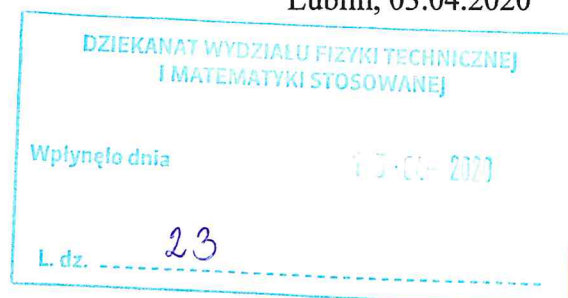


Dr hab. Andrzej Pelc, prof. UMCS
Pracownia Spektrometrii Mas,
Katedra Biofizyki, Instytut Fizyki
Uniwersytet M. Curie-Skłodowskiej
Pl. M. Curie-Skłodowskiej 1
20-031 Lublin

Lublin, 03.04.2020



Recenzja rozprawy doktorskiej mgr inż. Sylwii Stefanowskiej-Tur pt.

“Oddziaływanie elektronów z wybranymi prekursorami metalicznych i półprzewodnikowych nanostruktur wytwarzanych za pomocą skupionych wiązek elektronowych”.

Badania oddziaływania cząstek naładowanych z materią to bardzo ważna i ciągle rozwijana domena wielu dziedzin nauki – fizyki, chemii, biologii, medycyny, astrochemii itd.. Wśród tych oddziaływań szczególne miejsce zajmują badania interakcji elektron – cząsteczka czy materia. Takie oddziaływania wykorzystuje się w wielu procesach technologicznych czy technikach pomiarowych. Tu chociażby warto wspomnieć takie metody pomiarowe jak spektrometria mas czy mikroskopia elektronowa. Dzięki zastosowaniu w tych technikach wiązek elektronowych udało się poznać wiele cech materii we wszystkich fazach skupienia.

Wyżej wymienione metody badawcze to nadal jedne z najważniejszych metod analizy składu pierwiastkowego i strukturalnego materii (spektrometria mas) czy badania składu i struktury powierzchni (mikroskopia). Oddziaływanie elektron – materia prowadzi do różnorodnych procesów, jak wzbudzenia (elektronowe, rotacyjne i oscylacyjne), fragmentacja molekuly, jonizacja czy wychwyt elektronu. To te procesy, jak się obecnie przyjmuje, są odpowiedzialne za ewolucję chemiczną związków chemicznych we Wszechświecie. Ostatnio duży nacisk kładzie się również na badanie oddziaływania elektronów na organizmy żywe. Dla przykładu stosunkowo niedawno odkryto wpływ interakcji niskoenergetycznych elektronów ($E < 20$ eV) na cząsteczki DNA, pokazujące że w takich oddziaływaniach często dochodzi do rozerwania łańcucha DNA. Są to bardzo ważne wyniki o znaczeniu aplikacyjnym – np. w terapii antynowotworowej. W takiej terapii często stosuje się promieniowanie jonizujące o wysokiej energii, które oddziałując z materią prowadzi do wielu zjawisk, między innymi do wybitcia elektronów. Te wtórne elektrony mogą z kolei prowadzić do destrukcji komórek biologicznych czy zmian ich kodu genetycznego - mutacji.

Procesy oddziaływania czy rozpraszania wiązki elektronowej na różnego rodzaju cząsteczkach mogą i są również wykorzystywane w przemyśle. Warto tu podać przykład

nanoszenia trójwymiarowych nanostruktur tzw. metodą FEBID (Focussed Electron Beam Induced Deposition). Tak więc, oddziaływania elektron – materia/cząsteczka to nie tylko interesujący aspekt badań podstawowych, ale również zjawisko o dużym znaczeniu i potencjale aplikacyjnym. Bardzo ważne jest poznanie procesów towarzyszących temu oddziaływaniu, a zwłaszcza zależności występowania poszczególnych procesów stowarzyszonych z oddziaływaniem elektron–cząsteczka w funkcji energii elektronów. Poznanie przekroju czynnego na występowanie procesu rozpraszania elektronu na molekułę, a więc prawdopodobieństwo wystąpienia takiego procesu jest niezwykle istotne w tego typu badaniach i zastosowaniu wiązek elektronów w technologii.

