

Recenzja rozprawy doktorskiej

Mgr Mateusza Marca

„Identification of molecular self-assembled monolayers and their interactions at buried organic material-conductor interfaces in thin film systems”

Praca doktorska Pana Mgr Mateusz Marca jest ogólnie poświęcona analizie cienkich wielowarstwowych układów organicznych zawierających monowarstwy organiczne typu SAM mające na celu modyfikację transportu ładunku poprzez interfejs przewodnik / warstwa organiczna. W przeciwieństwie do większości badań literaturowych dotyczących analizy interfejsu metal / SAM, badania prowadzone przez Pana Marca dotyczyły układów bardziej złożonych to jest w postaci metal / SAM / polimer oraz polimer przewodzący / SAM / polimer półprzewodnikowy. Takie podejście, jest znacznie bliższe docelowym urządzeniom które wykorzystują warstwy SAM w celu zmniejszenia bariery energetycznej na transport ładunku przez złącze przewodnik / polimer półprzewodnikowy. Tematyka badań podjętych przez autora jest wyjątkowo aktualna i uzasadniona bo wpisuje się w jeden z najbardziej istotnych problemów związanych z dalszą optymalizacją urządzeń elektroniki organicznej takich jak OLED, OFET czy OPV.

Przedłożona praca doktorska jest poza krótkim streszczeniem napisana w języku angielskim i liczy 147 stron, na których przedstawiono motywację badań (rozdział 1), wstęp teoretyczny (rozdział 2), opis materiałów i metod badawczych (rozdział 3), analizę wykonanych eksperymentów i dyskusję wyników (rozdział 4) oraz podsumowanie pracy (rozdział 5).

Pierwsze 25 stron pracy stanowi wstęp obejmujący dobrze uzasadnioną motywację tematyki badawczej oraz bardzo spójny i przejrzyste zredagowany przegląd podstawowych informacji dotyczących zarówno struktury i własności monowarstw organicznych typu SAM oraz warstw polimerowych jak i również zagadnień związanych ze strukturą elektronową interfejsu metal / warstwa organiczna oraz interfejsu warstwa organiczna / warstwa organiczna. Celem tej części pracy było uporządkowanie informacji i pojęć wykorzystywanych w zasadniczej części rozprawy. Bogaty przegląd literatury obejmującej 126 pozycje pozwala na bardzo dobre usytuowanie tematyki rozprawy doktorskiej w świetle badań prowadzonych przez inne grupy badawcze. Ta część pracy pozwala czytelnikowi swobodnie korzystać z następujących rozdziałów pracy i może stanowić istotną pomoc dla badaczy rozpoczynających prace w tej dziedzinie.

Kolejne 40 stron pracy stanowi bardzo szczegółowy ale jednocześnie przejrzysty opis wykorzystanych w pracy materiałów, metod wytwarzania próbek oraz technik badawczych. Opis ten dokumentuje bardzo szeroki zakres prac eksperymentalnych podjętych przez autora z wykorzystaniem kilkunastu związków polimerowych i molekuł typu SAM do uformowania na drodze kilku różnych procedur (chemisorpcja, PVP, μ CP, MIMIC, spin-coating, horizontal-dipping, drop-casting) struktur wielowarstwowych a następnie przeprowadzenia eksperymentów mikroskopowej (AFM, KPAFM), spektroskopowej (XPS, AR-XPS i UPS) oraz spektrometrycznej (S-SIMS, D-SIMS) analizy otrzymanych próbek. Ta część rozprawy jest również opatrzona licznymi referencjami i stanowi bardzo dobrze przygotowanym przewodnik po technikach wykorzystywanych w pracy.

Zasadniczą część rozprawy stanowi obszerny rozdział czwarty zawierający wszystkie wyniki autora oraz ich dyskusję. Rozdział ten jest podzielony na trzy zasadnicze części.

