



Wojskowa  
Akademia  
Techniczna

Instytut  
Optoelektroniki 

dr hab. inż. Krzysztof Kopczyński, prof. WAT

Warszawa 07.01.2025

Instytut Optoelektroniki

Wojskowa Akademia Techniczna

ul. gen. Sylwestra Kaliskiego 2

00-908 Warszawa

Tel.: +48 261 83 94 30

Krzysztof.kopczynski@wat.edu.pl

#### RECENZJA

Rozprawy doktorskiej

mgr inż. Malwiny Sikory

pt. „Opracowanie metodyki preparowania wielowarstwowych nanostruktur do badania za pomocą nowoczesnych mikroskopów elektronowo-jonowych”.

Promotor: dr hab. inż. Damian Wojcieszak, prof. uczelni.

#### Podstawa formalna przygotowania recenzji:

Uchwała Nr 30/2/RDND02/2024-2028 Rady Dyscypliny Naukowej Automatyka, Elektronika, Elektrotechnika i Technologie Kosmiczne z dnia 14 października 2024 r. w sprawie wyznaczenia recenzentów w postępowaniu w sprawie nadania stopnia doktora w dziedzinie nauk inżynieryjno-technicznych w dyscyplinie naukowej automatyka, elektronika, elektrotechnika i technologie kosmiczne Pani mgr inż. Malwinie Sikorze.

#### Zawartość pracy i jej struktura.

Rozprawa powstała w ramach projektu "Doktorat Wdrożeniowy" i zrealizowana została we współpracy z firmą Nanores. Praca napisana jest w języku polskim i liczy 132 strony. Po krótkim streszczeniu, spisie treści, wykazie najważniejszych oznaczeń i akronimów, dysertacja zawiera sześć rozdziałów w tym: wstęp i zasadniczą część pracy opisaną w pięciu rozdziałach. Rozdział szósty stanowi posumowanie i wnioski końcowe

Autorki. Praca zawiera również bogatą bibliografię w której wyszczególniono 243 pozycje. W siedmiu publikacjach Doktorantka jest współautorką, w tym w dwóch na pierwszym miejscu. Rozprawę zamyka przedstawienie pełnego dorobku naukowego Autorki.

Struktura pracy jest poprawna i logiczna. Pierwsze dwa rozdziały wprowadzają w tematykę rozprawy i potwierdzają zasadność podjęcia prezentowanej tematyki. We wstępie Autorka przedstawia krótko możliwości i zastosowania skaningowej mikroskopii elektronowej SEM (Scanning Electron Microscope) z uwzględnieniem mikroskopii dwuwieżkowej (Dual Beam). Podkreśla szerokie jej zastosowania w inżynierii materiałowej, medycynie, biologii, a zwłaszcza elektronice i mikroelektronice. Zwraca uwagę na szczególne zastosowania mikroskopii elektronowej w badaniach wielowarstwowych struktur wykonanych w technologiach cienkowarstwowych. Do oceny parametrów nanowymiarowych struktur niezbędne są badania przekrojowe. Autorka wskazuje na brak artykułów oraz opracowań naukowych dotyczących preparatyki próbek do badań SEM. Opracowanie metodyki preparowania wymaga określenia wpływu sposobu przygotowania próbek do badań na uzyskiwane wyniki oraz ich interpretację. Autorka przedstawia problem badawczy i założony plan badań obejmujący charakteryzację trzech serii wielowarstwowych nanostruktur wykonanych z trzech par pierwiastków – tytanu i wanadu, molibdenu i niobu, wolfranu i hafnu. Uzasadnia dokonany wybór typu struktury, dobranych pierwiastków i poszczególnych grubości warstw. Zaprojektowane na potrzeby badań struktury powstały w procesie rozpylania magnetronowego i składają się z trzech jednoskładnikowych warstw metalicznych ułożonych naprzemiennie. W każdej serii próbek górne i dolne warstwy mają taką samą grubość 200 nm, a grubości warstw środkowych są różne i wynoszą od 100 nm do 5 nm. Dla pełniejszej weryfikacji metodyki badań występujące w parach pierwiastki posiadają zbliżone liczby atomowe, a same pary reprezentują pierwiastki o małej (Ti/V/ Ti); średniej (Mo/Nb/Mo) i dużej (W/Hf/W) liczbie atomowej. Badania przekrojów prowadzono na mikroskopach typu DualBeam ze zogniskowaną wiązką jonów galu oraz zogniskowaną wiązką jonów plazmy ksenonu.

