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
email: fizyka@umcs.lublin.pl; www: fizyka.umcs.lublin.pl

dr hab. Ryszard Zdyb, prof. UMCS
Zakład Fizyki Powierzchni i Nanostruktur
e-mail: ryszard.zdyb@umcs.pl

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Agaty Sabik
pt. "Cienkie warstwy ftalocyjanin na powierzchni srebra (100)"

Konwencjonalna elektronika w zdecydowanej większości oparta jest na półprzewodnikach, pośród których największą rolę odgrywa krzem. Poszukiwania nowych materiałów umożliwiających szybsze przesyłanie i przetwarzanie informacji przy jednoczesnym zmniejszeniu zużycia energii doprowadziły w ostatnich latach do rozwoju dwu innych dziedzin nauki i techniki: elektroniki molekularnej i spintroniki. Z kolei zainteresowanie układami zawierającymi molekuły o niezerowych momentach magnetycznych zaowocowały połączeniem obu dziedzin i powstaniem spintroniki molekularnej.

Jednym z podstawowych zagadnień dotyczących badań układów molekularnych jest wytworzenie strukturalnie jednorodnych warstw molekularnych i związana z tym problematyka orientacji molekuł na powierzchni, na której są osadzane. Ułożenie molekuł zależy od wielu czynników m. in. od chropowatości podłoża, orientacji ściany krystalograficznej i oddziaływania pomiędzy molekułą a podłożem. Z kolei od orientacji molekuły i jej zmodyfikowanej po adsorpcji struktury elektronowej zależą jej właściwości elektronowe, transportowe i magnetyczne. Poznanie tych podstawowych informacji jest więc punktem wyjściowym do dalszego studiowania i dogłębnego zrozumienia badanych układów.

Rozprawa doktorska mgr Agaty Sabik dotyczy wytwarzania i badania podstawowych właściwości fizycznych układów molekuł osadzanych na metalicznej powierzchni. Autorka studiuje warstwy ftalocyjanin kobaltu i miedzi, i w pełni fluorowaną ftalocyjaninę miedzi w zakresie pokryć od submonowarstwowych do kilku warstw naniesionych na powierzchnię (100) srebra. Praca doktorska została wykonana na Wydziale Fizyki i Astronomii Uniwersytetu Wrocławskiego. Promotorem rozprawy jest pani dr hab. Grażyna Antczak.

Rozprawa została napisana w języku polskim. Składa się ze wstępu, sześciu rozdziałów, wniosków podsumowujących wyniki przeprowadzonych badań, dwóch dodatków i spisu literatury. Całość liczy 129 stron.

