



Łódź, dnia 15.06.2023 r.

**WYDZIAŁ FIZYKI
i INFORMATYKI
STOSOWANEJ**

Uniwersytet Łódzki

dr hab. Paweł Kowalczyk, prof. UŁ
Kierownik Katedry Fizyki Ciała Stałego
Uniwersytet Łódzki
ul. Pomorska 149/153
90-236 Łódź
e-mail: pawel.kowalczyk@uni.lodz.pl

Ocena rozprawy doktorskiej mgra Mateusza Wróbla

pt. „Monowarstwy typu SAM dla elektroniki molekularnej i organicznej: wpływ grupy wiążącej na stabilność termiczną i przewodnictwo elektryczne”

W przedstawionej do recenzji pracy doktorskiej wykonanej pod kierunkiem prof. dra hab. Piotra Cyganika z Uniwersytetu Jagiellońskiego, mgr Mateusz Wróbel podejmuje tematykę związaną z własnościami samoorganizujących się warstw molekularnych (z ang. *self assembled monolayer* – SAM). W moim odczuciu materiał eksperymentalny zawarty w dysertacji jest bardzo bogaty i doskonale wpisuje się w światowe trendy naukowe. Z informacji zawartych na początku rozprawy wynika, iż pan Mateusz Wróbel jest współautorem 4 prac z czego 3 opublikowane już zostały w czasopiśmie naukowych a jedna dostępna jest jako preprint w ChemRxiv. W trzech z tych prac pan Mateusz Wróbel jest pierwszym autorem i stanowią one trzon przedstawionej do recenzji rozprawy doktorskiej. Wyniki swoich badań Autor dysertacji prezentował na sześciu konferencjach naukowych w tym na pięciu z nich w formie wystąpienia ustnego. W trakcie trwania swojego doktoratu brał udział w realizacji trzech projektów naukowych z Narodowego Centrum Nauki oraz kierował trzema projektami przyznanymi w ramach Programu Strategicznego Inicjatywa Doskonałości na Uniwersytecie Jagiellońskim. Z informacji zawartych w rozprawie wynika również, że Doktorant trzykrotnie otrzymał stypendia naukowe w tym jedno w ramach programu im Mieczysława Bekkera z Narodowej Agencji Wymiany Akademickiej co pozwoliło mu na międzynarodowy staż zagraniczny.

Rozprawa doktorska przygotowana została w formie przewodnika opisującego cykl trzech prac w tym dwóch publikacji naukowych: *Physical Chemistry Chemical Physics* (IF 3.945), *Advanced Electronic Materials* (IF 7.633) oraz jednej nieopublikowanej pracy dostępnej w ChemRxiv. Dysertacja podzielona została na sześć rozdziałów. W rozdziale pierwszym Autor skupia się na opisie zastosowań warstwy SAM ze szczególnym naciskiem na ich możliwe wykorzystanie w elektronice. W rozdziale drugim Doktorant jasno wskazuje na cel pracy doktorskiej, którym było wytypowanie monowarstw SAM o

tel.: +48 42 635-57-42, fax: +48 42 635-57-42,
ul. Pomorska 149/153 3, 90-236 Łódź
e-mail: dziekanat@wfis.uni.lodz.pl

 www.wfis.uni.lodz.pl

wysokim uporządkowaniu, stabilności termicznej i funkcjonalnych własnościach elektronicznych. Rozdział trzeci stanowi główną część przewodnika i zawiera główne wnioski wynikające z prac stanowiących cykl. W rozdziale czwartym przedstawione zostało podsumowanie i zarysowane dalsze perspektywy. Rozdział piąty stanowi spis literatury liczący 174 pozycje. Kończący rozprawę szósty rozdział składa się z dwóch dodatków. W pierwszym z nich – dodatku A – umieszczone zostały prace stanowiące podstawę rozprawy doktorskiej. Z kolei oświadczenia współautorów o ich współudziale dostępne są w dodatku B. Z oświadczeń tych jednoznacznie wynika większościowy udział doktoranta w prowadzonych badaniach.

Stronę formalną przedstawionej do recenzji rozprawy oceniam dobrze. Praca jest bardzo estetyczna a rysunki dobrej jakości i bardzo czytelne. Chciałbym jednak zaznaczyć, że miejscami praca jest napisana trudnym w odbiorze językiem. Pojawiają się w niej również kolokwializmy. Nieco mylący jest również zamienne wykorzystanie przez Autora terminów grupy wiążącej i czołowej, z których tylko jeden został zdefiniowany na rysunku 1.

Merytoryczną stronę pracy oceniam wysoko. W podrozdziale 3.1 Autor skupił się na opisie eksperymentu będącego rozszerzeniem wcześniejszych prac prowadzonych w zespole prof. Piotra Cyganika. Poprzednie eksperymenty pokazały obecność oscylacji energii wiązania wzdłuż łańcuchów molekularnych w przypadku tioli i selenoli. W nowym eksperymencie przeprowadzonym przez Doktoranta wykorzystano ten sam rdzeń molekuly ale z karboksylową grupą wiążącą co pozwoliło na wytwarzanie warstw związanych z podłożem poprzez wiązanie jonowe. Eksperymenty przeprowadzone przez Autora rozprawy jasno wskazały na podobieństwa między układami i na obecność oscylacji energii wiązania co wskazuje na pewną uniwersalność tej obserwacji.

