prof. dr hab. Robert A. Nowakowski
Instytut Chemii Fizycznej PAN
Grupa Badawcza Mikroskopii i Spektroskopii STM/AFM
Warszawa

01-224 Warszawa
Kasprzaka 44/52
tel (0) 22 343 32 26
fax: (0) 22 343 33 33
e-mail: robas@ichf.edu.pl

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Bartosza Mądrego zatytułowanej *„Badanie adsorpcji siarczanów, miedzi i porfiryn na powierzchni Au(111) przy zastosowaniu EC STM i CV"* wykonanej pod kierunkiem prof. dr hab. Marka Nowickiego na Wydziale Fizyki i Astronomii Uniwersytetu Wrocławskiego

Badania naukowe mgr Bartosza Mądrego zawarte w dysertacji doktorskiej mają charakter doświadczalny i dotyczą analizy mikroskopowej i elektrochemicznej warstw adsorpcyjnych formowanych w warunkach elektrochemicznych na powierzchni Au(111) w kontakcie z wodnymi roztworami kwasu siarkowego, siarczanu miedzi i porfiryn. Doktorant zastosował sprzężone techniki woltamperometrii cyklicznej (CV) oraz elektrochemicznej skaningowej mikroskopii tunelowej (EC STM). Badania CV umożliwiły poznanie warunków elektrochemicznych i kontrolę osadzania i desorpcji adsorbatów, a z kolei obrazowanie EC STM, prowadzone w rozdzielczości nanometrycznej, precyzyjną analizę właściwości strukturalnych powierzchni i ich zmian z uwzględnieniem elementów lokalnych. W ten sposób Doktorant uzyskał wyniki dotyczące, w części pierwszej, adsorpcji miedzi na powierzchni Au(111) w zależności od grubości warstw i warunków elektrochemicznych (w obszarach zarówno podpotencjałowym jak i nadpotencjałowym), jak również, w części drugiej, złożonego układu koadsorpcji miedzi i cząsteczek porfiryn.

Tematyka recenzowanej dysertacji jest aktualna i odzwierciedla współczesne zainteresowanie badaczy preparatyką i charakterystyką fizykochemiczną cienkich, warstw. W dużej części to zainteresowanie jest konsekwencją rozwoju nowych technologii, jak np.: nano i biotechnologii, technologii współczesnych czujników działających na zasadzie rozpoznania molekularnego, oraz elektroniki organicznej. W tych wszystkich przypadkach istotnym elementem postępu jest umiejętność preparatyki cienkich warstw aktywnych atomów lub cząsteczek chemicznych charakteryzujących się ścisłym uporządkowaniem i optymalną dla danego zastosowania strukturą. W praktyce preparatyka takich warstw jest złożonym procesem, który często wymaga, z jednej strony, odpowiedniej modyfikacji elementów budulcowych, a z drugiej, wiedzy i umiejętności wykorzystania procesów powierzchniowych, np. samoorganizacji, umożliwiającej

