

dr hab. inż. Andrzej Bernasik, prof. AGH
Akademia Górniczo-Hutnicza im. St. Staszica
Wydział Fizyki i Informatyki Stosowanej
al. Mickiewicza 30
30-059 Kraków

Kraków, 7.09.2020

**Recenzja rozprawy doktorskiej pana magistra Dawida Maciążka
pt. „Badanie efektów morfologicznych podczas bombardowania powierzchni atomami
oraz klastrami o energiach keV-owych”**

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska dyskutuje wpływ rozpylania jonami pojedynczych atomów lub klastrami jonów zbudowanych z kilkuset atomów na morfologię bombardowanej powierzchni zarówno metali jak i materiałów organicznych. Dyskusja ta prowadzona jest w oparciu o przedstawione modele symulacyjne, a wyniki są odnoszone do prac eksperymentalnych. Tematyka rozprawy jest niezmiernie istotna gdyż ma zastosowanie w wielu obszarach nauki i techniki. W inżynierii powierzchni rozpylanie jonowe jest stosowane do modyfikacji topografii powierzchni materiałów lub składu chemicznego warstw przypowierzchniowych między innymi poprzez implantację odpowiednich jonów. Badania zjawisk zachodzących w trakcie rozpylania jonowego są wpisane w rozwój metod badawczych służących do analizy powierzchni i warstwy przypowierzchniowej o submikronowej grubości. Metody te to przede wszystkim spektrometria mas jonów wtórnych (SIMS), spektroskopia fotoelektronów (XPS) lub obecnie rzadziej stosowana spektrometria elektronów Augera (AES). Badania wpisują się w nowe kierunki rozwoju konstrukcji urządzeń takich jak działa jonowe czy analizatory mas lub energii cząstek. Są również niezbędne przy prawidłowej ocenie wyników otrzymanych tymi metodami.

Rozprawa doktorska przedstawiona jest w formie zbioru siedmiu artykułów wydrukowanych w prestiżowych periodykach naukowych i jest poprzedzona obszernym, 48-mio stronicowym wstępem napisanym w języku polskim. Artykuły zostały opublikowane w latach 2016 -2020, których lista przedstawiona jest w sposób chronologiczny i nie odzwierciedla kolejności zagadnień badawczych dyskutowanych przez Doktoranta w rozprawie. Dla uporządkowania dalszej części recenzji przytaczam tę listę uzupełniając o współczynniki cytowań IF oraz punktację MNiSW czasopism, w których artykuły zostały opublikowane:

1. D. Maciążek, R. J. Paruch, Z. Postawa, B. J. Garrison, Micro- and Macroscopic Modeling of Sputter Depth Profiling, *J. Phys. Chem. C* 120 (2016) 25473-25480 (IF=4,189, pkt MNiSW = 140),
2. S. J. Lindsey, G. Hobler, D. Maciążek, Z. Postawa, Simple model of surface roughness for binary collision sputtering simulations, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* 393 (2017) 17–21 (IF=1,299, pkt MNiSW = 70),
3. H. Tian, D. Maciążek, Z. Postawa, B. J. Garrison, N. Winograd, C-O Bond Dissociation and Induced Chemical Ionization Using High Energy (CO₂)ⁿ⁺ Gas Cluster Ion Beam, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* (2019) 30:476Y481 (IF=3,255, pkt MNiSW = 140),
4. G. Hobler, D. Maciążek, Z. Postawa, Crater function moments: Role of implanted noble gas atoms, *Phys. Rev. B* 97 (2018) 155307 (IF=3,511, pkt MNiSW = 140),
5. G. Hoblera, D. Maciążek, Z. Postawa, Ion bombardment induced atom redistribution in amorphous targets: MD versus BCA, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* 447 (2019) 30–33 (IF=1,299, pkt MNiSW = 70),
6. N. Tuccitto, D. Maciążek, Z. Postawa, A. Licciardello, MD-Based Transport and Reaction Model for the Simulation of SIMS Depth Profiles of Molecular Targets, *J. Phys. Chem. C* 123 (2019) 20188-20194 (IF=4.189, pkt MNiSW = 140),
7. D. Maciążek, M. Kański, Z. Postawa, Intuitive Model of Surface Modification Induced by Cluster Ion Beams, *Anal. Chem.* 92 (2020) 7349-7353 (IF=6,785, pkt MNiSW = 140).

