

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, 14 listopada 2022 r.

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr. Wojciecha Bełzy pt.
„Morphology and properties of organic thin films deposited
on semiconducting titanium dioxide”

Wstęp

Praca doktorska Pana mgr. Wojciecha Bełzy wykonana została w Zakładzie Fizyki Ciała Stałego Instytutu Fizyki im. Mariana Smoluchowskiego, Wydział Fizyki, Astronomii i Informatyki Stosowanej, Uniwersytet Jagielloński w Krakowie, pod kierunkiem prof. dr hab. Franciszka Kroka.

Rozprawa poświęcona jest badaniom morfologii i właściwości fizycznych organicznych warstw molekularnych na podłożu półprzewodnikowym dwutlenku tytanu. Poruszone zagadnienia dotyczą możliwości zastosowań wybranych molekuł organicznych w elektronice, szczególnie w kontekście podtrzymania trendu miniaturyzacji układów elektronicznych. Trzeba zaznaczyć, że w ostatnich kilkunastu latach tzw. elektronika molekularna, w szczególności organiczna, z obszaru badań i prototypów z sukcesem przekształciła się w prężnie rozwijaną na skalę przemysłową gałąź elektroniki. Przykładem są powszechnie wykorzystywane w wyświetlaczach organiczne diody elektroluminescencyjne (OLED, AMOLED, S-AMOLED), a także organiczne tranzystory cienkowarstwowe, czy organiczne ogniwa słoneczne. Zatem można uznać, że podjęta przez Doktoranta tematyka, pomimo charakteru badań podstawowych i dużego znaczenia dla rozwoju fizyki powierzchni, może mieć również istotny wkład w rozwój technologiczny w zakresie elektroniki organicznej.

Opis i ocena zawartości pracy

Rozprawa napisana została w języku angielskim, co upraszcza kwestię stosowanej terminologii, która nie zawsze tłumaczona jest poprawnie i jednolicie na język polski. Temat rozprawy poprawnie opisuje jej zawartość. Rozprawa ma klasyczną strukturę, podzielona została na sześć rozdziałów, z czego pierwszy stanowi wprowadzenie do tematyki badań, drugi – do użytych metod eksperymentalnych, kolejne opisują przygotowanie próbek i wykonane eksperymenty, a ostatni stanowi podsumowanie z wnioskami. Na początku rozprawy, zgodnie z wymogami, zamieszczone zostały streszczenia w języku angielskim i polskim. Całość pracy liczy 125 stron, z czego ostatnich 15 przypada na bibliografię liczącą 184 pozycje oraz listę współautorskich publikacji Doktoranta.

W podrozdziale 1.1 „Wprowadzenia” Autor w interesujący sposób zaznajamia czytelnika z obszarem tematycznym podjętych badań odwołując się do kilku wybranych artykułów. Pozostaje jednak mały niedosyt, że w kontekście opisywania obecnej sytuacji stosowania molekuł organicznych w elektronice, Doktorant odwołuje się do prac sprzed ok. 10 lat; a łatwo można znaleźć szereg publikacji, w tym przeglądowych, z choćby ostatnich dwóch lat. W kolejnych podrozdziałach opisane zostały wybrane do badań molekuły: paraheksafenyl (6P) oraz pentacen (5A) i jego pochodną obdarzoną momentem dipolowym – dihydro-tetraazę pentacenu (DHTAP), a także zastosowane podłoże półprzewodnikowe dwutlenku tytanu. Co warte podkreślenia, Autor w przekonujący sposób uzasadnił wybór do badań akurat tych molekuł. W ostatnim z podrozdziałów określony został cel pracy, który sformułowany jest – w moim przekonaniu – dość ogólnie i przekrojowo. Zawiera bowiem kilka dość różnych problemów badawczych, a mianowicie: zweryfikowanie postulatu, że molekuły 6P tworzą na podłożu warstwę zwilżającą oraz określenie rodzaju oddziaływań molekuł z podłożem, a dla molekuł DHTAP zbadanie morfologii pokryć oraz wykazanie spodziewanych różnic pomiędzy DHTAP i pentacenenem. Myślę, że można było pokusić się o sformułowanie odrębnych celów szczegółowych, co pozwoliłoby uporządkować i uściślić kwestię celu pracy. Niemniej, należy zaznaczyć, że zawarte w podsumowaniu rozprawy końcowe wnioski odnoszące się do celu pracy, sformułowane są już w sposób ścisły. Zatem uwagę powyższą proszę potraktować bardziej jako sugestię niż zarzut.

