

dr-hab. Janina Kopyra, prof. UPH  
Instytut Nauk Chemicznych  
Wydział Nauk Ścisłych i Przyrodniczych  
Uniwersytet Przyrodniczo-Humanistyczny  
w Siedlcach

## RECENZJA

**rozprawy doktorskiej mgr Katarzyny Madajskiej  
pt. „Związki koordynacyjne dla tworzenia nanostruktur metodą depozycji z fazy  
gazowej indukowanej ogniskowaną wiązką elektronów”**

Przedstawiona mi do oceny rozprawa doktorska mgr Katarzyny Madajskiej dotyczy ważnych i aktualnych zagadnień związanych z problematyką wytwarzania struktur metalicznych 2D i 3D w skali nanometrycznej. Nanomateriały metaliczne wykazują bardzo korzystne właściwości optyczne, termiczne, mechaniczne i katalityczne, w związku z tym mają bardzo szerokie potencjalne zastosowanie począwszy od zastosowań jako nanoukłady elektroniczne, poprzez układy nanomechaniczne, do zastosowań w diagnostyce i terapiach medycznych. Osadzanie nanostruktur 2D i 3D z rozdzielczością mniejszą niż 50 nm możliwe jest przy użyciu skupionej wiązki elektronów o energii od kilku do kilkuset keV (Focused Electron Beam Induced Deposition, FEBID). Intensywnie rozwijana w ostatnich kilkunastu latach technika FEBID polegająca na bombardowaniu wiązką elektronów zaadsorbowanego na powierzchni podłoża prekursora pozwala na tworzenie struktur o zdefiniowanych kształtach w jednoetapowym procesie. Kluczowym czynnikiem dla procesu wzrostu nanostruktur w przypadku tej techniki jest zastosowanie odpowiedniego, lotnego prekursora, który charakteryzuje się dużą wrażliwością na działanie wiązki elektronów. Efektywność procesu oddziaływania elektronów, zarówno wysokoenergetycznych (elektrony pierwotne) jak i niskoenergetycznych (elektrony wtórne), z prekursorem ma bezpośrednie odzwierciedlenie w rozdzielczości i czystości wytwarzanego depozytu. Obecnie w technice FEBID głównie wykorzystywane są prekursory, które stosowane są w procesie chemicznego osadzania z fazy gazowej. Ze względu na to, że nie spełniają one wymagań stawianych w stosunku do prekursorów techniki FEBID istnieje potrzeba poszukiwania prekursorów dedykowanych tej technice.

W tę tematykę wpisuje się rozprawa doktorska mgr Katarzyny Madajskiej, która została wykonana na Wydziale Chemii Uniwersytetu Mikołaja Kopernika w Toruniu pod kierunkiem dr. hab. Iwony Szymańskiej, prof. UMK. Rozprawa dostarcza nowych i ważnych informacji na temat potencjalnych prekursorów dla techniki FEBID.

Układ pracy jest typowy dla rozpraw doktorskich. Praca podzielona została na dwie części, *Część teoretyczną* – 45 stron i *Część doświadczalną* – 130 stron. *Część teoretyczna* obejmuje 6 rozdziałów, natomiast *Część doświadczalna* składa się z 4 rozdziałów. Całość poprzedza bardzo użyteczny *Wykaz stosowanych skrótów*, a kończą *Wnioski i uogólnienia*, *Streszczenie*, *Abstract* napisany w języku angielskim, *Spis rysunków*, *Spis tabel* oraz *Literatura*. Sumarycznie praca przedstawiona jest na 217 stronach, zawiera 119 rysunków, 43 tabele oraz 285 pozycji literaturowych. Należy podkreślić, że większość cytowanej literatury stanowią prace wydane w ostatnich kilku lub kilkunastu latach, co świadczy o bardzo dobrym rozeznaniu doktorantki w bieżącej literaturze przedmiotu. W materiałach uzupełniających zebranych w postaci 6 dodatków przedstawiony został dorobek doktorantki, na który składa się 9 oryginalnych publikacji wydanych w czasopiśmie z bazy *Journal Citation Reports* o wysokim współczynniku wpływu, 3 patenty i zgłoszenia patentowe oraz 5 wystąpień konferencyjnych (w tym 3 komunikaty ustne). Doktorantka odbyła 2 miesięczne staże zagraniczne w Swiss Federal Laboratories for Materials Science and Technology (Empa) w Thun w Szwajcarii, była wykonawcą w dwóch projektach badawczych a także brała udział w organizacji dwóch konferencji.

