



**UMCS**  
INSTYTUT FIZYKI

UNIwersytet Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie  
Wydział Matematyki, Fizyki i Informatyki

**Instytut Fizyki**

pl. Marii Curie-Skłodowskiej 1, 20-031 Lublin; tel. (081) 537 61 43; fax (081) 537 61 91  
e-mail: fizyka@umcs.lublin.pl; www.fizyka.umcs.lublin.pl

Prof. dr hab. Ryszard Zdyb  
Katedra Fizyki Powierzchni i Nanostruktur  
Instytut Fizyki UMCS  
e-mail: ryszard.zdyb@umcs.pl

**Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Moniki Kruk  
pt. Modyfikacja samoorganizujących się monowarstw organicznych z karboksylową grupą  
wiązącą za pomocą niskoenergetycznej wiązki elektronowej**

Rozprawa doktorska mgr Moniki Kruk dotyczy wytwarzania i badań podstawowych właściwości fizycznych samoorganizujących się monowarstw organicznych. Badanymi układami były alifatyczno-aromatyczne molekuly bifenyłowe oraz czysto aromatyczne molekuly antracenu. W obu przypadkach molekuly były osadzane na powierzchni monokryształu srebra o orientacji (111) z tiolową, selenolową i karboksylową grupą wiążącą. Bezpośrednią motywacją do podjęcia prac badawczych w tym obszarze było poznanie mechanizmów formowania warstw organicznych w skali molekularnej. Autorka w szczególności skoncentrowała się na warstwach wytwarzanych na bazie karboksylowej grupy wiążącej. Wyniki porównała z otrzymanymi dla molekuly z tiolową i selenolową grupą czołową i skonfrontowała je z dostępnymi w literaturze rezultatami badań tych samych molekuly połączonych identycznymi grupami wiążącymi z powierzchnią Au(111). W celu realizacji zaplanowanych zadań badawczych mgr Monika Kruk używa powierzchniowo czułych technik eksperymentalnych: skaningowej mikroskopii tunelowej (STM), spektroskopii fotoelektronów w zakresie promieniowania X (XPS), spektrometrii masowej jonów wtórnych (SIMS) również w wersjach: temperaturowo programowanej (TP-SIMS) oraz z analizatorem czasu przelotu jonów (TOF-SIMS).

Praca doktorska mgr Moniki Kruk została wykonana na Wydziale Fizyki, Astronomii i Informatyki Stosowanej Uniwersytetu Jagiellońskiego w Krakowie. Promotorem rozprawy jest prof. dr hab. Piotr Cyganik. Rozprawa składa się z dziesięciu rozdziałów. W pierwszym rozdziale Autorka przedstawia motywację i cele pracy doktorskiej, w drugim opisuje samoorganizujące się monowarstwy organiczne (SAM), w trzecim – wpływ wiązki elektronów na monowarstwy SAM. Czwarty rozdział poświęcony jest metodom badawczym: XPS, STM i SIMS, a piąty dotyczy szczegółów preparatyki próbek oraz parametrów związanych z pomiarami. W części szóstej

i siódmej przedstawione są wyniki pomiarów. Rozdział ósmy zawiera podsumowanie, dziewiąty – bibliografię, na którą składa się 238 pozycji literatury, w znakomitej większości z ostatnich kilku, kilkunastu lat. W dziesiątym rozdziale przedstawione są dodatkowe osiągnięcia Doktorantki, w tym spis publikacji, których mgr Monika Kruk jest współautorem. Dwa artykuły zostały opublikowane w *J. Phys. Chem. C* i jeden w *ACS Appl. Mater. Interfaces*. Trzy publikacje dotyczące wyników przedstawionych w rozprawie są w przygotowaniu. Mgr Monika Kruk zaprezentowała wyniki badań na sześciu międzynarodowych konferencjach w postaci ustnych wystąpień.

Rozprawa doktorska napisana jest w języku polskim i liczy 183 strony.