Publikacje są wieloautorskie i powstały we współpracy ze specjalistami z ośrodków naukowych z Polski, USA, Austrii i Włoch. Udział członków zespołów w przygotowywaniu artykułów został przedstawiony w formie oświadczeń. Na ich podstawie a także oświadczenia Doktoranta oraz deklaracji przedstawionej w części wstępnej rozprawy jej Autor był odpowiedzialny za przeprowadzenie symulacji metodą dynamiki molekularnej i dyskusję otrzymanych wyników. Do tego celu wykorzystywał program LAMMPS stosowany i rozwijany przez grupę naukowców, w której Doktorant przygotowywał rozprawę. W ramach współpracy uzyskane wyniki były odnoszone do symulacji prowadzonych innymi metodami, zwłaszcza Monte Carlo i zawsze porównywane z wynikami prac doświadczalnych, co stanowi wielką wartość rozprawy. Należy podkreślić, że pięć artykułów zostało opublikowanych w bardzo wysoko punktowanych czasopismach naukowych o współczynniku IF większym niż 3 pkt, w tym jedna powyżej 6 pkt. Dwie zaś w bardzo cenionym, z tradycją sięgającą lat 50-tych XX wieku czasopiśmie skupiającym specjalistów badających oddziaływanie cząstek z materią.

W pierwszym rozdziale części wstępnej Doktorant, przedstawia podjęte zżalenie badawcze. Ze względu na przyczynowość dzieli je na dwa przeciwstawne podejścia, a mianowicie wpływ

morfologii na powierzchni na proces rozpylania jonowego oraz wpływ rozpylania jonowego na morfologię. Druga część pierwszego rozdziału opisuje kontekst naukowy, w którym zdefiniowane są podstawowe pojęcia dotyczące rozpylania jonowego oraz ilustruje topografię powierzchni, jaka może być jego wynikiem. Główną część tego rozdziału stanowi krótki, ale wyczerpujący opis algorytmu symulacji metodą dynamiki molekularnej stosowany w prowadzonych badaniach.

Zasadnicza część rozprawy przedstawiona jest w rozdziale drugim podzielonym na dwie części. Pierwsza część tego rozdziału oparta jest na artykułach 1, 3, 6 i przedstawia wyniki badań nad wpływem morfologii na proces bombardowania.

W artykule 1 przedmiotem badań jest rekonstrukcja głębokościowych profili wielowarstwowego układu NiCr otrzymanych metodami eksperymentalnymi poprzez rozpylanie wiązkami jonów C_{60} , SF_3 , O_2 lub Ga. Do tego celu Doktorant wykorzystał makroskopowy model dyfuzyjno - adwekcyjny, którego parametry opisujące mieszanie balistyczne, dyfuzję oraz głębokość próbkowania wyznaczył za pomocą dynamiki molekularnej. Innowacyjną treścią tej pracy jest uwzględnienie chropowatości powierzchni, dzięki czemu otrzymał bardzo dobrą zgodność pomiędzy profilami eksperymentalnymi a proponowanym modelem. Przedstawiona w pracy analiza pozwoliła Doktorantowi sformułować wniosek, że głębokościowa zdolność rozdzielcza w głównej mierze zależy od chropowatości powierzchni a nie jak się uważa jest efektem mieszania balistycznego.