Pierwsza z nich opisuje charakterystykę i wytwarzanie podłoża zawierających uporządkowane wzory utworzone przez hydrofilowe i hydrofobowe monowarstwy SAM na powierzchni Au poprzez zastosowanie techniki druku mikrokontaktowego (μ CP). Poprzez niezależne zastosowanie spektroskopii UPS oraz mikroskopii KPAFM autor pracy analizuje zmianę pracy wyjścia elektronów z substratu Au wywołaną chemisorpcją monowarstw SAM tworzących warstwę dipolową na jego powierzchni. Zgodnie z danymi literaturowymi charakter tych zmian (zwiększenie lub zmniejszenie pracy wyjścia) jest zależny od kierunku normalnej składowej całkowitego momentu dipolowego molekuł tworzących warstwę. Dzięki zastosowaniu techniki μ CP autor pracy wytworzył podłoża zawierające uporządkowany wzór powierzchniowy z wykorzystaniem molekuł o różnym kierunku momentu dipolowego, co potwierdził eksperymentalnie wykorzystując obrazowanie sSIMS. Jak pokazano w pracy tak utworzony wzór powierzchniowy odpowiada lokalnym zmianom pracy wyjścia podłoża, których przestrzenna identyfikacja jest możliwa poprzez kontrast mikroskopii KPAFM.

W kolejnej części pracy, stanowiącej oryginalne osiągnięcie autora, przygotowano w ten sposób podłoża zostały pokryte cienką warstwą polimerową i za pomocą mikroskopii KPAFM zbadano wpływ rodzaju tej warstwy polimerowej na pierwotną modulację pracy wyjścia podłoża. Wyniki przeprowadzone dla kilku różnych warstw polimerowych (PS, P2VP, PAA, PMMA) charakteryzujących się różnym poziomem oddziaływań wewnątrz i międzymolekularnych pokazały że dla warstw polimerowych posiadających grupy polarne o odpowiednim charakterze oddziaływań z grupami funkcyjnymi monowarstw SAM możliwa jest istotna modyfikacja a nawet odwrócenie charakteru zmian pracy wyjścia metalu. Jak słusznie proponuje autor pracy efekt ten wynika z możliwości zmiany wypadkowego momentu dipolowego na interfejsie SAM / polimer poprzez wiązania wodorowe i wzajemne oddziaływanie polarnej grupy funkcyjnej monowarstwy SAM z odpowiednimi grupami polarnymi polimeru. Dodatkowo, autor pracy identyfikuje bardzo interesującą zależność tego efektu od taktyczności wykorzystywanego polimeru argumentując w ten sposób wpływ oddziaływań pomiędzy łańcuchami polimerowymi na konformację polimeru na interfejsie z monowarstwą SAM, a przez to, na wypadkową wartość momentu dipolowego i w efekcie zmianę pracy wyjścia. Dodatkowo jak pokazały badania autora obserwowane efekty nie zależą w istotny sposób od grubości wykorzystywanych warstw polimerowych oraz rodzaju wykorzystywanego rozpuszczalnika, co uzasadnia bardziej uniwersalny charakter tych zjawisk. W kolejnym kroku autor przeprowadza analogiczne doświadczenia

dla kilku przewodzących polimerów wykorzystując mieszaninę PANI/PS oraz poliofien i jego lepiej rozpuszczalne pochodne w postaci nanocząstek syntezowanych na potrzeby pracy. Generalnie, przeprowadzone doświadczenia ukazują możliwość prowadzenia badań mikroskopii KPAFM również w przypadku przewodzących polimerów wskazując na wpływ dodatkowych efektów takich jak hydrofilowość polimerów i związana z tym zmiana koncentracji domieszek na interfejsie polimer / metal. W podsumowaniu pierwszej i drugiej części pracy należy podkreślić, że stanowiły one podstawę dwóch publikacji w dobrych czasopismach (*Electrochimica Acta* – ref. [175] oraz *Thin Solid Films* - ref. [134]), których pierwszym autorem jest Pan Marzec.