Rozprawa doktorska rozpoczyna się od przedstawienia problematyki i zdefiniowania celów badawczych. Wśród najważniejszych celów są: (i) porównanie wpływu oddziaływania niskoenergetycznej wiązki elektronów na strukturę hybrydowych, alifatyczno-aromatycznych, monowarstw SAM przygotowanych na bazie chemicznie analogicznych molekuł z tiolową i karboksylową grupą wiążącą na powierzchni Ag(111); (ii) określenie wpływu długości łańcucha alifatycznego na stopień uporządkowania, gęstość i orientację molekuł z karboksylową grupą wiążącą; (iii) określenie wpływu oddziaływania niskoenergetycznej wiązki elektronów na strukturę czysto aromatycznych monowarstw SAM przygotowanych na bazie antracenów z tiolową, selenolową i karboksylową grupą wiążącą. Bardzo ważnym aspektem trzeciego zadania badawczego było określenie możliwości formowania monowarstw na powierzchni Ag(111) oraz zdefiniowanie wpływu poszczególnych grup wiążących na strukturę i jakość warstw SAM. Motywacja pracy oraz cele badawcze zostały przedstawiona w sposób czytelny, w pełni uzasadniające potrzebę przeprowadzenia proponowanych badań.

W kolejnej części mgr Monika Kruk przedstawia szczegóły budowy samoorganizujących się monowarstw organicznych i ogólne informacje dotyczące preparatyki typowych SAMów na różnych podłożach. Zaprezentowany przegląd literatury wprowadza czytelnika w świat monowarstw organicznych wykonanych z różnych molekuł z wykorzystaniem studiowanych przez Doktorantkę tiolowych, selenolowych i karboksylowych grup czołowych. Podrozdział poświęcony elektronice organicznej, metod jej wytwarzania oraz niezmiernie istotnej roli warstwy organicznej mającej bezpośredni kontakt z metalową elektrodą, definiującej wielkości fizyczne i tym samym jakość wytwarzanych urządzeń, dodatkowo podkreśla wagę podejmowanej tematyki badawczej.

Naświetlanie warstw organicznych wiązką elektronów w procesie litografii zazwyczaj prowadzi do modyfikacji SAMów. Zjawiska zachodzące w warstwach SAM w wyniku oddziaływania wiązki elektronów z warstwami organicznymi są tematem trzeciego rozdziału rozprawy. Doktorantka przedstawia informacje znane z literatury dotyczące podstawowych procesów fizyko-chemicznych zachodzących w SAMach: przerywania wiązań C-H, C-C, wiązań grupy czołowej z podłożem np. S-Au, tworzenie nowych wiązań między atomami węgla i między molekułami. Jest to bardzo ważny rozdział naświetlający złożony charakter zjawisk zachodzących na powierzchni metalu i w warstwie organicznej. Zazwyczaj prowadzą one do modyfikacji strukturalnej i chemicznej warstwy i możliwego powstawania nowych molekuł oraz ich nowego uporządkowania.



W rozdziale czwartym mgr Monika Kruk przedstawia trzy najważniejsze metody eksperymentalne zastosowane w przeprowadzonych badaniach: XPS, STM i SIMS. Omówienie technik jest dość pobieżne, bez wnikania w szczegóły budowy aparatury i teorii stojących u ich podstaw. Biorąc pod uwagę objętość rozprawy oraz podanie odpowiedniej literatury, taki sposób przedstawienia metod pomiarowych jest uzasadniony.

Kolejny rozdział dotyczy preparatyki warstw organicznych oraz wybranych szczegółów pomiarów XPS, STM i SIMS. Na podkreślenie zasługuje pomysł i sposób przygotowania próbek z grupą karboksylową, w których mimo łatwości utleniania podłoża Ag udało się otrzymać stabilne monowarstwy SAM. Przy omawianiu osadzania warstw Ag na mice nie została omówiona sprawa skalowania wagi kwarcowej. Czy i w jaki sposób była skalowana? Autorka twierdzi, że „preparatyka próbek antracenu z karboksylową grupą wiążącą nie została wcześniej zbadana w literaturze” i w związku z tym „wykonano dodatkowo szereg pomiarów wpływu temperatury na proces ich formowania...”. Czy podczas określania warunków formowania monowarstw wykonano badania w zależności od czasu zanurzenia w roztworze i stężenia roztworu? W rozprawie podany jest jeden czas (5 min.) i jeden roztwór etanol - woda dejonizowana w stosunku 1:1.

Rozdział szósty i siódmy zawierają wyniki pomiarów, ich analizę i dyskusję oraz wnioski. Pierwsza część dotyczy alifatyczno-aromatycznych molekuł bifenylowych związanych z podłożem Ag(111) poprzez grupę tiolową i karboksylową. Badany był wpływ zmian grupy czołowej na procesy zachodzące podczas oświetlania warstwy wiązką niskoenergetycznych elektronów.