Podobnie rzecz się ma z badaniami przeprowadzonymi przez Panią mgr inż. S. Stefanowską-Tur w ramach przedstawianej do recenzji rozprawy doktorskiej. Przedstawione w pracy wyniki badań mają zarówno znaczenie poznawcze jak i mogą być zastosowane w przemyśle. Ma to miejsce jeśli wybierze się odpowiedni obiekt zainteresowań, jak to miejsce w prezentowanych przed Doktorantką badaniach. Skupia się ona na poznaniu procesów interakcji elektronów z molekułami mogącymi być potencjalnie prekursorami tworzenia nanowarstw węgla, krzemu, germanu, cyny i tytanu w procesie nanoszenia warstw metodą FEBID. W rozprawie duży nacisk jest położony na analizę uzyskanych wyników pomiarowych w tym na znalezienie powiązań pomiędzy różnymi parametrami (np. polaryzowalność, moment dipolowy czy budowa strukturalna) na wartość całkowitego przekroju czynnego na oddziaływanie elektron – cząsteczka. Rezultaty wykonanych przez Doktorantkę badań mogą przynieść wymierną korzyść w projektowaniu procesów technologicznych, a poprzez porównanie i skalowanie niosą również informacje niezbędne do poznania własności innych związków chemicznych.

W ramach rozprawy wykonano eksperymenty pomiarowe oraz przeprowadzono szereg rozważań teoretycznych i modelowych. W czasie swojej pracy Doktorantka, korzystała z aparatury pomiarowej zbudowanej w Katedrze Fizyki Molekularnej i Optycznej, P.G. - jest to jeden z wiodących ośrodków zajmujących się badaniem i analizą procesów oddziaływania elektron – molekuła.

Przedstawiona do oceny rozprawa obejmuje 125 stron. Praca składa się z 6 głównych rozdziałów, w których umieszczone są: wstęp, wprowadzenie do opisu procesu oddziaływania elektronów z molekułami, ogólny opis elektrostatycznego spektrometru elektronów, opis metody badawczej – zarówno od strony teoretycznej jak i eksperymentalnej oraz wyniki badań wraz z ich dyskusją i wnioskami. Dodatkowo, w pracy zawarto również wykaz użytych skrótów, trzy dodatki, z których dwa zawierają fizykochemiczne dane dotyczące molekuł oraz

oszacowane przez Autorkę całkowite przekroje czynne dla kilku wybranych związków, a trzeci dodatek to dorobek publikacyjny Doktorantki. Rozprawa zawiera blisko 40 rysunków i 22 tabele, które dodatkowo ilustrują temat pracy i wykonane pomiary. Dodatkowo w pracy znajduje się również bardzo obszerny spis odnośników literaturowych.

Bibliografia składa się aż z 314 (!) pozycji źródłowych bezpośrednio związanych z problemami rozważanymi w pracy. Ponad połowa publikacji ukazała się w XXI wieku. To pokazuje, że temat pracy jest wciąż nie do końca poznany i interesujący, przy czym zajmują się nim inne wiodące ośrodki naukowe. W spisie literatury pojawiają również publikacje z początku XX wieku. Ten spis ale również i treść pracy potwierdzają bardzo dobrą znajomość tematyki badawczej przez Autorkę rozprawy. Na szczególne podkreślenie zasługuje też własny dorobek publikacyjny pani mgr inż. Sylwii Stefanowskiej-Tur. Jest on wyjątkowo bogaty (jak na doktoranta – eksperymentatora) i składa się z 8 publikacji (w tym dwie prace konferencyjne) w czasopiśmie z listy JCR oraz 11 komunikatów konferencyjnych. To naprawdę ponadprzeciętny wynik.

We wstępie Autorka prezentuje zwięzły rys historyczny odkryć i badań powiązanych z poznaniem zjawisk oddziaływań elektronów z materią. Historia zaczyna się od odkrycia elektronu, a kończy na czasach współczesnych, przy czym Doktorantka opisuje tu też rozwój metody FEBID. Uzupełnieniem pierwszego rozdziału rozprawy są także jasno postawione cele przeprowadzonych w ramach pracy badań, którym były:

1. Wyznaczenie całkowitych przekrojów czynnych na rozpraszanie elektronów o energiach od około 0 eV do 300 eV dla kilku tetraedycznych związków C, Sn, Ti, Si i Ge.
2. Poznanie wpływu rodzaju centralnego atomu oraz przyłączonego do niego rodzaju atomu lub grupy funkcyjnej (metylowej) na TCS (Total Cross Section).
3. Znalezienie związków pomiędzy TCS a elektrycznym momentem dipolowym, polaryzowalnością czy liczbą elektronów, który umożliwiłby oszacowanie TCS dla niebadanych jeszcze molekuł związków.

Drugi rozdział rozprawy to zwięzły opis procesu oddziaływania elektronów z molekułami. Znajdują się tu opisy oddziaływań nisko i średnio energetycznych elektronów z cząsteczkami wraz z wymienionymi kanałami reakcji, a także opis procesów rezonansowych i adekwatne definicje przekroju czynnego.

