

# Streszczenie

Metody osadzania z fazy gazowej takie jak, chemiczne osadzanie z fazy gazowej (CVD) oraz depozycja indukowana zogniskowaną wiązką elektronów (FEBID) lub jonów (FIBID) odgrywają istotną rolę w nanotechnologii. CVD umożliwia wytwarzanie cienkich warstw. Z kolei FEBID/FIBID pozwalają na lokalne wytwarzanie struktur 2D i 3D o precyzyjnie zdefiniowanym kształcie i rozmiarze, nawet poniżej 10 nm.

W części teoretycznej omówiono metody osadzania z fazy gazowej CVD, FEBID i FIBID ze szczególnym uwzględnieniem do tej pory stosowanych prekursorów metali z grupy 10 i 11. Zaprezentowano kryteria ich doboru w kontekście poszczególnych technik. Uwagę również poświęcono procesom indukowanym elektronami, w tym metodzie desorpcji stymulowanej elektronami (ESD). Przedstawiono także nanomateriały na bazie metali z grupy 10 i 11 otrzymane w procesach CVD, FEBID i FIBID. Na zakończenie części teoretycznej omówiono typy ligandów preferowanych w metodach osadzania z fazy gazowej i podano przykłady odpowiadających im związków koordynacyjnych.

Aktualnym problemem badawczym jest niska zawartość metalu w depozytach FEBID i FIBID, co ogranicza możliwość ich wykorzystania w sektorach wymagających materiałów wysokiej czystości. Z tego względu istotne jest poszukiwanie nowych prekursorów oraz zbadanie mechanizmów wpływających na efektywność procesów indukowanych zogniskowaną wiązką elektronów lub jonów. Poszukiwane są również nowe i przyjazne prekursory dedykowane metodzie CVD.

Niniejsza dysertacja została poświęcona badaniom nad w większości nowymi związkami kompleksowymi metali z grupy 10 i 11 z:

- 1) O,O-donorowymi karboksylanami i N-donorowymi aminami bądź amidynami  $[M_2(L)_2(O_2C^tBu/R_F)_4]$   $M = Ni, Cu$ ;  $L = RNH_2, Et_3N, NH_2(NH=)CR_F$ ;  $R = ^tBu, ^sBu, ^iPr, Et$ ;  $R_F = CF_3, C_2F_5$ ;
- 2) N,N-donorowymi imidoiloamidynianem lub amidynianem oraz z N-donorową amidyną  $[Ni(NHC(CF_3)NC(CF_3)NH)_2]$ ,  $[Au_4(\mu-(NH)_2CC_2F_5)_4]_n$  oraz  $[Au_2Cl_2((NH_2(NH=)CC_2F_5)_2)]_n$ ;
- 3) O,O-donorowymi karboksylanami oraz  $\beta$ -ketoesteranami  $[M_x(\mu-O_2CR)_y]$ ,  $M = Cu, Ag$ ;  $R = ^tBu, C(CH_3)_2C_2H_5, C_6H_5$  oraz  $[Pd(CH_3COCHCO_2R)_2]$ ,  $R = ^tBu, ^iPr, Et$ .

Opracowano warunki syntezy **13** nowych związków kompleksowych. W tym dla kompleksów niklu zastosowano również metodę syntezy mechanochemicznej, która pozwoliła na istotne skrócenie czasu reakcji oraz uzyskanie wyższych wydajności. Przedstawiono struktury dla **9** wyizolowanych monokryształów, z których **4** zbadano pod kątem zastosowania w metodach osadzania z fazy gazowej. Dla otrzymanych połączeń dokonano charakterystyki składu i budowy w oparciu o metody spektroskopowe.

Dla uzyskanych kompleksów przeprowadzono badania termiczne, lotności i oddziaływania z elektronami o różnej energii (70 eV oraz 8, 20 i 200 keV). Zbadano wpływ centrum koordynacji na lotność kompleksów oraz dysocjację pod wpływem elektronów niskoenergetycznych oraz wiązki elektronów wysokoenergetycznych, a także zaproponowano mechanizm rozkładu termicznego oraz indukowanego elektronami.

Na podstawie wyników analizy termicznej ( $p = \text{atm}$ ), eksperymentów sublimacji ( $10^{-2}$  mbar), zmiennotemperaturowej spektroskopii w podczerwieni VT IR ( $10^{-1}$  mbar) oraz EI MS ( $10^{-6}$  mbar) stwierdzono, że wszystkie badane kompleksy stanowią źródło metalu w fazie gazowej w warunkach obniżonego ciśnienia.

Kompleks  $[\text{Cu}_2(\text{}^t\text{BuNH}_2)_2(\mu\text{-O}_2\text{C}^t\text{Bu})_4]_n$  zastosowano w procesie CVD bez wykorzystania gazu redukującego otrzymując warstwę miedzi. Z kolei dla  $[\text{Ni}_2(\text{NH}_2(\text{NH=})\text{CC}_2\text{F}_5)_2(\mu\text{-O}_2\text{CC}_2\text{F}_5)_4]$  uzyskano nanomateriał Ti-TNT20, który wykazywał aktywność fotokatalityczną.

