

**Prof. dr hab. Alina Bieńko**

**03.09.2025**

**alina.bienko@uwr.edu.pl**

Recenzja rozprawy doktorskiej pt: **"Związki kompleksowe metali grup 10 i 11 jako potencjalne prekursorzy nanomateriałów deponowanych z fazy gazowej"** przedstawionej przez **Panią magister Aleksandrę Butrymowicz-Kubiak** w celu uzyskania stopnia naukowego doktora nauk chemicznych.

Tematyka pracy doktorskiej Pani mgr Aleksandry Butrymowicz-Kubiak dotycząca opracowania nowych prekursorów metali grupy 10 i 11 (Ni, Pd, Cu, Ag, Au) do procesów osadzania z fazy gazowej (CVD, FEBID, FIBID) stanowi ambitną i interesującą propozycję badawczą w dziedzinie chemii materiałów. Jest to obszar badań o wysokiej aktualności, dużym znaczeniu naukowym oraz aplikacyjnym, ponieważ odpowiada na jedną z kluczowych barier współczesnej nanotechnologii jakim jest problem niskiej czystości depozytów FEBID/FIBID. Tematyka ta z powodzeniem realizowana jest przez Promotorkę przedstawionej do recenzji dysertacji, Panią dr hab. Iwonę Szymańską, prof. UMK - w Katedrze Chemii Analitycznej i Spektroskopii Stosowanej Wydziału Chemii Uniwersytetu Mikołaja Kopernika w Toruniu. Warto dodać, że badania nad tego typu układami cieszą się zainteresowaniem świata naukowego ze względu na intensywny rozwój nanotechnologii i miniaturyzacji urządzeń. Współczesne kierunki badań w fizyce, chemii i inżynierii materiałowej zmierzają do wytwarzania struktur o rozmiarach nanometrycznych, w których procesy CVD i FEBID/FIBID należą do najbardziej precyzyjnych metod otrzymywania cienkich warstw i nanostruktur 2D i 3D. Poszukiwanie nowych, lepszych prekursorów jest kluczowe dla dalszego rozwoju tych technologii zwłaszcza, że depozyty znane w literaturze, uzyskiwane metodą FEBID charakteryzują się niską zawartością metalu (5–40 at.%) co znacznie ogranicza ich zastosowanie w elektronice, fotonice czy katalizie.

Jako potencjalne prekursorzy nanomateriałów deponowanych z fazy gazowej Doktorantka zastosowała wyselekcjonowane lub zaprojektowane związki kompleksowe metali grup 10 i 11. Warto zauważyć, że metale tych grup odgrywają szczególną rolę w nanotechnologii: **Ni, Pd** – w nanomagnetyzmie, katalizie i mikroelektronice, a **Cu, Ag, Au** – w nanofotonice, nanoplazmonice, czujnikach i nanoelektronice. W związku z tym badania Autorki mogą mieć bezpośrednie przełożenie na rozwój technologii

przyszłości. Wagę tematyki także w kontekście ekologicznym podkreśla również zastosowanie metod mechanochemicznych w syntezie kompleksów niklu co wskazuje na zgodność z trendami zrównoważonej chemii dążącej do minimalizacji zużycia energii i odpadów. To nowatorskie podejście pozwoliło Pani mgr Butrymowicz-Kubiak na opracowanie metod syntezy oraz charakterystykę fizykochemiczną nowych związków koordynacyjnych Ni, Pd, Cu, Ag oraz Au z ligandami O- i N-donorowymi dedykowanych do metod osadzania z fazy gazowej - będących przedmiotem przedłożonej dysertacji. Dodatkowo, przeprowadzone badania miały również na celu zrozumienie zależności między strukturą otrzymanych materiałów a ich lotnością, stabilnością termiczną i czułością na elektrony.

