

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, 5 lipca 2023 r.

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr. Mateusza Wróbla pt.

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

Wstęp

Praca doktorska pana mgr. Mateusza Wróbla wykonana została w Zakładzie Fizyki Nanostruktur i Nanotechnologii Instytutu Fizyki im. Mariana Smoluchowskiego, na Wydziale Fizyki, Astronomii i Informatyki Stosowanej Uniwersytetu Jagiellońskiego w Krakowie, pod kierunkiem prof. dr. hab. Piotra Cyganika.

Rozprawa poświęcona jest badaniom właściwości fizycznych i chemicznych kilku typów samoorganizujących się monowarstw organicznych (ang. *self-assembled monolayers*, SAMs). Tego typu warstwy dzięki łatwości formowania oraz możliwości wykorzystania różnorodnych cząsteczek znalazły już wiele zastosowań, od biotechnologii poprzez technologie inżynierii powierzchni do elektroniki molekularnej. Jednak dalsze ich efektywne wykorzystanie, w szczególności w elektronice, wymaga optymalizacji niektórych ich właściwości, w tym stabilności termicznej i przewodnictwa elektrycznego. Autor rozprawy podjął się zbadania wpływu grupy wiążącej na strukturę energetyczną cząsteczek w monowarstwach, która w dużym stopniu determinuje wspomniane właściwości SAMs. Jest to tematyka aktualna i ważna, mieszcząca się w zakresie fizyki nanostruktur, fizyki molekularnej oraz inżynierii powierzchni, również w kontekście aplikacyjnym.

Opis i ocena zawartości pracy

Rozprawa doktorska ma formę pracy pisemnej, której główną częścią są dwa opublikowane artykuły naukowe oraz manuskrypt zamieszczony w repozytorium ChemRxiv. W przedstawionym do oceny opracowaniu, oprócz właściwej rozprawy, zamieszczone zostały dodatkowe informacje: i) oświadczenie autora rozprawy o jej oryginalności oraz samodzielnym wykonaniu, ii) opis formy rozprawy doktorskiej, iii) opis indywidualnego wkładu Autora w przedstawiane publikacje i manuskrypt, iv) opisy pozostałego dorobku naukowego Doktoranta, w tym współautorstwo publikacji, wystąpienia konferencyjne, stypendia, kierowanie wewnątrzuczelnianymi projektami, v) opis źródeł finansowania badań będących przedmiotem rozprawy, w którym wymienione zostały, co warto zaznaczyć, trzy projekty finansowane w ramach konkursów Narodowego Centrum Nauki: Sonata Bis (1) oraz Opus (2).

W pewne zakłopotanie wprawia opis formy rozprawy podawany przez Autora, który raz określa ją jako „zbiór opublikowanych i powiązanych tematycznie artykułów naukowych”, innym razem jako przewodnik po tych artykułach. Niemniej, art. 187 ust. 3 Ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. „Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce” (Dz. U. z 2020 r. poz. 85 z późn. zm.), daje dużą swobodę co do formy rozprawy, gdyż może ją stanowić zarówno przewodnik wraz z artykułami, jak i sam zbiór artykułów. Istotne jest spełnienie wymagań sprecyzowanych w pozostałych ustępach wspomnianego art. 187 Ustawy, do których będę odnosił się na dalszych stronach recenzji, traktując całość opracowania, tj. przewodnik wraz z dwoma artykułami oraz manuskrytem, jako rozprawę doktorską.

Temat rozprawy poprawnie opisuje jej zawartość. Na początku zamieszczone zostały streszczenia w języku polskim oraz angielskim, spełniając jeden z ustawowych wymogów. Pierwszy rozdział stanowi wprowadzenie do tematyki rozprawy. Autor rozpoczyna od opisu tranzystorów i układów scalonych, przytacza słynny wniosek z obserwacji rozwoju i miniaturyzacji układów elektronicznych, sformułowany przez Gordona Moore’a (współzałożyciela firmy Intel) i nazwany od jego imienia „prawem Moore’a”. Następnie Autor omawia ograniczenia technologiczne dalszej miniaturyzacji i możliwe sposoby ich pokonania. Jednym z nich jest rozwój elektroniki molekularnej i organicznej, w tym wykorzystanie samoorganizujących się monowarstw organicznych. Autor pokrótce omawia również inne realizowane i potencjalne zastosowania monowarstw, np. w biotechnologii czy

nanotechnologii, a także ogólne zastosowanie do zabezpieczania podłoży przed utlenianiem – jak zaznacza – „poza bezpiecznym środowiskiem (ultra)wysokiej próżni”. Otóż, chciałbym tu podkreślić, że wysoka próżnia nie jest jedynym środowiskiem chroniącym przed utlenianiem. Każde środowisko pozbawione tlenu czy innych utleniaczy, np. atmosfera czystego argonu czy azotu, będą również chronić przed utlenianiem.

