

Tytuł rozprawy doktorskiej: *Opracowanie nowoczesnych technik analitycznych w spektrometrii mas jonów wtórnych (SIMS) – analizy układów materiałowych przy stosowaniu metod ilościowych: dozowania cezu oraz gromadzenia materiału rozpylonego.*

Autor: inż. Maciej Miśnik

Promotor: dr hab. Paweł Możejko prof. PG

Promotor pomocniczy: dr hab. Piotr Konarski prof. Ł-ITR

Spektrometria mas jonów wtórnych SIMS (ang. Secondary Ion Mass Spectrometry) jest techniką szeroko stosowaną do analiz powierzchniowego składu chemicznego ciał stałych. Polega ona na rozpyleniu wiązką jonów pierwotnych badanej próbki, a następnie analizie rozpylonego i zjonizowanego analitu. Technika SIMS posiada wiele zalet takich jak duża czułość oraz wysoka rozdzielczość zarówno głębokościowa jak i powierzchniowa. Główną wadą analiz SIMS jest silna zależność wydajności jonizacji UY (ang. useful yield) tj. ilorazu n_{det} (ilość cząstek zarejestrowanych przez spektrometr mas w jednostce czasu) do $n_{sputtered}$ (ilość cząstek rozpylonych w jednostce czasu) dla poszczególnych składników próbki. Wartość współczynnika UY dla danego składnika próbki silnie zależy od własności fizykochemicznych sąsiednich atomów. W skrajnych przypadkach rozbieżność UY w ramach jednej próbki dla kilku składników wynosi nawet kilka rzędów wielkości i zmienia się w zależności od zmian otoczenia atomowego badanych składników. W rozprawie doktorskiej zaprezentowano wyniki badań dotyczących próby rozwiązania wyżej przedstawionego problemu analiz profilowych wykonywanych techniką spektrometrii mas jonów wtórnych SIMS przy pomocy techniki gromadzenia materiału rozpylonego (ang. *Storing Matter- SM*) oraz techniki dozowania cezu na badaną powierzchnię. Rozprawa doktorska powstała w oparciu o trzy artykuły naukowe [8,15,18] opublikowane w recenzowanych periodykach (czasopisma JCR z listy A) oraz wyniki jeszcze nie zgłoszone do publikacji.

Podstawowymi tezami rozprawy doktorskiej są:

- zmniejszenie efektu matrycy w spektrometrii mas jonów wtórnych poprzez rozseparowanie procesu rozpylania i jonizacji w matrycy próbki dzięki zastosowaniu metody gromadzenia materiału rozpylonego,
- wykazanie możliwości poprawy czułości analiz z wykorzystaniem techniki gromadzenia materiału rozpylonego poprzez zastosowanie kolektorów bogatych w tlen,
- zminimalizowanie efektu matrycy podczas analiz SIMS stali wysokochromowych dzięki jednoczesnemu dozowaniu cezu oraz tlenu na badaną powierzchnię.

Metoda SM polega na badaniu próbki, która przez rozpylanie jonowe nanoszona jest na kolektor tworząc na nim ślad o grubości nie większej niż monowarstwa atomowa. Dzięki temu oddziaływania między atomami pochodzącymi z pierwotnej próbki są znacznie mniejsze niż oddziaływania pomiędzy kolektorem a depozytem. W ten sposób obserwowany podczas analizy SIMS efekt matrycowy pochodziłby od kolektora i byłby jednakowy dla różnych składników próbki. Głównym problemem techniki SM jest jej niska czułość (badane są warstwy submonoatomowe). Zaproponowanym rozwiązaniem jest stosowanie kolektorów tlenkowych, które to przez silnie elektroujemny tlen wzmagają jonizację jonów dodatnich.