W Rozdziale I *Części teoretycznej* stanowiącym *Wstęp* doktorantka dokonała krótkiej charakterystyki nanomateriałów oraz ich właściwości. Przedstawiła technikę zogniskowanej wiązki elektronów (FEBID) stosowaną do nanoszenia struktur 2D i 3D w skali nanometrycznej i wynikające z jej stosowania wymagania odnośnie do potencjalnych prekursorów.

Kolejny rozdział stanowi syntetyczne omówienie właściwości fizykochemicznych miedzi i srebra oraz ich związków. Doktorantka pokrótce scharakteryzowała struktury kompleksów, w szczególności te zawierające ligandy N- i O-donorowe. Dokonała klasyfikacji kompleksów ze względu na ich stereochemię. Następnie omówione zostały metaliczne nanomateriały tworzone na bazie miedzi i srebra, ich właściwości oraz szerokie spektrum zastosowań od elektronicznych do medycznych.

W rozdziale zatytułowanym *Metody otrzymywania nanomateriałów z fazy gazowej* przedstawione zostały aktualnie stosowane metody wykorzystywane do osadzania z fazy gazowej. Doktorantka dokonała podziału tych metod na fizyczne i chemiczne wskazując,

ze z ich wykorzystaniem można otrzymywać zarówno metale, tlenki węglik, azotki, półprzewodniki jak i dichalkogenki metali przejściowych. W dalszej części rozdziału ze względu na tematykę pracy opisane zostały metody osadzania metali. Szczególnie szeroko przedstawione zostały metody osadzania z fazy gazowej, w których zachodzą reakcje chemiczne, tj. chemiczne osadzanie z fazy gazowej (CVD), osadzanie warstw atomowych (ALD) oraz jedna z nowszych technik polegająca na depozycji indukowanej zogniskowaną wiązką elektronów lub jonów (FEBID/FIBID). Metody te wymagają zastosowania tzw. prekursora, czyli związku będącego źródłem metalu w fazie gazowej. Doktorantka omówiła grupy prekursorów stosowanych w metodach CVD i ALD. Wskazała, że związki z tych grup wykorzystywane są również jako prekursory FEBID ze względu na odpowiednią lotność. Jak wynika z przeprowadzonego przez doktorantkę przeglądu literatury związki te nie spełniają jednak wymogów metody FEBID stąd też celem jej pracy było poszukiwanie nowych prekursorów dedykowanych tej metodzie. W szczególności doktorantka skupiła się na:

1. przetestowaniu wybranych kompleksów karboksylanowych, potencjalnych prekursorów metody FEBID,
2. zbadaniu wpływu centrum koordynacyjnego (Cu, Ag) oraz użytych O,O-, N,N- i N,O-donorowych ligandów na lotność kompleksów oraz ich rozkład pod wpływem nisko- i wysokoenergetycznych elektronów.

Osiągnięcie celów głównych przez doktorantkę wiązało się z realizacją szeregu zadań badawczych, tj. (i) synteza karboksylanów srebra(I) i miedzi(II) oraz ustalenie parametrów wstępnych do prowadzenia procesu osadzania metodą FEBID w oparciu o eksperymenty sublimacji i zmiennotemperaturową spektroskopię w podczerwieni, (ii) depozycja metodą FEBID oraz analiza uzyskanych depozytów metodami SEM, SEM-EDX, AFM oraz TEM, (iii) opracowanie metody syntezy nowych kompleksów srebra(I), miedzi(I) i miedzi(II) z ligandami N,N- i O,O-donorowymi oraz ich charakterystyka.