Z formalnego punktu rozprawa doktorska jest komentarzem napisanym w języku polskim do spójnego tematycznie zbioru pięciu oryginalnych prac, które uzyskały pozytywną ocenę w procesie recenzji i zostały opublikowane w języku angielskim w renomowanych czasopismach o zasięgu międzynarodowym, znajdujących się w wykazie Journal Citation Reports. Są to w większości prestiżowe czasopisma naukowe, charakteryzujące się wysokim i średnim współczynnikiem wpływu (IF) oraz znaczącą punktacją na liście Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego (140, 100 i 70 punktów).

- [D1] Martinović P.; Rohdenburg M.; **Butrymowicz A.**; Sarigül S.; Huth P.; Denecke R.; Szymańska I. B.; Swiderek, 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.
- [D2] **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.
- [D3] **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**, 54, 9651-9669
- [D4] **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
- [D5] **Butrymowicz-Kubiak A.**; Muzioł T.M.; Kaczmarek Kędziera A.; Jureddy C.S.; Maćkosz K.; Utke I.; Szymańska I.B. New palladium(II)  $\beta$ -ketoesterates for Focused Electron Beam Induced Deposition: Synthesis, structures, and characterization, *Dalt. Trans.*, **2024**, 53, 13662, doi:10.1039/d4dt01287a

Sumaryczny współczynnik oddziaływania tych prac wynosi 19.6 (wg Web of Science). Pani mgr Aleksandra Butrymowicz-Kubiak jest pierwszym autorem w czterech pracach składających się na cykl oraz według oświadczeń współautorów odegrała dużą rolę w badaniach nad syntezą, analizą strukturalną, charakterystyką trwałości termicznej i lotności, wpływem elektronów o różnej energii

oraz w przygotowaniu manuskryptów, co wskazuje na Jej dominujący wkład w powstanie tych publikacji.

Przewodnik poprzedzony jest stroną tytułową, spisem treści, spisem skrótów i oznaczeń oraz streszczeniem (w języku polskim i języku angielskim).

Autorka rozpoczyna od omówienia znaczenia nanotechnologii jako jednej z kluczowych dziedzin współczesnej nauki i techniki. Wskazuje na dwie główne strategie wytwarzania nanomateriałów – podejście top-down (miniaturyzacja istniejących struktur) oraz bottom-up (budowanie struktur od atomów i cząsteczek). Następnie przedstawia charakterystykę wybranych technik bottom-up, w tym chemicznego osadzania z fazy gazowej (CVD) oraz procesów depozycji indukowanej wiązką elektronów (FEBID) i jonów (FIBID). Podkreśla, że metody te pozwalają na tworzenie nanostruktur o wysokiej precyzji i różnorodnych zastosowaniach w elektronice, fotonice, katalizie i medycynie. Istotnym elementem wprowadzenia jest omówienie problemu niskiej zawartości metalu w depozytach FEBID/FIBID, wynikającej z niedoskonałości dotychczas stosowanych prekursorów. Autorka wskazuje, że skuteczność procesów zależy w dużej mierze od właściwości chemicznych i fizycznych związków wyjściowych, w szczególności ich lotności, stabilności termicznej i wrażliwości na działanie elektronów. W dalszej części opisuje rolę ligandów w projektowaniu nowych kompleksów metali. Podaje przykłady ligandów fluorowanych, amidynianów czy  $\beta$ -ketoestrów, które mogą poprawiać lotność i ułatwiać rozkład związków. Zwraca uwagę na konieczność projektowania prekursorów zgodnie z zasadami zielonej chemii oraz trendami zrównoważonego rozwoju. Wprowadzenie kończy się wskazaniem luki badawczej czyli braku efektywnych, stabilnych i jednocześnie lotnych prekursorów metali grupy 10 i 11. Uzasadnia to wybór tematu rozprawy, której celem jest opracowanie i zbadanie nowych kompleksów mogących pełnić funkcję prekursorów w procesach CVD i FEBID/FIBID. Ta część przewodnika jest obszerna (17 stron) i ma wyraźne walory edukacyjne, czyta się ją stosunkowo dobrze, w głównej mierze dzięki jasnemu stylowi Autorki i czytelnym, dobrze opisanym rysunkom. Natomiast Autorka nie uniknęła pewnych nieścisłości do których w tym miejscu proszę Doktorantkę o ustosunkowanie się:

1. *Doktorantka we fragmencie opisu dedykowanemu koncepcji zielonej chemii stwierdza, że procesy FEBID i FIBID pozwalają na stosowanie „znacznie mniejszych ilości prekursorów niż CVD”, co eliminuje potrzebę stosowania substancji szkodliwych. W mojej ocenie jest to nadmierne uproszczenie wpływu „zielonej chemii”. W rzeczywistości ilość prekursora nie zawsze decyduje o*

jego toksyczności – problemem może być charakter chemiczny związków (np. lotne halogenki metali), a nie tylko dawka.

2. Znajduję również brak spójności w definiowaniu metod top-down i bottom-up. Autorka poprawnie rozróżnia podejścia „top-down” i „bottom-up”, jednak nie wskazuje wyraźnie, że techniki FEBID i FIBID, mimo że bazują na procesach fizykochemicznych, są zwykle klasyfikowane jako metody bottom-up (tworzenie nanostruktur z molekuł prekursorów). Wprowadza to pewną nieścisłość w klasyfikacji.
3. We fragmencie opisującym rodzaje i znaczenie ligandów Doktorantka podkreśla, że fluorowane podstawniki „efektywnie się odpychają”. To uproszczenie – efekt perfluorowanych grup wynika ze zmniejszonej polaryzowalności i hydrofobowości, a nie wyłącznie z „odpychania sterycznego”. Wprowadzenie takiego skrótu myślowego może być uznane za nieprecyzyjne.
4. W części wprowadzającej Autorka wielokrotnie odwołuje się do tych samych przykładów kompleksów (np.  $[\text{Cu}_2(\mu\text{-O}_2\text{CC}_2\text{F}_5)_4]$ ) w różnych miejscach, czasem w różnym kontekście. Może to sprawiać wrażenie braku porządku redakcyjnego i niekonsekwencji w narracji.
5. We wprowadzeniu pojawia się bardzo szczegółowy opis konkretnych struktur ligandów i procesów (np. DI, DEA, HREELS, cross beam). Choć merytorycznie są to opisy poprawne, to we wstępie takie szczegóły mogą utrudniać odbiór i rozmywać główny cel jakim było pokazanie luki badawczej i uzasadnienie podjęcia tematu.

W dalszej kolejności w przewodniku zostały zwięźle zdefiniowane szczegółowe cele pracy oraz omówione wyniki badań własnych (33 strony). Przewodnik kończy rzetelnie przygotowane podsumowanie i wnioski wynikające z przeprowadzonych badań, spis rysunków, lista cytowanej literatury zawierająca 84 pozycje oraz opis dorobku naukowego i organizacyjnego Autorki. Do autoreferatu zostały dołączone kopie oświadczeń opisujące wkład współautorów w powstanie prac stanowiących podstawę opisu osiągnięć Doktorantki oraz zbiór spójnych tematycznie prac naukowych.

Część komentarza opisująca wyniki badań własnych przedstawiona została w formie zwięzłego streszczenia charakterystyki otrzymanych układów, który stanowi bazę do dyskusji i formułowania wniosków końcowych.

