



WYDZIAŁ FIZYKI I ASTRONOMII

INSTYTUT FIZYKI DOŚWIADCZALNEJ

pl. Maxa Borna 9
50-204 Wrocław

tel. +48 71 375 93 02
fax +48 71 328 73 65

sekr@ifd.uni.wroc.pl | www.ifd.uni.wroc.pl

Wrocław, 10.06.2020

Dr hab. Grażyna Antczak, prof. UWr
Instytut Fizyki Doświadczalnej
Wydział Fizyki i Astronomii
Uniwersytet Wrocławski
Pl. Maksy Borna 9
50-204 Wrocław

RECENZJA PRACY DOKTORSKIEJ

mgr Pauliny Powroźnik

pt. „Sensing mechanism in semiconducting hybrid structures
for DMMP detection”

Przedstawiona do recenzji praca doktorska mgr Pauliny Powroźnik dotyczy badań własności warstw półprzewodnikowych, będących kandydatami na warstwy wykorzystywane w detekcji silnie toksycznych związków, takich jak np. sarin. Do badań eksperymentalnych został wykorzystany przez doktorantkę metylofosfonian dimetylu, (DMMP) posiadający, analogiczne do sarinu, wiązanie między fosforem a tlenem, które jest kluczowe dla adsorpcji tej molekuly na powierzchni. Zamiennik ten, z powodu jego mniejszej toksyczności, standardowo jest używany w badaniach wstępnych prowadzonych w laboratoriach badawczych.

Tematyka pracy dotyczy bardzo aktualnych badań nad wykorzystaniem warstw molekularnych złożonych z ftalocyjanin (Pc) do badań nad detekcją sarinu oraz DMMP. Badania te mogą znaleźć szerokie zastosowanie w urządzeniach detekcyjnych, jakimi są czujniki gazowe. Przedstawione w pracy wyniki mają jednak charakter badań podstawowych. Mechanizm detekcji dla DMMP został potwierdzony eksperymentalnie tylko dla warstw Pcs pokrytych palladem lub tlenkiem palladu. Niesprawdzony został natomiast dla obszernie przebadanego przez doktorantkę, od strony własności fizykochemicznych, układu hybrydowego MO_3/Pc .

Doktorantka przeprowadziła badania energii adsorpcji DMMP na różnych molekułach Pc przy użyciu teorii funkcjonału gęstości (DFT). Morfologię układów hybrydowych, których składnikiem były warstwy molekularne złożone z molekuł Pc,

obrazowała techniką mikroskopii sił atomowych (AFM). Do badań własności elektronowych i chemicznych układów zastosowała spektroskopię fotoemisyjną w zakresie promieniowania X (XPS) oraz w zakresie promieniowania UV (UPS). Stabilność termiczną oraz desorpcję termiczną sprawdziła przy użyciu spektroskopii desorpcji termicznej (TDS).

Praca doktorska powstała w Instytucie Fizyki Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach pod opieką naukową dr. hab. inż. Wiesława Jakubika, prof. PŚ oraz dr. hab. inż. Macieja Krzywieckiego. Praca napisana jest w języku angielskim i ma standardowy układ. Liczy 101 stron, zawiera 254 referencji literaturowych, spis skrótów użytych w pracy, oraz spis publikacji i prezentacji konferencyjnych doktorantki. Warto tutaj zauważyć, że doktorantka jest współautorem 11 publikacji, z czego cztery są bezpośrednio związane z tematem pracy doktorskiej.

Pracę rozpoczyna wstęp, który zawiera niezbędne elementy takie jak: motywację podjętych badań, porównanie struktury molekuł sarinu i DMMP, powody dla których omawiane w pracy układy hybrydowe powinny być użyteczne jako warstwy detekcyjne dla czujników gazowych. Wyjaśniony tutaj zostaje dobór wykorzystanych technik eksperymentalnych. We wstępie doktorantka nakreśla także dwa podstawowe cele swojej pracy doktorskiej:

- „Development of a fundamental approach for gas sensors investigation based on computational modeling and experimental investigation of gas adsorption mechanisms”
- “Application of the proposed methodology for evaluation of sensing mechanism in DMMP detection by semiconducting hybrid structures based on selected Pcs and metal oxides”.

