



Kierownik Zakładu
prof. dr hab. Ryszard Czajka
e-mail: ryszard.czajka@put.poznan.pl
tel.: 61-6653200

Poznań, 5 czerwca 2017 r.

RECENZJA PRACY DOKTORSKIEJ

mgr. inż. Łukasza Zająca

pt. „Morfologia i struktura geometryczna agregatów molekularnych pod względem zastosowań w ogniwach słonecznych”

Przedstawiona do recenzji praca doktorska mgr. inż. Łukasza Zająca dotyczy inżynierii materiałowej realizowanej w skali nanometrowej, określanej często jako nanoinżynieria materiałowa, która m.in. zajmuje się badaniami materiałów wytwarzanych w tzw. strategii „od dołu do góry” (ang. określenie „bottom-up”). W ramach tej strategii wytwarza się materiały i urządzenia funkcjonalne, np. w formie nanostruktur, poprzez kontrolowane osadzanie atomów lub cząsteczek. Najczęściej, pod pojęciem nanostruktur rozumiemy układy o tzw. zredukowanej rozmiarowości, których rozmiary, przynajmniej w jednym kierunku, są zredukowane do takiego stopnia, że materiał(y) wykazują inne właściwości niż odpowiednie materiały lite. Wiąże się to z redukcją rozmiarów badanych struktur do kilkudziesięciu, a często do pojedynczych nanometrów.

Tematyka niniejszej pracy doktorskiej dotyczy wytwarzania nanostruktur składających się z cząsteczek organicznych z grupy porfiryn i ftalocyjanin na podłożu z ditlenku tytanu, które to układy stanowią podstawę konstrukcji nowego typu ogniw słonecznych. Podjęte przez Doktoranta badania procesów zachodzących pomiędzy ww. molekułami organicznymi a podłożem ditlenku tytanu, w zależności od kontaktu z różnymi płaszczyznami krystalograficznymi ziaren TiO_2 oraz w zależności od składu, orientacji i ilości monomolekularnych warstw porfiryn i ftalocyjanin, powinny doprowadzić do zwiększenia efektywności ww. ultra-cienkowarstwowych ogniw

słonecznych. W mojej opinii, osiągnięte przez Doktoranta wyniki stanowią istotny przyczynek do rozwoju nowego typu ogniw słonecznych.

Do badań tego typu należy dobrać odpowiednie metody i przyrządy badawcze, które m.in. umożliwiają charakteryzację poszczególnych elementów ww. układów z subnanometrową zdolnością rozdzielczą. Do takich przyrządów niewątpliwie należą skaningowe mikroskopy próbnikowe, czyli skaningowe mikroskopy tunelowe (ang. skrót: STM) i mikroskopy sił atomowych (ang. skrót AFM), z których Doktorant głównie korzystał w trakcie realizacji swoich badań. Pozwolę sobie nadmienić, że skaningowe mikroskopy próbnikowe nie tylko umożliwiają obrazowanie powierzchni i nanostruktur z atomową zdolnością rozdzielczą, ale przede wszystkim umożliwiają charakteryzację różnorodnych właściwości fizycznych nanoukładów (elektronowych, mechanicznych, magnetycznych, etc.) oraz manipulacje pojedynczymi atomami i cząsteczkami.

Biorąc pod uwagę wyżej wymienione informacje należy stwierdzić, że zarówno tematyka pracy, jak i zastosowane metody pomiarowe należą do bardzo aktualnej tematyki badawczej, intensywnie rozwijanej w najlepszych ośrodkach badawczych i badawczo-rozwojowych na świecie, która jest ważna dla przyszłych aplikacji nie tylko w fotowoltaice, ale także nanoelektronice w ogólności, czy biologii molekularnej w zastosowaniu do diagnostyki i terapii medycznej.