Rozdział trzeci zawiera opisy zarówno stosowanych na świecie metod pomiaru TCS, ze szczególnym uwzględnieniem liniowej transmisji elektronów - stosowanej w prezentowanych badaniach. Dalej znajduje się opis aparatury badawczej i metodyki wykonywania pomiarów.

Na szczególne uznanie zasługuje fakt omówienia w tej części rozprawy niepewności pomiarowych i ich przyczyn oraz porównania tychże niepewności z otrzymywanymi w innych ośrodkach badawczych i przy użyciu różnych technik eksperymentalnych.

Kolejne dwa rozdziały to oryginalny wkład Autorki pracy dyplomowej do dziedziny nauki, którą się zajmuje. W tej części pracy opisano bardzo dokładnie wszystkie wykonane prace badawcze – zarówno eksperymentalne jak i teoretyczne. Przedstawiono tu zależności energetyczne (dla energii elektronów od ~ 0 eV do 300 eV) przekroju czynnego dla kilku cząsteczek tetraedycznych (SnCl_4 , TiCl_4 , $\text{C}(\text{CH}_3)_4$, $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$, $\text{Ge}(\text{CH}_3)_4$ oraz C_5H_6 i $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$). Wszystkie te związki są prekursorami lub mogą być potencjalnymi prekursorami warstw przewodzących lub półprzewodnikowych w metodzie FEBID. Na szczególne podkreślenie zasługuje fakt, że wszystkie otrzymane przez Autorkę wyniki TCS są pierwszymi w świecie rezultatami dla wymienionych powyżej molekuł. W widmach energetycznych zaobserwowano liczne procesy rezonansowe, które zachodzą przy konkretnej energii oddziaływujących elektronów. Zjawiska rezonansowe Autorka przypisuje głównie do procesów wychwytu elektronu przez molekuły. Dla wyższych energii wartość TCS maleje jak w przypadku związków o niewielkim momencie dipolowym. Bardzo istotną informacją zawartą w tej części pracy jest podanie wartości TCS dla badanych molekuł. Z tych danych można oszacować również inne wielkości jak chociażby wydajność procesu FEBID, co jest pośrednim celem rozprawy. Interesującym wynikiem przedstawionym w pracy jest również to, że maksymalna wartość TCS jest większa ($\sim 100 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$) dla mniejszych molekuł – czyli związków z chlorem niż dla większych – posiadających 4 grupy metylowe, dla których maksymalna wartość TCS wynosi około $80 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$. Sugeruje to, że tetraedyczne związki metali z chlorem są wyjątkowo reaktywne (w badanym przedziale energii), a co za tym idzie mogą generować szereg reakcji chemicznych i przez to wpływać na skuteczność metody FEBID. W przypadku TiCl_4 maksima obserwowane w zależności energetycznej TCS znajdują się w tym samym oknie energetycznym co i maksimum rozkładu elektronów wtórnych co może być również wykorzystane w metodzie FEBID. Rozpracowując kształty zależności energetycznych TCS i rozpatrując szerokości energetyczne wierzchołków Autorka wyznacza średnie czasy życia powstałych przy danej energii elektronów stanów molekuł np. dla molekuły C_5H_6 . Cenne są też porównania eksperymentalnych i teoretycznych wartości TCS. Niezgodności tych danych zwłaszcza w zakresie niskich energii świadczą, że zjawisko oddziaływania elektron-molekuła nie jest ani do końca poznane, ani łatwe do interpretacji, a co za tym idzie warte kolejnych działań w kierunku ich głębszego poznania. Przedstawione tutaj wyjaśnienia dotyczące kształtów energetycznej zależności TCS są wyczerpujące i kompletne.

W kolejnej części pracy Autorka przeprowadza analizę zależności TCS od kilku parametrów fizykochemicznych molekuly, a mianowicie efektu metylacji cząsteczki, rodzaju atomu centralnego oraz atomów zewnętrznych w molekuale, a także elektrycznego momentu dipolowego i polaryzowalności cząsteczki. Okazuje się, że dla badanych cząsteczek jej metylacja powoduje wyraźny wzrost wartości TCS. Bardzo interesujące są również wyniki badań pokazujących, że na kształt zależności TCS główny wpływ mają atomy/grupy zewnętrzne, a wartość TCS najbardziej zależy od atomu centralnego w molekuale.