Największą wrażliwość na elektrony niskoenergetyczne i wiązkę elektronów wysokoenergetycznych wykazały kompleksy  $[\text{Cu}_2(\text{}^t\text{BuNH}_2)_2(\mu\text{-O}_2\text{C}^t\text{Bu})_4]_n$  oraz  $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COCHCO}_2^t\text{Bu})_2]$ .

Spośród badanych związków prekursorem o najniższej temperaturze odparowania w warunkach obniżonego ciśnienia i największej czułości na elektrony jest  $\beta$ -ketoesteran palladu(II)  $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COCHCO}_2^t\text{Bu})_2]$ , który został wykorzystany w procesie FEBID tworząc depozyt 2D o zawartości 25 at.% Pd. Związek ten wydaje się być obiecujący jako prekursor Pd FEBID i FIBID.

# Abstract

Gas-phase deposition methods, such as chemical vapor deposition (CVD) and focused electron or ion beam induced deposition (FEBID/FIBID), play a crucial role in nanotechnology. CVD enables the fabrication of thin films, while FEBID and FIBID allow for the local fabrication of 2D and 3D structures with precisely defined shapes and dimensions, even below 10 nm.

In the theoretical part, CVD, FEBID and FIBID gas-phase deposition methods were described with a special focus on the group 10 and 11 metal precursors used until now. The criteria for selecting these precursors were presented in the context of each technique. Attention is also given to electron-induced processes, including electron-stimulated desorption (ESD). Furthermore, group 10 and 11 metal-based nanomaterials obtained via CVD, FEBID, and FIBID are presented. At the end of the theoretical part the ligand types preferred in gas-phase deposition methods are described, along with examples of corresponding coordination compounds.

A current research challenge is the low metal content in FEBID and FIBID deposits, which limits their applicability in sectors that require high-purity materials. Therefore, the search for new precursors and the investigation of mechanisms influencing the efficiency of focused electron or ion beam-induced processes are essential. Additionally, there is ongoing interest in developing new and environmentally friendly precursors dedicated to the CVD method.

This dissertation is devoted to the study of mostly novel coordination compounds of group 10 and 11 metals with:

- 1) O,O-donor carboxylates or N-donor amines and amidines  $[M_2(L)_2(O_2C^tBu/R_F)_4]$   
 $M = Ni, Cu; L = RNH_2, Et_3N, NH_2(NH=)CR_F; R = ^tBu, ^sBu, ^iPr, Et; R_F = CF_3, C_2F_5;$
- 2) N,N-donor imidoamidinate and amidinate or N-donor amidines  
 $[Ni(NHC(CF_3)NC(CF_3)NH)_2], [Au_4(\mu-(NH)_2CC_2F_5)_4]_n$  and  $[Au_2Cl_2((NH_2(NH=)CC_2F_5)_2)]_n;$
- 3) O,O-donor carboxylates and  $\beta$ -ketoesterates  $[M_x(\mu-O_2CR)_y], M = Cu, Ag; R = ^tBu, C(CH_3)_2C_2H_5, C_6H_5,$  and  $[Pd(CH_3COCHCO_2R)_2], R = ^tBu, ^iPr, Et.$

The synthesis conditions for **13** new coordination compounds were developed. For the nickel complexes, a mechanochemical synthesis was also used, which significantly reduced the reaction time and increased product yields. Structural data were presented for **9** isolated single crystals, and **4** of which were examined for their potential application in gas-phase deposition methods. The composition and structure of the obtained compounds were characterized using spectroscopic techniques.

Thermal studies, volatility tests, and investigations of interactions with electrons of various energies (70 eV and 8, 20, and 200 keV) were carried out for the obtained complexes. The influence of the coordination center on the volatility of the complexes and their dissociation under low-energy electrons and a high-energy electron beam was examined. Additionally, mechanisms of thermal decomposition and electron-induced fragmentation were proposed.

Based on the results of thermal analysis ( $p = \text{atm}$ ), sublimation experiments ( $10^{-2}$  mbar), variable-temperature infrared spectroscopy (VT IR,  $10^{-1}$  mbar), and EI MS ( $10^{-6}$  mbar), it was concluded that all the investigated complexes serve as metal sources in the gas phase under reduced pressure.

The complex  $[\text{Cu}_2(\text{}^t\text{BuNH}_2)_2(\mu\text{-O}_2\text{C}^t\text{Bu})_4]_n$  was used in a CVD process without a reducing gas, resulting in the formation of a copper layer. In turn, the compound  $[\text{Ni}_2(\text{NH}_2(\text{NH=})\text{CC}_2\text{F}_5)_2(\mu\text{-O}_2\text{CC}_2\text{F}_5)_4]$  was used to fabricate the Ti-TNT20 nanomaterial, which exhibited photocatalytic activity.

The highest sensitivity to low-energy electrons and a high-energy electron beam was observed for the complexes  $[\text{Cu}_2(\text{}^t\text{BuNH}_2)_2(\mu\text{-O}_2\text{C}^t\text{Bu})_4]_n$  and  $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COCHCO}_2^t\text{Bu})_2]$ .

Among the studied compounds, the precursor with the lowest evaporation temperature under reduced pressure and the highest sensitivity to electrons is the palladium(II)  $\beta$ -ketoesterate  $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COCHCO}_2^t\text{Bu})_2]$ , which was used in the FEBID process to form a 2D deposit containing 25 at.% Pd. This compound appears to be a promising Pd precursor for FEBID and FIBID methods.