Rozdział ten robi dobre wrażenie ze względu choćby na fakt otrzymania przez Doktorantkę **13 nowych** związków kompleksowych metali z grupy 10 i 11 z ligandami O,O- i N-donorowymi, N,N-

lub N-donorowymi oraz O,O-donorowym, które następnie zostały dokładnie scharakteryzowane przy pomocy metod fizykochemicznych. Należy tu wspomnieć o badaniach strukturalnych z użyciem promieniowania rentgenowskiego (dla 9 układów została wyznaczona struktura krystaliczna) jak również różnorodnych metodach spektroskopowych, termicznych i mikroskopowych. Przeprowadzone badania pokazują, że nie wszystkie otrzymane kompleksy spełniają wymagania stawiane prekursorom ze względu na ograniczoną lotność lub zawartość węgla i fluoru w depozytach. Natomiast badania te wyraźnie wskazują  $\beta$ -ketoesteran palladu(II) jako związek o wyjątkowo korzystnych właściwościach: niskiej temperaturze odparowania, wysokiej podatności na działanie elektronów oraz zdolności do tworzenia depozytów palladu o stosunkowo wysokiej czystości (ok. 25 at.%). Przeprowadzona charakterystyka fizykochemiczna otrzymanych związków pozwoliła Autorce w sposób jasny i przekonujący wykazać, że odpowiedni dobór liganda ma kluczowe znaczenie dla uzyskania materiału spełniającego kryteria prekursora. Fluorowane podstawniki zwiększają lotność, ale mogą prowadzić do zanieczyszczeń w postaci węgla i fluoru, podczas gdy  $\beta$ -ketoestry dają korzystny kompromis pomiędzy stabilnością a czystością produktów. Wyniki te nie tylko poszerzają wiedzę chemiczną, lecz także mogą prowadzić do realnych zastosowań w praktyce oraz mogą kreować właściwy kierunek w opracowaniu przyszłych technologii osadzania nanomateriałów o kontrolowanej strukturze i składzie.

**Do najważniejszych osiągnięć Doktorantki należy zaliczyć:**

1. Oryginalność podjętej tematyki i prowadzonych badań. Autorka podjęła się opracowania i zbadania zupełnie nowych związków kompleksowych metali grupy 10 i 11, które dotąd nie były testowane jako potencjalne prekursory w procesach CVD czy FEBID. Wybór tej tematyki świadczy o odwadze badawczej i umiejętności dostrzegania luk w aktualnym stanie wiedzy. Wprowadzenie nowych ligandów i zastosowanie metody mechanochemicznej podkreślają innowacyjny charakter rozprawy.
2. Wysoką wartość aplikacyjną. Wyniki badań mają nie tylko wymiar poznawczy, ale także praktyczny. Otrzymane kompleksy wykazały realny potencjał jako źródła metalu w procesach osadzania z fazy gazowej, a ich charakterystyka pozwala na identyfikację najbardziej obiecujących prekursorów. Szczególnie wartościowe jest wskazanie palladowego  $\beta$ -ketoesteranu jako związku perspektywnego dla technologii FEBID/FIBID, co ma znaczenie dla dalszych zastosowań w nanotechnologii i mikroelektronice.

3. Szerokie spektrum zastosowanych metod badawczych. Autorka wykazała się dużym warszatem metodologicznym. Zastosowanie tak różnorodnych technik, jak krystalografia rentgenowska, spektroskopie (IR, VT IR, EI MS), analiza termiczna, sublimacja, mikroskopia elektronowa czy spektroskopia fotoelektronów, pozwoliło na wieloaspektowe scharakteryzowanie otrzymanych związków.
4. Zakres badań, ale przede wszystkim ich interdyscyplinarny charakter oraz logiczny tok wyводу świadczą o dużej samodzielności Autorki. Umiejętne połączenie syntezy, badań strukturalnych, analiz właściwości fizykochemicznych i badań aplikacyjnych wskazuje na dużą dojrzałość badawczą Doktorantki.

Należy podkreślić, że wyniki dla otrzymanych układów zostały opublikowane co oznacza, że materiał ten został już poddany standardowej ocenie niezależnych recenzentów wywodzących się międzynarodowej społeczności naukowej.

