



UNIVERSITAS IAGELLONICA
CRACOVIENSIS

UNIwersytet Jagielloński
Instytut Fizyki im. Mariana Smoluchowskiego
Zakład Fizyki Nanostruktur i Nanotechnologii

prof. dr hab. Piotr Cyganik

ul. Łojasiewicza 11
30-348 Kraków

Tel: (+48) 12 664 45 20
E-mail: piotr.cyganik@uj.edu.pl

Recenzja pracy doktorskiej Pana Jakuba Jurczyka zatytułowanej:

“Study of novel precursors for Focused Electron Beam Induced Deposition of Metal Nanowires”

Napisana w języku angielskim praca doktorska Pana Jurczyka koncentruje się na procesach fizycznych wywołanych poprzez napromieniowanie wiązką elektronów metaloorganicznej warstwy molekularnej podczas procesu nanolitograficznego znanego jako FEBID. W przeciwieństwie do większości opracowań poświęconych tej technice, przedstawiona do oceny praca ma wyjątkowo szeroki zakres i dotyczy trzech różnych aspektów, tj. (1) analizy eksperymentalnej kilku reprezentatywnych przypadków zastosowania tej techniki do formowania struktur metalicznych, (2) opracowaniu nowych metod eksperymentalnych poszerzających analizę tych nanostruktur, oraz (3) sformułowanie udoskonalonych modeli teoretycznych obejmujących większość procesów fizycznych w celu optymalizacji procesu formowania. Takie komplementarne, a przez to bardzo kompletne podejście jest szczególnie potrzebne w obszarze techniki FEBID, gdzie niedostateczna kontrola głównych parametrów wyjściowych, takich jak skład strukturalny i kształt wytwarzanych nanostruktur, ogranicza zakres jej zastosowań. Dlatego temat niniejszej pracy doktorskiej, a co ważniejsze naukowe podejście autora łączące dogłębną analizę eksperymentalną z modelowaniem teoretycznym, odzwierciedla potrzeby i wyzwania w obszarze współczesnej nanotechnologii.

Przedłożona praca doktorska jest bardzo starannie przygotowana, co jest szczególnie istotne zważywszy, że zawiera szeroki zakres analiz obejmujący łącznie 174 strony podzielone na 5 głównych rozdziałów z dodatkowymi aneksami A1-A3. Aby ułatwić czytelnikowi poruszanie się po jej zawartości, autor dodał dodatkowo osobne wykazy skrótów i symboli wykorzystanych w pracy. Otwierający pracę Rozdział 1 zawiera bardzo pouczające i dobrze wyważone wprowadzenie do eksperymentalnych i teoretycznych podstaw techniki FEBID. To „*mini-review*” jest dobrze przemyślane i po dostarczeniu podstawowych informacji, które są ściśle związane z treścią kolejnych rozdziałów opisujących uzyskane wyniki, prowadzi czytelnika przez możliwe zastosowania wskazując jednocześnie na istotne ograniczenia tej techniki, takie jak kontrola kształtu, składu i czystości chemicznej uzyskanych nanostruktur. Co ważne, wskazane w tym rozdziale wyzwania FEBID konfrontowane są z zakresem i celami pracy doktorskiej. Duża ilość informacji zawartych w tej części pracy jest dodatkowo zorganizowana w podrozdziały z mnóstwem grafik i tabel, które umożliwiają śledzenie głównych nurtów rozwoju FEBID nawet w przypadku osoby dla której technika ta jest zupełnie nowa.

Krótki Rozdział 2 zawiera opis metod eksperymentalnych ze szczególnym uwzględnieniem szczegółowych parametrów technik eksperymentalnych zastosowanych w niniejszym opracowaniu. Oprócz samego systemu FEBID można tu znaleźć szczegóły eksperymentalne skaningowej i transmisyjnej mikroskopii elektronowej, analizy składu chemicznego metodą EDX i WDS, pomiarów termogravimetrycznych, analizy

spektrometrii masowej oraz pomiarów rezystywności. Podsumowując, przedstawiony zestaw technik zapewnia bardzo solidne podejście eksperymentalne do analizy tworzonych nanostruktur, dostarczające parametrów związanych z ich procesem powstawania i właściwościami fizycznymi, które z kolei są kluczowe dla potencjalnych zastosowań.