W rozdziale drugim Autorka dokonuje przeglądu sposobów przygotowania próbek do badania za pomocą skaningowych mikroskopów elektronowych (SEM). W pierwszym rzędzie, krótko przedstawia historię opracowania skaningowego mikroskopu elektronowego, omawia schemat mikroskopu i opisuje zasadę jego działania. Prezentuje schemat interakcji pierwotnej wiązki elektronów ze skanowaną powierzchnią badanej próbki i otrzymywane sygnały zwrotne w postaci: elektronów wtórnych (niosących głównie informację o topografii próbki i związanych z efektem krawędziowym), elektronów wstecznie rozproszonych (silnie zależnych od liczby atomowej danego pierwiastka) i promieniowania rentgenowskiego (zależnego od składu pierwiastkowego próbki). Opisuje i przedstawia

charakterystyki współczynników emisji elektronów wstecznie rozproszonych i elektronów wtórnych w funkcji liczby atomowej oraz przedstawia różnice obrazowań SEM badanej powierzchni uzyskanych z obydwu typów sygnałów elektronowych. Odnosi się również do analizy generowanego promieniowania rentgenowskiego, którego rozkład energii wyznaczony metodą EDS (Energy Dispersive Spectroscopy) określa skład pierwiastkowy próbki. Autorka podkreśla, że skaningowa mikroskopia elektronowa pozwala na badania bardzo różnych materiałów, co wiąże się z „mnogością potencjalnych metod ich preparatyki”, a „dobór odpowiedniej techniki przygotowania próbki wymaga wiedzy na temat, jak taka technika może ewentualnie zmienić jej rzeczywiste właściwości”. Dalsza część rozprawy (rozdz. 2.1) zawiera szczegółowy opis wybranych sposobów przygotowywania powierzchni próbek poza komorą. Większość z nich dąży do zachowania struktury próbki. Opisuje procesy utrwalania chemicznego, liofilizację, suszenie w punkcie krytycznym, suszenie suchym powietrzem i napylenie warstwy przewodzącej. Dla elementów elektronicznych może to być mokre trawienie chemiczne, trawienie plazmowe, obróbka mechaniczna lub laserowa i polerowanie jonowe. W zakresie metod związanych z przygotowaniem analizowanych w rozprawie próbek cienkowarstwowych podstawowymi technikami są ultramikrotomia, przygotowywanie złądów i łamanie warstw. Podstawową wadą prezentowanych metod jest przypadkowość miejsca uzyskania przekroju do badań próbki. W rozdziale 2.2 przedstawiono możliwości preparatyki próbki w obrębie komory. Dotyczy to mikroskopów dwuwiązkowych łączących technikę skaningową mikroskopii elektronowej z zastosowaniem ogniskowanej wiązki jonów FIB (Focused Ion Beam). Współczesne dwuwiązkowe mikroskopy elektronowe SEM pozwalają na jednoczesne obserwowanie skanowanej wiązką elektronów powierzchni oraz jej modyfikację wiązką jonów. Technika FIB pozwala na precyzyjne wybranie miejsca przekroju próbki, monitoring jego wykonywania, a także natychmiastową ocenę efektów. Autorka omawia schemat budowy i zasadę działania dwuwiązkowego mikroskopu SEM-FIB z uwzględnieniem modułu wprowadzania gazów GIS (Gas Injection System). Przedstawia dwa rodzaje źródeł jonów, tj. w postaci ciekłego metalu LMIS (Liquid Metal Ion Source) i indukcyjnie wzbudzonej plazmy ICP (Inductively Coupled Plasma) oraz zwraca uwagę na dwa najczęściej stosowane obecnie źródła: źródło galowe Ga-FIB typu LMIS i źródło plazmowe ksenonowe Xe-PFIB. Dokonany przez Doktorantkę przegląd literatury nie wskazuje jednak na jakościową przewagę stosowania któregoś z nich. Brakuje naukowych opracowań porównujących metodyki preparowania próbek poza komorą i metodyki stosującej wiązkę jonów Ga-FIB i Xe-PFIB. Przedstawione rozdziały świadczą o dużej wiedzy i dobrym przygotowaniu merytorycznym Doktorantki.