Podsumowując *Część teoretyczną* można stwierdzić, iż doktorantka w sposób właściwy odniosła się do najważniejszych zagadnień niezbędnych do przedstawienia wyników eksperymentalnych. Dobrze przedstawiła obecny stan wiedzy dotyczący tworzenia nanomateriałów z fazy gazowej, przede wszystkim metodami chemicznymi, w tym metodą FEBID, oraz określiła ograniczenia wynikające m.in. ze stosowania prekursorów niespełniających wymogów danej techniki, przez co jasny staje się cel rozprawy doktorskiej.

W *Części eksperymentalnej* przedstawiona została metodyka badań oraz preparatyka szeregu związków miedzi i srebra, w tym karboksylanów, amidynianów, niesymetrycznych imidoiloamidynianów oraz amidanów.

Część rozprawy poświęcona wynikom własnym doktorantki jest najbardziej obszernym rozdziałem pracy, w którym zebrany został bardzo bogaty materiał doświadczalny. Rozdział ten rozpoczyna się omówieniem wyników eksperymentów depozycji indukowanej zogniskowaną wiązką elektronów (FEBID) wykonanej przy współpracy z EMPA – Swiss Federal Laboratories for Materials Science and Technology w Szwajcarii. Eksperymenty FEBID przeprowadzono dla wybranej grupy związków tj. perfluorowanych karboksylanów srebra(I) i miedzi(II), nieperfluorowanych karboksylanów srebra(I) oraz perfluorowanych karboksylanów miedzi(II) z ligandem drugorzędowym. Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono, że na kształt oraz skład materiału depozytów ma wpływ zarówno rodzaj ligandów jak i centrum koordynacyjne. Zaobserwowano, że w przypadku większości związków temperatura odparowania prekursora w technice FEBID jest zbliżona do temperatury przechodzenia kompleksów do fazy gazowej w warunkach pomiaru techniką spektrometrii mas. Wykazano, iż w przypadku perfluorowanych karboksylanów srebra(I) zarówno tlen jak i fluor są bardziej efektywnie usuwane z cząsteczek prekursora niż w przypadku kompleksów miedzi(II) z analogicznym ligandem. Zaobserwowano też, że związki te wykazują tendencję do tworzenia struktur 3D o wysokiej zawartości srebra w związku z tym stanowią grupę obiecujących prekursorów w technice FEBID.

Druga część rozdziału *Wyniki i dyskusja* poświęcona została szczegółowej analizie składu i struktury nowych, zsyntetyzowanych przez doktorantkę, 18 związków srebra i miedzi. Doktorantka zastosowała: analizę elementarną, dyfrakcję promieni rentgenowskich, spektroskopię w podczerwieni, spektroskopię jądrowego rezonansu magnetycznego, spektrometrię mas, zmiennotemperaturową spektroskopię w podczerwieni, analizę termiczną, skaningową i transmisyjną mikroskopię elektronową, mikroskopię sił atomowych, co świadczy o rzetelności uzyskanych wyników. Na podstawie wyników uzyskanych metodą spektrometrii mas stwierdzono, że związki typu  $[\text{Cu}(\text{HAMD})_2(\text{O}_2\text{CR}_f)_4]$ , gdzie  $\text{R}_f = \text{C}_n\text{F}_{2n+1}$ ,  $n = 1 - 4$  (związki 17 – 20), efektywnie dostarczają nośników metalu w warunkach wysokiej próżni. Zauważono jednocześnie, że temperatura występowania jonu pseudomolekularnego zwiększa się wraz ze wzrostem długości perfluorowanego łańcucha węglowego. W związku z tym tylko związki 17 i 18 charakteryzują się temperaturą odparowania odpowiednią do zastosowań w komercyjnych systemach dostarczania gazy (GIS). Natomiast w przypadku kompleksów srebra źródło nośników metalu w fazie gazowej stanowią związki srebra(I) z *tert*-butyloaminą i perfluorowanymi karboksylanami. Jednak jak zauważono w pracy

związki te ulegają rozkładowi podczas ogrzewania z wydzieleniem *tert*-butyloaminy, w związku z tym nie spełniają wymagań stawianych potencjalnym prekursorom FEBID.