Wracając do opisu, Autor, zgodnie z tematem pracy, najwięcej uwagi poświęca zastosowaniom monowarstw w elektronice, w szczególności w tranzystorach. W tym przypadku jest wiele możliwości ich wykorzystania, np. do funkcjonalizacji elektrod źródła lub drenu, jako pokrycie warstwy dielektrycznej lub bezpośrednio bramki, a także jako element aktywny (półprzewodzący) pomiędzy źródłem i drenem. W końcowych podrozdziałach Wprowadzenia Autor rozważa wpływ trzech podstawowych właściwości, określanych również jako parametry, na potencjał aplikacyjny monowarstw organicznych w elektronice, mianowicie: i) uporządkowania monowarstw i koncentracji defektów; ii) przewodnictwa elektrycznego oraz iii) stabilności termicznej. Gęsto upakowane monowarstwy o wysokim stopniu porządku minimalizują prawdopodobieństwo powstawania zwarców, np. w tranzystorach typu SAMFET (*self-assembled monolayer field-effect transistor*). Przewodnictwo elektryczne monowarstw powinno być odpowiednio dobrane do zastosowania, np. dobrze przewodzące przy funkcjonalizacji elektrod albo silnie izolujące przy pokryciu bramki. Stabilność termiczna jest cechą warunkującą trwałość monowarstw, co ma szczególne znaczenie zarówno podczas procesów technologicznych wytwarzania tranzystorów lub innych elementów elektronicznych, jak i podczas ich użytkowania. Zagadnienia omówione w rozdziale 1 stanowią dobre wprowadzenie do przedstawienia wyników badań, a sposób ich prezentacji wskazuje na ogólną wiedzę Autora z zakresu podstaw fizyki nanostruktur i fizyki powierzchni.

W rozdziale 2 przedstawiony został cel pracy, sformułowany jako „wytypowanie monowarstw SAM o znacznym stopniu uporządkowania, wysokiej stabilności termicznej i przewodnictwie elektrycznym dopasowanym do zastosowań w elektronice molekularnej bądź organicznej”. Realizacja celu została podzielona na dwa etapy: i) zbadanie wpływu grupy wiążącej oraz budowy cząsteczek na energetykę wiązań chemicznych w monowarstwie oraz ii) zbadanie wpływu grupy wiążącej na przewodnictwo elektryczne i stabilność termiczną monowarstw.

Rozdział 3 Autor poświęcił na omówienie najważniejszych wyników zawartych w artykułach stanowiących główną część rozprawy doktorskiej.