Uzyskane wyniki pozwoliły wywnioskować, że zamiana grupy wiążącej z tiolowej na karboksylową powoduje zwiększenie wydajności przerywania wiązania molekula podłoże oraz usuwania atomu wiążącego. W rezultacie stosując grupę karboksylową można uzyskiwać niezanieczyszczone siarką nanomembrany węglowe. Oznacza to również, że synteza monowarstw SAM bazująca na karboksylowej grupie czołowej istotnie upraszcza i przyspiesza metodę wytwarzania nanomembran węglowych w porównaniu do dotychczas stosowanej metody wykorzystującej grupę tiolową, a także obniża koszty ze względu na podłoże Ag zamiast Au.

Innym bardzo ciekawym wynikiem jest obserwacja efektu parzystości polegającego na zależności właściwości strukturalnych monowarstw SAM z karboksylową grupą wiążącą od długości łańcucha alifatycznego. Długość łańcucha alifatycznego była zdefiniowana przez liczbę  $n$  powtórzeń molekuly  $\text{CH}_2$  od  $n=2$  do 6. Mgr Monika Kruk wykazała, że od długości tego łańcucha zależy między innymi możliwość formowanie struktury krystalicznej (występowanie czystej fazy krystalicznej lub fazy kwazi-ciekłej), gęstość upakowania molekuł w monowarstwie SAM oraz orientacja molekuł względem podłoża Ag(111). Bardzo ważną konsekwencją występowania efektu parzystości jest np. reakcja monowarstwy na oświetlenie wiązką niskoenergetycznych elektronów: desorpcja molekuł jest większa dla nieparzystej liczby grup metylenowych. Tym samym uzyskane wyniki umożliwiają sterowanie właściwościami fizyko-chemicznymi wytwarzanych warstw poprzez odpowiedni dobór liczby powtórzeń grupy metylenowej.

Poniżej zamieszczam kilka uwag i pytań dotyczących rozdziału szóstego rozprawy.



1. We wzorze (6) występują wielkości określone przez Autorkę jako stałe eksperymentalne. Wielkości te mają fizyczne znaczenie i warto byłoby podać je w tekście.
2. Czy obserwowane zmiany efektywnej grubości warstw po ich naświetleniu wiązką elektronów wynikają bezpośrednio z rozpadu grupy wiążącej czy również ze zmiany orientacji molekuł względem podłoża?
3. Autorka twierdzi, że zmiany energii wiązania w funkcji dawki naświetlania można opisać równaniem (10). W równaniu tym występuje dawka naświetlania ale nie ma w nim energii wiązania. Proszę o wyjaśnienie tej kwestii. Równanie (10) zostało również użyte do opisu zmian koncentracji tlenu z dawką naświetlania (str. 100).
4. Przy dyskusji wyników przedstawionych na rys. 46 Autorka twierdzi, że sygnał ulega saturacji „w pobliżu wartości zerowej”. Stwierdzenie wydaje się zbyt kategoryczne biorąc pod uwagę poziom między około 10 a 20%.
5. Czy stała A występująca we wzorze (13) nie zależy np. od nachylenia molekuł a tym samym od ich gęstości?
6. Rysunek 48 przedstawia zmiany powierzchni przypadającej na molekułę w zależności od liczby grup metylenowych. Oś rzędnych jest podpisana jako gęstość upakowania.

Kolejny rozdział z wynikami dotyczy analizy czysto aromatycznych monowarstw SAM utworzonych na bazie antracenu z tiolową, selenolową i karboksylową grupą wiążącą. Mgr Monika Kruk rozpoczęła badania od sprawdzenia wpływu stosowanych grup czołowych na uporządkowanie strukturalne warstw i ich stabilność termiczną. Wyniki pomiarów STM wykonanych z rozdzielczością molekularną świadczą o tym, że warstwy z tiolową i selenolową grupą wiążącą tworzą bardzo słabo uporządkowane struktury o niewielkich rozmiarach i z dużą gęstością defektów. Brak uporządkowania molekuł uniemożliwił pomiar parametrów strukturalnych warstwy. W przypadku monowarstw z karboksylową grupą czołową udało się otrzymać długozasięgowy porządek strukturalny z domenami o rozmiarach rzędu kilkudziesięciu nm. Ponadto optymalizacja temperatury inkubacji umożliwiła dwukrotne powiększenie rozmiaru domen. Określone przy użyciu STM parametry sieciowe świadczą o tym, że otrzymane warstwy wykazują bardzo duże upakowanie molekuł na jednostkę powierzchni, porównywalne do gęstości w kryształach molekularnych. To bardzo ważne osiągnięcie, świadczące o możliwości stosowania SAMów na bazie grupy karboksylowej w elektronice molekularnej. Kolejny ważny rezultat, również z punktu widzenia potencjalnych aplikacji, to wykazanie, że monowarstwy z grupą tiolową i karboksylową są bardzo stabilne termicznie. Badania wykonane techniką SIMS wskazują na wyjątkowe właściwości termiczne przygotowanych SAMów, porównywalne z najbardziej stabilnymi warstwami organicznymi.