W pracy 6 Doktorant rozszerza model dyfuzyjno - adwekcyjny o procesy chemiczne zachodzące w trakcie rozpylania jonowego. Bombardowanie powierzchni jonami zmienia strukturę chemiczną powierzchni, zwłaszcza materiałów organicznych, powodując drastyczne zmiany parametrów rozpylania. Dla lepszej kontroli tego procesu podejmowane są próby odpowiedniego doboru składu wiązki pierwotnej lub wymuszenie adsorpcji reaktywnych molekuł bezpośrednio na bombardowaną powierzchnię. W pracy tej badany jest proces rozpylania polistyrenu jonami klastrow C_{60} , Ar_{872} i Ar_{1000} . Zgodnie z obserwacjami doświadczalnymi zauważono, że wydajność rozpylania jonami fullerenu drastycznie maleje. Za przyczynę uznaje się proces sieciowania polimeru wywołany wiązką pierwotną. Efekt ten może być zminimalizowany przez adsorpcję molekuł NO, których rolą jest neutralizacja rodników powstających w trakcie bombardowania. Porównanie z danymi doświadczalnymi pozwoliło oszacować, iż co dziesiąta zaadsorbowana molekula NO bierze udział w tym procesie. Jak wskazuje Doktorant „jest to pierwsze ilościowe oznaczenie efektywności działania NO na powierzchni sieciowanego polistyrenu”.

Praca 3 dyskutuje proces fragmentacji wielkocząsteczkowych klastrow CO_2 w trakcie bombardowania powierzchni. Symulacje wskazały przyczynę eksperymentalnych doniesień literaturowych o dysocjacji CO_2 pomimo, że średnia energia przypadająca na molekułę jest mniejsza od energii dysocjacji. Bardzo ciekawą obserwacją jest pokazanie, że stopień dysocjacji molekuł zależy od chropowatości powierzchni.

Prace 3 i 6 poruszają bardzo ważne i złożone zagadnienie, a mianowicie włączenie reakcji chemicznych do modelowania procesu rozpylania. Jest ono istotne zwłaszcza dla badań metodą SIMS. Przebieg reakcji chemicznych wpływa nie tylko na szybkość rozpylania, ale także na prawdopodobieństwo jonizacji emitowanych cząstek, tym samym natężenie jonów wtórnych - podstawowej wielkości mierzonej tą metodą.

Druga część głównego rozdziału pracy opisuje wpływ bombardowania na morfologię powierzchni i przedstawia wyniki badań opublikowanych w pracach 2, 4, 5 i 7. Ta część rozdziału poprzedzona jest zwięzłym wstępem opisującym formalizm funkcji krateru i jak Doktorant zaznacza przedstawia „minimalną ilość informacji wymaganą do zrozumienia metodologii stosowanej w tym formalizmie”. W mojej ocenie brakuje tu szerszej informacji dotyczącej pierwszego momentu funkcji krateru, który stanowi podstawę dyskusji badań zawartych w pracach 4 i 5. Jego znaczenie opisane jest w pracy 4 pkt D. Wskazane byłoby również zdefiniowanie pojęcia redystrybucji masy, które dyskutowane jest w pracy 7.

W pracach 4 i 5 badany jest zasięg implantacji atomów gazów szlachetnych (Ar, Kr, Xe) oraz stopień redystrybucji atomów tarczy (krzemu) w zależności od kąta padania atomów pierwotnych. Prace te porównują wyniki uzyskane metodą dynamiki molekularnej i Monte Carlo. Doktorant wskazuje, iż ta ostatnia nie doszacowuje redystrybucji i wynika to z załamania się liniowości w procesie zderzeń na rzecz kolektywnych oddziaływań atomów. Efekt ten staje się istotny w końcowym etapie kaskady zderzeń, gdy energia atomów przyjmuje wartość poniżej 100 eV. Problem ten jest dokładnie dyskutowany w pracy 5, w której po uwzględnieniu poprawek związanych z geometrią trajektorii ruchu atomów w trakcie pojedynczych zderzeń oraz wyboru odpowiedniej energii przemieszczania obliczenia obiema metodami mogą prawidłowo opisać proces rozpylania.