W kolejnym podrozdziale rozprawy omówione zostały wyniki eksperymentalne procesu chemicznego osadzania z fazy gazowej przeprowadzonego w reaktorze *hot-wall* pod ciśnieniem  $10^{-1}$  mbar, w atmosferze argonu. Wykazano, że związki jonowe  $[\text{Ag}(\text{NH}_2^t\text{Bu})_2](\text{CF}_3\text{CO}_2) \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  (11) oraz  $[\text{Ag}(\text{NH}_2^t\text{Bu})_2](\text{C}_2\text{F}_5\text{CO}_2)$  (12), heteroleptyczne kompleksy  $[\text{Cu}_2(\text{HAMD})_2(\mu\text{-O}_2\text{CR}_f)_4]$  (18) i (19), amidyniany srebra(I) i miedzi (I)  $[\text{Ag}_2(\mu\text{-AMDC}_2\text{F}_5)_2]$  (22) i  $[\text{Cu}_2(\mu\text{-AMDC}_2\text{F}_5)_2]$  (23) mogą stanowić prekursorzy w technice CVD. Natomiast kompleksy (24) i (26) okazały się być zbyt stabilne termicznie, w związku z tym utworzenie jednolitej warstwy osadu jest utrudnione.

Doktorantka podjęła się również zadania polegającego na określeniu wrażliwości związków na wysokoenergetyczną wiązkę elektronów o energii 20 keV i 200 keV. Ocena ta przeprowadzona została przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) oraz transmisyjnego mikroskopu elektronowego (TEM) i objęła wybrane związki, które wykazywały zdolność przechodzenia do fazy gazowej bez rozkładu. Obrazowanie SEM i TEM wykazało, że najbardziej wrażliwym kompleksem jest  $[\text{Cu}_2(\text{HAMD})_2(\mu\text{-O}_2\text{CC}_2\text{F}_5)_4]$  (18). Jednocześnie stwierdzono, że wiązanie Cu–O jest bardziej wrażliwe na działanie wysokoenergetycznej wiązki elektronów niż wiązanie Cu–N. Analogiczne zachowanie zaobserwowano w przypadku kompleksu  $[\text{Cu}_2(\mu\text{-AMDC}_2\text{F}_5)_2]$  (24). Natomiast w przypadku kompleksu  $[\text{Ag}_2(\mu\text{-AMDC}_2\text{F}_5)_2]$  (22) poddanego działaniu wiązki elektronów o energii 200 keV obserwowano tworzenie się krystalitów srebra, co wiązało się z pęknięciem wiązania Ag–N. Związek ten okazał się być trwałym w przypadku naświetlania wiązką o energii 20 keV. Dużą wrażliwość na elektrony o energii 200 keV wykazywał również kompleks  $[\text{Ag}_2(\mu\text{-NH})\text{OCC}_2\text{F}_5)_2]$  (28), który charakteryzuje się niską stabilnością termiczną.

W rozdziale 11 *Wnioski i uogólnienia* wyniki eksperymentalne uzyskane w ramach recenzowanej rozprawy zostały w sposób umiejętny i rzeczowy podsumowane. Za najważniejsze osiągnięcia rozprawy doktorskiej mgr Katarzyny Madajskiej można uznać:

- syntezę 18 kompleksów srebra(I), miedzi(I) i miedzi(II) z ligandami N,N-, O,O- i O,N-donorowymi oraz analizę ich składu i struktury,

- zaproponowanie mechanizmów rozkładu termicznego oraz rozpadu pod wpływem nisko- i wysokoenergetycznych elektronów badanych w ramach rozprawy kompleksów, potencjalnych prekursorów dla techniki FEBID,

- przeprowadzenie depozycji techniką FEBID oraz charakterystyka wytworzonych osadów Cu i Ag z wykorzystaniem zaawansowanych technik badawczych, w tym

skaningowej mikroskopii elektronowej, mikroskopii sił atomowych i transmisyjnej mikroskopii elektronowej.