W prezentowanej pracy doktorskiej [8,15,18] udowodniono, na drodze eksperymentalnej, trzy tezy rozprawy. Opracowane i zmodernizowane w ramach niniejszej rozprawy urządzenie analityczne SM pozwoliło na wykonanie szeregu analiz profilowych metodą SM, która pokazała, że efekt matrycowy został znacząco zredukowany poprzez zamianę procesu rozpylania i jonizacji w zmiennej matrycy (próbki) na rozpylanie i jonizację w matrycy w przybliżeniu jednorodnej (powierzchnia kolektora obrotowego). Tym samym potwierdzono pierwszą tezę. W prezentowanej rozprawie doktorskiej pokazano również, że podłoże aktywne SM, w tym przypadku zawierające warstwy tlenkowe, może wzmacniać jonizację jonów dodatnich o kilka rzędów wielkości w porównaniu z podłożami nie zawierającymi tlenków, co jest dowodem słuszności drugiej tezy. Dla wybranych układów materiałowych możliwe jest także zwiększenie wydajności jonizacji w technice SM w porównaniu do standardowej analizy SIMS.

Parametr UY analiz SIMS jest silnie zależny od własności fizykochemicznych powierzchni, w tym pracy wyjścia elektronu z powierzchni (impraca wyjścia elektronu z metalu jest większa, tym większe jest prawdopodobieństwo jonizacji jonu dodatniego). To zjawisko wykorzystywane jest w metodzie dozowania cezu. Opracowany został bardzo stabilny dozownik par neutralnego cezu. Zmodernizowano również aparaturę badawczą w Laboratorium Badawczo – Pomiarowym Techniki Próżni w Instytucie Tele- i Radiotechnicznym w Warszawie przeznaczoną do prowadzenia analiz SIMS z wykorzystaniem techniki dozowania cezu. Dzięki temu zaobserwowano bardzo ciekawe zjawisko względnej zmiany proporcji sygnałów żelaza i chromu dla stali chromowych podczas analizy SIMS z jednoczesnym dozowaniem cezu i tlenu na badaną powierzchnię. Tym samym efekt matrycowy w przypadku analizy SIMS z jednoczesnym dozowaniem cezu oraz tlenu stali chromowych został znacząco zredukowany w porównaniu do standardowej analizy SIMS, co potwierdza trzecią tezę.

Opracowano także źródło wyładowania jarzeniowego w celu wykonania analiz porównawczych GDMS (*ang. Glow Discharge Mass Spectrometry*) z metodą SIMS. Opracowane źródło cechują przede wszystkim wysoka wydajność, niewielkie wymiary, mały wydatek gazu roboczego (argon) oraz prosta konstrukcja pozwalająca na łatwą i szybką wymianę elementów. Przy pomocy zbudowanego źródła wyładowania jarzeniowego wykonano szereg analiz porównawczych do analiz SIMS próbek stali chromowych gatunków: 0H18N9, 4H13, 2H13.

Spis publikacji autora. Czcionką pogrubioną wyróżnione zostały prace stanowiące podstawę rozprawy doktorskiej.