W tym miejscu pozwolę sobie jednak poprosić Panią mgr **Butrymowicz-Kubiak** o komentarz do poniższych zagadnień:

1. *Pomimo obszernego wprowadzenia teoretycznego, który stanowi niewątpliwą atut dla czytelnika mniej obeznanego z tematem oraz pomimo wskazania obecnego stanu badań nad prekursorami CVD, FEBID i FIBID, w części dyskutującej wyniki własne Doktorantka omawia je w niektórych miejscach w sposób zbyt odizolowany. W szczególności brakuje pogłębionych odniesień porównawczych do analogicznych badań prowadzonych przez zespoły zagraniczne, które w ostatnich latach rozwijały problematykę prekursorów metali grupy 10 i 11, a nie tylko osiągnięć Zespołu (np. dla amidynianów miedzi i srebra), w którym praca była realizowana. Wzmocnienie tego aspektu pozwoliłoby lepiej podkreślić oryginalność i znaczenie uzyskanych rezultatów na arenie międzynarodowej oraz jednoznacznie osadzić pracę w globalnym nurcie badań.*
2. *Autorka na podstawie badań SEM-EDX potwierdza obecność metalu w osadzonych warstwach (np. Cu, Ni, Pd), ale w niektórych przypadkach wykazuje również obecność węgla i fluoru. Brak jest jednak głębszej dyskusji dotyczącej tego, jak te zanieczyszczenia wpływają na właściwości materiałów.*
3. *W opisie analizy termicznej  $\beta$ -ketoesteranów palladu stwierdzono, że rozkładają się one do „palladu i węgla”. Taka interpretacja wydaje się być uproszczona. Czy przeprowadzono*

*inne badania analityczne (np. analizę fazowej pozostałości), które jednoznacznie to potwierdzają.*

- 4. Niektóre związki (np. niklu i miedzi) są opisane bardzo szczegółowo – z pełną analizą krystalograficzną, termiczną i elektroniczną – natomiast inne (np. złota i palladu) miejscami przedstawiono bardziej skrótowo.*
- 5. Z ciekawości naukowej proszę również Doktorantkę o doprecyzowanie jakie widzi możliwości wykorzystania uzyskanych związków w procesach CVD i FEBID, jakie przewiduje potencjalne kierunki wdrożeń.*

Poziom edytorski pracy jest bardzo dobry, w szczególności imponuje część graficzna rozprawy w postaci starannie wykonanych, przejrzystych, czytelnych rysunków, które pomagają czytelnikowi zrozumieć sens/wartość/znaczenie związanych z nimi paragrafów. Dostrzegam jednak brak odnośników literaturowych lub informacji, że Doktorantka jest autorem tych grafik. Tekst pracy napisany jest w większości językiem poprawnym i spójnym. Wyniki badań są przedstawione w sposób czytelny, wzbogacone tabelami, schematami i ilustracjami, co ułatwia ich interpretację. Szczególnie pozytywnie należy ocenić klarowną strukturę rozprawy. Autorka nie ustrzegła się również kilku błędów redakcyjnych czy niejasności takich jak np. brak stopni utlenienia jonów metali (np. str. 34, 35, 36), niejednolitość nomenklatury - w rozprawie występują różne sposoby zapisu wzorów chemicznych i ligandów, np.  $[\text{Au}_2\text{Cl}_2((\text{NH}_2(\text{NH}=\text{CC}_2\text{F}_5)_2)_n \text{Au}(\mathbf{2})$ ,  $[\text{Au}_2\text{Cl}_2(\text{HAMDC}_2\text{F}_5)_2]_n \text{Au}(\mathbf{2})$  co utrudnia czytelnikowi jednoznaczną interpretację struktury. Niekiedy nawiasy są nadmiarowe lub mylące, co może prowadzić do nieporozumień. Te drobne usterki nie mają jednak wpływu na wartość poznawczą pracy.