Pierwszy podrozdział zawiera najważniejsze wyniki opublikowane w artykule [A] – M. Wróbel, J. Ossowski, M. Krawiec, K. Kozieł, P. Dąbczyński, P. Cyganik, Oscillation in the stability of consecutive chemical bonds at the molecule–metal interface – the case of ionic bonding (communication), *Physical Chemistry Chemical Physics* 21 (2019), 13411-13414. Dotyczą one przede wszystkim efektu oscylacji energii kolejnych wiązań i jego wpływu na parametry monowarstw. Najczęściej oscylacja kojarzy się z cykliczną zmianą wielkości fizycznej w czasie. Tutaj dotyczy to zmiany w przestrzeni, a ściślej zmiany względem kolejności wiązań w rdzeniu molekularnym. Efekt ten, jak podaje Autor, został po raz pierwszy zidentyfikowany i przedstawiony w publikacji Ossowski *et al.* „Oscillations in the Stability of Consecutive Chemical Bonds Revealed by Ion-Induced Desorption”, *Angew. Chemie Int. Ed.* 2015. Wyjaśniany jest jako wprowadzenie zaburzenia w łańcuchu molekularnym np. w wyniku tworzenia wiązania cząsteczki z podłożem. Wtedy następuje złamanie symetrii translacyjnej, co prowadzi do zwiększenia bądź zmniejszenia gęstości elektronowej (liczonej dla elektronów walencyjnych) pomiędzy podłożem a najbliższym atomem cząsteczki. Przekłada się to, odpowiednio, na zwiększenie lub zmniejszenie energii wiązania. Ze względu na stałą wartość gęstości elektronowej atomu danego pierwiastka, w obszarze pomiędzy pierwszym atomem a kolejnym w łańcuchu, gęstość elektronowa zostaje odpowiednio zrekompensowana. Prowadzi to do powstania efektu nazwanego przez autorów publikacji „oscylacją energii wiązań”. Doktorant, biorąc pod uwagę znaczenie tego efektu, zbadał jego uniwersalność, zmieniając typ wiązania z podłożem z kowalencyjnego na jonowy, a konkretnie stosując grupę karboksylową (COO⁻) wiążącą się z powierzchnią srebra. Efekt został zbadany przez Doktoranta za pomocą techniki spektrometrii masowej jonów wtórnych w trybie statycznym (S-SIMS). Analiza wykonana została dla fragmentów C₁₄H₁₃ (grupa bifenylowa plus dwie grupy metylenowe) pochodzących z monowarstw o różnej liczbie grup metylenowych (od 2 do 6), potwierdzając występowanie efektu oscylacji energii również w przypadku wiązania jonowego z podłożem. Wyniki eksperymentalne porównane zostały z wynikami obliczeń DFT wykonanych przez prof. Mariusza Krawca (z Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie) dla modeli cząsteczek związanych z klastrami srebra. Wysoka zgodność wyników S-SIMS z wynikami DFT wskazuje, że zmierzone sygnały SIMS związane są z przerywaniem wiązań w strukturze monowarstw SAM, a nie w cząsteczkach desorbowanych z powierzchni.

Uznaję to za znaczące osiągnięcie badawcze Doktoranta, pokazujące że technika S-SIMS umożliwia próbkowanie energii wiązań w monowarstwach molekularnych.

Porównując wyniki zawarte w artykule i przewodniku zauważyłem niezgodność pomiędzy podpisami Rys. 4 w przewodniku do rozprawy i Rys. 2a) w artykule. Zakładam, że analizowany fragment to $C_{14}H_{13}$, tak jak został opisany w przewodniku oraz zaznaczony na Rys. 2a), a nie jak jest w podpisie Rys. 2 a) – $C_{13}H_{11}$. Ponadto, w podpisach Rys. 2 b) i c) są prawdopodobnie również nieprawidłowe oznaczenia analizowanych fragmentów, pomniejszone o jedną grupę metylenową. Proszę o krótkie wyjaśnienie.

W podrozdziale 3.2 przedstawione zostały najważniejsze wyniki opublikowane w artykule [B] – M. Wróbel, T. Żaba, E. Sauter, M. Krawiec, J. Sobczuk, A. Terfort, M. Zharnikov, P. Cyganik, Thermally Stable and Highly Conductive SAMs on Ag Substrate – The Impact of the Anchoring Group, *Advanced Electronic Materials* 7 (2021), 2000947. Autor porównał monowarstwy naftalenu z nitylową ($-C\equiv N$) grupą funkcyjną (NC-Nap) związane z podłożem srebra za pomocą trzech różnych grup wiążących w celu wytypowania najlepszych kandydatów do zastosowań w elektronice, w szczególności do funkcjonalizacji elektrody źródła i drenu. Grupami wiążącymi były: tiolowa, selenolowa oraz karboksylowa. W pierwszym kroku zostało zbadane uporządkowanie warstw z wykorzystaniem następujących metod: pomiarów kąta zwilżania, rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronów (*X-ray photoelectron spectroscopy*, XPS) oraz spektroskopii struktury subtelnej w pobliżu krawędzi absorpcji promieniowania rentgenowskiego (*near-edge X-ray absorption fine structure*, NEXAFS), przy czym pomiarów ostatnią z wymienionych metod Doktorant nie wykonywał osobiście, jak wynika z oświadczeń współautorów. W wyniku szczegółowej analizy wszystkich otrzymanych wyników, Autor uzyskał szereg istotnych informacji, które pozwoliły na sformułowanie ciekawych wniosków. W tym miejscu pozwolę sobie przytoczyć dwa z nich. Monowarstwy tych samych związków wykazują wyższe uporządkowanie i gęstość (mniejszy kąt nachylenia względem normalnej do powierzchni) na podłożu srebra niż na podłożu złota. Monowarstwa tiolowa na podłożu srebra wykazuje największą wytrzymałość termiczną spośród wszystkich przebadanych warstw.

