

Recenzja rozprawy doktorskiej dla Rady Dyscypliny Naukowej Nauki Chemiczne
Uniwersytetu Mikołaja Kopernika w Toruniu

Tytuł rozprawy: Związki kompleksowe metali grup 10 i 11 jako potencjalne
prekursory nanomateriałów deponowanych z fazy gazowej

Autor rozprawy: mgr Aleksandra Butrymowicz-Kubiak

1. Jakie zagadnienia naukowe są rozpatrzone w pracy /teza rozprawy/ i czy zostały one jasno sformułowane przez autora? Jaki charakter ma rozprawa (teoretyczny, doświadczalny inny)?

Praca mgr Aleksandry Butrymowicz-Kubiak dotyczy opracowania nowych prekursorów stosowanych w technologiach osadzania wspomaganego wiązką elektronową i jonową (ang. Focused Electron Beam Induced Deposition-FEBID i Focused Ion Beam Induced Deposition-FIBID). Technologie te znajdują zastosowanie w skojarzeniu ze skaningową mikroskopią elektronową (ang. Scanning Electron Microscopy-SEM), gdzie elektrony wtórne wzbudzone wiązką pierwotną prowadzą do dekompozycji molekuł prekursora metaloorganicznego. W rezultacie powstają depozyty/struktury, które mogą przyjmować postać osadzonych na powierzchni lub, co zdecydowanie bardziej atrakcyjne, struktur trójwymiarowych (3D).

Pierwotnie technologie FEBID/FIBID były stosowane jako wspomaganie procesów wytwarzania lameli dla elektronowej mikroskopii elektronowej (ang. Transmission Electron Microscopy-TEM). Stopniowo zyskiwały one również coraz większe zainteresowanie z racji możliwości wykonywania przyrządów (np. emiterów polowych, fotonowych, nanosensorów) o wielkości korelującej z rozdzielczością oferowaną przez mikroskop SEM (zwykle większą niż 10 nm). Uznaje się, że materiał FEBID jest zwykle kompozytem nanoziaren metalu (np. o wielkości poniżej 5 nm) zanurzonych w matrycy węglowej. Już tak skrótowy opis technologii FEBID/FIBID pokazuje, że ich niskowymiarowość powinna ujawniać szereg efektów kwantowych decydujących o właściwościach mierzonych/obserwowanych na zaciskach końcowych struktury. W ofercie producentów mikroskopów SEM znajduje się kilka podstawowych prekursorów na bazie platyny, złota i wolframu, które znajdują stosunkowo szerokie zastosowanie w technologii nanoelektronicznej, nanofotonicznej i nanomagnetycznej. Poszukiwania nowych związków, które mogłyby uzupełnić grupę prekursorów komercyjnie dostępnych jest jednak aktualnym problemem naukowym. Jak słusznie zauważyła mgr Aleksandra Butrymowicz-Kubiak prace zmierzające do opracowania związków o podwyższonej koncentracji fazy metalicznej są ważne. Oceniana przeze mnie praca doktorska ma charakter doświadczalny. Obejmuje opracowanie syntezy nowych prekursorów przeznaczonych dla technologii FEBID/FIBID, ich wszechstronną charakterystykę i, co podkreślam, pierwsze eksperymenty zmierzające do oceny ich właściwości użytkowych (w sensie tworzenia struktur przyrządowych FEBID i FIBID).

2. Czy w rozprawie przeprowadzono w sposób właściwy analizę źródeł /w tym literatury światowej, stanu wiedzy i zastosowań w przemyśle/świadczący o dostatecznej wiedzy autora. Czy wnioski z przeglądu źródeł sformułowano w sposób jasny i przekonujący?

W rozprawie przeprowadzono właściwą analizę źródeł. Cytowano 86 prac, co może wydawać się niewielką liczbą, ale warto zwrócić uwagę, że podjęta przez mgr Aleksandrę Butrymowicz-Kubiak tematyka, szczególnie w kontekście technologii FEBID/FIBID, nie należy do dziedzin szeroko cytowanych i publikowanych. Podkreślam, że to stosunkowo niewielka popularność cytować w tej dziedzinie nie koreluje z wagą technologii FEBID/FIBID w nanoelektronice i nanofotonice. Zdecydowana większość prac, do których doktorantka się odnosi, to prace zagraniczne, co pokazuje, że grupa z Torunia jest jedyną w Polsce pracującą w tym zakresie.