W mojej opinii, doktorantce udało się osiągnąć pierwszy cel pracy, czyli poznać własności podstawowe materiałów używanych w czujnikach gazowych, poprzez wyznaczenie własności adsorpcyjnych tych materiałów przy użyciu metod eksperymentalnych oraz modelowania komputerowego. Osiągnięcie drugiego celu, czyli zastosowanie wypracowanej metodologii do oszacowania zdolności detekcyjnych struktur hybrydowych bazujących na kombinacji warstw wybranych Pc z tlenkami metali byłoby pełne, jeśli zostałyby przebadane własności detekcyjne warstw hybrydowych MO_3/Pc .

W rozdziale drugim pracy autorka rozprawy przedstawia podstawy działania

czujników gazowych, omawia zjawisko adsorpcji oraz zmiany własności elektronowych wywołane przez adsorpcję gazu na powierzchniach półprzewodzących. Zjawiska opisane w tym rozdziale są istotne przy interpretacji przedstawionych danych eksperymentalnych, a opis ich pozwala na zrozumienie przeprowadzonych analiz.

W rozdziale trzecim znajduje się przegląd literaturowy materiałów używanych w detekcji DMMP. Doktorantka identyfikuje tutaj podstawowe czynniki mające wpływ na własności detekcyjne poszczególnych grup materiałów. Przedstawia znane mechanizmy oddziaływań molekuł DMMP z poszczególnymi materiałami organicznymi i nieorganicznymi.

W rozdziale czwartym doktorantka przedstawia wykorzystane przez nią techniki badawcze oraz opisuje metody teoretyczne wykorzystane w pracy. Najobszerniejszy opis uzyskały, stosowane przez doktorantkę, metody teoretyczne. To właśnie wyniki obliczeń stanowią najobszerniejszą część wyników przedstawionych w pracy. Obliczenia są dość uproszczone, najczęściej liczone jest oddziaływanie jednej molekuly Pc z jedną molekułą DMMP. Zanedbywana jest obecność warstw podpowierzchniowych. Nieprzebadany został także wpływ oddziaływań międzymolekularnych na energię adsorpcji. Metody eksperymentalne opisane są skromniej, ale w sposób wystarczający dla zrozumienia fizycznych podstaw zjawisk badanych w niniejszej pracy.

Podstawą detekcji gazu toksycznego na powierzchni jest pomiar zmian oporności układu w obecności gazu. W opisie sposobu detekcji gazu poprzez czujnik gazowy, brakuje informacji jak zrealizowane były kontakty pomiarowe w badanym układzie. Podrozdział 4.3 poświęcony jest sposobie przygotowania próbek do przedstawionych badań. Brakuje tutaj – moim zdaniem – informacji o wpływie warunków próżniowych użytych podczas naparowania molekuł na własności warstwy, szczególnie że później następuje porównanie uzyskanych wyników do wyników modelowania teoretycznego, które odbywa się w idealnych warunkach próżniowych.

W rozdziale piątym przedstawiono oryginalne wyniki uzyskane przez doktorantkę. Podzielony jest on na dwie główne części. Pierwsza dotyczy uzupełnienia wcześniejszych badań dotyczących układu Pc/Pd o analizę XPS, AFM oraz modelowanie teoretyczne. W tej części przebadana została także reakcja czujnika z warstwą detekcyjną złożoną z CuPc, CuPc/Pd oraz H₂Pc/Pd, na obecność DMMP. Druga część rozdziału piątego poświęcona jest poznaniu własności warstw detekcyjnych dla DMMP złożonych z Pc oraz układów hybrydowych MO₃/Pc. W tej części nieprzebadana została

reakcja czujnika na obecność DMMP.