Rozdział 3 opisuje pierwszą część pracy poświęconą zastosowaniu FEBID do tworzenia nanostruktur zawierających Ag, Ru i Au powstałych w wyniku naświetlenia elektronami odpowiednio trzech różnych typów prekursorów metaloorganicznych na bazie karboksylanów srebra, heteroleptycznego rutenu i N-heterocyklicznych kompleksów złota. Eksperymenty przeprowadzone dla karboksylanów srebra dostarczyły nanostruktur o koncentracji metalu, które jest znacznie wyższe od typowo otrzymywanego stężenia metalu w technice FEBID to jest na poziomie 70 at. %. Według autora pracy tak zaskakująco wysokie stężenie metalu może być związane ze zwiększonym przekrojem czynnym indukowanego elektronami przerywania wiązania metal-ligand w tych związkach metaloorganicznych. Bardzo wysoka czułość prekursorów na bazie związków karboksylowych na naświetlanie elektronami skutkuje również niepożądanym efektem „halo” wokół obszaru skanowanego wiązką, co może istotnie ograniczać potencjalną rozdzielczość przestrzenną tej techniki litograficznej. Ponadto we wszystkich analizowanych przypadkach deponowane nanostruktury składały się ze stosunkowo dużych ziaren, co ze względu na znaczne rozpraszanie światła może ograniczać ich wykorzystanie w obszarze zastosowań plazmowych. Jak wykazał autor, ten typ ziarnistej struktury silnie wpływa również na analizę transportu ładunku. Na podstawie analizy rezystywności w funkcji temperatury pokazano, że w zależności od konkretnego prekursora karboksylowego można zaobserwować zarówno zachowanie metaliczne jak i półprzewodnikowe, które w tym drugim przypadku wynika najprawdopodobniej z transportu ładunków opartego na aktywowanym termicznie procesie „hoppingu”. W kolejnym kroku zbadano inne podejście do osadzania metali przy użyciu heteroleptycznych kompleksów rutenu, które ujawniły możliwość tworzenia znacznie gładszych nanostruktur metalicznych ze znacznie mniejszym efektem „halo”. Ta istotna poprawa morfologii depozytu została osiągnięta kosztem zmniejszenia stężenia metalu w otrzymanych nanostrukturach, które można jednak radykalnie poprawić w procesie dodatkowego wygrzewania osiągając poziom nawet 90 at. % ale niestety przy jednoczesnym zmniejszeniu grubości warstwy metalu o około 75 %. Jak wskazuje autor, taki kompromis w procesie osadzania Ru jest akceptowalny dla zastosowania FEBID do korekcji struktury płaskich masek litograficznych. Pomimo gładziej morfologii depozyty Ru wykazują właściwości transportu ładunków zbliżone do półprzewodników poprzez wspomniany wcześniej transport oparty na „hoppingu” zachodzącym pomiędzy małymi ziarnami metalu zanurzonymi w matrycy węglowej. Na koniec tego rozdziału przetestowano również zastosowanie N-heterocyklicznych kompleksów karbenowych pod kątem osadzania Au. Analiza ta wykazała, że wysoka czułość tego układu na naświetlanie elektronami widoczna w wyraźnym powstawaniu efektu „halo”, nie gwarantuje jednak wysokiego stężenia metalu w depozycie, które wynosiło zaledwie 15 at. %, dyskwalifikując tym samym takie kompleksy jako obiecujące dla zastosowań w FEBID.

Analiza eksperymentalna nanostruktur otrzymywanych w technice FEBID jest kontynuowana również w Rozdziale 4, ale w tym przypadku koncentruje się na zastosowaniu spektrometrii masowej indukowanej wykorzystaniem skupionej wiązki elektronów, która nazywa się FEBiMS. Metoda ta, opracowana przez autora i jego zespół, umożliwia analizę widm masowych powstałych albo podczas naświetlenia elektronami grudek analizowanych tu kompleksów metali, bądź, co ciekawsze w kontekście tej pracy, bezpośrednio podczas procesu FEBID. Uzyskane wyniki wskazują, że FEBiMS dostarcza dodatkowych informacji na temat ścieżek desorpcji elektronowej w analizowanych układach, które można powiązać z wydajnością procesu osadzania metali. Główną trudnością w takiej korelacji, jak słusznie zauważa autor, jest geneza procesu desorpcji elektronów, który może zachodzić zarówno bezpośrednio na powierzchni w miejscu osadzania, jak i ponad nią w

fazie gazowej kompleksów metaloorganicznych docierających do powierzchni. W każdym jednak przypadku uzyskane wyniki wskazują, że indukowane elektronami przerwanie wiązania chemicznego pomiędzy metalem a ligandem lub wewnątrz samego ligandu nie jest jedynym wymogiem skutecznego osadzania metalu. Jeszcze ważniejszym warunkiem jest to, żeby produkty tych procesów dysocjacji były również lotne, tak aby uniknąć procesu współosadzenia metalu i węglowodorowych fragmentów, co zmniejsza stężenie metalu w depozycie.