Oceniam, że cytowane źródła są reprezentatywne dla dziedziny. Autorka rozprawy cytowała je w odpowiedniej proporcji w odpowiednich miejscach, wnioski wyciągane na ich podstawie są prawidłowe i przekonujące.

Uzupełnieniem tej listy są cytowania prac własnych. Lista taka obejmuje 5 pozycji:

- [1] Martinović P.; Rohdenburg M.; Butrymowicz A.; Sarigül S.; Huth P.; Denecke R.; Szymańska I. B.; Swiderk P. Electron-Induced Decomposition of Different Silver(I) Complexes: Implications for the Design of Precursors for Focused Electron Beam Induced Deposition, *Nanomaterials* 2022, 12, 1687, doi:10.3390/nano12101687 (IF = 5.7; MNiSW = 100)
- [2] Butrymowicz-Kubiak A.; Luba W.; Madajska K.; Muzioł T.; Szymańska I.B. Pivalate complexes of copper(II) with aliphatic amines as potential precursors for depositing nanomaterials from the gas phase, *New J. Chem.*, 2024, 48, 6232, doi:10.1039/d3nj04959k (IF = 2.7; MNiSW = 70)
- [3] Butrymowicz-Kubiak A.; Topolski A.; Muzioł T. M.; Szymańska I. B. Nickel complexes based on perfluorinated amidine for applications in gas-assisted methods and photocatalysis, *Dalt. Trans.*, 2025, praca przyjęta do druku, doi: 10.1039/D5DT00550G (IF = 3.5; MNiSW = 140)
- [4] Butrymowicz-Kubiak A.; Muzioł T.M.; Madajski P.; Szymańska I.B New Gold(I) Complexes as Potential Precursors for Gas-Assisted Methods: Structure, Volatility, Thermal Stability, and Electron Sensitivity, *Molecules*, 2025, 30, 146, doi:10.3390/molecules30010146 (IF = 4.2; MNiSW =140)
- [5] Butrymowicz-Kubiak A.; Muzioł T.M.; Kaczmarek Kędziera A.; Jureddy C.S.; Maćkosz K.; Utke I.; Szymańska I.B. New palladium(II) β -ketoesterates for Focused Electron Beam Induced Deposition: Synthesis, structures, and characterization, *Dalt. Trans.*, 2024, 53, 13662, doi:10.1039/d4dt01287a (IF = 3.5; MNiSW = 140)

W 4 pracach mgr Aleksandra Butrymowicz-Kubiak jest pierwszą autorką. W 4 pracach wśród autorów są uczeni współpracujący z doktorantką, co pokazuje, że praca była dobrze osadzona we współpracy zagranicznej. Czasopisma, w których przedstawione wyniki są czasopismami wydawnictw Royal Chemical Society (RCS) i MDPI. Moją uwagę, (zaznaczam nie jestem chemikiem i nie znam specyfiki prac chemicznych), zwraca mnogość zawartych wyników. Obejmuje to nie tylko wyniki modelowania 3D samych molekuł, co w mojej ocenie istotnie ułatwia wyobrażenie sobie jak wygląda taki związek, ale również wyniki pomiarów wszystkich charakterystyk uzyskanych wszystkimi technologiami diagnostycznymi. W mojej ocenie daje to obraz ogromnej pracowitości mgr Aleksandry Butrymowicz-Kubiak, jej staranności i uporządkowania. Przygotowane publikacje dotyczą wszystkich związków, którymi doktorantka zamierzała się zająć. Według bazy Scopus prace mgr. Aleksandry Butrymowicz-Kubiak były cytowane 7 razy co dla młodej badaczki jest liczbą dobrze rokującą na przyszłość.

Lektura prac pozwala mi wskazać jako najbardziej wartościową pracę [3]. Z punktu widzenia aplikacji mikroskopowych interesująca jest praca [4], gdzie przedstawiono wyniki badań lotności opracowanych związków. Wiem z doświadczenia laboratoryjnego, że efektywne sterowanie układami wtrysku (ang. Gas Injection System-GIS) prekursora do komory mikroskopu ogranicza jeden z najważniejszych pasożytniczych efektów osadzania FEBID/FIBID tzw. efekt aureoli (ang Halo effect-HE). Wiedza o tym jak dobierać temperaturę dyszy jest zatem kluczowa, również dla wielkości tworzonych struktur FEBID. Te informacje będą kluczowe dla grup zajmujących się skojarzeniem opracowanych materiałów z technologią mikroskopii SEM.