Ostatnią część oryginalnych wyników autora stanowi analiza struktury układów cienkowarstwowych w postaci podłoże/PEDOT:PSS/SAM/polimer bezpośrednio związanych z potencjalnym wykorzystaniem w budowie ogniw słonecznych. Podstawowym celem tej części rozprawy było zbadanie możliwości modyfikacji anody stanowiącej warstwę PEDOT:PSS za pomocą chemisorpcji monowarstwy typu SAM jako warstwy dipolowej w celu poprawienia wydajności ogniw słonecznych. Kompleksowe badania dla całej serii takich układów przeprowadzono z wykorzystaniem czterech różnych molekuł SAM na bazie silanów (symbolicznie oznaczonych w pracy jako F3Si, BrSi, APTES, MPTES) oraz dwóch różnych wierzchnich warstw polimerowych (PS oraz RP3HT:PCMB). W pierwszym etapie doświadczeń autor analizował możliwość osadzania monowarstw silanów na powierzchni przewodzącej warstwy PEDOT:PSS przy użyciu techniki μ CP. Następnie zastosowanie analizy sSIMS oraz KPAFM pokazało zarówno możliwość przeniesienia zadanego stemplem wzoru molekularnego jak i co ciekawsze wpływ tej modyfikacji na zmianę pracy wyjścia elektronów z powierzchni PEDOT:PSS. Należy podkreślić, że samo formowanie się monowarstw SAM na powierzchni warstw polimerowych jest nowym podejściem, którego opis w literaturze przedmiotu jest szczątkowy, natomiast wyniki pomiarów zmian pracy wyjścia dla takich układów zostały, zgodnie z moją wiedzą, wykonane po raz pierwszy. Dzięki zastosowaniu połączenia analizy XPS z profilowaniem jonowym, co jest nowym podejściem eksperymentalnym, przeprowadzono analizę głębokościową XPS struktur podłoże/PEDOT:PSS/SAM/polimer. Wyniki tej analizy ujawniły możliwość osadzania różnych monowarstw SAM na interfejsie PEDOT:PSS / RP3HT:PCMB, a przez to modyfikację bariery na transport ładunku, co jak wynika z pomiarów przytoczonych w pracy, ma istotny wpływ na mierzoną wydajność ogniwa słonecznego.

Przechodząc do uwag krytycznych recenzent chciałby zwrócić uwagę na następujące niedostatki recenzowanej rozprawy:

- w części wstępu teoretycznego (rozdział II strona 13) doktorant opisuje model Langmuira w odniesieniu do kinetyki adsorpcji molekuł organicznych na powierzchni. W przedstawionym opisie brak jest jednak informacji o założeniach tego modelu.
- w części wstępu teoretycznego (rozdział II strona 15) autor opisując metodę pomiaru kąta zwilżania cieczy na powierzchni ciała stałego stwierdza, że taki pomiar na podstawie równania Younga może zostać wykorzystany do obliczenia napięcia powierzchniowego. W rzeczywistość jednak obliczenie

napięcia powierzchniowego jest bardziej skomplikowane i wymaga dodatkowo zastosowania równania Dupre (równanie Dupre-Younga) oraz równanie Fowkes'a i przeprowadzenia pomiaru dla co najmniej dwóch cieczy.

- w części opisującej uzyskane wyniki (rozdział III strona 73) autor przedstawia wyniki pomiarów XPS efektywnej grubości monowarstw SAM wykorzystywanych w doświadczeniach. Moje zastrzeżenia dotyczą trzech aspektów: (1) braku informacji o wartości średniej drogi swobodnej wykorzystanej w obliczeniach, której wartość, jak wspomniano w pracy, zależy zarówno od energii elektronów jak i od gęstości i rodzaju warstwy; (2) komentarza w sprawie pewnej rozbieżności uzyskanych wartości grubości efektywnej z wartościami oczekiwanymi na podstawie literatury, (3) komentarza w sprawie stosunkowo dużej różnicy pomiędzy efektywną grubością warstwy CH₃-SAM i COOH(L)-SAM.