Rozdział drugi poświęcony został stosowanym metodom i technikom pomiarowych. Autor w sposób zwięzły i przejrzysty opisuje podstawy fizyczne kolejnych metod, ich zalety

i ograniczenia. Wśród najważniejszych – w kontekście realizacji pracy – są: skaningowa mikroskopia tunelowa (STM) oraz mikroskopia sił atomowych (AFM) z technikami pochodnymi, czyli metody skaningowej mikroskopii próbnikowej (SPM), a także metody mikroskopii elektronowej, w tym SEM i dyfrakcja niskoenergetycznych elektronów (LEED) oraz spektroskopia desorpcji termicznej.

W kolejnym rozdziale Autor zawarł szczegółowe informacje na temat budowy użytej w pracy aparatury oraz zastosowanych parametrów i ustawień w przeprowadzonych eksperymentach i pomiarach. W szczególności opisany został układ ultra-wysokiej próżni z towarzyszącymi układami pomiarowymi: LEED/Auger, RT-AFM/STM oraz spektrometrem masowym. Ponadto, opisane zostały zewnętrzne układy pomiarowe, w tym SEM Quanta 3D FEG oraz AFM Bruker Multimode 8 oferujący wiele technik obrazowania i charakteryzowania powierzchni łącznie z mikroskopią kelwinowską. W dalszej części Doktorant opisał procedurę przygotowywania podłoży dwutlenku tytanu $\text{TiO}_2(110)$ oraz ostrzy STM, a także epitaksjalnego osadzania warstw molekularnych. Ostatni podrozdział poświęcony został obliczeniom metodą kwantową wykorzystującą teorię funkcjonału gęstości (DFT). Choć Doktorant nie wykonywał osobiście obliczeń DFT, zamieszczenie szczegółów dotyczących modelowania jest istotne w kontekście późniejszego odnoszenia się do uzyskanych wyników i ich ewentualnego porównania z wynikami podobnych obliczeń.

Kolejne dwa rozdziały poświęcone zostały opisowi i analizie wyników badań. W rozdziale 4 Doktorant omówił wyniki dotyczące struktur para-heksafenyłu powstających na podłożu $\text{TiO}_2(110)$. Formowanie się poszczególnych struktur zależy silnie od morfologii podłoża oraz stopnia pokrycia. Na płaskiej powierzchni $\text{TiO}_2(110)$ przy wielkości pokrycia około jednej warstwy molekularnej, cząsteczki 6P tworzą uporządkowane i gęsto upakowane tzw. paski molekularne (*molecular stripes*). Przy pokryciach kilku warstw molekularnych formowane są mocno wydłużone nanoigły (*nanoneedles*). Dla podłoży TiO_2 zmodyfikowanych z uformowanymi nanomarszczkami (*nanoripples*) wzrasta prawdopodobieństwo powstawania wysp. Doktorant w sposób systematyczny przedstawia obrazy wykonane za pomocą STM oraz – w mniejszym stopniu – AFM powstających struktur, na bieżąco przeprowadzając dyskusję otrzymanych wyników, wspierając się odniesieniami do literatury. Ciekawym pomysłem było rozdzielenie analizy na dwa podrozdziały: „Pierwszy wgląd” (*First look*) oraz „Pogłębiona analiza” (*In-depth studies*) w odniesieniu do badania warstwy zwilżającej (realnej bądź hipotetycznej). Takie podejście „od ogółu do szczegółu” z pewnością

ułatwia czytelnikowi śledzenie dyskusji. Doktorant zauważył też kilka interesujących efektów jak „de-wetting” dla próbek eksponowanych w powietrzu, silne powiązanie tworzonych struktur i ich orientacji z wielkością atomowych uskoków lub szerokością „zmarszczek” na powierzchni, czy dość niezwykły efekt przemiennej wyrazistości przyległych pasków molekularnych w obrazach STM. Efekty te w sposób logiczny, w oparciu o dane eksperymentalne i wiedzę literaturową, potrafił przekonująco wyjaśnić. W analizie oddziaływań pomiędzy molekułami 6P a warstwą $\text{TiO}_2(110)$ posiłkował się wynikami obliczeń DFT. Ponadto, wartości energii adsorpcji uzyskane z obliczeń DFT są zgodne w granicach błędu z wynikami empirycznymi uzyskanymi przez Doktoranta z pomiarów spektroskopowych termicznej desorpcji.

