

## RECENZJA

### **rozprawy doktorskiej mgr inż. Malwiny Sikory pt. „*Opracowanie metodyki preparowania wielowarstwowych nanostruktur do badania za pomocą nowoczesnych mikroskopów elektronowo-jonowych*”**

opracowana na zlecenie Rady Dyscypliny Naukowej Automatyka, Elektronika, Elektrotechnika i Technologie Kosmiczne Politechniki Wrocławskiej  
(RDN AEETK/174/2024).

#### **Ocena wyboru tematu rozprawy**

Konsekwencją dynamicznie postępującej miniaturyzacji układów elektronicznych, a co zatem idzie zmniejszającej się odległości pomiędzy ich poszczególnymi elementami, jest powstawanie dużej ilości różnego rodzaju wad podczas wytwarzania i montażu elektronicznego. Wymusza to stosowanie coraz bardziej wyrafinowanych sposobów kontroli gotowego wyrobu.

Jednakże największym wyzwaniem jest udzielenie szybkiej i precyzyjnej odpowiedzi na pytanie, co jest przyczyną utraty niezawodności w trakcie pracy układów elektronicznych. Aby tego dokonać trzeba posługiwać się odpowiednim narzędziem, które umożliwiłoby znalezienie i analizę defektów o wymiarach submikroskopowych, a nawet nanometrycznych ze ściśle zdefiniowanego obszaru. Taką szansę daje opracowana 30 lat temu technika obserwacji w skaningowym mikroskopie elektronowym wyposażonym w dodatkowe działo wykorzystujące zwykle zogniskowaną wiązkę jonów galu, tzw. FIB. FIB jest precyzyjną techniką wykonywania przekrojów poprzecznych, a także obrazowania 3D poprzez usuwanie cienkich warstw materiału, warstwa po warstwie i równoczesne obrazowanie próbki aż do odnalezienia defektu.

Biorąc pod uwagę fakt, że Doktorantka mgr inż. Malwina Sikora zatrudniona jest w firmie Nanores specjalizującej się w wykonywaniu subtelných badań techniką skaningowej mikroskopii elektronowej, a niniejszy doktorat zrealizowany został w ramach

VI edycji programu Doktorat Wdrożeniowy finansowanego przez MNiSW, zainteresowanie tą tematyką badawczą wydaje się być jak najbardziej uzasadnione i trafne.

Niniejsza praca nawiązuje również do tradycji naukowej Zespołu Technologii Cienkowarstwowych w Katedrze Metrologii Elektronicznej i Fotonicznej na Wydziale Elektroniki, Fotoniki i Mikrosystemów Politechniki Wrocławskiej w zakresie wytwarzania i diagnostyki właściwości elektrycznych materiałów za pomocą charakterystyk termoelektrycznych, prądowo-napięciowych i pojemnościowo-napięciowych. Stanowi jednocześnie cenne uzupełnienie w obszarze diagnostyki, ale od strony strukturalnej.

Należy podkreślić, że mgr inż. Malwina Sikora legitymuje się zasługującym na uwagę dorobkiem naukowym. Jest współautorką 6 publikacji w tak prestiżowych czasopismach jak: *Applied Optics*, *Coatings*, *Journal of Materials Engineering and Performance*, *Micron*, *Optical Materials*, które ukazały się w latach 2022-2024. Ponadto miała okazję do prezentacji wyników swoich prac na kilku tematycznych konferencjach w kraju i za granicą. Bierze także czynny udział w realizacji projektów badawczych finansowanych przez NCBiR i PARP. Pozwala to z całą pewnością stwierdzić, że Doktorantka jest bardzo dobrze przygotowana do samodzielnego prowadzenia badań, ich analizy oraz formułowania wniosków.

## **Ocena merytoryczna Rozprawy**

Rozprawa liczy 132 strony tekstu wraz z 67 rysunkami oraz 13 tabelami. Spis literatury zawiera 243 pozycji, dobrze dobranych (prawie połowa została opublikowana w ostatnim dziesięcioleciu), których zamieszczenie było całkowicie uzasadnione z uwagi na omawiane zagadnienia. Spis ten zawiera także 6 prac, w których głównym autorem lub współautorem jest Doktorantka.

Tematem Rozprawy było opracowanie metodyki przygotowania próbek w postaci nanowarstw do badań za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) wyposażonego w działło jonowe emitujące jony galu i ksenonu.