Tytuł podrozdziału 5.1 brzmi: „First approach: Metal-free phthalocyanine/palladium structures”. Zaskakujące jest, że w tym podrozdziale opisane są także warstwy z udziałem molekuly CuPc, która nie jest „metal-free”. Doktorantka stwierdza, że warstwa CuPc nie jest dobrą warstwą detekcyjną dla DMMP. Pokrycie warstwy CuPc palladem poprawiło własności detekcyjne układu, lecz wyniki nadal nie były satysfakcjonujące z powodu uzyskania mniejszych zmian oporności dla ekspozycji przy większym stężeniu DMMP (300 ppb) w porównaniu do ekspozycji dla stężenia niższego (60 ppb). W dalszej części tego rozdziału doktorantka skupia się na badaniach warstw złożonych z H₂Pc/Pd. Podsumowanie pierwszej części rozdziału piątego odnosi się tylko do wyników dla układu H₂Pc/Pd/PdO. Brakuje tutaj analizy porównawczej układów CuPc/Pd oraz H₂Pc/Pd oraz próby znalezienia powodów innego zachowania tych dwóch układów. Możliwe jest, że np. inna temperatura naparowania palladu na warstwę CuPc spowodowałaby zmianę morfologii warstwy Pd i tym samym zmieniłaby własności detekcyjne układu. W tej części pracy doktorantka, w moim odczuciu niefortunnie, używa pojęcia monowarstwa („monolayer”). Warstwy przez nią badane mają grubość 10-100 nm, więc znajduje się tam znacznie więcej, aniżeli jedna warstwa molekularna. Moim zdaniem powinno tutaj być użyte sformułowanie „monomolecular layer”.

Doktorantka przeprowadziła badania morfologii układu przy użyciu AFM. Opisana została tutaj chropowatość powierzchni. Na obrazach wyraźnie widoczne są nanoklastry o specyficznym kształcie. Ich kształt może być związany ze zdolnościami detekcyjnymi warstw, ponieważ defekty powierzchniowe są zazwyczaj miejscami aktywnymi dla adsorpcji. Ciekawe też byłoby porównanie obrazów AFM dla warstwy H₂Pc pokrytej palladem (rys. 5.3d) i tlenkiem palladu (rys. 5.7a). Ta druga powierzchnia wykazuje znacznie mniejszą chropowatość, ale znacznie większą różnorodność dostępnych miejsc adsorpcyjnych, co mogłoby pomóc w zrozumieniu podstaw mechanizmu detekcji. Brakuje także informacji o tym, jak typowe są obrazy AFM. Jest to istotne, ponieważ AFM jest techniką lokalną. Z pracy też nie sposób dowiedzieć się, dlaczego powierzchnia przedstawiona na rys. 5.3d różni się od tej z rys. 5.7a. Z podpisu rysunków wynika, że rys. 5.3 odnosi się do układu H₂Pc/Pd, podczas gdy rys. 5.7a do układu H₂Pc/PdO. Jakie były różnice w przygotowywaniu tych próbek? Czy zostały przeprowadzone jakieś dodatkowe starania, aby powierzchnia pokazana na rys. 5.3d nie

zawierała tlenków palladu? Np. nie miała kontaktu z atmosferą zawierająca tlen?

Druga część rozdziału piątego poświęcona jest adsorpcji DMMP na różnych metalo-ftalocjaninach, MO_3 oraz na układzie hybrydowym MO_3/ZnPc . Znajduje się tutaj także podrozdział poświęcony badaniom DFT dla adsorpcji sarinu na warstwach Pc. W pracy opisana jest adsorpcja na różnych molekułach Pc. W pierwszym kroku zostało przeprowadzone modelowanie adsorpcji na CuPc , ZnPc , FePc i PbPc bez uwzględnienia oddziaływań van der Waalsa (vdW). W drugim kroku modelowano adsorpcję na CuPc , CoPc , ZnPc i NiPc z uwzględnionymi oddziaływaniami vdW. Nie jest zaskakującym fakt, że uwzględnienie oddziaływań (vdW) jest niezbędne dla otrzymania wiarygodnych wyników dla adsorpcji z udziałem molekuł organicznych. Brakuje w tym rozdziale analizy porównawczej adsorpcji DMMP na Pc z wbudowanym atomem metalu z badaną wcześniej adsorpcją na H_2Pc . Nie jest też jasne, czy w części bez oddziaływań vdW opisana została adsorpcja DMMP na molekułce CuPc , czy też na molekułce CoPc . W tekście pracy opisana jest adsorpcja na molekułce CuPc , podczas gdy na rys. 5.11a mamy „ CoPc/DMMP ”, a nie CuPc . Podobny problem jest z tabelą 5.2. W jej podpisie znajduje się CoPc , a w tabeli CuPc . Dekompozycja DMMP wraz z chemisorpcją części molekuły jest problemem przy adsorpcji DMMP na molekułach FePc i PbPc , gdyż prowadzi do zatrucia potencjalnego czujnika gazowego. Nie jest moim zdaniem jasne, czy dekompozycja molekuł FePc i PbPc zachodziłaby, jeśli w modelowaniu uwzględnione byłyby oddziaływania vdW. Z badań wynika, że najbardziej obiecującym kandydatem na warstwę detekcyjną jest ZnPc – z powodu formowania wiązania kowalencyjnego między molekułą DMMP a centralnym atomem Zn molekuły Pc - bez dekompozycji molekuły DMMP. Dlatego w dalszej części pracy doktorantka skupia się na szczegółowym modelowaniu adsorpcji DMMP na ZnPc .