3. Czy autor rozwiązał postawione zagadnienia, czy użył właściwej do tego metody i czy przyjęte założenia są uzasadnione?

Oceniam, że do rozwiązania postawionego problemu doktorantka użyła prawidłowych metod i technik badawczych. Potrafiła nowe kompozycje materiałowe zsyntezować, podać starannej analizie i ocenić podstawowe właściwości aplikacyjne. Cenne są wyniki modelowania i wizualizacje 3D, projektowanych związków, dzięki nim można zobaczyć jak molekuły tych związków powinny wyglądać. Ważnych informacji o strukturze depozytu FEBID/FIBID może dostarczyć transmisyjna mikroskopia elektronowa (ang. Transmission Electron Microscopy-TEM) prowadzona na przyrządach (np. nanowłóknach) zawieszonych (wolnostojących). Takie pomiary pokazują jak nanocząstki metalu układają się w matrycy węglowej, co finalnie może decydować o właściwościach całej struktury. Rozumiem jednak, że badania TEM będą realizowane przez mgr Aleksandrę Butrymowicz-Kubiak, do czego szczerze zachęcam.

4. Na czym polega oryginalność rozprawy, co stanowi samodzielny i oryginalny dorobek autora, jaka jest pozycja rozprawy w stosunku do stanu wiedzy czy poziomu techniki reprezentowanych przez literaturę światową?

Mgr Aleksandra Butrymowicz-Kubiak dokonała selekcji ligandów i opracowała warunki syntezy **13 nowych** związków kompleksowych metali z grupy 10 i 11. Część z nich została uznana za nieprzydatna w technologiach osadzania CVD/FEBID/FIBID. Doktorantka wskazała związki przyjazne użytkownikowi (co, jak rozumiem, oznacza, że badane związki nie są ekstremalnie toksyczne). Z punktu widzenia użytkownika systemów SEM/FEBID/FIBID uznaje za szczególnie ważne przeprowadzenie badań termicznych, lotności i wpływu elektronów o różnej energii na strukturę związków. Dodatkowo, doktorantka sformułowała warunki wiązania opracowanych związków do typowych powierzchni stosowanych w mikro- i nanoelektronice.

5. Czy autor wykazał umiejętność poprawnego i przekonującego przedstawiania uzyskanych przez siebie wyników/zwięzłość, jasność, poprawność redakcyjną rozprawy/?

Praca p. mgr Aleksandry Butrymowicz-Kubiak uzupełniona jest zbiorem spójnych tematycznie publikacji. Prezentują one uzyskane wyniki w szerszym horyzoncie jasno wskazującym, że zostały one ocenione przez grono zewnętrznych recenzentów. Przedstawiony materiał daje doskonały obraz działań prowadzonych przez doktorantkę. Przyjęta forma rozprawy staje się obecnie standardem przygotowania prac doktorskich. W mojej ocenie jej słabością jest jednak mniejsze oddziaływanie na środowisko, szczególnie studentek/studentów i młodych badaczy/badaczek.

Rozprawa jest napisana językiem poprawnym i komunikatywnym. Struktura pracy odwzorowuje kolejność działań, kolejne rozdziały harmonijnie się przenikają. Praca bazuje na 86 publikacjach, w tej grupie znajdują się prace, z grup przeze mnie rozpoznawalnych zajmujących się technologiami materiałowymi FEBID/FIBID (obejmuje to grupy m. in. prof. M. Huth, prof. P. Swiderek i dr. I. Utke).