W rozdziale trzecim Doktorantka przedstawia cel i hipotezę badawczą rozprawy. Celem rozprawy doktorskiej było opracowanie udoskonalonej metodyki preparowania

wielowarstwowych nanostruktur, która umożliwiłaby bardziej szczegółowe pokazanie właściwości próbek za pomocą mikroskopów elektrono-jonowych.

Problem badawczy związany z realizacją celu dotyczył analizy wpływu metod przygotowania próbek na wyniki badań oraz polepszenie możliwości diagnostycznych obecnie stosowanych mikroskopów elektrono - jonowych w zastosowaniu do złożonych struktur w postaci powłok cienkowarstwowych o nanometrycznych wymiarach.

Przyjęta hipoteza badawcza zakładała, że na podstawie badań porównawczych przy zastosowaniu różnych metod preparatyki próbek przeznaczonych do badań metodami SEM/EDS można opracować kompleksową metodykę analizy właściwości złożonych struktur z uwzględnieniem specyfiki wielowarstwowych struktur o nanometrycznych wymiarach. Przyjęty plan badawczy został szczegółowo nakreślony i odpowiada przedstawionym w rozdziale pierwszym założeniom.

W rozdziale czwartym Doktorantka przedstawia opis sposobu wytwarzania wielowarstwowych nanostruktur o różnych profilach składu materiałowego. Prezentuje ideę zaprojektowanych struktur cienkowarstwowych, metodę ich wytwarzania i wyniki badań dla poszczególnych serii nanostruktur. Nanowarstwy Ti, V, Mo, Nb, Hf i W stanowiące przedmiot badań wytworzone zostały w Laboratorium Powłok Cienkowarstwowych Politechniki Wrocławskiej metodą wysokoenergetycznego rozpylania magnetronego. Dla dokonania wiarygodnych badań porównawczych metod preparatyki wszystkich struktur, precyzyjnie wyznaczono szybkości osadzania poszczególnych warstw i warunki procesu rozpylania. W rozdziałach 4.1, 4.2 i 4.3 opisano szczegółowo opracowanie i wykonanie trójwarstwowych próbek Ti/V/Ti ; Mo/Nb/Mo ; i W/Hf/W o takiej samej grubości 200 nm warstw zewnętrznych i różnej grubości warstwy środkowej: 100 nm; 50 nm; 30 nm; 20 nm; 10 nm i 5 nm. Liczby atomowe poszczególnych par pierwiastków wynoszą odpowiednio Ti (22) – V (23) ; Nb (41) - Mo (42); Hf (72) - W (74). Przygotowano 54 specjalistyczne próbki dla trzech rodzajów cienkowarstwowych nanostruktur o zadanych parametrach.

W rozdziale piątym przedstawiono opis opracowanej metodyki preparowania przygotowanych wielowarstwowych nanostruktur do zastosowania w mikroskopach elektrono - jonowych. W części 5.1 przedstawiono analizę wpływu sposobu przygotowania przekrojów nanostruktur na ich mikrostrukturę na przykładzie trójwarstwowych struktur Ti/V/Ti. Porównano różnice w przekrojach wykonanych za pomocą standardowego łamania warstw, zogniskowanej wiązki jonów Ga-FIB i zogniskowanej wiązki jonów plazmy ksenonu Xe-PFIB. Przeprowadzone badania umożliwiły określenie wpływu sposobu przygotowania przekrojów wielowarstwowych nanostruktur na ich mikrostrukturę.

