

Prof. dr hab. inż. Andrzej Bernasik
Akademia Górniczo-Hutnicza im. St. Staszica
Wydział Fizyki i Informatyki Stosowanej
al. Mickiewicza 30
30-059 Kraków

Kraków, 16.06.2023

**Recenzja rozprawy doktorskiej mgra Mateusza Wróbla
pt. „Monowarstwy typu SAM dla elektroniki molekularnej i organicznej:
wpływ grupy wiążącej na stabilność termiczną i przewodnictwo elektryczne”**

Przedstawiona mi do recenzji rozprawa doktorska stanowi zbiór trzech artykułów naukowych poprzedzonych zwięzłym wprowadzeniem opisującym zakres badań prowadzonych przez Doktoranta mgra Mateusza Wróbla. Praca została przygotowana pod opieką prof. dr hab. Piotra Cyganiaka. Przedmiotem badań była stabilność termiczna oraz przewodnictwo elektryczne wybranych samoorganizujących się monowarstw molekularnych (SAM) deponowanych na metalicznym podłożu. Jej celem było wskazanie rodzaju warstw o możliwie najlepszych własnościach do zastosowań w elektronice organicznej w tym molekularnej.

Wprowadzenie, stanowiące przewodnik po publikacjach, zawarte jest na 48 stronach i odnosi się 174 artykułów naukowych. W pierwszej części wprowadzenia Doktorant opisuje rozwój badań nad własnościami molekularnych warstw organicznych i przedstawia szerokie spektrum ich wykorzystania w takich dziedzinach jak biotechnologia, nanotechnologia, czy elektronika molekularna i organiczna. Ta przeglądowa część wprowadzenia, choć w swej objętości niewielka ale w treści bardzo obszerna, oparta jest 133 artykułach naukowych. Niewątpliwie może stanowić kompendium wiedzy z zakresu tematyki naukowej uprawianej przez Doktoranta. Dokumentuje też jego wiedzę w tym obszarze.

Zasadnicza część wprowadzenia przedstawia wyniki badań opublikowanych w trzech artykułach:

[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 *Physical Chemistry Chemical Physics* 21 (2019), 13411-13414

[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

[C] M. Wróbel, D. M. Cegiełka, A. Asyuda, K. Kozieł, 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)

Należy podkreślić, że dwa pierwsze artykuły [A i B], a zwłaszcza drugi opublikowane zostały w bardzo prestiżowych periodykach naukowych o czym świadczy wysoki współczynnik wpływu IF wynoszący odpowiednio 3.945 i 7.633. Trzecia praca została upubliczniona na platformie ChemRxiv. Niewątpliwie w niedługim czasie zostanie poddana weryfikacji przez międzynarodowych recenzentów, a mając na uwadze jej wysoki poziom zostanie zamieszczona w równie prestiżowym czasopiśmie.

Artykuły są wieloautorskie a Doktorant we wszystkich jest pierwszym autorem. Jego wkład do ich powstania został oceniony na poziomie 55% w pracy [A], 40% - [B] i 40% - [C]. Odpowiednie oświadczenia o udziale współautorów zawarte są w końcowej części rozprawy. Doktorant dokładnie określił swój indywidualny wkład do badań będących przedmiotem rozprawy. Jak wskazuje był odpowiedzialny za przygotowanie próbek, prowadził badania metodami spektroskopowymi IRRAS (Infrared reflection – absorption spectroscopy) i XPS (X-ray photoelectron spectroscopy), a także SIMS (secondary ion mass spectrometry) oraz wykonywał badania przewodnictwa elektrycznego. Brał czynny udział w przygotowywaniu manuskryptów.

