

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

POLITECHNIKA GDAŃSKA
WYDZIAŁ FIZYKI TECHNICZNEJ
I MATEMATYKI STOSOWANEJ

Wpłynęło dnia 20.04.2020
L. dz. 24/WFT:MS/5N/2020
Zał.

RECENZJA

**rozprawy doktorskiej mgr Sylwii Stefanowskiej-Tur
pt. „Oddziaływanie elektronów z wybranymi prekursorami metalicznych i
półprzewodnikowych nanostruktur wytwarzanych za pomocą skupionych wiązek
elektronowych”**

Procesy rozpraszania elektronów od wielu lat cieszą się dużym zainteresowaniem między innymi wśród chemików, fizyków oraz biologów. Wiedza na temat efektów fizykochemicznych wywoływanych działaniem elektronów na materię istotna jest z perspektywy zrozumienia zagadnień dotyczących chemii atmosfery, fizyki plazmy, astrofizyki, radiobiologii. Procesy inicjowane przez elektrony odgrywają również istotną rolę w wielu dziedzinach technologii. Ostatnie lata przyniosły rozwój nowej techniki umożliwiającej osadzanie nanostruktur materiałów przy użyciu skupionej wiązki elektronów o energii od kilku do kilkuset keV (Focused Electron Beam Induced Deposition, FEBID). W metodzie FEBID prekursor zaadsorbowany na powierzchni podłoża dysocjuje w wyniku bombardowania wiązką elektronów. Metoda ta, chociaż bardzo obiecująca, w dalszym ciągu obarczona jest pewnymi ograniczeniami, które przede wszystkim dotyczą rozdzielczości oraz czystości wytwarzanego depozytu. Pierwszy efekt związany jest z osadzaniem materiału poza strefą głównego strumienia elektronów, drugi natomiast wynika z niepełnego rozkładu prekursora. Obydwa efekty spowodowane są między innymi reakcjami cząsteczek prekursorów z wtórnymi elektronami generowanymi w wyniku oddziaływania wiązki pierwotnej z podłożem. Elektrony te generowane są z dużą wydajnością, zarówno wewnątrz jak i na zewnątrz obszaru oddziaływania pierwotnej wiązki elektronów i są odpowiedzialne za niecałkowitą dysocjację ligandów prekursorów FEBID. Istnieje zatem potrzeba opisu procesów inicjowanych przez elektrony zarówno pod względem jakościowym jak i ilościowym.

W tę tematykę wpisuje się rozprawa doktorska mgr Sylwii Stefanowskiej-Tur, która została wykonana w Laboratorium Fizyki Zderzeń Elektronowych, w Katedrze Fizyki Atomowej, Molekularnej i Optycznej Wydziału Fizyki Technicznej i Matematyki Stosowanej Politechniki Gdańskiej pod kierunkiem dr. hab. Pawła Możejko, prof. PG. Rozprawa dostarcza nowych i ważnych informacji na temat efektywności procesów rozpraszania elektronów na wybranych związkach będących potencjalnymi prekursorami dla metody FEBID.

Układ pracy jest typowy dla rozpraw doktorskich. Praca składa się z 6 podstawowych rozdziałów, zawierających 38 rysunków oraz 17 tabel. Całość poprzedzona jest spisem skrótów i symboli przygotowanym w wersji angielskiej oraz polskiej. Pracę kończą materiały uzupełniające zebrane w postaci 3 dodatków, spis rysunków, spis tablic oraz bibliografia. Należy podkreślić, że wśród cytowanej literatury znacząca liczba pozycji wydana została w ostatnich kilkunastu latach, co świadczy o dobrej znajomości przez Doktorantkę bieżącej literatury przedmiotu. W dodatku C zebrane zostały informacje o dorobku naukowym mgr Sylwii Stefanowskiej-Tur. Doktorantka wymienia 6 oryginalnych prac wydanych w czasopiśmie z bazy *Journal Citation Reports* o wysokim współczynniku wpływu, 1 pracę wydaną w materiałach konferencyjnych, kolejną przyjętą do druku oraz 11 abstraktów konferencyjnych. Wyniki zawarte w czterech z tych prac stanowią podstawę rozprawy przedstawionej do recenzji. Na podkreślenie zasługuje fakt, że badania realizowane w ramach recenzowanej pracy uzyskały finansowanie w ramach grantu Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego w programie Diamentowy Grant.