spontaniczne porządkowanie się elementów w warstwie w konsekwencji wzajemnego oddziaływania i minimalizacji energii. Tematyka dysertacji doktorskiej mgr Bartosza Mądrego bardzo dobrze wpisuje się w tę potrzebę, gdyż otrzymane przez Niego wyniki istotnie poszerzają wiedzę z zakresu badań podstawowych procesów powierzchniowych i elektrochemicznych w badanych układach. Istotnym atutem podjętych badań, który należy podkreślić, jest fakt, iż Doktorant badał tworzenie się warstw na granicy ciało stałe – ciecz. Prezentowane wyniki są kolejnym dowodem, że przy zachowaniu czystości układu nanoszenie warstw z cieczy może prowadzić do warstw o podobnie wysokim uporządkowaniu, na poziomie atomowym lub cząsteczkowym, jak w przypadku naparowywania w warunkach UHV. Praktyka pokazuje również, iż generacja warstw z cieczy jest często technologicznie łatwiejsza, szczególnie jeśli wymagane jest pokrycie większych powierzchni. Z tego powodu np. aktualnie istotnym wymogiem technologicznym półprzewodników organicznych stosowanych w urządzeniach optoelektronicznych jest ich rozpuszczalność umożliwiająca łatwą preparatykę warstw z cieczy metodą drukowania. Wyniki prezentowane w pracy mgr Bartosza Mądrego potwierdziły również następny istotny atut wytwarzania warstw z roztworu. Odmianą tego jest wytwarzanie warstw w wyniku procesów elektrochemicznych. Doktorant ewidentnie potwierdził, iż stosując warunki elektrochemiczne i technikę woltamperometrii cyklicznej możliwa jest precyzyjna kontrola nanoszenia i desorpcji adsorbatu oraz zmiany struktury warstwy w zależności od potencjału podłoża. Zdając sobie sprawę ze znaczenia preparatyki warstw w warunkach próżniowych, trzeba stwierdzić, że w tym przypadku taka kontrola jest technicznie znacznie utrudniona. Jestem ciekawy jakie jest zdanie Doktoranta na temat możliwości wykorzystania warunków elektrochemicznych do preparatyki warstw charakteryzujących się kontrolowanym uporządkowaniem na poziomie technologicznym. Czy znane są Doktorantowi przykłady takiego zastosowania?

W części ogólnej oceny rozprawy doktorskiej mgr Bartosza Mądrego muszę podkreślić złożoność i trudność podjętych przez Doktoranta badań eksperymentalnych. Złożoność tych badań wynika z dwóch faktów. Po pierwsze, standardowe obrazowanie mikroskopowe powierzchni w rozdzielczości atomowej lub cząsteczkowej przy użyciu technik mikroskopii bliskich oddziaływań jest z reguły działaniem trudnym i żmudnym, gdyż końcowy efekt zależy od wielu czynników na poziomie nanometrycznym, których kontrola nie jest w pełni możliwa. Te trudności eksperymentalne są znacznie większe jeśli badania te wykonuje się na granicy ciała stałego z cieczą, w szczególności w warunkach elektrochemicznych. Jest to związane z szeregiem dodatkowych przyczyn. Jedną z nich jest konieczność izolowania sondy mikroskopu w celu zminimalizowania prądu Faradaya,

którego efekt obarczony jest czynnikiem przypadkowości. Inną przyczyną jest bardziej złożona procedura przygotowania powierzchni, w szczególności podłoży metali, w porównaniu do warunków preparatyki w warunkach UHV oraz zagwarantowanie czystości układu elektrochemicznego, w tym elektrolitu. Należy dodać, iż wykonywanie samych pomiarów mikroskopowych w tych warunkach jest również znacznie trudniejsze z powodu konieczności równoczesnej kontroli dwóch grup potencjałów elektrycznych, które w pewnych warunkach mogą wzajemnie na siebie wpływać: potencjałów elektrod umożliwiających kontrolę procesu elektrochemicznego i różnicy potencjałów próbnika mikroskopu i elektrody pracującej (czyli badanej powierzchni) determinujących proces obrazowania. Druga przyczyna trudności w prowadzeniu badań powierzchni w warunkach elektrochemicznych wynika ze złożoności występującego w tych warunkach procesu adsorpcji. Z reguły na granicy ciało stałe – elektrolit mamy do czynienia z równoczesną adsorpcją badanego materiału oraz związków (jonów) elektrolitu po dysocjacji w roztworze. W konsekwencji interpretacja uzyskanych obrazów powierzchni nie jest zagadnieniem oczywistym i często stanowi złożoną część pracy, czego dobrym przykładem jest również dyskusja wyników w recenzowanej dysertacji. Podsumowując ogólną ocenę stwierdzam, że opisane badania są aktualne i spełniają warunek oryginalności naukowej. Ponadto specyfika i złożoność stosowanej techniki badawczej są silnym atutem ocenianej pracy doktorskiej i jednocześnie świadczą o dużych umiejętnościach eksperymentalnych Doktoranta i ilości wykonanej przez Niego pracy.