W rozdziale 5 omówione zostały wyniki dla pochodnej pentacenu – DHTAP. Należy zaznaczyć, że wzrost struktur DHTAP na podłożu $\text{TiO}_2(110)$ nie był dotąd badany, stąd otrzymane wyniki porównywane są z wynikami literaturowymi dla DHTAP na innych podłożach, bądź z wynikami otrzymanymi dla pentacenu na powierzchni $\text{TiO}_2(110)$ w celu określenia spodziewanych różnic spowodowanych głównie istnieniem trwałego momentu dipolowego w DHTAP, którego nie ma w pentacenie. W zależności od temperatury podłoża obserwowany był wzrost różnych struktur: w temperaturze pokojowej – niewielkich nanostruktur o rozmiarach do 500 nm^2 , w temperaturze $110 \text{ }^\circ\text{C}$ – nanodrutów o długości dochodzącej do kilku μm , natomiast w wyższej temperaturze ($125 \text{ }^\circ\text{C}$) zachodził już prawdopodobnie proces desorpcji molekuł. W kolejnych podrozdziałach Autor analizuje, z wykorzystaniem wcześniej omówionych metod (LEED, SEM, STM, AFM), właściwości otrzymanych struktur w zależności od następujących czynników: jakości struktury krystalicznej podłoża, wielkości pokrycia powierzchni podłoża, topografii i morfologii podłoża, w szczególności koncentracji uskoków. Ponadto, Doktorant potwierdził obecność przewidywanej warstwy zwilżającej. Dokonał również szczegółowej analizy ułożenia indywidualnych molekuł na $\text{TiO}_2(110)$. W ostatnim podrozdziale (5.3), według mnie trochę na wyrost nazwanym „Electronic properties of the DHTAP/ $\text{TiO}_2(110)$ interface”, Autor przedstawił wyniki pomiarów desorpcji, a następnie stosując różne podejścia analityczne obliczył wartości energii desorpcji. Przedstawił również wyniki dotyczące pracy wyjścia dla $\text{TiO}_2(110)$ pokrytego DHTAP oraz pentacenem, analizując różnice pomiędzy nimi. Po tytule „właściwości elektronowe” można było spodziewać się pogłębionej dyskusji

z wykorzystaniem metod obliczeniowych DFT (np. informacji na temat gęstości stanów elektronowych i gęstości ładunku), podobnie jak to było w przypadku para-heksafenyłu.

Ostatni rozdział zawiera krótkie podsumowanie wyników pracy oraz wnioski końcowe. Poniżej przytoczę wnioski odnoszące się bezpośrednio do przedstawionego na wstępie rozprawy celu.

Molekuły obu rodzajów preferują ułożenie równoległe do uskoków podłoża dla niewielkich pokryć. Jednak cząsteczki DHTAP, gdy koncentracja molekuł w otoczeniu wzrasta, zaczynają orientować się prostopadle, co tłumaczone jest przez Doktoranta, jako skutek silniejszych oddziaływań międzymolekularnych od oddziaływań z podłożem. Efekt ten nie zachodzi ani dla molekuł 6P ani dla pentacenu. Ponadto, cząsteczki DHTAP przy wzroście wyspowym charakteryzują się ustawieniem wertykalnym do podłoża, co dla 6P występuje tylko w obecności dużej koncentracji uskoków.

Jeden z najważniejszych wniosków dotyczy stabilności warstw zwilżających uformowanych przez badane cząsteczki, podczas ekspozycji na obecność powietrza. Warstwy 6P ulegają natychmiast dekompozycji, podczas gdy warstwy DHTAP są stabilne. Brakuje jednak informacji, jak długo pozostają stabilne i w jakich dokładnie warunkach, w szczególności w jakiej temperaturze i przy jakiej wilgotności. Różnica pomiędzy zachowaniem 6P i DHTAP może być związana z obecnością cząsteczek wody, które skutecznie konkurują z molekułami 6P w dostępie do hydrofilowej powierzchni $\text{TiO}_2(110)$, natomiast polarne molekuły DHTAP blokują ten dostęp. Czy Doktorant brał pod uwagę takie wyjaśnienie?

Związane z tym zagadnieniem jest też moje kolejne pytanie. Czy wyznaczając energię desorpcji na podstawie pomiarów spektroskopowych termicznej desorpcji można założyć, że mierzone jest tylko oddziaływanie z podłożem? Czy jednak również inne oddziaływania, np. z sąsiednimi molekułami, mają swój wkład w energię desorpcji, czyli inaczej energię aktywacji pozwalającą cząsteczce opuścić zajmowane miejsce?

Poniżej w punktach przedstawiam kilka szczegółowych uwag i komentarzy.