W Rozdziale 1 stanowiącym *Wstęp* Doktorantka dokonała krótkiej charakterystyki techniki nanoszenia trójwymiarowych osadów w skali nanometrycznej przy użyciu skupionej wysokoenergetycznej wiązki elektronów (FEBID). Przedstawiła uzasadnienie celowości podjętych badań dotyczących oddziaływania elektronów z potencjalnymi prekursorami dla metody FEBID.

Kolejny rozdział stanowi wprowadzenie do fizyki zderzeń elektronów z cząsteczkami. Doktorantka wymieniła i pokrótce scharakteryzowała procesy inicjowane przez nisko- i średnio-energetyczne elektrony. Dużo uwagi poświęciła procesom rezonansowym, które przebiegają w bardzo ograniczonym zakresie energetycznym, poniżej progu jonizacji cząsteczek. Dokonała klasyfikacji mechanizmów prowadzących do utworzenia rezonansowego jonu ujemnego, a także określiła drogi jego zaniku. Rozdział kończy charakterystyka wielkości fizycznych wykorzystywanych do opisu efektywności procesów rozpraszania elektronów na cząsteczkach w fazie gazowej.

W rozdziale zatytułowanym *Metoda doświadczalna wyznaczania całkowitych przekrojów czynnych* przedstawione zostały aktualnie stosowane techniki badawcze wykorzystywane do wyznaczania wartości całkowitych przekrojów czynnych w funkcji energii elektronów. Doktorantka szczególną uwagę poświęciła omówieniu założeń liniowej metody transmisyjnej, która z sukcesem wykorzystana została w ramach recenzowanej pracy. Zwięźle, ale jednocześnie kompetentnie omówiła budowę i zasadę działania stanowiska pomiarowego. W szczegółowy sposób przedstawiła analizę niepewności pomiarowych, jakimi obarczone są wyznaczone w ramach recenzowanej pracy całkowite przekroje czynne.

Część rozprawy poświęcona wynikom własnym zawiera bogaty materiał doświadczalny uzupełniony obliczeniami teoretycznymi, który przedstawiony został w dwóch kolejnych rozdziałach. W Rozdziale 4 pt. *Przekroje czynne na rozpraszanie elektronów na badanych związkach* zebrane zostały wyniki badań całkowitych przekrojów czynnych na rozpraszanie elektronów na cząsteczkach o strukturze tetraedrycznej tj. SnCl_4 , TiCl_4 , $\text{C}(\text{CH}_3)_4$, $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$, $\text{Ge}(\text{CH}_3)_4$ oraz wybranym węglowodorem nienasyconym ($\text{H}_2\text{CC}(\text{CH}_3)\text{CCH}$) zawierającym grupę metylową, często występującą w roli ligandów w prekursorach w metodzie FEBID. Badania wyżej wymienionych związków przeprowadzone zostały w zakresie energii od około 0.5 do 300 eV. Uzyskane wyniki eksperymentalne porównane zostały z wynikami teoretycznymi, w tym z tymi uzyskanymi w gdańskim laboratorium dotyczącymi przekrojów czynnych na rozpraszanie sprężyste i jonizację. Należy podkreślić, że wyniki całkowitych przekrojów czynnych prezentowane w ramach rozprawy uzyskane zostały po raz pierwszy. W tym miejscu mam pytanie do Doktorantki: na str. 33 (ostatni akapit) oraz w Tabeli 4.1 wśród badanych związków znalazła się pirydyna. Proszę o komentarz dlaczego wyniki dla tego związku nie znalazły się w odpowiednim rozdziale oraz nie zostały poddane analizie łącznie z pozostałymi związkami?