W podrozdziale 3.3 przedstawione zostały najważniejsze wyniki zamieszczone w manuskrypcie M. Wróbel, D. M. Cegiełka, A. Asyuda, K. Koziel, M. Zharnikov, P. Cyganik, N-Heterocyclic Carbenes – the Design Concept for Densely Packed and Thermally Ultra-Stable Aromatic Self-Assembled Monolayers, preprint na platformie ChemRxiv (2023). W tej pracy Doktorant wraz z współautorami podjął się próby stworzenia monowarstw wysoko

uporządkowanych, stabilnych termicznie, ale z prostą, jak to określa, grupą wiążącą. Wybór padł na karbeny, a ściślej serię N-heterocyklicznych karbenów z metylowymi grupami bocznymi. Po przeprowadzeniu pomiarów XPS, NEXAFS oraz TP-SIMS, i ich szczegółowej analizie, Autor wykazał, że cząsteczki te mogą tworzyć gęsto upakowane warstwy, co jest oryginalnym i znaczącym osiągnięciem. Ponadto, charakteryzują się bardzo wysoką stabilnością termiczną i niskim przewodnictwem, co czyni je dobrymi kandydatami do funkcjonalizacji elektrody bramki tranzystora.

Ostatni rozdział przewodnika do rozprawy zawiera podsumowanie i opis – jak to ujął Autor – „dalszych perspektyw”. Jako główne osiągnięcie badań opisanych w artykule [A] Doktorant uznaje wykazanie „bardzo ogólnego charakteru występowania pozycyjnych zmian energii wiązań w cząsteczkach budujących monowarstwę SAM, który uwidacznia się bez względu na chemiczny charakter wiązania z podłożem”. Otóż ściśle biorąc, w pracy [A] został wykazany eksperymentalnie efekt oscylacji energii wiązań tylko dla jednego rodzaju grupy wiążącej (COO-). Natomiast wyjaśnienie efektu zaproponowane w pracy Ossowski *et al. Angew. Chemie Int. Ed. 2015*, zakładające odpowiednie zmiany gęstości elektronowej, ma charakter ogólny i obejmuje nie tylko wiązania kowalencyjne, ale również jonowe, a przynajmniej z grupą karboksylową, co Doktorant znakomicie wykazał. Ponadto, efekt oscylacji energii posłużył do uzasadnienia dwóch obserwacji opisanych w artykule [B]: i) wysokiej stabilności termicznej monowarstw tiolowych, pomimo ich stosunkowo słabego wiązania z podłożem – interpretacja „najsłabszego ogniwa” oraz ii) niemal identycznego przewodnictwa elektrycznego dla każdej z badanych grup wiążących – redystrybucja gęstości elektronowej. Ponadto, jak konkluduje Autor, analizowana warstwa tioli NC-Nap-S/Ag okazała się być idealnym kandydatem do funkcjonalizacji elektrod źródła i drenu w tranzystorach OFET ze względu na jej wysokie przewodnictwo elektryczne oraz wysoką stabilność termiczną. Natomiast za główne osiągnięcie badawcze opisane w manuskrypcie [C] można uznać wykazanie, że zastosowanie nawet prostych grup bocznych (metylowych) może prowadzić do powstania gęstych, dobrze uporządkowanych warstw N-heterocyklicznych karbenów. Zatem wybór metylowych grup bocznych oraz wydłużenie rdzenia węglowodorowego, choć nie wiadomo jak duże, prowadzi do optymalizacji właściwości strukturalnych monowarstw karbenów. Na uwagę zasługuje zamieszczony na rys. 14 schemat przedstawiający modelowy tranzystor typu OFET, w którym elektrody źródła i drenu są pokryte monowarstwą

naftalenotoli, natomiast elektroda bramki jest sfunkcjonalizowana monowarstwą karbenów. Jest to bardzo obrazowe podsumowanie wyników rozprawy.