Trzecia część wprowadzenia przedstawia zwięzły opis wyników zawartych w artykułach będących przedmiotem rozprawy oraz szczegółową ich dyskusję. W pierwszym artykule [A] Doktorant przedstawia zjawisko oscylacji energii wiązań grup funkcyjnych tworzących szkielet molekuł. Zjawisko to było zaobserwowane i badane już wcześniej przez grupę naukowców kierowanych przez prof. Piotra Cyganika. Dotyczyło ono warstw homologicznych związków aromatyczno-alifatycznych zakończonych tiolową lub selenową grupą wiążącą do podłoża złota lub srebra wiązaniem kowalencyjnym. W tej pracy przedstawione są badania nad wpływem wiązania jonowego na własności analogicznych układów. Przedmiotem badań były molekuly zbudowane z grupy bifenylovej połączonej z karboksylową grupą wiążącą łańcuchem alifatycznym o różnej długości. Molekuly te były deponowane na podłożu srebra o dobrze zdefiniowanej orientacji krystalograficznej (1,1,1). Jakość otrzymanych warstw została zweryfikowana przy użyciu metod spektroskopowych IRRAS i XPS. Kluczowym osiągnięciem tej pracy było wykazanie oscylacji wiązań szkieletu molekuł za pomocą spektrometrii mas jonów wtórnych pracującym w modzie statycznym (s-SIMS). W pracy została pokazana korelacja pomiędzy natężeniem emitowanych fragmentów molekuł zbudowanych z grupy bifenylovej i różnej liczbie grup metylowych, a energią ich wiązania w łańcuchu alifatycznym. Wartość energii zostały obliczona metodą DFT zarówno dla molekuł swobodnych jak i chemisorbowanych na podłożu srebra. Porównanie wyników doświadczalnych z obliczeniami jednoznacznie pokazało, iż oscylacje energii wzdłuż łańcucha alifatycznego indukowane są zarówno grupą wiążącą jak i grupą funkcyjną.

Pomimo dobrze udokumentowanych wniosków wynikających z badań zauważyłem niejednoznaczność pomiędzy przypisanym wartościom mas jonów wtórnych diskutowanych we wprowadzaniu, a tekstem zawartym w opublikowanym artykule [A] i zawartym tam podpisem do rysunku 2. We wprowadzeniu Doktorant ogranicza się do dyskusji oscylacji natężeń jonów o masie $C_{14}H_{13}^+$. Ten sam rysunek opisany w tekście artykułu przypisany jest jonom $C_{13}H_{11}^+$. Problem ten jest o tyle istotny, że jak sugerują obliczenia energia wiązania grupy bifenylovej i dwóch grup metylowych nie zmienia się pomiędzy molekulami zawierającymi sześć i pięć tych grup funkcyjnych. Natomiast istotną różnicę energii można odnotować pomiędzy fragmentem grupy bifenylovej z jedną grupą metylową. Uważam, że w trakcie obrony pracy Doktorant powinien odnieść się do przedstawionej różnicy w opisach diskutowanych wyników.

Praca [A] potwierdza, że metoda SIMS jest predysponowana do badań energii wiązań w układach molekularnych. Została ona wykorzystana w drugiej pracy [B], gdzie stabilność warstw SAM Doktorant wyznaczył poprzez analizę s-SIMS z równoczesnym, kontrolowanym podgrzewaniem materiału (TP-SIMS). Przedmiotem badań były molekuly aromatyczne na bazie fatalenu zakończone nitylową grupą funkcyjną oraz siarkową, selenową lub karboksylową grupą wiążącą. Molekuly zostały zdeponowane na podłożu srebra, a następnie Doktorant przeprowadził systematyczne badania ich

uporządkowania metodami XPS i NEXAFS. Grupa nitrowa pozwoliła na detekcję kąta pochylenia molekuł względem podłoża. Konkluzją tych badań było stwierdzenie, że dominującym czynnikiem organizującym molekuly w warwie są oddziaływania pomiędzy grupą wiążącą i podłożem a nie oddziaływania pomiędzy molekułami. Oddziaływania z podłożem decydują o stabilności warstwy, co zostało udokumentowane badaniami TP-SIMS. Doktorant pokazał, że wiązania te są słabsze dla warstw molekuł zakończonych tiolową lub karboksylową grupą wiążącą w porównaniu z molekułami zakończonymi grupą selenową. Wiązanie te generuje różną sekwencję oscylacji energii wiązania wzdłuż szkieletu molekuł. Obserwację tą Doktorant powiązał z pomiarami przewodnictwa elektrycznego. Pokazał, że dla badanych układów przewodnictwo nie zależy od rodzaju molekuł, a więc nie zależy od sekwencji siły oddziaływań pomiędzy kolejnymi grupami funkcyjnymi jej szkieletu. Należy podkreślić, że badania zostały przeprowadzone na statystycznie bardzo dużej próbie sięgającej 2000 niezależnych pomiarów. Jest to bardzo wartościowa, dobrze udokumentowana obserwacja. Jej dyskusja w oparciu o efekt tunelowania ładunku wzdłuż wiązań została dobrze opisana w pracy [B], a także we wprowadzeniu. W mojej ocenie dodatkowy rysunek 9 zawarty we wprowadzeniu jest zbyt uproszczony, gdyż rezystywność wiązania, będąca efektem tunelowania ładunku, nie może być w sposób bezpośredni, proporcjonalny powiązana z energią wiązania bez dyskusji kształtu bariery potencjału.