1. Miśnik M., Konarski P. (2012). Application of 1 - 3 keV Ar⁺ and Xe⁺ ion beams in SIMS depth profile analysis of organic light emitting diode (OLED) structures. *Monographs of Tele & Radio Research Institute "Progress in Eco-Electronics*, volume 2, pages 28 – 35.
2. Miśnik M., Falkowski K., Mróz W. & Stampor W. (2013) Electromodulation of photoluminescence in vacuum-evaporated films of bathocuproine. *Chemical Physics*. Volume 410, 2 January 2013, Pages 45–54.
3. Mróz W., Falkowski K., Miśnik M., Rossi E., Balordi M., Stampor W. (2013). Electromodulation of monomer and excimer phosphorescence in vacuum-evaporated films of platinum (II) complexes of 1, 3-di (2-pyridyl) benzenes. *Organic Electronics*, 14(11), 2880-2888.
4. Konarski P., Miśnik M., Dobrzański L. & Kozłowski J. (2013). Annealed Ni/Ti/SiC structure analysed by SIMS and GDMS. *Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*, 7(6), 1221-1224.
5. Bagdasaryan A., Smirnova E., Konarski P., Miśnik M. and Zawada A., (2014). The Analysis of Elemental Composition and Depth Profiles of Nitride Nanostructured Coatings Based on the TiHfVNbZr High-entropy Alloy, *Journal of Nano- and Electronic Physics*, no. 6, 2, pp. 02028–5.
6. Bagdasaryan A. A., Konarski, P., Misnik, M., & Komarov, F. F. (2014). The distribution analysis for elements in depth of nitride coating based on high-entropy Ti-Hf-V-Nb-Zr alloy. In *2014 24th International Crimean Conference Microwave & Telecommunication Technology*, (pp. 779-780). IEEE.
7. Konarski P., Miśnik, M., Zawada, A., Olszewska-Czopik, K., Iwanejko, I., Ścibor, M., Balcerzak B. & Hałuszka, J. (2014). Development of characterization procedure of particulate matter pollution collected in immediate vicinity of urban residents. *Surface and Interface Analysis*, 46(S1), 389-392.
8. **Konarski P., Miśnik, M., Zawada, A., & Brongersma, H. H. (2014). Storing matter technique performed in the analytical chamber of a quadrupole SIMS analyser. *Surface and Interface Analysis*, 46(S1), 360-363.**
9. Król K., Konarski P., Miśnik M., Sochacki M., Szmidt J., (2014). The Effect of Phosphorus Incorporation into SiO₂/4H-SiC (0001) Interface on Electrophysical Properties of MOS Structure. *Acta Physica Polonica A*, vol. 126, no. 5, pp. 1100–1103.

10. Obrębski W., Zawada A., Woźniak R., Miśnik M., Konarski P., (2014). High pressure and vacuum system for magnetic polarisation of gases. *Vacuum Technique & Technology, Monographs of Tele & Radio Research Institute, Warsaw*, pp. 22–32, 2.
11. Konarski P., Król K., Miśnik M., Sochacki M., Szmidt J., Turek M., & Żuk J. (2015). Depth profile analysis of phosphorus implanted SiC structures. *Acta Physica Polonica A*, 128(5), 864-866.
12. Pelczarski D., Grygiel P., Miśnik M. & Stampor W. (2015). Photoconduction and magnetic field effect on photoconduction in hole-transporting star-burst amine (m-MTDATA) films. *Organic Electronics*, 21, 54-65.
13. Krol K., Sochacki M., Turek M., Żuk J., Borowicz P., Teklińska D., Konarski P., Miśnik M., Domanowska A., Michalewicz A. & Szmidt J. (2015). Influence of phosphorus implantation on electrical properties of Al/SiO₂/4H-SiC MOS structure. In *Materials Science Forum* (Vol. 821, pp. 496-499). Trans Tech Publications Ltd.
14. Król, K., Sochacki, M., Strupinski, W., Racka, K., Guziewicz, M., Konarski, P., Miśnik M. & Szmidt, J. (2015). Chlorine-enhanced thermal oxides growth and significant trap density reduction at SiO₂/SiC interface by incorporation of phosphorus. *Thin Solid Films*, 591, 86-89.
15. **Miśnik, M., Konarski, P., & Zawada, A. (2016). Metal oxide collectors for storing matter technique applied in secondary ion mass spectrometry. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, Vol. B 371, 199–204.**
16. Konarski, P., Miśnik, M., & Zawada, A. (2016). Two-dimensional elemental mapping using glow discharge mass spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 31(11), 2192-2197.
17. Bagdasaryan A. A., Pshyk A. V., Coy L. E., Konarski, P., Miśnik, M., Ivashchenko, V. I., Kempniński M., Mediukh N. R., Pogrebniak A. D., Beresnev V. M., & Jurga S. (2018). A new type of (TiZrNbTaHf) N/MoN nanocomposite coating: Microstructure and properties depending on energy of incident ions. *Composites Part B: Engineering*, 146, 132-144.
18. **Miśnik M., Konarski P., Zawada A., & Ażgin J. (2019). Application of ‘Storing Matter’ technique in SIMS depth profile analysis. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 450, 153-156.**