Przedstawiona do recenzji praca ma dość nietypowy układ. Składa się z opisu schematu pracy, 7 rozdziałów oraz spisu referencji literaturowych. Całość poprzedza wykaz skrótów. Brakuje mi streszczeń w języku polskim i angielskim, które są często przydatne w rozpowszechnianiu wyników pracy. Tradycyjnie - rozdział zatytułowany „Wstęp” zawiera motywację i cele pracy, odniesienie do dotychczasowego stanu wiedzy oraz opis struktury pracy. W recenzowanej pracy analiza stanu wiedzy została zawarta w Rozdziale 3 zatytułowanym „Przegląd literatury”. Przypuszczam, że Doktorantowi zależało, aby przegląd światowej literatury naukowej związanej z tematem pracy był bliżej trzech głównych rozdziałów pracy (rozdziały 4, 5 i 6), poświęconych raportowaniu i dyskusji wyników własnych badań. Wydaje mi się również, że zamieszczanie wniosków na końcu każdego z tych trzech rozdziałów jest niepotrzebne, w kontekście Rozdziału 7, zawierającego podsumowanie i wnioski z całej pracy. Wobec faktu, że duża część wyników pracy doktorskiej została opublikowana w formie artykułów w czasopismach naukowych (poz. 1, 2, 3, 4, 12 i 64 w Bibliografii), może byłoby lepiej przedstawić tę pracę doktorską w formie „spójnego

tematycznie zbioru artykułów opublikowanych lub przyjętych do druku w czasopiśmie naukowych”, co dopuszcza obecnie obowiązująca Ustawa o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki.

W „Rozdziale 1” Doktorant przedstawia motywację do podjęcia tematyki badawczej, cele badawcze, ogólnie konstrukcję i zasadę działania „barwnikowych” ogniw słonecznych, podkreślając małą ilość raportowanych badań opartych na wynikach uzyskanych za pomocą STM.

Rozdział 2 „Przebieg eksperymentu” jest poświęcony opisom aparatury badawczej (VT oraz RT UHV STM), preparatyki podłoża oraz zjawiska samoorganizacji nanostruktur. Opis ultra-wysoko próżniowych układów i preparatyki przygotowania próbek jest dość szczegółowy, ale może być przydatny dla kolejnych młodszych roczników dyplomantów, podobnie, jak krótki opis konstrukcji i zasady działania STM. Z uwagi o charakterze semantycznym, nie podoba mi się anglicyzm „komora wprowadzająca” zamiast np. „śluzza załadownicza”. Z kolei, w odnośnikach dotyczących początków techniki STM brakuje mi historycznie pierwszej pracy przyszłych laureatów Nagrody Nobla (G. Binnig i Heinrich Rohrer) opublikowanej w Acta Physica Helvetica w 1981 r. Ponadto, zamieszczony na stronie 18 wzór określający natężenie prądu tunelowego jest albo zapisany błędnie albo opis użytych symboli jest niewłaściwy. W podrozdziale 2.3.1. dodałbym obraz STM powierzchni TiO_2 w większym powiększeniu, odzwierciedlający lepiej strukturę modelu ww. powierzchni przedstawionego na Rys. 9(b). Z kolei na Rys. 9(a) brakuje informacji na temat rozmiarów zobrazowanej powierzchni próbki i skali (kolorów) w kierunku „z”. Na stronie 24, chyba w wyniku błędu literowego, pojawił się pierwiastek Pb zamiast Pd.

Rozdział 3 jest poświęcony przeglądowi literatury na temat badań za pomocą STM układów molekularnych, używanych także przez Doktoranta, adsorbowanych na podłożach ditlenku tytanu. Literatura dotycząca badań cząsteczek porfiryń i ftalocyjanin, także raportująca badania za pomocą STM, ze względu na liczne i różnorodne zastosowania tych układów jest dużo szersza niż zestaw wybrany przez Doktoranta. Pisałem o tym na początku niniejszej recenzji. Zakładam, że Doktorant wybrał świadomie te prace, które tematycznie były najbliższe wynikom badań uzyskanych przez Doktoranta i/lub najbardziej przydatne do dyskusji wyników. Nie mniej, w tym przeglądzie brakuje mi wyników grupy prof. Thomasa Junga z Paul Scherrer Institute i University of Basel w Szwajcarii, szczególnie ze względu na udział w tych pracach innych autorów z Polski. Chciałbym jednak podkreślić fakt, że

z tego przeglądu literaturowego Doktorant wyciągnął praktyczne wnioski, co do kierunku swoich badań i skupienia się na układach heteroorganicznych składających się z dwuwarstw ZnTPP oraz CuPc i ZnPc. Badania te Doktorant zrelacjonował w rozdziałach 4, 5 i 6, które uważam za najważniejszą część recenzowanej pracy doktorskiej.

