

Prof. dr hab. inż. Maciej Gazicki-Lipman
Instytut Inżynierii Materiałowej
Politechniki Łódzkiej

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Bartosza Głębockiego
zatytułowanej:

***Otrzymywanie i chemiczna modyfikacja powierzchni cienkich warstw
krzemowych wytwarzanych z prekursorów krzemoorganicznych w
selektywnym procesie CVD***

wykonanej w Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych
Polskiej Akademii Nauk w Łodzi
pod opieką naukową dr hab. Pawła Uznańskiego

Modyfikacja powierzchni materiałów jest jednym z powszechnie stosowanych dziś narzędzi inżynierii materiałowej. W szczególności technologie biomedyczne (a także inne należące do kategorii *high tech*) w szerokim zakresie wykorzystują materiały modyfikowane powierzchniowo. Najczęściej spotykane techniki takiej modyfikacji obejmują: trawienie powierzchni materiałów (i), nanoszenie na nie cienkich warstw (ii), ich funkcjonalizację czyli szczepienie grup funkcyjnych zdolnych do tworzenia wiązań (iii) oraz immobilizację na tych powierzchniach różnych związków chemicznych takich jak na przykład bioaktywne związki organiczne (iv). Techniki te nieraz stosowane są łącznie, w odpowiedniej sekwencji, a więc na przykład immobilizację poprzedza funkcjonalizacja powierzchni grupami, tworzącymi ze związkiem immobilizowanym wiązania kowalencyjne.

Recenzowana rozprawa doktorska mgr Bartosza Głębockiego dotyczy trzech z wyżej wymienionych technik, realizowanych w następującej kolejności: nanoszenie warstwy, funkcjonalizacja jej powierzchni oraz immobilizacja związków modelowych na tak przygotowanej powierzchni. Powyższa sekwencja, w szczególności funkcjonalizacja powierzchni cienkiej warstwy, stanowi oryginalne, niezbyt często stosowane rozwiązanie. Dodatkowo, do nanoszenia warstw Autor wykorzystuje rzadko używaną technikę selektywnego procesu plazmo-chemicznego CVD, zaś jako związki modelowe do badania procesów immobilizacji stosuje sondy fluorescencyjne. Wybór tematu dysertacji należy uznać za niezwykle trafny i uzasadniony obecnym stanem technologii, zaś przedstawiona praca stanowi projekt badawczy o wysokim stopniu złożoności, wymagający od Kandydata opanowania wielu nowoczesnych technik analitycznych. Techniki te to przede wszystkim furierowska

spektroskopia absorpcyjna w podczerwieni (FTIR), realizowana zarówno w trybie transmisyjnym jak i odbiciowym, zmiennokątowa elipsometria spektroskopowa (VASE), rentgenowska spektroskopia elektronów (XPS), spektroskopia rozpraszania wstecznego Rutherforda (RBS), spektroskopia jądrowego rezonansu magnetycznego, zarówno w roztworze jak i w ciele stałym, spektroskopia absorpcyjna UV-VIS, skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM) oraz mikroskopia sił atomowych (AFM). W szczególności Autor szeroko stosuje metodę FTIR, twórczo ją wykorzystując, między innymi do ilościowych pomiarów warstw o dominującej strukturze SiO₂.

Dodatkowo, Kandydat, deklarując zainteresowanie biomedycznymi zastosowaniami swoich badań, prowadzi je w warunkach o znacznie podwyższonej czystości, na przykład bez użycia rozpuszczalników.

Wytwarzane przez Autora cienkie warstwy mają charakter węglików, tlenowęglików oraz azotowęglików krzemu. Metoda użyta do nanoszenia tych warstw, a mianowicie selektywny proces plazmo-chemiczny znany pod angielską nazwą *remote plasma chemical vapor deposition* (RP CVD), jest techniką zarówno wysoce efektywną jak i wymagającą, i z tego powodu stosowaną niezbyt często. Metoda ta, wprowadzona i od lat rozwijana w Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych PAN w Łodzi przez profesora Aleksandra Wróbla, polega na takim przestrzennym rozdzieleniu obszarów generowania plazmy oraz nanoszenia warstwy, że w procesie powstawania produktów warstwowotwórczych biorą udział jedynie dobrze zdefiniowane struktury. W przypadku, zastosowanej przez Autora, plazmy wodorowej inicjowanej wyładowaniem mikrofalowym o częstotliwości 2,45 GHz taką strukturą jest obojętny elektrycznie wysoce reaktywny atom wodoru. Jako prekursorzy warstwowotwórcze używane są następujące związki krzemooorganiczne: 1,1,3,3-tetrametylodisiloksan (TMDSO), 1,1,3,3-tetrametylodisilazan (TMDSN) oraz 1,1,3,3-tetrametylodisilaetan (TMDSE). Wybór ten jest słuszny zarówno z powodu właściwości strukturalnych powyższych związków, umożliwiających ich reakcje z atomowym wodorem, jak i ze względu na obojętność biologiczną oraz podatność na funkcjonalizację otrzymywanych z nich cienkich warstw.