W pracy [C] badania przewodnictwa elektrycznego warstw SAM zostały rozszerzone o nową grupę molekuł. Przedmiotem badań były karbeny stabilizowane poprzez sprzęgnięcie ich z N-heterocyklicznym pierścieniem, co pozwoliło uaktywnić atomy węgla jako grupy wiążącej molekuly z podłożem. Badania nad uporządkowaniem warstwy zostały przeprowadzone dla molekuł o trzech różnych długościach wyznaczonych liczbą pierścieni aromatycznych oraz dla dwóch grup bocznych różniących się wielkością. Badania spektroskopowe pokazały, że dla metylowej grupy bocznej molekuly tworzą warstwę o niskim kącie nachylenia w stosunku do normalnej do powierzchni oraz o gęstości porównywalnej warstwami tiolowymi. Zastąpienie bocznej grupy metylowej grupą większą - izopropylową zwiększa wielkość komórki elementarnej monowarstwy, co zostało wytłumaczone wpływem zawady sterycznej grup bocznych. Dla badanego układu, metodą TP-SIMS Doktorant przeprowadził analizę stabilności termicznej i wykazał, że najwyższą stabilność warstw obserwuje się dla długich molekuł z krótkimi grupami bocznymi.

W mojej opinii kluczowym osiągnięciem tej pracy [C] było udokumentowanie własności warstw w aspekcie ich wykorzystania do budowy organicznych elementów elektronicznych. Pomiary przewodnictwa pokazały niemal czterokrotnie niższą przewodność badanych monowarstw w porównaniu z analogicznymi układami na bazie np. molekuł tiolowych. Jak sugeruje Doktorant efekt ten może być wynikiem dużej rezystywności wiązania grupy wiążącej do podłoża złota. W praktyce, niska przewodność pozwala zmniejszyć grubość warstwy przy utrzymaniu przepływu prądu o tej samej wartości. Równocześnie, zmniejszenie grubości warstwy powoduje wzrost pojemności układu. Własności te mogą być wykorzystane przy konstrukcji organicznych tranzystorów polowych. Schemat proponowanych urządzeń elektronicznych Doktorant przedstawił w posumowaniu wprowadzenia. Należy spodziewać się, że badania własności tej grupy molekuł oraz ich możliwości aplikacyjne będą nadal rozwijane przez naukowców z grupy prowadzonej przez prof. Piotra Cyganika.

Praca jest napisana w sposób bardzo przejrzysty i spójny wskazując cel prowadzonych badań. Odnośnie uwag redakcyjnych zauważyłem kilkukrotne, niefortunne używanie określenie „energetyka wiązań chemicznych”.

W podsumowaniu stwierdzam, że praca doktorska przedstawiona przez Pana mgra Mateusza Wróbla spełnia kryteria stawiane w Ustawie Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce - Dz. U. z 2020 poz. 85 z późniejszymi zmianami. Rozprawa prezentuje ogólną wiedzę Doktoranta w dyscyplinie nauki fizyczne oraz dokumentuje umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej. Przedstawiony w pracy problem naukowy oraz jego dyskusja są oryginalne. Przeprowadzone badania stanowią istotny wkład do badań nad własnościami samoorganizujących się cienkich warstw molekularnych i ich wykorzystania w elektronice molekularnej i organicznej. Wnoszę zatem o dopuszczenie Pana mgra Mateusza Wróbla do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