W kolejnym podrozdziale doktorantka modeluje adsorpcję DMMP na klasterze MoO_3 . Podobnie jak w przypadku molekuł Pc, adsorpcja odbywa się poprzez utworzenie wiązania kowalencyjnego pomiędzy molekułą DMMP, a atomem Mo. Doktorantka stwierdza, że warstwa MoO_3 może być dobrym kandydatem na warstwę detekcyjną dla DMMP.

W kolejnych podrozdziałach przeprowadzona zostaje szczegółowa analiza teoretyczna – z uwzględnieniem oddziaływań vdW – konfiguracji geometrycznych adsorpcji DMMP na ZnPc oraz porównanie z adsorpcją DMMP na CuPc , CoPc i NiPc . Energia adsorpcji DMMP na ZnPc jest największa, co koreluje z najmniejszą odległością

między centralnym atomem molekuly Pc (Zn), a atomem O z DMMP. Następnie autorka pracy przystępuje do modelowania adsorpcji DMMP na monowarstwach złożonych z ZnPcs. Tutaj jako monowarstwę doktorantka definiuje pojedynczą warstwę molekuł, a nie – tak jak w poprzednim podrozdziale – warstwę molekuł 10-100 nm złożoną z jednego typu molekuł. Mamy tutaj do czynienia z wolnostojącą warstwą molekuł. Doktorantka rozważa monowarstwy o trzech gęstościach upakowania. Pierwszą z płasko położonymi molekułami o odległości międzymolekularnej 14 Å, drugą z płasko położonymi, ale zdeformowanymi z powodu odległości międzymolekularnej 12 Å oraz trzecią, z molekułami ułożonymi pod kątem w konfiguracji „out of plane” z odległością międzymolekularną 7.5 Å. Brakuje tutaj informacji, na czym polega zdeformowanie molekuly w monowarstwie typu II, jak i kątów dla ułożeń molekuł w monowarstwie typu III, czyli w konfiguracji „out of plane”. Taka monowarstwa niespecjalnie koreluje z ułożeniem molekuł w warstwie prawdziwego czujnika gazowego, ponieważ w czujniku nie występuje wolnostojąca warstwa molekuł. Mamy tam do czynienia z warstwą molekularną o grubości ok. 10 nm, która – jak wynika z obrazów AFM – nie jest płaska. Na działanie takiego czujnika będą mieć więc wpływ różnego rodzaju defekty warstw molekularnych oraz typ jej wzrostu. Dla warstw molekularnych o grubościach używanych w czujnikach gazowych prawdopodobnie zachodzi przejście z wzrostu molekularnego z 2D do 3D. Z tego powodu więcej informacji otrzymamy z modelowania adsorpcji na pojedynczej molekule, niż z modelowania adsorpcji na wolnostojących płaskich monowarstwach, czy nawet warstwach podwójnych molekuł, przedstawionych w kolejnym podrozdziale.

W następnym podrozdziale opisane są strukturalne, chemiczne, elektronowe i termiczne własności warstw hybrydowych MoO₃/ZnPc. Nie mam zastrzeżeń do przedstawionej tutaj analizy widm. Niepokojący jest natomiast brak obecności wyraźnego piku w sygnale XPS, który można by powiązać z obecnością fosforu na powierzchni po adsorpcji DMMP na ZnPc. Doktorantka słusznie zauważa, że sugeruje to bardzo niewielkie pokrycie DMMP. Przy niskim pokryciu zaskakujący jest jednak pomiar – przy użyciu UPS – bardzo dużej zmiany pracy wyjścia (aż 2 eV) związanej z adsorpcją DMMP. Co powoduje postanie tak dużego powierzchniowego momentu dipolowego, jeżeli pokrycie DMMP jest niskie?