Rozdział 5 obejmuje *analizę zależności pomiędzy wyznaczonymi całkowitymi przekrojami czynnymi* dla badanych w ramach rozprawy związków, która poszerzona została o kilka wcześniej zbadanych w tym samym laboratorium drobin. Doktorantka założyła, że porównanie przekrojów czynnych dla grup związków, które posiadają pewne wspólne cechy pozwoli jej na znalezienie korelacji pomiędzy zależnością energetyczną tychże przekrojów i fizycznymi właściwościami drobin. Umożliwiłoby to szacowanie całkowitych przekrojów czynnych dla cząsteczek, dla których brak jest takich danych w literaturze. Szczegółowej analizie poddane zostały 4 zagadnienia: (i) efekt metylacji; (ii) rola atomu centralnego; (iii) rola atomów zewnętrznych; oraz (iv) wpływ momentu dipolowego i polaryzowalności na wartość całkowitego przekroju czynnego. Badania nad wpływem metylacji stanowią

kontynuację wcześniejszych badań prowadzonych w gdańskim laboratorium dla grupy alkenów oraz dienów. Obserwowane zależności w ramach przedstawionej do recenzji pracy są zbieżne z wcześniejszymi przedstawionymi w pracach [Szmytkowski et al. 2015, Szmytkowski et al. 2016]. Doktorantka dyskutując zależności energetyczne całkowitych przekrojów czynnych zwraca uwagę na przesunięcia maksimów dominujących struktur, które spowodowane są wprowadzeniem grup metylowych do struktury cząsteczek. Przesunięcie maksimów dla drobin $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ i $\text{Ge}(\text{CH}_3)_4$ w odniesieniu do tych obserwowanych dla SiH_4 i GeH_4 następuje w kierunku wyższych energii. Odwrotny trend obserwowany jest dla $\text{C}(\text{CH}_3)_4$ w odniesieniu do CH_4 . Doktorantka nie podejmuje jednak próby wytłumaczenia tych odmiennych zachowań. Proszę w tym miejscu o komentarz. W dalszym etapie Doktorantka wykorzystowała pół-empiryczną metodę do oszacowania wartości całkowitych przekrojów czynnych. Wyniki uzyskane dla związków $\text{X}(\text{CH}_3)_4$ ($\text{X} = \text{C}, \text{Si}, \text{Ge}$) oraz analogów zawierających jedną, dwie bądź trzy grupy metylowe pozostają w dobrej zgodności z wynikami eksperymentalnymi i potwierdzają tendencję do uwydatniania struktur zlokalizowanych powyżej 10 eV, przesunięcia maksimów dominujących struktur oraz wzrostu wartości całkowitych przekrojów czynnych wraz ze wzrostem liczby grup metylowych w obrębie cząsteczki. Doktorantka zbadła również wpływ atomu centralnego, przy zachowaniu tego samego rodzaju atomów/grup zewnętrznych, na kształt i wartość przekrojów czynnych dla dwóch grup związków $\text{X}(\text{CH}_3)_4$ ($\text{X} = \text{C}, \text{Si}, \text{Ge}$) oraz YCl_4 ($\text{X} = \text{C}, \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Ti}$). Uzyskane wyniki pozwoliły stwierdzić, że kształty krzywych zależności energetycznych całkowitych przekrojów czynnych są do siebie zbliżone. Niewielkie różnice obserwowano w obszarze energii < 10 eV, gdzie duże znaczenie mają procesy rezonansowe. Zaobserwowano również ogólne podobieństwo wartości przekrojów czynnych dla drobin o porównywalnych rozmiarach. W dalszym etapie Doktorantka podjęła się próby określenia wpływu atomów zewnętrznych na wartości przekrojów czynnych dla wybranych związków tetraedrycznych. Interpretacja wyników własnych przeprowadzona została w oparciu o wcześniejsze dane doświadczalne uzyskane w gdańskim laboratorium. Stwierdzono, że krzywe zależności energetycznej przekrojów czynnych różnią się między sobą znacząco zarówno pod względem wartości jak i kształtu.

W Rozdziale 6 wyniki eksperymentalne zostały w kompetentny sposób podsumowane. Według mojej oceny za najważniejsze osiągnięcia Doktorantki można uznać:

- 1) wyznaczenie wartości całkowitych przekrojów czynnych na rozpraszanie elektronów w zakresie energii od ok. 0.5 do 300 eV dla szeregu związków o strukturze tetraedrycznej tj.