Naświetlanie monowarstw molekularnych wiązką niskoenergetycznych elektronów prowadzi do modyfikacji i eliminacji grup wiążących podobnie jak ma to miejsce w przypadku warstw zbudowanych z alifatyczno-aromatycznych molekuł bifenylowych. Otrzymane wyniki wskazują na możliwość wykorzystania SAMów bazujących na grupie karboksylowej do formowania bardziej stabilnych i gęstych nanomembran węglowych.

Komentarze i pytania do drugiego rozdziału z wynikami:



1. W przypadku analizy obrazu STM przedstawionego na rys. 62d Autorka rozważa trzy molekuly przypadające na zaznaczoną komórkę elementarną. Na podstawie tego obrazu można rozważać obecność czterech molekuł. Podobna sytuacja ma miejsce na rysunku 65c: – zamiast 4 - 6 molekuł. Czy Autorka brała taką możliwość pod uwagę? I czy wynikająca stąd gęstość molekularna miałaby sens fizyczny i byłaby możliwa do zrealizowania?
2. Dlaczego nie ma wzrostu intensywności w przypadku desorpcji molekuł AntSe w zależności przedstawionej na rys. 68a?
3. Analizując widma XPS Autorka stwierdza, że redukcja sygnału pochodzącego od C 1s wynosi około 6%, a od S 2p 12%. Z rys. 69 wynika, że redukcja wynosi odpowiednio około 18% i 57%. Podobnie na rys. 70 - w opisie znajduje się informacja o redukcji o 7%, z wykresu wynika wartość około 17%.

W Podsumowaniu mgr Monika Kruk w syntetyczny sposób prezentuje najważniejsze dokonania i wnioski wynikające z przeprowadzonych pomiarów i ich analizy. Podkreśla również aplikacyjny potencjał uzyskanych wyników: wytwarzanie czystych chemicznie nanomembran węglowych oraz warstw acenów o jakości porównywalnej do kryształów molekularnych, które mogą być wykorzystane w elektronice organicznej i molekularnej.

Układ rozprawy jest prawidłowy. Kolejne rozdziały wprowadzają czytelnika w tematykę badań dobrze je motywując. Rozdziały prezentujące wyniki mają własne wstępy i wnioski końcowe, co dodatkowo ułatwia zrozumienie prezentowanych wyników i podsumowanie poszczególnych części. Jest to istotne z powodu bardzo dużej ilości danych, analiz i wynikających z nich wniosków. Warto podkreślić, że rozprawa doktorska zawiera 75 rysunków i 11 tabel. Poza stosunkowo niewielką liczbą błędów językowych Autorka nie ustrzegła się przed innymi pomyłkami i żargonem np.:

- literatura nr 7777 (str. 78),
- brak jednostek przy opisie szerokości połówkowej wierzchołków w widmach XPS przedstawionych na rys. 49,
- ilość defektów,
- energia wiązania sygnału węgla,
- analiza energii wiązania głównego sygnału C 1s.

Przedstawione w niniejszej recenzji komentarze i pytania, które w części dotyczą technicznej strony rozprawy lub wymagają doprecyzowania zawartych w niej stwierdzeń, nie umniejszają wartości zaprezentowanych wyników. W mojej opinii rozprawa zawiera szereg nowych, wyżej wymienionych i podkreślonych rezultatów, które są ważne z poznawczego i praktycznego punktu widzenia.

Podsumowując, przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska stanowi jednolity opis podstawowych właściwości strukturalnych, morfologii i właściwości termicznych



samoorganizujących się monowarstw alifatyczno-aromatycznych molekuł bifenylowych oraz czysto aromatycznych molekuł antracenu. Tym samym stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego. Stwierdzam, że rozprawa doktorska mgr Moniki Kruk spełnia wymagania ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym stawiane rozprawom doktorskim i może być dopuszczona do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Dyrektor Zdz