W rozdziale 4 Doktorant przedstawił wyniki badań dotyczących samoorganizacji porfiryn cynkowych na powierzchni $\text{TiO}_2(110)$. Wynika z nich jednoznacznie specyficzna rola grupy karboksylowej, przyczyniającej się do adsorpcji („kotwiczenia”) porfiryn cynkowych do powierzchni ditlenku tytanu oraz jej orientacji względem rzędów atomów tytanu w kierunku [001], z atomem Zn zlokalizowanym nad atomem Ti. W przypadku większych pokryć uzewnętrznia się dominująca rola oddziaływań międzymolekularnych i w konsekwencji inna orientacja molekuł względem rzędów powierzchniowej rekonstrukcji $\text{TiO}_2(110)$, tzw. „konfiguracja kwadratu”, w której oś symetrii tworzy kąt ok 45° względem kierunku [001]. Z kolei, adsorpcja cząsteczek porfiryn cynkowych pozbawionych grupy karboksylowej prowadzi do tworzenia się wysoce uporządkowanych 2-wymiarowych wysp o dwóch różnych orientacjach krawędzi względem rzędów rekonstrukcji podłoża tworzących z kierunkiem [001] kąty $\pm 28^\circ$. Fakt ten wskazuje na dominującą rolę oddziaływań międzymolekularnych wobec dużo słabszych oddziaływań z podłożem TiO_2 oraz wpływ oddziaływań π - π pomiędzy pierścieniami fenyłowymi sąsiednich molekuł w obrębie poszczególnych domen (wysp).

Kolejny rozdział zajmuje się adsorpcją porfiryn cynkowych na innej powierzchni krystalograficznej $\text{TiO}_2(011)-(2 \times 1)$. Powierzchnia ta jest kolejną, korzystną energetycznie dla adsorpcji porfiryn powierzchnią rutyłu, przy jednocześnie innej strukturze atomowej powierzchni. Badania prowadzone przez Doktoranta wykazały, że porfiryny z grupą karboksylową, dla małych pokryć (kilka % powierzchni) dekorują krawędzie tarasów lub są zaadsorbowane na defektach struktury powierzchniowej. Przy wyższych pokryciach tworzą struktury jednowymiarowe wzdłuż kierunku [0-11], przy czym płaszczyzna cząsteczek tworzy „pewien” kąt z powierzchnią podłoża. Autor wskazuje ponownie na stabilizujące oddziaływania π - π , jako odpowiedzialne za tworzenie się opisanych wyżej struktur 1-wymiarowych. Zaobserwowano także bardzo ciekawy efekt tworzenia się „szachownicy” krótszych struktur liniowych molekuł wzdłuż kierunku [0-11] dla pokryć na poziomie 1 ML. Podane wytłumaczenie, że struktura tego typu wynika ze swego rodzaju efektu rozmiarowego wynikającego z niemożności

upakowania porfiryn na sąsiednich rzędach atomów podłoża, uważam za bardzo prawdopodobne. Porfiryny pozbawione grupy karboksylowej, przy małych pokryciach, są mobilne, co wynika z analizy obrazów STM, a przy wyższych pokryciach tworzą uporządkowane struktury płasko leżących molekuł, wzdłuż co drugiego rzędu rekonstrukcji powierzchniowej. Pojedyncze cząsteczki adsorbują w pozycji, w której atom Zn lokalizuje się pomiędzy rzędami atomów tlenu, a więc inaczej niż poprzednio badanej powierzchni [110].

Zgodnie z wyznaczonymi na początku pracy celami (polepszenie parametrów pracy barwnikowego ogniwa fotowoltaicznego), w Rozdziale 6, Doktorant zrelacjonował wyniki swoich badań nad układami heteroorganicznymi, składającymi się z ftalocyjanin (miedzi oraz cynku) i porfiryn. Generalna idea tych badań polegała na wykorzystaniu wcześniej zbadanych monomolekularnych warstw porfiryn cynkowych na TiO_2 , jako podłoża pod adsorpcję ftalocyjanin. Doktorant przeprowadził systematyczne badania w funkcji wielkości pokrycia powierzchni ftalocyjaninami od ułamka monowarstwy molekularnej do 1,25 warstwy monomolekularnej. Poprzez dokładną analizę profili morfologii powierzchni wykazał możliwość występowania różnych orientacji molekuł ftalocyjanin względem spodniej warstwy porfiryny np. płasko ułożonych lub pod określonym kątem, po aglomeraty pionowo zorientowanych molekuł. Dalej sprawdził wpływ temperatury wygrzewania na ostateczną strukturę badanych układów i zaproponował tzw. „daszkowy” model ułożenia molekuł ftalocyjanin w warstwie zewnętrznej. W podrozdziale 6.2 Doktorant przedstawił wzrost ftalocyjanin cynku na podłożu $\text{TiO}_2(011)-(2 \times 1)$, proponując model „meandrujących dimerów”. W kolejnym etapie, sprawdził czy występują różnice we wzroście ftalocyjanin miedzi i cynku na podłożu z porfiryny cynkowej. Wykazał, że wyspy ftalocyjanin cynku posiadają rozbudowane linie brzegowe, wyspy ftalocyjanin miedzi mają tendencję tworzenia kształtów prostokątnych, ale w obu przypadkach cząsteczki przyjmują orientację pionową.