Po podsumowaniu Autor zamieścił bibliografię liczącą 174 pozycje, która jak wynika z mojej pobieżnej analizy, zawiera większość, jeśli nie całość cytowanej literatury w artykułach [A] i [B] oraz manuskrypcie [C].

W rozdziale „Dodatki” Autor zamieścił przedruki artykułów oraz manuskryptu stanowiących rdzeń rozprawy doktorskiej, a po nich załączył oświadczenia współautorów o ich udziale w tych pracach.

Ogólnie rozprawa sprawia dobre wrażenie, zarówno pod względem merytorycznym, w tym logiki prowadzonej dyskusji, jak i redakcyjnym. Z opisu udziału Doktoranta oraz współautorów wynika, że p. mgr M. Wróbel był wiodącym autorem w obu artykułach, będących podstawą rozprawy oraz w manuskrypcie. Był odpowiedzialny za przygotowanie próbek; wykonanie pomiarów metodami eksperymentalnymi, w tym spektroskopii IR, XPS, S-SIMS, TP-SIMS, kąta zwilżania; analizę wyników uzyskanych wymienionymi metodami, a także brał aktywny udział w przygotowaniu manuskryptów. Cel rozprawy, a mianowicie wytypowanie monowarstw SAM o znacznym stopniu uporządkowania, wysokiej stabilności termicznej i przewodnictwie elektrycznym dopasowanym do zastosowań w elektronice molekularnej i organicznej, został osiągnięty. Nie znajduję w pracy błędów merytorycznych czy logicznych. Natomiast znalazło się kilka usterek językowych i redakcyjnych, które opisuję w poniższym paragrafie.

Uwagi dotyczące strony językowej i redakcyjnej pracy

Rozprawa zredagowana została starannie z przejrzystym podziałem na rozdziały. Czyta się ją płynnie, co dobrze świadczy o stylu pisarskim Autora i poprawności językowej pracy. Niemniej, jak w każdym dłuższym tekście, zdarzyło się kilka nieprawidłowych lub niezręcznych sformułowań, których przykłady – z obowiązku recenzenta – wymieniam poniżej:

- „ekspotencjalnie” (w odniesieniu do wzrostu lub spadku) – powinno być eksponencjalnie,
- „kręgosłup węglowodorowy” – rdzeń węglowodorowy lub szkielet węglowodorowy,
- „wszechstronność została... poskromiona” (s. 11) – ?
- „cząsteczki... należałoby od razu zdyskredytować” (s. 13) – ?

- kilka błędów redakcyjnych np. „inhibitorów” (s. 7) zamiast inhibitorów czy zamieszczony w niewłaściwym miejscu abstrakt graficzny na s. 31.

Na koniec tej części mam pytanie dotyczące słuszności stosowania pojęcia „elektronika molekularna i organiczna”. Czy nie należałoby się ograniczyć tylko do pojęcia „elektronika organiczna”, która zakłada wykorzystanie w elektronice materiałów organicznych, w tym warstw cząsteczek organicznych? Natomiast elektronika molekularna w ścisłym sensie zakłada wykorzystanie pojedynczych cząsteczek (molekuł) jako elementów elektronicznych, a nie całych ich warstw.

Podsumowanie

Pracę doktorską oceniam wysoko, jako rzetelnie wykonaną, zarówno pod względem eksperymentalnym, w tym analizy wyników, jak i redakcyjnym. Doktorant zaprezentował ogólną wiedzę z zakresu fizyki nanostruktur i fizyki powierzchni, zaplanował i wykonał zadania badawcze prowadzące do realizacji postawionego celu, czym wykazał umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej. Rozprawa doktorska stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego, jakim było określenie wpływu grupy wiążącej na właściwości monowarstw, w szczególności stabilność termiczną i przewodnictwo elektryczne.

Biorąc pod uwagę powyższą opinię stwierdzam, że rozprawa spełnia wymogi stawiane pracom doktorskim przez Ustawę z dnia 20 lipca 2018 r. – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2020 r. poz. 85 z późn. zm.) i wnoszę o dopuszczenie pana mgr. Mateusza Wróbla do dalszych etapów przewodu doktorskiego, w tym publicznej obrony rozprawy doktorskiej.