6. Jakie są słabe strony rozprawy i jej główne wady?

Oto moje uwagi związane z mocnymi i słabszymi stronami rozprawy:

Przedstawiona praca doktorska nawiązuje w sposób naturalny do zaawansowanej inżynierii materiałowej. Często, a w mojej polemicznej ocenie, powszechną rutyną są w tym przypadku kolejne badania kolejnych kompozycji materiałowych skojarzone z zaawansowanymi technikami analitycznymi. Wyniki tak prowadzonych prac są z reguły publikowane w czasopismach o bardzo dobrych parametrach bibliometrycznych. W mojej ocenie słabością jest w tym w wypadku wątpliwe sformułowanie przesłanki dla której taka analiza jest prowadzona. Otwarte jest pytanie czy takie podejście wynika z często przypadkowej ciekawości badawczej, która ma szanse w jakiś stopniu poszerzyć nasze

horyzonty, czy też dogłębnego namysłu teoretycznego, któremu towarzyszą następnie rozbudowane eksperymenty. W przedstawianej pracy ten problem nie jest do końca wyświetlony. Niejasność w tej materii może również wynikać ze zwężonej formy rozprawy (co uznaję za mocną stronę pracy). Naturalną kolejną rzeczą w tym wypadku jest brak wystarczającej przestrzeni, aby analizę takich zagadnień przedstawiać lub ewentualnie wywodzić odpowiednie akcenty.

W czasie publicznej rozprawy będę zatem prosić mgr Aleksandrę Butrymowicz-Kubiak o skrócone przedstawienie przesłanek dla których badane kompozycje powinny wykazywać atrakcyjne i otwierające nowe aplikacje właściwości. Wskazanie przez doktorantkę, że opracowane związki grupy 11 są atrakcyjne z punktu widzenia nanofotoniki jest w mojej ocenie zbyt ogólne. Jak wskazuje p. Aleksandra Butrymowicz-Kubiak kluczem może być w tym wypadku zwiększenie koncentracji metalu w osadzonym kompozycie FEBID/FIBID. Zwracam jednak uwagę, że w ostatnich latach opracowano wiele metod i technik przebudowy matrycy węglowej bazujących na napromieniowaniu nanostruktury FEBID/FIBID wiązką elektronową czy poddaniu jej oddziaływaniu pary wodnej (co znajduje obraz we wcześniejszych pracach dr. H. W. Koopsa, prof. K. Wanzenboeck).

Moje pytania budzi również skojarzenie opracowanych kompozycji materiałowych i technologii FIBID, technologii osadzania wspieranej jonami (w większości wypadków są to jony galu lub bizmutu). Proszę zatem p. Butrymowicz-Kubiak o przedstawienie w jaki sposób jony te mogą modyfikować właściwości osadzanych depozytów. Technologie jonowe wydają się „brudnymi” innymi słowy ich konsekwencją jest wprowadzana do struktur kontaminacja, której zakres i charakter jest trudny do przewidzenia. W moich oczach jest to trochę w kontraście z nadzwyczaj czystą technologią syntezy, która uprawiała mgr. Aleksandra Butrymowicz-Kubiak. Prosiłbym o komentarz w tej sprawie.

W pracy przedstawiano wyniki badań dyfraktometrii rentgenowskiej przygotowanych struktur depozytów. Jak rozumiem są to badania opracowanych prekursorów, a nie depozytów (zarówno osadzonych na powierzchni jak i przyrządów 3D). Badania takie, z racji małych wymiarów (w tym grubości) są one ekstremalnie trudne do wykonania. Zdaję sobie również sprawę, że wykonanie badań metodami mikroskopii TEM szczególnie układów wolnostojących jest również wyzwaniem. Kieruję jednak pytanie do mgr. Aleksandry Butrymowicz-Kubiak czego można byłoby się spodziewać po takich badaniach. Pomiar taki byłby prezentowany przez inne, choć przynajmniej, że nieliczne, grupy. Czy z punktu widzenia związków opracowanych przez mgr Aleksandrę Butrymowicz-Kubiak dostarczyłyby one nowych informacji i danych o opracowanych związkach. Prosiłbym o komentarz w tej sprawie.

Jako eksperymentator chętnie widziałbym eksperymenty charakteryzacji depozytów FEBID/FIBID z opracowanych/zaproponowanych kompozycji. W jaki sposób można te struktury scharakteryzować, będę wdzięczny za zarysowanie podstawowego programu takich eksperymentów.

Za zdecydowanie bardzo mocne strony przedstawionej rozprawy uznaję doskonałe zorganizowanie prowadzonych analiz. Były one prowadzone i przedstawione w sposób uporządkowany i systematyczny. Ich rezultaty się zająbiają.