Po krótkim wstępie, mającym na celu zapoznanie Czytelnika z tematem rozprawy oraz stanowiącym pewnego rodzaju przewodnik po jej treści, Doktorantka przechodzi do szczegółowego omówienia sposobów przygotowania próbek do badania za pomocą SEM z podziałem na te, które mają miejsce poza komorą roboczą SEM, ale też z największym naciskiem na wykorzystanie zogniskowanej wiązki jonów. Dogłębna analiza, poparta bogato doniesieniami literaturowymi, prowadzi Doktorantkę do stwierdzenia, że brak jest w literaturze przedmiotu prac skoncentrowanych na ocenie wpływu metod przygotowania próbek na wyniki badań oraz optymalizacji możliwości obecnie stosowanych mikroskopów elektronowo-jonowych w odniesieniu do złożonych wielowarstw o wymiarach nanometrycznych. Ten wywód myślowy prowadzi Doktorantkę do sformułowania najważniejszych celów pracy, którymi są:

- 1) określenie wpływu sposobu przygotowania przekrojów wielowarstwowych nanostruktur na ich mikrostrukturę (tj. przy użyciu klasycznego łamania próbek, a także zogniskowanej wiązki jonów Ga oraz zogniskowanej wiązki jonów plazmy Xe),
- 2) określenie wpływu powłoki ochronnej na bazie węgla lub platyny na dokładność analizy składu chemicznego wielowarstwowych nanostruktur za pomocą spektroskopii dyspersji energii promieniowania X (EDS),
- 3) określenie wpływu liczby atomowej pierwiastków wchodzących w skład nanostruktur wielowarstwowych na kontrast obrazów SEM.

Zakłada się przy tym, że badania porównawcze przy zastosowaniu różnych sposobów przygotowania próbek przeznaczonych do badania metodami SEM/EDS pozwolą opracować kompleksową metodykę analizy właściwości złożonych wielowarstwowych nanostruktur.

W tym kontekście niezwykle ważnym było odpowiednie dobranie materiału badawczego. Trzeba uczciwie przyznać, że Doktorantka bardzo dobrze wywiązała się z tego zadania. Wytworzone zostały modelowe powłoki, składające się z trzech cienkich warstw, przy czym warstwę zewnętrzną stanowił Ti, Mo i W, a wewnętrzną V, Nb i Hf. W ten sposób otrzymano trzy pary pierwiastków o podobnej liczbie atomowej, ale też różniące się między sobą znacznie średnią liczbą atomową ( $Ti/V/Ti-Z \approx 22$ ,  $Mo/Nb/Mo-Z \approx 42$ ,  $W/Hf/W-Z \approx 73$ ). Stworzone w ten sposób zostały ekstremalne warunki do obserwacji SEM oraz analizy składu chemicznego metodą EDS. Dodatkowej trudności dodawała zmienna grubość warstwy środkowej, od 100 do 5 nanometrów, podczas gry warstwa zewnętrzna miała w przybliżeniu stałą grubość ok. 200 nm. Wielowarstwy wytworzone zostały metodą wysokoenergetycznego rozpylania magnetonowego, którą opracowano na Wydziale Elektroniki, Fotoniki i Mikrosystemów Politechniki Wrocławskiej. Pozwala ona na powtarzalne wytwarzanie powłok cienkowarstwowych o kontrolowanej grubości i przewidywanej budowie.

Uzyskane wyniki badań i ich analiza zostały przedstawione w Rozdziałach 4 i 5. Rozdział 4 stanowi opis sposobu wytwarzania warstw Ti/V/Ti, Mo/V/Mo oraz W/Hf/W z podaniem parametrów procesu nanoszenia poszczególnych pierwiastków, z wyznaczeniem ich grubości, a także wielkości krystalitów. Czytając ten fragment Rozprawy nasunęły się Recenzentowi następujące pytania:

1. Czy stwierdzono zależność wielkości krystalitów od grubości warstwy nanoszonej metodą magnetonową? W tym kontekście, jak oceniano grubość uzyskanej warstwy V, Mo, Hf, zwłaszcza gdy nominalnie powinno to być 5 lub 10 nm?
2. Jak należy rozumieć średnią wielkość ziarna z metody GIXRD, skoro wzrost był kolumnowy. Czy wynik z GIXRD był weryfikowany przy zastosowaniu innej techniki badawczej?

Niemniej jednak, zamieszczone Rys. 4.9, 4.13 i 4.17 w sposób przekonywujący wskazują na to, że uzyskane warstwy są jednorodne, zwarte o zadanej grubości, zwłaszcza w odniesieniu do warstwy środkowej. Ma to istotne znaczenie dla dalszych

badań, ponieważ stanowi jeden i ten sam układ odniesienia, tak istotny do prowadzenia wszelkich porównań.