W czasie lektury rozprawy zwracają uwagę zagadnienia, które powinny zostać szerzej omówione:

1. Szczegółowe omówienie procesów oddziaływania elektronów pierwotnych i wtórnych z prekursorami w technice FEBID. Procesy te są podstawą depozycji we wspomnianej technice.
2. Wyjaśnienie przyczyn, dla których wiązania Ag-O i Cu-O są bardziej wrażliwe na działanie wiązki elektronów niż wiązania Ag-N i Cu-N, odpowiednio.
3. Dlaczego fluor jest bardziej efektywnie usuwany z perfluorowanych kompleksów niż tlen?

Proszę aby doktorantka odniosła się do tych zagadnień w czasie publicznej obrony.

Oceniając rozprawę od strony edytorskiej, należy podkreślić, że została ona przygotowana w sposób bardzo staranny, z użyciem właściwego języka naukowego. Z obowiązku recenzenta muszę jednak wskazać drobne błędy i niedociągnięcia, które nie zmieniają mojej pozytywnej opinii o rozprawie doktorskiej Pani mgr Katarzyny Madajskiej: w spisie treści została pominięta *Część eksperymentalna* co utrudnia rozeznanie czytelnika wśród tak licznych rozdziałów i podrozdziałów; w pracy wielokrotnie powtarza się niefortunne sformułowanie „przy pomocy związku //wzór kompleksu// otrzymano depozyty”; str. 30 i dalsze strony „temperatura mieściła się w zakresie temperatur”; str. 36 „dodanie reaktywnego gazy, takiego jak tlen lub woda”; str. 40 „za tworzenie depozytów w FEBID odpowiedzialna jest wydajność procesów indukowanych elektronami”; str. 46 „fragmentacja kanałem DI jest bardziej wyraźna”. Wreszcie na str. 41 doktorantka stwierdza, że metoda skrzyżowanych wiązek elektron-cząsteczka ze spektrometryczną detekcją jonów daje możliwość określania bezwzględnych wartości przekrojów czynnych. Nie jest to stwierdzenie poprawne ze względu na to, iż metoda ta nie daje możliwości pełniej kontroli szeregu parametrów, które niezbędne są do określania bezwzględnych wartości przekrojów. Wartości przekrojów czynnych określane tą metodą są wartościami względnymi.

Podsumowując, rozprawa doktorska mgr Katarzyny Madajskiej zawiera oryginalne wyniki badań dotyczące wykorzystanie kompleksów srebra(I), miedzi(I) i miedzi(II) do osadzania nanomateriałów metodą FEBID. Doktorantka bardzo precyzyjnie zaplanowała i sumiennie przeprowadziła cały cykl badań z wykorzystaniem szerokiej gamy technik badawczych. Uzyskane wyniki zostały w bardzo wnikliwy sposób przedyskutowane i zinterpretowane, co pozwoliło doktorantce na sformułowanie kilku wniosków dotyczących

wpływu ligandów i centrum koordynacyjnego na efektywność reakcji kompleksów z elektronami oraz zaproponowanie potencjalnych prekursorów dla techniki FEBID. Nie ulega wątpliwości, że Doktorantka zrealizowała wszystkie postawione przed sobą cele badawcze.

Biorąc pod uwagę powyższe stwierdzam, że przedstawiona mi do oceny rozprawa doktorska mgr Katarzyny Madajskiej pt. „Związki koordynacyjne dla tworzenia nanostruktur metodą depozycji z fazy gazowej indukowanej zogniskowaną wiązką elektronów” spełnia wszelkie wymagania przewidziane Ustawą o stopniach i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki z dnia 14 marca 2003 (Dz. U. z 2003 r., nr 65, poz. 595 z późniejszymi zmianami) i wnioskuję do Rady Dyscypliny Nauk Chemicznych Wydziału Chemii Uniwersytetu Mikołaja Kopernika w Toruniu o dopuszczenie do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Jednocześnie, z uwagi na wysoki poziom naukowy recenzowanej rozprawy, wartościowe wyniki, formę ich prezentacji oraz dorobek publikacyjny doktorantki wnoszę o jej wyróżnienie.



(dr hab. Janina Kopyra, prof. UPH)

Siedlce, 30 sierpnia 2022