Rozprawa napisana w języku polskim na 158 stronach została podzielona na cześć wstępną zawierającą streszczenie, opis celów pracy oraz ogólny wstęp, sześć rozdziałów, podsumowanie oraz spisy publikacji Doktoranta i bibliografii. Cytowana literatura obejmuje 172 odpowiednio dobranych pozycji. W części wstępnej Doktorant przedstawił streszczenie i opis celów pracy oraz krótki wstęp ukierunkowany na ogólne uzasadnienie podjętych badań. Pierwsze rozdziały dysertacji stanowią jej część opisową. W rozdziale pierwszym (Wstęp teoretyczny) znajdujemy podstawowe informacje potrzebne do zrozumienia przedmiotu i metod podjętych badań, dotyczące opisów: struktury powierzchni warstwy metalicznej, granicy ciało stałe – ciecz z przedstawieniem różnych modeli warstwy podwójnej, reakcji transferu ładunku na granicy ciało stałe – ciecz, wybranych procesów powierzchniowych (adsorpcji, desorpcji, korozji i pasywacji), mechanizmów wzrostu cienkich warstw, depozycji w zakresie pod- i nad-potencjałowym. Rozdział kończy opis woltamperometrii cyklicznej, jednej z dwóch podstawowych technik użytych w badaniach. Z kolei cały rozdział drugi dedykowany jest drugiej z użytych technik, jaką jest skaningowa mikroskopia tunelowa w warunkach elektrochemicznych.

Doktorant przedstawił podstawowe informacje o zjawisku tunelowania, działaniu mikroskopu STM oraz budowie używanego mikroskopu. Warto podkreślić, iż w badaniach użyto niekomercyjny mikroskop STM wykonany w grupie prof. Klausa Wandelta (z Uniwersytetu w Bonn) przez dr Michaela Wilmsa i wsp. Mikroskop ten umożliwia prowadzenie badań i obserwacji powierzchni w warunkach elektrochemicznych kontrolowanych przy użyciu sprzężonego układu woltamperometrii cyklicznej. W drugiej części tego rozdziału znajdujemy informacje o stosowanej przez Doktoranta metodzie wytwarzania sond STM, zawierającej trawienie elektrochemiczne i izolację ścian bocznych przy użyciu polimeru, oraz preparatykę atomowo gładkiej powierzchni stosowanego podłoża jakim było Au(111). Celem rozdziału trzeciego jest opis powierzchni Au(111) z uwzględnieniem rekonstrukcji oraz zmian powierzchni wywołanych warunkami elektrochemicznymi w wodnym roztworze kwasu siarkowego bez lub z siarczanem miedzi. W przypadku tej części pracy opis dotyczy zmian powierzchniowych wywołanych adsorpcją/desorpcją anionów siarczanowych bez lub z występowaniem koadsorpcji kationów miedzi w zakresie niepełnej monowarstwy (badania w zakresie podpotencjałowym). Rozdział kończy opis powierzchni (111) monokryształu miedzi w analogicznych warunkach jak poprzednio, w wodnym roztworze kwasu siarkowego. Ta ostatnia część rozdziału bazuje na opublikowanych wynikach dr Wilmsa i wsp. (odnośnik [92]). Zapewne Doktorant zamieścił tą część w dysertacji aby umożliwić interesujące porównanie struktury powierzchni Cu(111) i zachodzących zmian wywołanych warunkami elektrochemicznymi monokryształu i cienkiej warstwy na podłożu Au(111). Należy podkreślić i traktować jako atut pracy, iż pomimo faktu że celem omawianego rozdziału trzeciego jest podanie informacji o stosowanych w pracy podłożach głównie na podstawie danych literaturowych, to Doktorant dodaje do opisu szereg własnych wyników, jak: obrazy STM rekonstrukcji powierzchni złota (Rysunki 3.3, 3.4), woltamogramy i obrazy STM dla różnych potencjałów powierzchni Au(111) w roztworze kwasu siarkowego (Rysunki 3.5 i 3.6), oraz woltamogram i obrazy STM pokazujące zmiany powierzchniowe towarzyszące depozycji miedzi na powierzchni złota w zakresie podpotencjałowym (Rysunek 3.7). Część tych wyników została już opublikowana przez Doktoranta (odnośnik [88]). Kolejny rozdział czwarty dedykowany jest opisowi drugiego badanego adsorbatu jakim jest cząsteczka porfiryny. W rozdziale tym znajdujemy informacje o podstawowych właściwościach fizykochemicznych cząsteczki, możliwych procesach transferu ładunku w cząsteczce, oraz adsorpcji porfiryn na powierzchni Cu(111) w warunkach elektrochemicznych. Ta ostatnia część rozdziału bazuje na opublikowanych wynikach badań Hai i wsp. z grupy prof. K. Wandelta