Ostatnia część pracy doktorskiej została opisana w Rozdziale 5. Ta część pracy doktoranta poświęcona była rozwojowi modelowania procesów FEBID i składa się z dwóch części. Pierwsza opisuje rozszerzenie tzw. map częstotliwości procesów powierzchniowych, które służą do wizualizacji wyników modelowania FEBID. Aby jednak skorzystać z tych map i zidentyfikować, z jakim typem modelu depozycji nasze dane są zgodne, należy podać niektóre parametry prekursora, które są bardzo trudne do zmierzenia, takie jak średni czas desorpcji z powierzchni lub przekrój czynny procesu dysocjacji. Aby rozwiązać ten problem, autor proponuje modyfikację tego typu map poprzez wprowadzenie tzw. parametru rozdzielczości, który można wyrazić w jednostkach tzw. współczynników charakterystycznych i wykreślić na tych mapach. Co ważne, stosując odpowiednie prawa skalowania, parametr rozdzielczości można znaleźć na podstawie szerokości połówkowej wiązki elektronów i depozytu punktowego, które to parametry są stosunkowo łatwe do zmierzenia eksperymentalnie. Jako dalsze rozszerzenie map częstotliwości, autor rozprawy uwzględnia również proces dyfuzji powierzchniowej, jako tzw. częstotliwość dyfuzji, która została pominięta w pierwotnym sformułowaniu modelu map częstotliwości. Włączenie dyfuzji do tego modelu pokazuje wpływ tego procesu na poprawę rozdzielczości powierzchniowej deponowanych nanostruktur, która jest jednym z kluczowych parametrów aplikacji FEBID. Druga część tego rozdziału jest jeszcze ciekawsza i opisuje tzw. model współosadzania, który jest bardzo intuicyjnym i koncepcyjnie prostym rozszerzeniem modelowania FEBID do monitorowania nie tylko kompleksów metal-ligand na powierzchni, ale także ligandów powstających po procesie elektronowo stymulowanej dysocjacji, które mogą być albo desorbowane z powierzchni, albo włączone do struktury depozytu. Oczywiście takie pełniejsze podejście do modelowania FEBID nie jest darmowe i wymaga znajomości jeszcze większej liczby parametrów systemu. Jednak ten bardziej zaawansowany model może dokładniej przewidywać struktury utworzone podczas procesu FEBID w tym także tworzenie się struktury „halo” o wysokiej zawartości metalu, co zostało dobrze potwierdzone przez połączenie tego modelu z wynikami eksperymentalnymi uzyskanymi w Rozdziale 3 dla kompleksów karboksylanowych oraz kompleksów N-heterocyklicznych karbenów. Praca kończy się krótkim podsumowaniem, z którego wynika, że autor nie tylko potrafi syntetycznie opisać swoje wyniki, ale co ważniejsze, ma pełną świadomość ograniczenia uzyskanych danych eksperymentalnych i proponowanego modelowania oraz widzi jasne perspektywy dla jego dalszego rozwoju.

Jeśli chodzi o krytyczne uwagi i komentarze, to muszę powiedzieć, że w tym bardzo długim dokumencie zauważyłem tylko kilka drobnych rzeczy:

1) Strona 38. Autor wskazuje dwie metody pomiaru widm masowych prekursorów, tj. pomiary z fazy gazowej w których nie ma podłoża metalicznego oraz pomiary z warstwy skondensowanej na podłożu metalicznym prowadzone w bardzo niskich temperaturach. Jak słusznie zauważa autor obie te metody są problematyczne z powodu warunków eksperymentalnych, które są dość dalekie od eksperymentów FEBID. Trzecie podejście, które można by rozważyć, zakłada zastosowanie chemisorbowanych ligandów na powierzchni metalu w postaci monowarstwy (SAMs), które można analizować w warunkach FEBID. Ponadto, autor mógł zauważyć, że obecność metalu może skutecznie zmniejszyć przekrój czynny elektronowo stymulowanej dysocjacji (zgodnie z pracą Avouris i Persson J. Phys. Chem. 1984, 88, s. 837).