Na szczególną uwagę zasługują również podjęte przez Doktorantkę próby poznania reguły skalowania TCS, dzięki której możliwe jest oszacowanie TCS dla kolejnych molekuł na drodze obliczeniowej. Autorka bazując na swoich doświadczeniach poprawiła istniejące formuły reguł skalowania podając ich nowe – dokładniejsze postacie. Na rysunkach 5.13 oraz 5.14 pokazane zostały wykresy TCS w funkcji energii elektronów ($E > 100$ eV) prezentujące, że nowa reguła skalowania bardziej dokładnie przybliży rzeczywistość.

Wszystkie opisane w rozprawie wyniki są bardzo cenne i w zdecydowanej większości przypadków nie są one łatwe do przewidzenia bez zastosowania skomplikowanych metod badawczych. Muszę tu podkreślić, że przedstawiona mi do oceny praca jest napisana bardzo starannie i stanowi komplementarną całość. Opis eksperymentów i wyników sugeruje ogromną wiedzę Autorki i jej zaangażowanie w badania. Niemniej jednak, jako recenzent muszę również wymienić uwagi, które nasunęły mi się podczas czytania rozprawy:

- a) Zamiast słowa drobina - które sugeruje że mamy do czynienia nie tylko z pojedynczą cząsteczką, ale również z ich większymi skupiskami, chyba lepiej używać pojęcia molekula lub cząsteczka.
- b) Na rysunkach przedstawiających aparaturę badawczą (3.2 oraz 3.3) – monochromator energii elektronów wygląda jak jedna pojedyncza elektroda – czyli na jednym potencjale.
- c) Na str. 25 Autorka przyrównuje siłę dośrodkową i elektrostatyczną - to jedna i ta sama siła.
- d) W tabeli 4.1 temperatura topnienia dla C_5H_6 jest wyższa od temperatury wrzenia (brakuje znaku „-„ ?)
- e) W rozdziale 4 często pojawia się pojęcie energii przyłączenia elektronu (AE) – nie jest sprecyzowane czy chodzi o energię pojawiania anionu, często określaną pojęciem AE (appearance energy), czy jak sugerują jej wartości energię w maksimum rezonansu.

- f) Często Autorka posługuje się tu zwrotem „struktura w TCS” przypisując jej wartości TCS czy czasy życia. Zapewne wynika to ze specjalistycznego żargonu (z ang.), stąd sugestia, by używać tu polskiego odpowiednika np. maksimum czy wierzchołek TCS.
- g) W tabeli 4.5 zauważyłem istotne różnice między wynikami pomiarów TCS a wartościami AE i DEA, z czego wynikają te rozbieżności?
- h) Na rys. 5.5 pomiary TCS dla CCl₄ wskazują na rezonans w okolicach ~ 1,5 eV, tymczasem pomiary DEA potwierdzają rezonans przy energii 0,8 eV. Z czego wynika różnica otrzymanych wartości?

Podsumowując, rozprawa prezentuje bardzo wysoki poziom treści, a zastosowana metodologia i otrzymane wyniki w pełni odpowiadają przedmiotowi i celowi pracy. Autorka z całą pewnością potrafi analizować uzyskane przez siebie wyniki, a ich szczegółowa dyskusja odnosi się także do innych wyników z literatury. Uzyskane wyniki są ważne, oryginalne i co istotne mogą być stosowane w praktyce. Wszelkie niedociągnięcia zauważone w pracy, a zawarte w recenzji mają niewielkie znaczenie i nie mają większego wpływu na wysoką jakość pracy.

Moim zdaniem recenzowana praca zatytułowana “Oddziaływanie elektronów z wybranymi prekursorami metalicznych i półprzewodnikowych nanostruktur wytwarzanych za pomocą skupionych wiązek elektronowych” autorstwa mgr inż. Sylwii Stefanowskiej-Tur spełnia wszystkie wymagania dotyczące rozpraw doktorskich opisanych w Ustawie o stopniach i tytułach naukowych w dziedzinie nauki i sztuki z 14 marca 2003 r., wraz z kolejnymi zmianami. Biorąc powyższe pod uwagę, składam wniosek do Rady Naukowej Dziedziny Naukowej Nauki Ścisłe, Wydziału Fizyki Technicznej i Matematyki Stosowanej, Politechniki Gdańskiej o przyjęcie rozprawy złożonej przez mgr inż. Sylwii Stefanowskiej-Tur i dopuszczenie jej do dalszych etapów przewodu doktorskiego związanego z nadaniem stopnia naukowego – doktora w dyscyplinie - fizyka.

Jednocześnie w związku z ponadprzeciętną - wysoką jakością zarówno formy jak i treści rozprawy oraz dokonań publikacyjnych jej Autorki, zgłaszam wniosek do Komisji Doktorskiej o przyznanie pani mgr inż. Sylwii Stefanowskiej-Tur wyróżnienia.