W części 5.2 przedstawiono analizę wpływu powłoki ochronnej na dokładność analizy EDS wielowarstwowych nanostruktur na przykładzie struktur W/Hf/W. Badania przeprowadzono dla różnych napięć przyspieszających wiązkę elektronów od 30 kV do 5 kV.

Porównano skuteczność stosowanych warstw ochronnych platyny i węgla i oceniono wpływ warstw na uzyskiwane obrazy rozkładu pierwiastków i dokładność analizy materiałowej. Obliczenia procentowej zawartości poszczególnych pierwiastków oraz oszacowanie błędów wykonano przy użyciu dedykowanego oprogramowania dla zastosowanego detektora. Uzyskane wyniki potwierdzają duże znaczenie doboru warstwy dla uzyskania wiarygodnej analizy EDS.

W części 5.3 przedstawiono analizę wpływu liczby atomowej na kontrast obrazów SEM dla nanostruktur na przykładzie trójwarstwowych układów Ti/V/Ti, Mo/Nb/Mo oraz W/Hf/W, a w części 5.4 opisano udoskonaloną metodykę preparowania i analizy wielowarstwowych struktur za pomocą mikroskopów elektronowo - jonowych. Schemat proponowanego postępowania z próbkami w postaci wielowarstwowych powłok cienkowarstwowych przedstawiono na rys. 5.18 w postaci dobrze zdefiniowanego algorytmu. Opracowana metodyka uwzględnia wyniki badań opisane w rozdziałach 5.1-5.3.

W rozdziale szóstym dokonano podsumowania i przedstawiono wnioski z przeprowadzonych badań. Autorka podkreśla, że osiągnięto wszystkie założone cele, a uzyskane w pracy wyniki pozwalają na prowadzenie badań wielowarstwowych nanostruktur cienkowarstwowych za pomocą SEM w sposób gwarantujący uzyskanie poprawnych i dokładnych wyników.

#### **Ocena strony edytorskiej.**

Praca jest napisana poprawnym i jasnym językiem w sposób zrozumiały dla czytelnika. Jest starannie przygotowana, a strona edytorska nie budzi żadnych zastrzeżeń. Od strony wydawniczej praca spełnia wymagania rozprawy naukowej.

#### **Ocena merytoryczna.**

Rozprawa została zrealizowana w ramach programu Doktorat Wdrożeniowy i dotyczy opracowania metodyki preparowania wielowarstwowych nanostruktur do badania za pomocą nowoczesnych skaningowych mikroskopów elektronowych typu DualBeam SEM/Ga- FIB i SEM/Xe-PFIB. Jej wdrożeniowy charakter ma ogromne znaczenie w praktyce. Mikroskopia elektronowa posiada bowiem szerokie zastosowania w badaniach i kontroli procesów technologicznych inżynierii materiałowej, medycyny, biologii, elektroniki i mikroelektroniki. Jej szczególne znaczenie w badaniach wielowarstwowych struktur wykonanych w technologiach cienkowarstwowych wynika z dynamicznego rozwoju technologii fotoniki scalonej, sztucznej inteligencji, technologii kwantowych i satelitarnych. Nowoczesne technologie wymuszają rozwój zaawansowanych i precyzyjnych metod badawczych i pomiarowych. Konieczne jest posiadania pełnej wiedzy na temat wpływu metod przygotowania i preparatyki próbek do badań na uzyskiwane wyniki i ich

interpretację. Opracowanie właściwej metodyki preparowania wielowarstwowych nanostruktur do badania za pomocą nowoczesnych mikroskopów elektronowo - jonowych ma ogromne znaczenie dla firm i przemysłu typu „high-tech”. Wiarygodność i prawidłowość dokonywanych pomiarów rozstrzyga o rozwoju i aplikacji nowych technologii. Posiadanie własnych technologii i pełnej wiedzy o ich stosowaniu stanowi o potencjale i rozwoju danego podmiotu. Przedstawiona rozprawa posiada technologiczny charakter i mocne podstawy naukowe. Wnosi istotny wkład w rozwój nauki w ramach dyscypliny automatyka, elektronika, elektrotechnika i technologie kosmiczne.