SnCl_4 , TiCl_4 , $\text{C}(\text{CH}_3)_4$, $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$, $\text{Ge}(\text{CH}_3)_4$ oraz wybranego węglowodoru $\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{CCH}$ zawierającego grupę metylową,

- 2) wykazanie wpływu metylacji na energetyczną zależność całkowitych przekrojów czynnych,
- 3) wykazanie silnej zależności pomiędzy wartościami całkowitych przekrojów czynnych przy niskich energiach elektronów a polaryzowalnością cząsteczek,
- 4) wykazanie dużego udziału wtórnych, niskoenergetycznych elektronów w procesach fragmentacji prekursorów dla metody FEBID,
- 5) potwierdzenie wcześniej obserwowanego wpływu rodzaju atomów zewnętrznych na kształt krzywej zależności energetycznej przekrojów czynnych
- 6) potwierdzenie, że zmiana atomu centralnego nie wpływa znacząco na zależność energetyczną krzywych całkowitych przekrojów czynnych.

Mam w tym miejscu kilka dodatkowych pytań i uwag do Doktorantki, na które chciałabym uzyskać odpowiedzi.

Przy wyznaczaniu wartości przekrojów czynnych istotna jest kontrola wielu parametrów między innymi gęstości gazu, temperatury czy natężenia wiązki elektronów. O ile sposób kontrolowania ciśnienia gazu czy temperatury został omówiony w pracy, o tyle kontrola stabilności wiązki elektronów nie została opisana. Proszę o komentarz w jaki sposób kontrolowana była stabilność prądu wiązki elektronów w zakresie energii elektronów zastosowanym w ramach recenzowanej pracy.

Doktorantka omawiając w części teoretycznej pracy procesy rezonansowe stwierdza, że „dysocjacyjny kanał rozpadu jest bardzo efektywny dla związków o wysokiej wartości powinowactwa elektronowego”. Nie jest to stwierdzenie kompletne, ponieważ dysocjacyjny wychwyty elektronów może być bardzo efektywny dla cząsteczek o zerowym oraz ujemnym powinowactwie elektronowym. Warunkiem koniecznym jest dodatnia wartość powinowactwa elektronowego fragmentu, na którym elektron jest lokalizowany. W tym samym miejscu rozprawy doktorskiej, jako jeden z kanałów rozpadu przejściowego jonu ujemnego (TNI) podany jest wychwyty radiacyjny prowadzący do utworzenia trwałego jonu ujemnego (reakcja 2.13) – w rzeczywistości jest to wychwyty niedysocjacyjny z radiacyjnym oddaniem nadmiaru energii. Swoją drogą proces ten jest mało prawdopodobny, częściej mamy do czynienia z wewnątrzcząsteczkową redystrybucją nadmiaru energii (ewentualnie ze stabilizacją zderzeniową, która przebiega efektywnie w warunkach wysokiego ciśnienia).

Praca zawiera wyniki teoretyczne uzyskane w gdańskim laboratorium dotyczące przekrojów czynnych na rozpraszanie sprężyste i jonizację oraz dostępnych orbitali LUMO i

odpowiadających im energiom dla wybranych cząsteczek. Czy Doktorantka sama wykonała te obliczenia? W pracy nie znalazłam informacji na ten temat.

Doktorantka analizuje wyniki uzyskane dla SnCl_4 w obszarze energii < 3 eV w oparciu o dostępne w literaturze wyniki eksperymentalne i teoretyczne [Modelli et al. 1998] co prowadzi ją do konkluzji: „dla energii poniżej 0.6 eV wartości TCS będą rosły, ze względu na powstawanie trwałego jonu ujemnego SnCl_4^- ”. Jednocześnie z zestawienia danych w tabeli 4.3 wynika, że jon molekularny obserwowany jest przy energii 5.3 eV [Modelli et al. 1998]. Proszę o ustosunkowanie się do powyższych rozbieżności.