2) Strony 60 i 77. Wyniki uzyskane dla kompleksów karboksylanowych srebra wskazują na bardzo wydajne przerywanie wiązania Ag-O przez elektrony, co prowadzi do wysokiej zawartości metalu w depozycie. Autor

komentuje, że nie ma do tej pory pomiarów z fazy gazowej ani z warstwy skondensowanej dla tych prekursorów, które mogłyby potwierdzić ten wniosek. Jednak podążając za poprzednią uwagą i rozważając zastosowanie SAM jako systemu modelowego w odpowiedzi na to pytanie, autor może spojrzeć na najnowsze publikacje (ACS Appl. Mater. Interfaces 2019, 11, 31176, J. Phys. Chem. C 2021, 125, 9310), gdzie zmierzono duży przekrój czynny elektronów na przerywanie wiązania Ag-O i wykorzystano ten efekt do wytwarzania beztlenowych nanomembran węglowych.

3) Strony 36 i 37. Autor powinien zauważyć, że oszacowanie wysokości przy użyciu trybu tapping AFM może być problematyczne. Taka sytuacja ma miejsce gdy profil wysokości zostanie zmierzony poprzez granicę różnych materiałów, które mogą mieć różny rodzaj interakcji z sondą AFM (odpychający/przyciągający), co może zmieniać, a nawet odwracać, zmierzony profil wysokości. Dlatego zalecane jest wykonanie eksperymentu kontrolnego w trybie kontaktowym AFM.

4) Strona 74. Komentując wzrost przewodnictwa w funkcji temperatury autor wskazuje, że elektrony są transportowane poprzez „hopping” (tunelują) między ziarnami. Stwierdzenie to może sugerować, że tunelowanie jest procesem podobnym do „hoppingu”, który jest aktywowany termicznie, co nie jest prawdą w przypadku tunelowania, które nie jest procesem aktywowanym termicznie. Jednak w niektórych systemach oba procesy mogą być jednocześnie aktywne w transporcie elektronów/dziur.

5) Strony 99, 111 i 151. We wszystkich podsumowaniach autor pominął komentowanie wyników swoich pomiarów elektrycznych, które są dość interesujące i powinny być bardziej uwypuklone we wnioskach.

6) Lista skrótów: brak skrótu WDS

7) Równanie 1.7 – brak definicji wielkości: r , E i E_p

Te bardzo nieliczne i naprawdę drobne uwagi krytyczne, są całkiem normalne przy pisaniu złożonej i dość długiej pracy i nie zmieniają mojej bardzo wysokiej oceny dotyczącej zarówno jakości badań doktoranta, jak i formy, w jakiej zostały one przedstawione w przedłożonej pracy. Podsumowując, prezentowana praca jest moim zdaniem bardzo dobrym, i raczej rzadkim przykładem udanego połączenia szerokiego zakresu analizy eksperymentalnej i pogłębionej analizy teoretycznej, które zawarte są w jednej rozprawie doktorskiej. Takie połączenie jest z pewnością jedynym sposobem skorelowania dużej liczby parametrów eksperymentalnych FEBID z kluczowymi mechanizmami fizycznymi prowadzącym do kontroli nad osadzaniem nanostruktur metalicznych w tym procesie. Dlatego jestem przekonany, że wyniki tej pracy będą bardzo przydatne dla przyszłego rozwoju tej bardzo ekscytującej, ale wciąż niezbyt szeroko stosowanej komercyjnie techniki jaką jest FEBID.

Na koniec stwierdzam, że przedstawiona do recenzji praca jest zdecydowanie wystarczająca w zakresie wymagań dotyczących pracy doktorskiej i powinna być dopuszczona bez żadnych ograniczeń do dalszego postępowania doktorskiego. Ponadto, biorąc pod uwagę wspomniane powyżej owocne połączenie podejścia eksperymentalnego i teoretycznego oraz naprawdę imponującą listę 11 publikacji, których współautorem jest doktorant (w tym 4 artykułów w ACS Appl. Mater. Interfaces), zdecydowanie rekomenduję wyróżnienie tej pracy.

Piotr Cyganik

Kraków, 5 października 2021