Praca 2 podejmuje problem rozpylania jonowego wiązką prawie równoległą do powierzchni (duży kąt padania). Zagadnienie to jest bardzo istotne przy obróbce materiałów w skali submikrometrowej i nanometrycznej, choćby przy przygotowywaniu próbek do badań mikroskopem transmisyjnym. Zaproponowany model zakłada gradientowy wzrost gęstość atomów od powierzchni. W ten sposób zminimalizowany został efekt odbicia wiązki pierwotnej od powierzchni, co doprowadzi do wzrostu wydajności rozpylania zgodnej z danymi doświadczalnymi.

Pracę 7 można uznać za podsumowanie badań Doktoranta nad zależnością pomiędzy rozpylaniem a morfologią powierzchni. W pracy tej modelowanie dotyczy efektów rozpylania powierzchni krzemu lub złota wiązką klastrow zbudowanych z 3000 atomów argonu. W wyniku badań jest spostrzeżenie, że dla niskich kątów padania obserwuje się obniżenie chropowatości powierzchni, a po wyżej pewnej wartości krytycznej jej wzrost. Efekt ten jest wynikiem wzajemnej relacji pomiędzy akumulacją materiału a erozją podłoża. Pokazano również, że wartość kąta krytycznego zależy od energii wiązki padającej. Wiarygodność otrzymanych wyników została potwierdzona przez

porównanie z obserwacjami doświadczalnymi przedstawionymi w literaturze tematu. O wartości prowadzonych badań oraz wkładzie Doktoranta wskazuje bardzo wysokim współczynniku IF czasopisma (6,785 pkt), w którym praca została opublikowana oraz to, że Doktorant jest jej pierwszym autorem.

Dociekliwość prowadzonych badań oraz jej wysoki poziom zmuszają czytelnika nie tyle do komentarzy dotyczących publikacji, które były już recenzowane przez specjalistów, ale zadawania pytań zainspirowanych jej wynikami. Mając na uwadze, że prowadzone badania przede wszystkim wpisują się w najnowsze kierunki rozwoju metody SIMS moje zastanowienie wiąże się z tą tematyką. W pracy 1 Doktorant doszedł do konkluzji, że wpływ mieszania balistycznego ma drugorzędny wpływ na głębokościową zdolność rozdzielczą w odniesieniu do chropowatości powierzchni. Na podstawie pracy 7 należy wnioskować, że dla kątów rozpylania powyżej pewnej wartości krytycznej chropowatość będzie maleć, a więc po odpowiednio długim czasie rozpylania głębokościowa zdolność rozdzielcza powinna być zdeterminowana mieszaniem atomów. Jaka jest więc najmniejsza zdolność rozdzielcza i od czego zależy?

Odnosnie uwag o charakterze redakcyjnym mam zastrzeżenie do stosowanego określenia „fluencja”. Zastąpiłbym pojęciem dawki wyrażanej tą samą jednostką. Określenie „rpili” zastąpiłbym pojęciem „zmarszczki”, które stosuje się do opisu zbliżonej morfologii powierzchni wywołanej np. działaniem wody na piaszczyste podłoże. Nieprawidłowa jest numeracja rysunków zawarta w tekście na stronie 31. Przedstawione uwagi w żadnym stopniu nie umniejszają merytorycznej wartości pracy.

Podsumowując stwierdzam, że przedstawiona rozprawa doktorska pana magistra Dawida Maciążka spełnia wymagania ustawowe i zwyczajowe stawiane rozprawom doktorskim i wnioskuję o dopuszczenie Doktoranta do dalszych etapów postępowania kwalifikacyjnego i publicznej obrony. Mając na uwadze zebrane wyniki oraz bardzo wysoki poziom merytorycznej dyskusji wnoszą o wyróżnienie rozprawy.

Andrzej Barwoda