W kolejnym podrozdziale Doktorant opisuje drugą ze swoich publikacji naukowych stanowiących podstawę rozprawy. Skupił się w niej na porównaniu własności trzech układów molekularnych o tym samym rdzeniu ale różnych grupach wiążących. Przeprowadzone badania jasno wskazują na duże podobieństwa strukturalne między warstwami SAM wykonanymi w oparciu o te trzy rodzaje molekuł. Natomiast energie wiązania do podłoża oraz między grupą wiążącą a pozostałą częścią molekuly silnie zależą od typu tej grupy. Autor wraz ze współpracownikami jasno pokazał również różnice w stabilności termicznej molekuł dzięki bardzo systematycznie przeprowadzonym eksperymentom termicznej desorpcji w połączeniu z SIMS (TP-SIMS). Przy wsparciu obliczeń DFT pokazał również eksperymentalne dowody na formowanie się warstw SAM w oparciu o adatomy na powierzchni srebra. Bardzo ciekawym fragmentem pracy [B] są pomiary własności elektrycznych warstw SAM. Z przeprowadzonej analizy wynika, że własności te nie zależą od wykorzystanej grupy wiążącej.

W trzeciej z prac stanowiących rdzeń rozprawy Autor skupił się badaniu właściwości SAM z rodnikową grupą wiążącą (N-heterocyklicznym karbenem). Autor podjął próbę optymalizacji gęstości upakowania i stabilności tych układów molekularnych. W tym celu zbadał cztery układy molekuł oparte o różne grupy boczne. Przeprowadzone badania jasno wskazują, że wszystkie przebadane układy charakteryzują się wertykalną orientacją molekuł o podobnych kątach nachylenia. Badania termicznej desorpcji TP-SIMS wskazały na heterogeniczność energii desorpcji w badanych układach, a co więcej pozwoliły zakwestionować wcześniejsze wyniki pomiarów opublikowane w Nature Communications przed kilkoma laty. Przeprowadzone przez Autora badania własności elektrycznych wskazują na stosunkowo niską przewodność jednego z przebadanych układów molekularnych. Daje to szansę na zastosowania tych warstw SAM do izolacji elektrod i do zwiększenia pojemności złączy w układach elektronicznych.

W trakcie lektury przedstawionej do recenzji pracy nasunął mi się szereg uwag i pytań, które wymienione są poniżej:

- Na stronie 3 Autor opisuje źródło powstawania ciepła w układzie elektronicznym jako związane ze wzbudzeniem stanów elektronowych krzemu. Nie jest dla mnie jasne jaki mechanizm Autor ma tu na myśli.
- Na stronie 4 ale również w streszczeniu na stronie vii Autor spekuluje, że wykorzystanie SAM może zniwelować problemy z przegrzewaniem się układów elektronicznych poprzez dysypację energii termicznej w postaci fotonów. Zabrakło mi tu dodatkowej dyskusji tego ciekawego problemu a w szczególności jak taki kanał może wpłynąć na pozycje poziomów HOMO i LUMO.
- Co oznacza, że oscylacje energii wiązania są tłumione „wraz z oddalaniem się od źródła zaburzenia”?
 - Czy zaburzenie ułożenia molekuł w warstwie SAM może prowadzić do podobnych efektów?
- Jak Autor może zinterpretować obecność pików XPS w widmie Ag 3d przy energii 372 eV na rysunku S2 w pracy [A]?
 - Jaką Autor ma pewność, że badania technikami globalnymi nie były wykonane częściowo na niezwiązanych molekułach?
 - Jaki jest stopień czystości molekuł i jak wpływa on na uzyskane wyniki badań?
- W pracy [B] autor wykonuje analizę danych XPS.
 - Dlaczego intensywność sygnału pochodzącego od grup nitylowych jest różna dla każdego z trzech badanych układów?
 - Przewodnictwo prądu elektrycznego przez warstwę molekuł zostało zanalizowane przy założeniu takiego samego oporu elektrycznego kręgosłupa węglowego oraz grupy funkcyjnej niezależnie od typu grupy wiążącej. Autor na stronie 26 i 27 rozprawy dyskutuje ten problem wspierając się tym, że sumaryczna gęstość stanów powinna być taka sama. Jednak prawdopodobieństwo tunelowania jest eksponencjalną funkcją odległości a co za tym idzie zmiana dystrybucji gęstości ładunkowych wzdłuż łańcucha powinna wpływać na jego rezystancję.

Podsumowanie

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska mgra Mateusza Wróbla związana jest z badaniem własności warstw SAM. Zawarte w niej wyniki są oryginalne i zostały przedstawione w serii dwóch artykułów naukowych, jednego preprintu oraz kilku wystąpień konferencyjnych. Rozprawa przygotowana przez mgra Mateusza Wróbla stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego i wskazuje jednoznacznie o dogłębnej wiedzy w dyscyplinie oraz o zdolności do samodzielnego prowadzenia pracy naukowej przez Doktoranta. Niewielkie uchybienia edytorskie występujące w rozprawie nie wpływają znacząco na jej poziom naukowy i moją jej pozytywną ocenę. Stwierdzam, że przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska mgra Mateusza Wróbla spełnia warunki stawiane przez Ustawę Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce i wnioskuję o dopuszczenie Doktoranta do publicznej obrony rozprawy.


 dr hab. Paweł Kowalczyk, prof. UŁ