(odnośnik [127]). Należy podkreślić, iż powyższe rozdziały stanowiące opisową część dysertacji zawierają poprawne i dobrze wybrane informacje dla zrozumienia badań własnych Doktoranta, co potwierdza Jego dobre przygotowanie z zakresu zarówno wiedzy teoretycznej jak i praktycznej dotyczącej stosowanych metod badawczych.

Najistotniejszą część rozprawy stanowią dwa kolejne rozdziały o numerach piąty i szósty zawierające główne wyniki badań własnych Doktoranta. Na uznanie zasługują wysokorozdzielcze obrazy STM badanych powierzchni w warunkach elektrochemicznych. Ta wysoka rozdzielczość obrazów i lokalność pomiarów dostarczają szczegółowych informacji o strukturze powierzchni na różnych etapach występujących procesów elektrochemicznych i są wykorzystane przez Doktoranta do interesującej dyskusji, o wysokim poziomie merytorycznym. W rozdziale piątym znajdujemy wyniki badań własnych Doktoranta adsorpcji miedzi na powierzchni Au(111) w roztworze kwasu siarkowego i siarczanu miedzi. Do najbardziej znaczących osiągnięć w tej części pracy uważam:

- wykazanie dwuetapowości współadsorpcji miedzi i siarczanów na badanym podłożu Au (111) w zakresie do pojedynczej warstwy. W przypadku mniejszych pokryć miedzi do 2/3 monowarstwy adsorpcja przebiega w sposób charakterystyczny dla układu cienkowarstwowego. Warstwa w tym przypadku składa się ze słabiej upakowanych atomów miedzi w strukturę „plastra miodu", a aniony siarczanowe wbudowują się w istniejące luki atomowe tworząc uporządkowaną strukturę $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$. Osiągnięciem Doktoranta jest przeprowadzenie badań w szerszym zakresie potencjału uwzględniającym również zakres depozycji nadpotencjałowej. Dało to możliwość obserwacji i dokładnej charakterystyki uporządkowanej pełnej monowarstwy i pokryć wielowarstwowych. Doktorant po raz pierwszy pokazał, iż zwiększając pokrycie możliwym jest uzyskanie przy znacznie ujemnym potencjale pseudomorficznej warstwy miedzi na powierzchni Au(111) z odmiennym do poprzedniego uporządkowaniem anionów siarczanowych o strukturze $\sqrt{3} \times \sqrt{7}$. Jest to uporządkowanie jakościowo zbieżne z obserwowanym w przypadku adsorpcji anionów siarczanowych na powierzchni (111) monokryształu miedzi. Obserwowane są jednak różnice ilościowe wymiarów komórki elementarnej potwierdzające występowanie naprężeń w przypadku badanych układów cienkowarstwowych.