Doktorantka wykazała się wysoką wiedzą teoretyczną, dużym doświadczeniem praktycznym i umiejętnością dokonywania analizy i wyciągania wniosków.

### **Dorobek naukowy Doktorantki.**

Doktorantka jest współautorką 11 publikacji w uznanych wydawnictwach naukowych, w tym 6 prac w czasopiśmie z JCR (sumaryczny IF = 16,3, liczba pkt MNiSW = 540), brała udział w dziewięciu konferencjach i spotkaniach roboczych, w tym pięciu zagranicznych. Obok projektu Doktorat Wdrożeniowy (MNiSW), uczestniczyła w realizacji dwóch projektów Szybka Ścieżka (NCBR) i przygotowaniach czterech wniosków o projekty badawcze SMART FENG 01.01. (PARP) i SMART GRANT SCHEME oraz Szybka Ścieżka (NCBR).

Jej duży dorobek naukowy potwierdza dojrzałość i przygotowanie do samodzielnej działalności naukowej.

### **Pytania dotyczące rozprawy.**

1. Czy użycie do badań bardziej skomplikowanych układów wielowarstwowych, o liczbie warstw większej niż trzy mogłoby wносить dodatkowe informacje i wpłynąć na wysunięte w pracy wnioski, oceny i analizy?
2. Czy możliwe jest określenie przyczyny występowania największej prędkości osadzania cienkich warstw Mo wynoszącej 22 nm/min w odniesieniu do uzyskanych szybkości dla warstw Ti 8 nm/min i W 15,2 nm/min, kiedy procesy wykonywane były w tych samych warunkach.

### **Wniosek końcowy.**

Przedłożona do recenzji rozprawa doktorska Pani mgr inż. Malwiny Sikory stanowi bardzo wartościowe i oryginalne osiągnięcie nie tylko technologiczne, ale również naukowe. Wpisuje się w rozwój najnowszych technologii i porusza niezauważone dotąd aspekty związane z prowadzeniem badań naukowych i wykonywaniem skomplikowanych pomiarów. Autorka nie ukrywa, że nie przedstawia nowych metod badawczych, ale wnosi nową, naukowo uzasadnioną jakość do prowadzonych pomiarów. Doktorantka wykazała się dużą wiedzą merytoryczną, doskonałą znajomością tematu pracy i aktualnego stanu wiedzy w tym

zakresie. Wyniki pracy zostały z powodzeniem wdrożone w firmie Nanores. Umiejętność praktycznego zastosowania wyników badań naukowych, ich jednoznaczna weryfikacja w warunkach rzeczywistych pokazują dojrzałość naukową, organizacyjną i dobre przygotowanie Doktorantki do realizacji samodzielnych badań wspieranych najnowocześniejszymi metodami badawczymi.

**Stwierdzam, że rozprawa doktorska Pani mgr inż. Malwiny Sikory pt. „ Opracowanie metodyki preparowania wielowarstwowych nanostruktur do badania za pomocą nowoczesnych mikroskopów elektronowo-jonowych” spełnia wymagania określone w art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz.U. z 2024 r. poz. 1571) i wnioskuję do Rady Dyscypliny Naukowej Automatyka, Elektronika, Elektrotechnika i Technologie Kosmiczne Politechniki Wrocławskiej o dopuszczenie Pani mgr inż. Malwiny Sikory do dalszych etapów przewodu doktorskiego.**