W pierwszym rozdziale rozprawy znajdują się podstawowe informacje dotyczące ftalocyjanin. Omówiona została ich budowa oraz sposoby oddziaływania z powierzchnią metali. W szczególności zaprezentowane zostały ftalocyjanina kobaltu, fatlocyjanina miedzi oraz całkowicie fluorowana ftalocyjanina miedzi – molekuły badane przez Autorkę. Doktorantka dokonuje analizy porównawczej badanych molekuł z innymi molekułami. Analiza dotyczy zmian pracy wyjścia, różnych konfiguracji adsorpcji cząsteczek, a także tworzonych na powierzchniach metali nadstruktur indukowanych osadzaniem ftalocyjanin. Omówione zostały zjawiska zachodzące na powierzchni metalu podczas początkowego etapu osadzania cząsteczek oraz wzrost warstw molekularnych. W dalszej części znajduje się porównanie parametrów termicznej desorpcji molekuł z różnych powierzchni.
Rozdział drugi poświęcony jest metodom badawczym wykorzystanym w przeprowadzonych eksperymentach. Autorka omawia podstawy fizyczne używanych technik oraz aparaturę pomiarową. Są to: (i) metoda Andersona i spektroskopia UPS – do określenia zmian pracy wyjścia, (ii) dyfrakcja niskoenergetycznych elektronów LEED – do określenia struktury krystalograficznej powierzchni, w szczególności tworzących się nadstruktur i ich parametrów sieciowych oraz (iii) skaningowa mikroskopia tunelowa – do określenia morfologii powierzchni.
Trzeci rozdział rozprawy dotyczy szczegółów przeprowadzonych eksperymentów. Omówione zostały dwa próżniowe układy pomiarowe, oba z ciśnieniem bazowym rzędu 10^{-10} mbara, w których wykonane zostały eksperymenty. W części tej Autorka przedstawia również wyniki otrzymane wyżej wymienionymi technikami dla używanego w eksperymentach podłoża – Ag(100).
Rozdziały czwarty, piąty i szósty tworzą najważniejszą część rozprawy – zawierają wyniki przeprowadzonych eksperymentów, ich analizę i wnioski.
Rozdział czwarty poświęcony jest badaniom zmian pracy wyjścia oraz zmian w strukturze elektronowej w pobliżu krawędzi Fermiego podczas osadzania ftalocyjanin na powierzchni Ag(100). Otrzymane wyniki wskazują na zmniejszanie się pracy wyjścia wraz ze wzrostem pokrycia aż do całkowitego wypełnienia pierwszej warstwy molekułami CoPc i CuPc, przy którym praca wyjścia osiąga minimum. W przypadku molekuł $F_{16}CuPc$ zaobserwowany został wzrost pracy wyjścia. Na podstawie zmian pracy wyjścia Doktorantka wnioskuje również o zmianach wartości współczynnika odbicia powolnych elektronów w badanych układach. Osadzenie pojedynczej warstwy molekuł powoduje jego znaczący spadek, o około 30%. Wykonując pomiary UPS Autorka zaobserwowała ewolucję struktury elektronowej układu molekuła – podłoże Ag(100) wraz z grubością osadzanych warstw molekularnych i kształtowanie się stanów molekularnych w pobliżu krawędzi Fermiego.
Rozdział piąty dotyczy określenia struktury krystalograficznej i morfologii ultra cienkich warstw molekularnych. Eksperymenty wykonano dla pokryć w zakresie

od submonowarstwowych do kilku monowarstw, oraz różnych temperatur nanoszenia i wygrzewania. Badania przeprowadzono metodami LEED i STM. W przypadku submonowarstwowych pokryć, do 0,8 ML, zaprezentowane wyniki wskazują na istnienie na powierzchni srebra w temperaturze pokojowej 2D gazu molekularnego. Powyżej 0,8 ML tworzą się uporządkowane struktury, których periodyczność oraz ułożenie względem podłoża zależą od temperatury preparatyki (osadzania lub wygrzewania) oraz od składu chemicznego molekuł.
Ostatni, szósty rozdział poświęcony jest badaniom stabilności temperaturowej i termicznej desorpcji warstw CoPc. Na podstawie zmian pracy wyjścia oraz zmian w strukturze krystalograficznej określona została ewolucja morfologii warstw molekularnych wraz ze wzrostem temperatury. Wyznaczono również energie aktywacji desorpcji i współczynniki przedeksponencjalne dla molekuł CoPc znajdujących się w stanie gazu 2D oraz dla pojedynczej i podwójnej warstwy molekuł.

Cele rozprawy doktorskiej zostały zdefiniowane we *Wstępie* pracy. Pierwsze dwa dotyczą pomiaru zmian pracy wyjścia „układów metal-warstwy molekularne", przy czym jeden związany jest z implementacją metody Andersona w badaniach tego typu układów. Jako kolejne cele Doktorantka wymienia „określenie zależności właściwości strukturalnych i elektronowych cienkich warstw" badanych fatlocyjanin w zależności od składu chemicznego cząsteczek oraz określenie stabilności temperaturowej warstw CoPc osadzanych na powierzchni Ag(100).

Pośród wielu wartościowych wyników zawartych w rozprawie na szczególne podkreślenie zasługuje przeprowadzenie systematycznych badań nadstruktur tworzących się na powierzchni srebra po osadzeniu badanych molekuł, określenie ich podstawowych parametrów krystalograficznych i zmian zachodzących pod wpływem temperatury. Warto zauważyć, że niektóre spośród obserwowanych rekonstrukcji nie były dotychczas znane i zostały zaobserwowane pierwszy raz np. (5x5)R±37° i R-11,8° dla molekuł CoPc. Interesującym wynikiem jest wykazanie istnienia 2D gazu molekularnego w pokojowej temperaturze w przypadku wszystkich badanych cząsteczek do pokryć około 0,8 ML oraz zaobserwowanie początków zarodkowania i tworzenia stabilnych, uporządkowanych struktur przy powierzchniowych defektach.