1. W podrozdziale 2.2.2 przedstawiającym mikroskop sił atomowych wdarła się pewna nieścisłość. Otóż, wbrew temu, co zostało przedstawione, oddziaływanie pomiędzy ostrzem AFM a powierzchnią próbki nie może być opisywane potencjałem Lennarda-Jonesa tzw. 6-12, gdyż dotyczy on oddziaływania pomiędzy pojedynczymi atomami. Tutaj

mamy wiele (dziesiątki, setki, a nawet tysiące) atomów czubka ostrza oddziałujących z wieloma atomami powierzchni próbki. Zatem należałoby zsumować oddziaływania występujące pomiędzy wszystkimi parami atomów. W przypadku klasycznych sond AFM (bez nanorurek, zaadsorbowanych pojedynczych molekuł lub innego rodzaju modyfikacji), oddziaływanie ostrze-próbka, w szczególności przyciągające (związane z siłami van der Waalsa) opisywane jest najczęściej odpowiednim potencjałem Hamakera, w którym zależność od odległości jest dużo słabsza niż r^{-6} . Na pocieszenie mogę dodać, że ta nieścisłość występuje powszechnie w wielu opracowaniach, nawet skryptach i książkach akademickich.

2. Przydatna byłaby informacja o parametrach skanowania STM, gdy ustawienia nie były standardowe, tzn. różniły się od podanych w rozdziale opisującym aparaturę. Jest to istotna informacja szczególnie w przypadkach, gdy skanowanie wpływało na strukturę powierzchni, np. poprzez wymuszoną igłą STM dyfuzję powierzchniową molekuł lub przesuwanie nawet całych wysp (np. rys. 69).
3. Rys. 59 b) 3D representation. Według mnie to zwykle powiększenie fragmentu obrazu a) bez wizualizacji 3D.
4. Nieścisłość w zdaniu „For all of the further TDS experiments mass = 284 was chosen as the measured signal”. Powinno być raczej: „sygnał odpowiadający masie molekularnej 284” lub po prostu „ m/q (m/z) = 284”, tak jak stosowane wcześniej.
5. Zamiast określenia „fine electronic properties” lepiej byłoby podać konkretne właściwości (s. 16).
6. Jest „lateral” zamiast „relative” (s. 37).
7. Kilka usterek redakcyjnych związanych z podwójnym odwołaniem do rysunków (np. s. 75, 85, 98).

Ogólnie rozprawa sprawia bardzo dobre wrażenie, zarówno pod względem merytorycznym, jak i językowym oraz redakcyjnym. Istotnych błędów nie znalazłem w ogóle, a minimalna liczba drobnych nieścisłości przytoczonych powyżej (z obowiązku recenzenta) wskazuje na dużą rzetelność Doktoranta podczas przygotowywania rozprawy. Ponadto, dyskusja wyników przeprowadzona została w sposób logiczny i podparta szeroko cytowaną literaturą. Wyciągnięte wnioski mają podstawę w otrzymanych wynikach oraz dotychczasowej wiedzy dotyczącej badanych zagadnień, a założone cele pracy doktorskiej zostały w pełni osiągnięte.

W podsumowaniu stwierdzam, że Pan mgr Wojciech Bełza spełnia wymogi stawiane kandydatom w Ustawie o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. z 2016 r. poz. 882) i wnoszę o dopuszczenie Pana mgr. Wojciecha Bełzy do dalszych etapów przewodu doktorskiego, w tym publicznej obrony rozprawy doktorskiej.

Ponadto, biorąc pod uwagę wszystkie aspekty przedstawionej do oceny rozprawy, wnioskuję o jej **wyróżnienie**. Uzasadnieniem w szczególności jest wszechstronny warsztat badawczy, który zaprezentował Doktorant, w tym umiejętność przeprowadzania różnorodnych pomiarów mikroskopowych i spektroskopowych, a następnie dokonywania analizy wyników z zastosowaniem różnych modeli teoretycznych, przeprowadzania dyskusji z odniesieniem do aktualnej literatury naukowej oraz poprawnego wnioskowania. Na podkreślenie zasługuje fakt opublikowania części wyników w bardzo dobrych czasopismach z listy JCR. Pan mgr Wojciech Bełza jest pierwszym autorem publikacji w *Journal of Physical Chemistry C* (2020). Łącznie jest współautorem siedmiu publikacji w czasopismach o wysokim współczynniku wpływu (impact factor). W mojej opinii, łączna ocena wszystkich elementów pracy przewyższa średni poziom rozpraw doktorskich z zakresu fizyki powierzchni i tym samym rozprawa Pana mgr. Wojciecha Bełzy może być uznana za wyróżniającą.