Rozdział 7 pt. „Podsumowanie oraz wnioski” jest w zasadzie powtórzeniem, moim zdaniem niepotrzebnie, wniosków formułowanych na zakończenie Rozdziałów 4., 5. i 6. Osobiście preferuję jasno i zwięźle sformułowane wnioski w ujęciu ilościowym. W pracy eksperymentalnej z fizyki sformułowania typu „niewielki kąt”, „silny wpływ”

budzą mieszane uczucia, co do sensu ich zamieszczenia w podsumowaniu, czy we wnioskach pracy doktorskiej.

Podsumowując ocenę tych trzech głównych rozdziałów pracy doktorskiej stwierdzam, że Doktorant wykonał bardzo ciekawe, oryginalne i systematyczne badania dotyczące adsorpcji cząsteczek porfiryń i ftalocyjanin metali na powierzchni ditlenku tytanu oraz wzrostu cienkich warstw ww. cząsteczek w układach homo- i heteroorganicznych. Interpretacja i dyskusja wyników wskazuje na bardzo dobre opanowanie techniki pomiarowej oraz interdyscyplinarnej wiedzy teoretycznej. Co więcej, duża część wyników została opublikowana w wysokiej klasy czasopismach naukowych o obiegu międzynarodowym i wysokich wskaźnikach dostępności.

W pracy znalazłem pojedyncze przykłady nieprecyzyjnych sformułowań, np. na str. 55: „Molekuły ... przesuwają się ...wskutek oddziaływań ze skanującym ostrzem STM” (z całym ostrzem STM?, wskutek jakiego rodzaju oddziaływań?); na str. 69: „...zbyt wysoka temperatura prowadzi do rozpadu wysp i desorpcji molekuł” (jak wysoka? Jednakowa dla rozpadu wysp i desorpcji?), na str. 76 „płaszczyzna molekuły tworzy względem powierzchni pewien kąt” (jaki?), niewłaściwy nr rysunku w tekście na stronie 71 oraz parę błędów gramatycznych (str. 48, 72, 76 i dwukrotnie na str.78) i literowych.

Bibliografia obejmuje 96 pozycji optymalnie dobranych do treści pracy doktorskiej. Zawiera zarówno odniesienia do prac historycznie pierwszych (z wyjątkiem poz. 29, która jest historycznie drugą publikacją na temat STM autorstwa przyszłych laureatów Nagrody Nobla), jak i najbardziej aktualnych artykułów publikowanych w czasopismach z listy JCR oraz podręczników i monografii.

Wszystkie powyższe krytyczne uwagi szczegółowe, nie zmieniają mojej bardzo pozytywnej, ze względu na zawartość merytoryczną, oceny pracy doktorskiej mgr. inż. Łukasza Zająca.

Podsumowując, stwierdzam, że przedstawiona do recenzji praca doktorska spełnia wymogi ustawy o tytule naukowym i stopniach naukowych – wykazuje znakomite opanowanie bardzo trudnej techniki eksperymentalnej (UHV VT STM oraz innych technik powierzchniowo czułych), szeroką wiedzę teoretyczną Doktoranta oraz Jego umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej. Praca zawiera wiele elementów nowości i obszerną dyskusję wyników z uwzględnieniem doniesień i interpretacji innych badaczy.

Generalnie jest napisana jasno, a treści w niej zawarte wskazują, że Autor opanował zaawansowane techniki wytwarzania, modyfikacji i charakteryzacji zrekonstruowanych powierzchni półprzewodników oraz wytworzonych na tych powierzchniach nanostruktur cząsteczek związków organicznych.

Wnioskuje o dopuszczenie mgr. inż. Łukasza Zajęca do publicznej obrony pracy doktorskiej przed Radą Instytutu Metalurgii i Inżynierii Materiałowej PAN.

A handwritten signature in blue ink, consisting of stylized, overlapping letters that appear to be 'R' and 'C', likely representing Ryszard Czajka.

Ryszard Czajka