Z badań TDS doktorantka wyznaczyła energię dla desorpcji używając równania Readheda. Równocześnie postuluje dekompozycję molekuł DMMP. Oznacza to, że

desorpcja termiczna nie jest jedynym procesem zachodzącym w układzie. Energia zużyta jest na co najmniej dwa konkurujące ze sobą procesy: desorpcję i dekompozycję. Istotne więc byłoby określenie, który z nich jest dominujący oraz porównanie otrzymanych wartości z energiami wiązań występujących w molekułe DMMP. Dodatkowo desorpcja następuje z różnych miejsc adsorpcyjnych. Prawdopodobnie rozbieżność wartości doświadczalnych i teoretycznych związana jest właśnie z tymi faktami.

Kolejny podrozdział poświęcony jest adsorpcji sarinu. Badania pokazują analogię między adsorpcją DMMP i sarinu na różnych molekułach Pc, co potwierdza zasadność stosowania molekuły DMMP jako zamiennik sarinu.

Pracę kończą podsumowania i wnioski. Niestety nie wszystkie sformuowane w pracy wnioski wydają się być zrozumiałe. Wniosek pierwszy, dotyczący układu Pc/Pd, brzmi: „The physisorption with formation of a surface dipole is the main sensing mechanism”. Nasuwa się więc pytanie: w jaki sposób adsorpcja fizyczna wraz z formowaniem się dipola powierzchniowego jest głównym mechanizmem detekcji?

Wniosek drugi brzmi: „Pd/PdO layer enhances the H₂Pc sensing performance by increasing the DMMP adsorption energy and forming metal nanoclusters on the H₂Pc surface that can help adsorbed gas diffusion into the sensing structure”. Nie jest, moim zdaniem, jasne, jak formowanie się nanoklastrów Pd/PdO pomaga zaadsorbowanemu gazowi dyfundować w strukturę warstwy detekcyjnej. W pracy nie była badana dyfuzyjność molekuł DMMP.

Wnioski sformułowane dla układu MO₃/Pc są bardziej logiczne, z wyjątkiem wniosku drugiego, który brzmi „ Among possible types of ZnPc layers orientations, the most preferable ones in DMMP sensor are those where molecules are planary well-ordered, so the preferable adsorption sites are available”. Jakie miejsca to miejsca preferowane? Autorka pracy nie sprawdziła, który układ molekuł jest najlepszy dla czujnika. Sprawdziła tylko wartości energii adsorpcji dla trzech wybranych warstw, które niewiele wspólnego mają z realnym ułożeniem molekuł w warstwie detekcyjnej czujnika.

Podsumowując, praca poświęcona jest głównie badaniom własności fizykochemicznych powierzchni, które w przyszłości mogłyby być wykorzystane jako warstwy detekcyjne dla czujników gazów toksycznych. Tytuł pracy „Sensing mechanism in semiconducting hybrid structures for DMMP detection” jest więc tylko częściowo

sformułowany adekwatnie do jej zawartości. Korelacja między własnościami fizykochemicznymi a własnościami detekcyjnymi czujnika przedstawiona została tylko dla układu Pc/PdO. Większa część pracy poświęcona jest wyznaczeniu własności fizykochemicznych warstw molekularnych Pc oraz MO₃/ZnPc. W przypadku tych układów korelacja nie została wykazana. Do porównania modelowania teoretycznego i badań doświadczalnych, konieczne jest dodatkowo sprawdzenie wpływu zanieczyszczeń na własności detekcyjne. To zanieczyszczenia w postaci tlenu poprawiły pracę czujnika z warstwą detekcyjną H₂Pc/Pd/PdO. Nie zmienia to jednak faktu, że badania własności fizykochemicznych warstw przeprowadzone są szczegółowo i wnoszą wkład w obecny stan wiedzy o materiałach hybrydowych.

Reasumując, stwierdzam, że przedstawiona do recenzji praca spełnia wymogi ustawy o tytule naukowym i stopniach naukowych. Doktorantka wykazała dobre opanowanie trudnych technik eksperymentalnych: AFM, XPS, UPS, TDS oraz modelowania teoretycznego. Zaprezentowała szeroką wiedzę teoretyczną. Praca jest napisana jasno i wykazuje elementy nowości w zakresie badań podstawowych dotyczących adsorpcji DMMP na molekułach Pc, stabilności termicznej DMMP na powierzchniach hybrydowych, własności elektronowych i chemicznych badanych układów.

Dr hab. Grażyna Antczak, prof. UWr