Rozdział 5 rozprawy przynosi opis opracowanej metodyki przygotowania wielowarstwowych nanostruktur do zastosowania w mikroskopach elektronowo-jonowych. Zasadniczo Czytelnik znajdzie ten opis na końcu rozdziału, podczas gdy najpierw szczegółowej analizie poddano rolę trzech czynników wymienionych w celu pracy. I tak, analizę wpływu sposobu wykonania przekrojów nanostruktur na ich mikrostrukturę przeprowadzono na przykładzie wielowarstw Ti/V/Ti dla przekrojów otrzymanych na drodze standardowego łamania warstw, a także użycia FiB z zogniskowaną wiązką jonów galu oraz FIB z zogniskowaną wiązką plazmy ksenonu. W przypadku procedury łamania warstw zachowana została mikrostruktura cienkich warstw i widoczny jest ich kolumnowy charakter (Rys. 5.1 i 5.2). Jednak dużym mankamentem tej metody jest fakt, że niemożliwe jest określenie przybliżonego położenia środkowej warstwy wanadu (Rys. 5.3). Natomiast w przypadku preparatyki FIB głównym problemem jest utrata informacji o mikrostrukturze analizowanej próbki, przy czym lepsze rozróżnienie kolumn jest po zastosowaniu jonów ksenonu. Jako główny powód podano tworzenie się cieńszej warstwy amorficznej. Szkoda tylko, że ta konkluzja, aczkolwiek poparta doniesieniami literaturowymi, nie została zweryfikowana przy użyciu transmisyjnego mikroskopu elektronowego. Z kolei zaletą stosowania FIB jest uzyskanie lepszego kontrastu materiałowego, co ma istotne znaczenie przy podobnych i stosunkowo niewielkich liczbach atomowych Ti i V. Dobry kontrast materiałowy przy metodzie FIB daje szansę rozróżnienia warstw aż do grubości 10 nm włącznie, co jest niemożliwie przy klasycznym łamaniu próbek. Rozkład powierzchniowy pierwiastków w wielowarstwie uzyskany techniką EDS nie zapewnia możliwości ani rozróżnienia granicy pomiędzy poszczególnymi fazami, ani też ich grubości. Służy jedynie do identyfikacji pierwiastków wchodzących w skład próbki.

Kolejną analizą dokonaną przez Doktorantkę, było określenie wpływu warstwy ochronnej węgla i platyny na dokładność pomiarów EDS nanostruktur na przykładzie wielowarstw W/Hf/W. Było to dość poważne wyzwanie dla Doktorantki z uwagi na wzajemne relacje pomiędzy usytuowaniem detektora EDS, próbki oraz działą jonowego i elektronowego w mikroskopie. Recenzent intuicyjnie zakłada, że były one stałe, niezmiennie dla wszystkich analizowanych próbek. Jednakże, chciałby aby Doktorantka to potwierdziła, najlepiej przez przedstawienie schematu podobnego do Rys. 2.19, a uwzględniającego także położenie detektora EDS i zaznaczenie odpowiednich kątów nachylenia.

Uzyskane wyniki jasno wskazują, że kontrast materiałowy w przypadku wielowarstw o zbliżonej, ale bardzo dużej liczbie atomowej pozwala bez trudu rozróżnić nawet warstwę o grubości 5 nm (Rys. 5.5). Nie traci się też informacji o budowie strukturalnej warstw. W przeciwieństwie do tego, mapy rozkładu powierzchniowego EDS (Rys. 5.6-5.8) są rozmyte, nie pozwalające na identyfikację położenia granic

rozdziału pomiędzy W i Hf. Rysunek 5.12 przedstawia porównanie błędu względnego uzyskanego w analizie EDS przekrojów wielowarstwowych powłok W/Hf/W o różnych grubościach środkowej warstwy Hf (100 nm, 10 nm i 5 nm), przygotowanych metodą Xe-PFIB przy użyciu warstw ochronnych węgla i platyny w oparciu o spektra energetyczne EDS pokazane na Rys. 5.9-5.11. Doktorantka nie dokonała klasycznej punktowej analizy ilościowej ze względu na wspomniane wcześniej usytuowanie detektora EDS w komorze mikroskopu, ale wykorzystała uzyskane wcześniej rozkłady powierzchniowe poszczególnych pierwiastków. Nie negując słuszności tego posunięcia Recenzent chciałby dowiedzieć się:

1. Jak z rozkładu powierzchniowego otrzymano wynik ilościowy?
2. Na ile problem wynikający z wielkości objętości aktywowanej przy analizie EDS mógł wpłynąć na dokładność i wiarygodność uzyskanych wyników?

Podsumowaniem tej części Rozprawy jest Tabela 5.4, w której przedstawiono kryteria do kompleksowej oceny właściwości warstw ochronnych w postaci platyny i węgla. Biorąc pod uwagę fakt, że w przypadku węgla czas przygotowania materiału badawczego jest dłuższy oraz istnieje możliwość wystąpienia niekorzystnego efektu kurtynowego, zastosowanie platyny wydaje się być lepszym rozwiązaniem.