- w części opisującej uzyskane wyniki (rozdział III strona 73) autor porównuje wyniki swoich pomiarów UPS dla monowarstw CH₃-SAM i COOH(L)-SAM z danymi literaturowymi uzyskanymi poprzez zastosowanie techniki pomiaru Kelvina wykazując ich zgodność. Jednak w literaturze można znaleźć także wyniki pomiarów sondą Kelvina (Adv. Mater. 2005, 17, 621) oraz UPS (J. Phys. Chem. B 2003, 107, 11690) wskazujące dużo większe wartości zmian pracy wyjścia. W pracy brak jest odpowiedniego komentarza na ten temat.

- w części opisującej uzyskane wyniki (rozdział III strony 120-122) autor wiąże odpowiednią stechiometrię mierzoną przez XPS z „perfekcyjnym” uporządkowaniem warstwy. Moim zdaniem o ile stechiometria potwierdza formowanie warstwy (i tu zgadzam się z autorem) to samo uporządkowanie warstwy (jej konkretna postać krystaliczna, defekty) nie mają wpływu na stechiometrię. Stąd ten wniosek zawarty w pracy jest moim zdaniem zbyt ogólnie sformułowany.

- w części opisu referencji dla prac [1], [2], [19], [21], [271] (strony 131, 132 i 144) opis jest niekompletny lub zawiera dodatkowe omyłkowe znaki.

Pomimo tych kilku krytycznych spostrzeżeń, zdaniem recenzenta przedstawiona do oceny rozprawa doktorska prezentuje bardzo wysoki poziom merytoryczny. Ewentualne uwagi merytoryczne nie dotyczą zasadniczych tez rozprawy ani też danych kluczowych dla ich potwierdzenia i nie wykraczają poza zakres merytorycznej dyskusji naukowej, która w sposób oczywisty dopuszcza różnorodność spojrzeń i opinii. Praca jest bardzo starannie przygotowana pod względem edytorskim i graficznym a wykazane usterki edycyjne są bardzo nieliczne zwłaszcza przy rozmiarze pracy liczącym ponad 147 stron. Autor wykazał także doskonałą znajomość współczesnej literatury naukowej w uprawianej dziedzinie zarówno poprzez liczne cytowanie (lista cytowanych prac obejmuje aż 272 pozycje) i komentowanie najważniejszych prac doświadczalnych i teoretycznych dotyczących badanych układów jak i swobodne korzystanie z zawartych w nich informacji do analizy własnych wyników.

Konkludując swoją recenzję chciałem stwierdzić, że autor w przedstawionej rozprawie doktorskiej wykazał się bardzo dobrą znajomością podstaw teoretycznych i metod doświadczalnych fizykochemii powierzchni oraz technologii formowania nanostruktur posługując się wyjątkowo wieloma skomplikowanymi technikami mikroskopii, spektroskopii i spektrometrii diagnostyki powierzchni i międzypowierzchni fazy skondensowanej. Uważam, że rozprawa doktorska Pana Mgr Mateusza Marca wnosi znaczący wkład w leprze zrozumienie procesów formowania i modyfikacji własności cienkich wielowarstwowych układów polimerowych za pomocą monowarstw organicznych typu SAM. Ponadto, biorąc pod uwagę bardzo kompleksowy i nowatorski charakter badań przeprowadzonych przez Pana Mateusza Marca oraz poziom szczegółowości analizy uzyskanych wyników uważam, że przedłożona praca wyróżnia się na tle prac doktorskich z tej dziedziny nauki, z którymi miałem możliwość się zapoznać w okresie ostatnich kilku lat. Stwierdzam także, że rozprawa spełnia warunki określone w Ustawie o Stopniach i Tytułach Naukowych i wnioskuję o dopuszczenie doktoranta do dalszych etapów przewodu doktorskiego.



Piotr Cyganik

Kraków, 4 marzec 2015