Z obowiązku recenzenta muszę wymienić znalezione w tekście drobne błędy oraz niewłaściwe sformułowania, które nie zmieniają mojej pozytywnej opinii o rozprawie doktorskiej Pani mgr Sylwii Stefanowskiej-Tur: str. 18 „*jest puszka puszka Faradaya*” → „*jest puszka Faradaya*”, str. 21 „*koncentracja cząsteczek*” → „*stężenie cząsteczek*”, str. 22 „*Całkę występująca*” → „*Całkę występującą*”, str. 27 „*występującego w energii*” → „*występującego przy energii*”, str. 29 „*sprężycie*” → „*sprężyscie*”, str. 30 „*Gruba badawcza*” → „*Grupa badawcza*”, str. 33 niewłaściwe sformułowanie „*wybranych węglowodorów..., których fragmenty*” autorka w dalszej części przedstawia wyniki dla jednego wybranego węglowodoru, str. 33 „*zostały zakupione komercyjnie*” → „*są dostępne komercyjnie*”, str. 39 i kolejne „*spektrometr masowy*” → „*spektrometr mas*”, str. 42 „*cząsteczki TiCl_4 miały ciśnienie równe*” → „*ciśnienie TiCl_4 wynosiło*”, str. 42 „*Silne zmiany wartości*” → „*Duże zmiany wartości*”, str. 44 „*dysocjacyjnego*” → „*dysocjacyjnego*”, str. 62 „*wychwytem padającego elektronu,*” → „*wychwytem elektronu*”, str. 64 użycie sformułowania „*Dostosowanie jej do większej statystyki danych pozwoli*” jest niefortunne, str. 65 „*powyżej powyżej 10 eV*” → „*powyżej 10 eV*”; „*3 grup cząsteczkowych*” → „*3 grup cząsteczek*”, str. 67 „*w tej sposób*” → „*w ten sposób*”; „*związków krzemowych i germanowych*” → „*związków krzemu i germanu*”, str. 69 „*z dokładnością równą około 20%*” niefortunne sformułowanie, str. 73 „*przedstawione zostały razem na rysunku*” → „*przedstawione zostały na rysunku*”, str. 74 „*schematy geometryczne*” → „*wzory strukturalne*”, str. 81 „*o liczbie elektronów od 10 do 20 eV*” → „*o liczbie elektronów od 10 do 20*”, str. 95 „ *$\text{CH}(\text{CH}_3)_m$* ” → „ *$\text{CH}(\text{CH}_3)_3$* ”, str. 96 „ *$\text{SiH}(\text{CH}_3)_m$* ” → „ *$\text{SiH}(\text{CH}_3)_3$* ”; „ *$\text{GeH}(\text{CH}_3)_m$* ” → „ *$\text{GeH}(\text{CH}_3)_3$* ”, str. 100 - 102 błędnie przypisane strony odpowiednio rysunkom i tabelom zebranych w Spisie rysunków oraz Spisie tablic. Oraz inne nie wymienione powyżej.

Reasumując, rozprawa doktorska mgr Sylwii Stefanowskiej-Tur zawiera oryginalne wyniki dotyczące procesów rozpraszania elektronów na cząsteczkach w fazie gazowej. Kolejne etapy pracy zostały precyzyjnie zaplanowane i umiejętnie przeprowadzone czego efektem było uzyskanie wartości całkowitych przekrojów czynnych dla szeregu związków o strukturze tetraedrycznej uzupełniony o węglowodór nienasycony. W pracy Doktorantka zdecydowała się na wybór związków będących potencjalnymi prekursorami dla metody FEBID. Uzyskane wyniki pozwoliły Doktorantce na sformułowanie wniosków dotyczących zależności pomiędzy wybranymi parametrami fizykochemicznymi cząsteczek a efektywnością procesu rozpraszania elektronów. Nie ulega wątpliwości, że Doktorantka zrealizowała postawione przed sobą cele badawcze, uzyskując wartościowe wyniki.

Biorąc pod uwagę powyższe stwierdzam, że przedstawiona mi do oceny rozprawa doktorska mgr Sylwii Stefanowskiej-Tur spełnia 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 wnoszę o jej przyjęcie przez Radę Dziedziny Naukowej Nauki Ścisłe oraz dopuszczenie mgr Sylwii Stefanowskiej-Tur do dalszych etapów przewodu doktorskiego.



(dr hab. Janina Kopyra, prof. ucz.)

Siedlce, 03 kwietnia 2020