Ostatnim badaniem przez Doktorantkę wpływem było znalezienie odpowiedzi na pytanie, czy i jak kontrast obrazów SEM uzależniony jest od liczby atomowej pierwiastków wchodzących w skład wielowarstwy. Dokonano tego dla wszystkich trzech rodzajów układów, przy czym do przygotowania próbek wybrano technikę Xe-PFIB. To posunięcie wydaje się być słusznym, gdyż z poprzednich badań wynikała utrata kontrastu materiałowego dla próbek uzyskanych poprzez łamanie oraz zdaniem Recenzenta fakt, że technika Xe-PFIB nie jest powszechnie stosowana, więc każda uzyskana informacja ma podwójne znaczenie. Podsumowaniem uzyskanych wyników jest Rys. 5.17, bardzo starannie przygotowany, dobrej jakości, pokazujący w sposób przekonujący, że najlepszą rozróżnialność warstwy o grubości 5 nm daje zestawienie W/Hf/W, czyli dla zbliżonych, a zarazem dużych wartości Z. Ponadto stosowane powiększenie powinno oscylować w granicach 100 000X, co jasno pokazują Rys. 5.14-5.16. Natomiast, jak poprawić rozróżnialność w przypadku małych liczb atomowych (Ti/V/Ti) pozostaje nadal wyzwaniem.

Rozdział 5 zakończony jest opisem udoskonalonej metody przygotowania próbek, jaki wyłonił się z wniosków wynikających z analizy trzech wpływów omówionych powyżej. Niejako wprowadzeniem jest Rys. 5.18, który podaje sekwencję postępowania oraz parametry gwarantujące uzyskanie najwyższej jakości próbek do obrazowania za pomocą SEM. Następnie zostały podsumowane zbiorczo najważniejsze spostrzeżenia uzyskane z obserwacji SEM i analizy EDS.

Na zakończenie Rozprawy Doktorantka nie przedstawia typowych wniosków. Zamiast nich zamieszcza obszerne Podsumowanie, z którego wynika, że najważniejszym osiągnięciem mgr inż. Malwiny Sikory jest określenie wpływu sposobu przygo-

towania przekrojów wielowarstwowych nanostruktur na ich mikrostrukturę (tj. przy użyciu klasycznego łamania próbek oraz wiązki jonów Ga oraz plazmy Xe), a także określenie wpływu powłoki ochronnej na bazie węgla lub platyny na dokładność analizy SEM/EDS, oraz określenie wpływu liczby atomowej na kontrast obrazów SEM. Badania te wykonała dla trzech serii wielowarstw tj. Ti/V/Ti, Mo/Nb/Mo, a także W/Hf/W. Umożliwiło to ocenę właściwości powłok składających się z pierwiastków o małej, średniej i dużej liczbie atomowej. Wyzwaniem stanowiła także konstrukcja wielowarstw z uwagi na zmianę grubości warstwy środkowej (w zakresie od 5 nm do 100 nm), przy takiej samej grubości dolnych i górnych warstw (tj. 200 nm).

Warto podkreślić, że rezultaty badań zrealizowanych w ramach pracy Doktorantka opublikowała w postaci dwóch artykułów w czasopiśmie z listy JCR (tj. *Coatings* oraz *Micron*). Oprócz tego, opracowana metodyka została wykorzystana w badaniach opublikowanych w postaci trzech artykułów w czasopiśmie *Journal of Materials Engineering and Performance*, *Applied Optics* oraz *Coatings*, których jest współautorką. Zatem zostały poddane ocenie i weryfikacji przez kompetentne gremia Recenzentów.

Na zakończenie Recenzent chciałby zaznaczyć, że Rozprawa nie jest wolna od braków językowych i edytorskich. Jednakże, mają one tak drugorzędne znaczenie, że nie zamieszczono ich w niniejszej opinii, a przesłane zostały bezpośrednio Doktorantce.

### **Wniosek końcowy**

Rozprawa Doktorska mgr inż. Malwiny Sikora przedstawia oryginalne opracowanie zagadnienia mającego ze względu na swoją specyfikę znaczenie zarówno użytkowe, jak i naukowe. Potwierdza bardzo zaawansowane opanowanie umiejętności w posługiwaniu się techniką badawczą SEM oraz współtowarzyszącymi FIB i EDS oraz prawidłowej interpretacji osiągniętych wyników. Dowodzi zatem, że Doktorantka dysponuje niezbędną wiedzą dającą legitymację do samodzielnego prowadzenia badań. **Uważam, że rozprawa doktorska mgr inż. Malwiny Sikora spełnia wszystkie wymagania przewidziane Ustawą z dnia 20 lipca 2018 r. w zakresie doktorów wdrożeniowych i wnioskuję do Rady Dyscypliny Automatyka, Elektronika, Elektrotechnika i Technologie Kosmiczne Politechniki Wrocławskiej o dopuszczenie jej do publicznej obrony.**

