mojej opinii, łączna ocena wszystkich elementów pracy znacząco przewyższa średni poziom rozpraw doktorskich z zakresu fizyki nanostruktur i fizyki powierzchni, a tym samym rozprawa mgr. Tomasza Żaby może być uznana za wyróżniającą się.