Dojrzałość naukową Doktorantki potwierdza również Jej pozostały dorobek naukowy świadczący o szerokim spektrum zainteresowań naukowych, o czym przekonują kolejne **2 publikacje** naukowe w Beilstein Journal of Nanotechnology, Materials czy zarejestrowany patent, których Pani mgr Butrymowicz-Kubiak jest współautorem. Osiągnięcia naukowe Autorki dysertacji były wyróżnione nagrodą specjalną Prezesa Jednostki Innowacji i Wdrożeń INWEX za zgłoszenie patentowe pt. „Związki miedzi(I), miedzi(II) i palladu(II) z amidynianami o perfluorowanym łańcuchu alkilowym oraz sposób ich wytwarzania”, w Ogólnopolskim Konkursie Student-Wynalazca organizowanym przez Politechnikę Świętokrzyską jak również

wynagradzane stypendium Rektora Uniwersytetu Mikołaja Kopernika w Toruniu dla najlepszych studentów. Doświadczenie zawodowe Pani mgr Butrymowicz-Kubiak zostało dodatkowo wzbogacone o trzy, krótkie staże naukowe w uznanych i rozpoznawalnych na świecie jednostkach takich jak Institute for Materials Science and Technology, Thun (Szwajcaria) czy Uniwersytecie w Bremen (Niemcy). Na uznanie zasługuje również aktywność Doktorantki w pozyskiwaniu środków na finansowanie badań w ramach programu IDUB oraz aktywność na różnego rodzaju konferencjach i szkołach, na których prezentowała referaty obejmujące znaczący zakres zagadnień chemicznych.

*Podsumowując, przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska pt: „Związki kompleksowe metali grup 10 i 11 jako potencjalne prekursory nanomateriałów deponowanych z fazy gazowej” jest ambitnym podejściem do współczesnych wyzwań w dziedzinie chemii materiałów. Badania nad tymi systemami mogą prowadzić do nowych odkryć, które będą miały szerokie zastosowanie w różnych obszarach naszego życia. Są to połączenia w dużej mierze wcześniej nieznane w literaturze jako potencjalne prekursory procesów CVD/FEBID/FIBID. Nowość badawcza ma charakter zarówno poznawczy (zrozumienie właściwości), jak i aplikacyjny (identyfikacja kandydatów na prekursory). Szczególnie cenne jest wskazanie  $\beta$ -ketoesteranu palladu(II) jako związku o dużym potencjale aplikacyjnym. Synteza nowych materiałów, ich analiza strukturalna oraz ocena funkcjonalności stanowi wartościowy wkład w rozwój nauki.*

W związku z powyższym stwierdzam, że rozprawa doktorska mgr Aleksandry Butrymowicz-Kubiak spełnia wymogi określone w art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. „Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce”, tekst ujednolicony ogłoszony w Dzienniku Ustaw: Dz.U. 2023 poz. 742 z późn. zm. i wnioskuję do Rady Dyscypliny Naukowej Nauki Chemiczne Uniwersytetu Mikołaja Kopernika w Toruniu o dopuszczenie mgr Aleksandry Butrymowicz-Kubiak do publicznej obrony jego pracy doktorskiej.

*Jednocześnie, ze względu na doskonałą jakość pracy, znakomity warsztat Doktorantki, trudność i aktualność tematu oraz nowatorstwo i wagę naukową uzyskanych wyników opublikowanych w uznanych czasopismach naukowych z tzw. listy filadelfijskiej (sumaryczny współczynnik oddziaływania tych prac wynosi 19.6) wnoszę do Rady Dyscypliny Nauki*



*Chemiczne Uniwersytetu Mikołaja Kopernika w Toruniu o wyróżnienie recenzowanej przeze mnie rozprawy. W szczególności należy również podkreślić znakomite planowanie eksperymentów i dojrzałą analizę wyników, umiejętność rozwiązywania napotkanych problemów oraz, co oczywiście najważniejsze, istotne i liczne elementy nowości naukowej uzyskanych rezultatów.*

Alina Bieńko

Alina Bieńko