Zwracam uwagę, na szeroki międzynarodowy kontekst prowadzonych eksperymentów. Syntezę opracowano we współpracy/interakcji z prof. Petrą Swiderek z Uniwersytetu w Bremie (Niemcy). Jest ona uznaną badaczką w zakresie chemii metaloorganicznej koordynatorem wcześniejszych projektów europejskich bezpośrednio związanych z tą tematyką.

Wstępne badania aplikacyjne realizowano natomiast z dr Ivo Utke z Instytutu Badań Materiałowych w EMPA w Thun (Szwajcaria). Dr Ivo Utke jest jednym z najważniejszych uczonych zajmujących się technologiami FEBID/FIBID. Tematykę tę uprawia od co najmniej trzech dekad, jest autorem wielu wysoko cytowanych publikacji. Jest on autorytetem w tej dziedzinie. Współpraca z tą parą uczonych jest rękojmią jakości prowadzonych badań.

Na podkreślenie zasługuje też szkoła naukowa Uniwersytetu Mikołaja Kopernika, w której mgr. Aleksandra Butrymowicz-Kubiak działała w czasie swojego doktoratu. Prace tej szkoły były osadzone w międzynarodowym kontekście, grupa ta aktywnie uczestniczyła w wielu programach europejskich,

stąd należy widzieć, że prace te wychodziły z pewnego pułapu początkowego, który musiał przekładać się na jakość i sensowność prowadzonych działań.

7. Jaka jest przydatność rozprawy dla nauk podstawowych/technicznych?

Przedstawiona rozprawa jest ważna dla postępu w dziedzinie materiałów stosowanych w technologiach FEBID/FEBID. Mimo popularności rozwiązania te są oferowane przez wielu producentów mikroskopów elektronowych i jonowych w ograniczonym zakresie. Tematyka ta jest zatem w mojej ocenie ciągle otwarta. Zwracam uwagę, że kompozycje prekursorów metaloorganicznych dla technik FEBID/FIBID opracowywane były zwykle pod kątem przygotowywania lameli dla transmisyjnej mikroskopii elektronowej (TEM). Stosunkowo rzadko podejmowane są działania zmierzających do opracowania kompozycji materiałowych, które mogłyby być składnikami przyrządów nanoelektroniki. Podkreślę ponownie techniki te są nadzwyczaj atrakcyjne zarówno dla wytwarzania pojedynczych przyrządów jak i technologii wsadowych „batch”.

Stąd prace prowadzone i opisane w rozprawie pokazują moim zdaniem sylwetkę wysokokwalifikowanego specjalisty syntezy związków metaloorganicznych, zaawansowanej instrumentalnej analityki chemicznej i osoby rozumiejącej aplikacje opracowanych technologii.

Podkreślam autentycznie podstawowy i przyszłościowo-praktyczny wymiar prac, w tym najlepszym tego słowa znaczeniu. Praca jest bardzo dobrym udokumentowaniem ciężkiej i starannej pracy doktorantki. Może służyć jako bardzo pożyteczny materiał do dalszych eksperymentów prowadzonych w zakresie kompozycji

8. Do której z następujących kategorii Recenzent zalicza rozprawę:

- a/ nie spełniająca wymagań stawianym rozprawom doktorskim przez obowiązujące przepisy
- b/ wymagająca wprowadzenia poprawek i ponownego recenzowania
- c/ spełniająca wymagania
- d/ spełniająca wymagania z wyraźnym nadmiarem
- e/ wybitnie dobra, zasługująca na wyróżnienie

Pracę mgr Aleksandry Butrymowicz-Kubiak zaliczam do prac spełniających wymagania stawiane rozprawom doktorskim przez obowiązujące przepisy. Jest ona w mojej ocenie obrazem bardzo szerokopasmowego formowania sylwetki naukowej doktorantki. Staranność analiz, biegłość w prowadzeniu syntez, zwięzłość i komunikatywność prezentacji uzyskanych wyników to najważniejsze atuty ocenianej rozprawy. Uwzględniając dodatkowo szeroki międzynarodowy kontekst prowadzonej nauki uznaję rozprawę mgr Aleksandry Butrymowicz-Kubiak „*Związki kompleksowe metali grup 10 i 11 jako potencjalne prekursory nanomateriałów deponowanych z fazy gazowej*” za bardzo dobrą i zasługującą na wyróżnienie.

Wrocław, 14 października 2025 roku