Bardzo interesującym pomysłem jest określenie współczynnika odbicia elektronów o niskiej energii od warstw molekularnych na podstawie wyników pomiarów zmian pracy wyjścia. Znajomość współczynnika odbicia elektronów ma bardzo duże znaczenie we wszelkich spektroskopiach wykorzystujących powolne elektrony. W tym miejscu pojawia się pytanie dla jakiej energii elektronów wykonane zostały pomiary i czy były robione eksperymenty dla różnych energii podczas osadzania warstwy? Czy wykonano pomiary charakterystyk $I(V)$ przy określonej grubości warstwy np. 1 ML? Pomiary tego typu mogłyby dostarczyć informacji na temat struktury elektronowej powyżej poziomu próżni.

W dyskusji dotyczącej wyników otrzymanych metodą Andersona i LEED Doktorantka stwierdza, że padająca na warstwę molekuł wiązka elektronów wpływa na molekuły powodując np. dekompozycję warstwy. Czy badany był wpływ energii padających elektronów i natężenia prądu wiązki na proces dekompozycji warstwy molekularnej? Od jakiej energii elektronów w warstwie zachodzą procesy destrukcyjne?

Inne pytania i uwagi
- Pomiary UPS dokonywano przy ciśnieniu 10^{-7} mbara (str. 61). Czy jest to ciśnienie bazowe, czy ciśnienie helu?
- Dla jakiego natężenia prądu (i dlaczego dla takiej wartości) charakterystyki $I(U)$, rys. 4.1.1a, wyznaczono zależność przedstawioną na rys. 4.1.1b?
- W jaki sposób normalizacja krzywych przedstawionych na rys. 4.1.1 usuwa problem zmiany sposobu oddziaływania próbki z wiązką?
- Dla jakiego natężenia prądu wyznaczono wartość +0,31 V przesunięcia krzywych czystego podłoża Ag i 1 ML CoPc, rys. 4.1.2b?
- Rozważając zmiany pracy wyjścia i współczynnika odbicia warstw CoPc wraz z temperaturą Autorka stwierdza, że „…powierzchnia po wygrzaniu nie wraca do stanu sprzed adsorpcji.” Z tego faktu wnioskuje, że cząsteczki molekuł mogą ulegać dekompozycji. Czy rozważany/sprawdzany był scenariusz zanieczyszczenia powierzchni Ag po wygrzewaniu w zakresie temperatur 750 K – 830 K? Jakie było ciśnienie podczas wygrzewania?
- Aby otrzymać obraz dyfrakcyjny nie jest konieczne istnienie „uporządkowania dalekozasięgowego … rzędu 10-20 nm”, str. 48.

Układ rozprawy jest prawidłowy, a kolejne rozdziały tworzą logiczny ciąg. Całość napisana jest w sposób bardzo przejrzysty jednak Autorka nie uniknęła pewnych potknięć np. technicznych, żargonu itp:
- „Rozmieszczenie refleksów na obrazach RHEED koresponduje z rozmieszczeniem atomów srebra widocznym na obrazach STM”,
- „Granatowa krzywa koresponduje z obrazami LEED i STM…”
- Rys. 4.2.1.1 jest tylko jeden – nie ma rys. (b).

Przedstawione powyżej komentarze, pytania i uwagi nie umniejszają naukowej wartości wyników i ich analizy. W pracy zaprezentowano wiele ważnych rezultatów, które w istotny sposób zwiększają naszą wiedzę dotyczącą układów warstwa molekularna – powierzchnia metalu. Otrzymane wyniki stały się podstawą czterech artykułów opublikowanych w prestiżowych czasopismach: *Applied Surface Science*, *Review of Scientific Instruments*, *Journal of the American Chemical Society* i *Journal of Physical Chemistry C*.

Podsumowując, przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska stanowi jednolity i całościowy opis podstawowych właściwości fizycznych układów warstwa molekularna – metaliczne podłoże. Stanowi więc oryginalne rozwiązanie problemu naukowego. Tym samym stwierdzam, że rozprawa doktorska mgr Agaty Sabik spełnia wymagania ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym stawiane rozprawom doktorskim i może być dopuszczona do dalszych etapów przewodu doktorskiego.