- wykazanie możliwości generacji uporządkowanych pokryć wielowarstwowych miedzi i współadsorbowanych siarczanów na badanej powierzchni złota. W tej części pracy jestem pod wrażeniem bardzo dojrzałej dyskusji wyników eksperymentalnych. Jednym z przykładów jest precyzyjna analiza przyczyn niespodziewanie małej różnicy, w

obserwowanych obrazach STM, pomiędzy grubościami warstw podwójnej i pojedynczej miedzi pokrytych siarczanami. Doktorant po słusznym wykluczeniu czynnika elektronowego doszedł do wniosku, iż obserwowane różnice grubości warstw odpowiadają rzeczywistej geometrii, a niespodziewana mała różnica wynika z innego uporządkowania anionów siarczanowych w obu warstwach. Drugim przykładem jest dyskusja wymiarów obserwowanych struktur Moire w zależności od grubości pokrycia (liczby warstw). Doktorant w precyzyjnie przeprowadzonej analizie zwraca słusznie uwagę i uzasadnia, iż obserwowane rozbieżności wymiarów struktur Moire mogą być konsekwencją wzajemnej rotacji kolejnych warstw analizowanych pokryć wielowarstwowych. Chciałbym szczególnie w tym miejscu podkreślić wysoką jakość uzyskiwanych przez Doktoranta obrazów STM. Przykładem są wysokorozdzielcze obrazy powierzchni wielowarstw prezentowane na Rysunkach 5.19 i 5.20 z jednocześnie widocznym ułożeniem anionów siarczanowych i długozasięgową strukturą Moire. Tak precyzyjne obrazy umożliwiły obserwacje dyskretnych szczegółów topologii powierzchni np. rozbieżności na poziomie kilku stopni kierunków uporządkowania siarczanów względem kierunków struktury Moire. Taka jakość uzyskiwanych przez Doktoranta zdjęć świadczy o Jego dużych umiejętnościach w zakresie prowadzenia badań mikroskopią tunelową.

W ostatnim szóstym rozdziale opisano wyniki drugiej części badań własnych Doktoranta dotyczących adsorpcji cząsteczek porfiryn na powierzchni Au (111) w analogicznych warunkach w roztworze kwasu siarkowego i siarczanu miedzi. Należy podkreślić, iż jest to złożony układ adsorpcyjny, w którym należy brać pod uwagę współadsorpcję zarówno miedzi, siarczanów, jak i porfiryn. Wartym podkreślenia wynikiem Doktoranta w tej części pracy jest pokazanie możliwości uzyskania w tak złożonym układzie w określonych warunkach elektrochemicznych (znacznie ujemnego potencjału) w pełni uporządkowanej warstwy, w której porfiryny adsorbują się w sposób zorganizowany na pseudomorficznej monowarstwie miedzi pokrytej warstwą siarczanów o stabilnej strukturze $\sqrt{3} \times \sqrt{7}$. W przypadku zastosowania wyższego potencjału występujące wtedy nieuporządkowanie warstwy siarczanów na warstwie miedzi indukuje brak uporządkowania w warstwie porfiryn.

Jak już napisałem praca dotyczy badań złożonych układów tak pod względem adsorpcyjnym jak i elektrochemicznym, analiza i dyskusja wyników nie jest więc prosta. Tym bardziej istotnym jest, że dysertacja przygotowana jest starannie i napisana poprawnym językiem. Oczywiście w tak obszernej pracy wystąpiły pojedyncze pomyłki edytorskie, ale jest ich rzeczywiście mało. Przykładem jest błąd w opisie Rysunku 3.6 (na

stronie 64) w którym Doktorant odnosi się do pików woltamogramu o nazwie A/A', których na rysunku nie ma. Zapewne opis dotyczy pików oznaczonych literami P/P'.

Uwagi, które nasuwają się po przeczytaniu ocenianej pracy nie mają charakteru krytycznego, ale są wynikiem zainteresowania uzyskanymi wynikami:

1. Ważnym osiągnięciem Doktoranta jest obserwacja w pełni uporządkowanej struktury siarczanów $\sqrt{3} \times \sqrt{7}$ na pseudomorficznej monowarstwie miedzi. Takie uporządkowanie anionów siarczanowych i przebudowa warstwy występuje jedynie w warunkach bardzo ujemnego potencjału. W dość szerokim zakresie wyższych potencjałów warstwa siarczanów na monowarstwie miedzi jest nieuporządkowana. Doktorant porusza tą kwestię w dysertacji, ale jestem ciekawy szczegółowszej opinii Doktoranta na temat przyczyn powyższej reorganizacji warstwy pod wpływem potencjału.
2. Wyniki Doktoranta wskazują, iż warunkiem uzyskania uporządkowanej warstwy porfiryn w badanym układzie jest uporządkowanie podłoża, jakim w tym przypadku są aniony siarczanowe na pseudomorficznej warstwie miedzi. Uzyskanie takiej warstwy było zatem możliwe przy bardzo ujemnym potencjale -996 mV. Czy porfiryny stabilizują taki układ? To znaczy, czy późniejsze podwyższenie potencjału nie zmienia uporządkowania, czy może warstwa staje się nieuporządkowana, jak w przypadku obserwowanej po bezpośredniej depozycji przy potencjale -673 mV?
3. Byłbym zainteresowany szczegółowszym omówieniem stanu wiedzy z szerszego zakresu przedmiotowej tematyki. Co prawda w części opisowej dysertacji Doktorant podał np. szereg odnośników dotyczących badań różnymi metodami warstw miedzi na powierzchni złota (111), ale bez szczegółowszego omówienia. Takie znajdujemy jedynie w dwóch tematach: struktury powierzchni miedzi w roztworze kwasu siarkowego oraz adsorpcji porfiryn na powierzchni miedzi (na bazie dwóch publikacji, odpowiednio [92] i [127]). Jestem przekonany, że takie szczegółowsze omówienie dotychczasowego stanu wiedzy w szerszym zakresie jeszcze bardziej podkreśliłoby wartość osiągnięcia Doktoranta.

Podsumowując stwierdzam, iż mgr Bartosz Mądry przeprowadził bardzo interesujące sprzężone badania elektrochemiczne i mikroskopowe generacji warstw miedzi na powierzchni złota w warunkach elektrochemicznych oraz dodatkowej w tych warunkach współadsorpcji porfiryn. Wszystkie opisane prace eksperymentalne zostały przeprowadzone w sposób poprawny i rzetelny. Na uznanie zasługuje poziom pomiarów

eksperymentalnych, w szczególności wysokorozdzielczych obserwacji mikroskopowych. Stwierdzam, że recenzowana praca doktorska mgr Bartosza Mądrego spełnia ustawowe wymagania (art.13, Dz.U. Nr 65 poz 595 z dnia 14 marca 2003 r. z późniejszymi zmianami) i wnioskuję o dopuszczenie Doktoranta do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Jednocześnie, biorąc pod uwagę wysoką ocenę dysertacji zwracam się z wnioskiem o jej wyróżnienie. Podstawowym argumentem jest wartość naukowa badań Doktoranta, w szczególności dotyczących pomiarów depozycji miedzi na powierzchni złota w szerszym zakresie potencjału w warunkach elektrochemicznych, co umożliwiło po raz pierwszy obserwację i charakterystykę uporządkowanej pełnej monowarstwy i pokryć wielowarstwowych. Innym istotnym osiągnięciem Doktoranta są wyniki badań adsorpcji porfiryn w złożonym układzie elektrochemicznym i adsorpcyjnym. Pomimo złożoności układu Doktorant wykazał możliwość generacji w pełni uporządkowanej warstwy, w której porfiryny adsorbują się w sposób zorganizowany na pseudomorficznej monowarstwie miedzi pokrytej uporządkowaną warstwą siarczanów. Szczegóły uzasadnienia zawarte są w tekście recenzji. Istotnym argumentem uzasadnienia wniosku jest również złożoność eksperymentalna podjętych przez Doktoranta badań i bardzo wysoka jakość uzyskanych przez Niego wyników, w szczególności dotyczących rozdzielczości obserwacji mikroskopowych. Wyniki i ich dyskusja są wartościowe, istotne tak w aspekcie właściwości konkretnych układów, ale również w szerszym zakresie, np. analizie polimorfizmu, tj. różnego przebiegu formowania powierzchni w trójwymiarowym krysztale i układach dwuwymiarowych.

Robert Nowakowski

Warszawa, dn. 7 października 2019 r.