Kolejnym krokiem w procesie modyfikacji powierzchni warstw jest jej aktywacja czyli szczepienie, za pomocą wiązań hydroksylowych, grup hydroksylowych tworzonych w plazmie bezpośredniej wysokiej częstotliwości (13,56 MHz), generowanej w mieszaninie argonu i pary wodnej.

Ostatni krok podzielony jest na dwa etapy. Etap pierwszy stanowi silanizacja zawierającej grupy hydroksylowe powierzchni przy użyciu 3-aminopropylotrietoksyilanu (APTES). W kolejnym etapie, do grup aminowych APTES przyłączane są, jako sondy fluorescencyjne, pochodne pirenu lub perylenu. W ten sposób na powierzchni badanego materiału realizowana jest immobilizacja wybranych związków modelowych. Docelowo, według Autora, mają to być związki bioaktywne, takie jak na przykład antykoagulanty, antybiotyki czy też macierze zewnątrzkomórkowe. Zastąpienie, na tym etapie, związków bioaktywnych sondami fluorescencyjnymi jest celowe i uzasadnione potrzebą dokładnego zbadania mechanizmu oraz efektywności procesu immobilizacji.

Recenzowana rozprawa obejmuje tekst zawierający łącznie 139 stron. Na liczbę tę składają się, między innymi: sześciostronicowy wstęp literaturowy (**Rozdział 1**), dwudziestostronicowy opis stosowanych procedur doświadczalnych (**Rozdział 3**), obejmująca siedemdziesiąt siedem stron prezentacja wyników dotyczących modyfikacji warstw wytwarzanych z TMDSO (**Rozdziały 4 oraz 5**) oraz (zawierające własny wykaz literatury) piętnastostronicowe uzupełnienie, przedstawiające wyniki modyfikacji warstw otrzymanych z pozostałych dwóch prekursorów, TMDSN oraz TMDSE, łącznie z badaniami ich biogodności (**Rozdział 7**). Pozostałe dwa rozdziały stanowią: sformułowanie celów i zakresu rozprawy (**Rozdział 2**) oraz wykaz literatury do **Rozdziałów 1-5** (**Rozdział 6**). Ponadto rozprawa zawiera, przedstawioną na stronach 11-12, listę stosowanych w tekście skrótów i symboli wraz z objaśnieniami oraz, na stronach 138-139, osobny wykaz osiągnięć naukowych jej Autora.

Trzeba przyznać, że przedstawiony wyżej, nie do końca uzasadniony w oczach recenzenta, skomplikowany układ dysertacji nie tylko utrudnia jej czytanie, ale dobrze też ilustruje pewien problem z organizacją tekstu, charakterystyczny dla całej rozprawy. Innymi przejawami tego samego zjawiska są zarówno obydwaj wykazy literatury jak i wspomniana lista skrótów i symboli.

Wykazy literatury układane są według kilku różnych schematów. Już lektura czterech pierwszych pozycji wykazu głównego (str. 118) budzi zdziwienie – o ile pozycje 1. i 4. obejmują tytuł publikacji oraz numery stron, to pozycje 2. oraz 3. są tych informacji pozbawione. Co więcej, niektóre publikacje powtarzają się w wykazie kilkakrotnie: na przykład pozycje 2., 21., 45. oraz 50. odnoszą się do tej samej publikacji. Niektóre odnośniki książkowe, jak na przykład pozycja 7., nie podają ani wydawnictwa, ani czasu ani miejsca wydania. Inne, odnoszące się do

materiałów konferencyjnych, jak na przykład pozycja 112. są z kolei zbyt ogólne.

Podobnie rzecz się ma z listą skrótów i symboli. Samo zamieszczenie takiej listy, nie zawsze praktykowane przez kandydatów do stopnia naukowego, jest rzeczą godną pochwały. Zadziwia jednak wybiórczość w doborze skrótów i symboli podlegających objaśnieniu. O ile skrót CVD (*chemical vapor deposition*) znajduje się w wykazie, to skrót PVD (*physical vapor deposition*), pojawiający się na przykład na str. 13, jest już w tym wykazie nieobecny. Podobnie brak w wykazie takich obecnych w tekście skrótów i symboli jak: CBMiM PAN (str. 16), DDS (str. 17), PeNHS (str. 20), SAMs (str. 28), λ_{EX} (str. 33, Rys. 12), MSE (str.35), MCT(str. 38), ATR (str. 38), oraz wielu, wielu innych.

Prezentację wyników rozpoczyna Autor od omówienia kinetyki nanoszenia warstw w selektywnym procesie RP CVD z użyciem TMDSO jako prekursora. Początkowo, jako parametry operacyjne depozycji traktuje on ciśnienie, moc wyładowania jarzeniowego, szybkość dopływu par prekursora oraz temperaturę podłoża. Po ustaleniu optymalnych wartości pozostałych zmiennych, Kandydat bada zarówno proces nanoszenia jak i strukturę powstałych warstw w zależności od temperatury podłoża. Jako kinetyczne zmienne zależne traktuje on szybkość wzrostu warstwy (liczoną jako przyrost, w jednostce czasu, z jednej strony grubości, z drugiej zaś masy na jednostkę powierzchni) oraz, podobnie liczoną dwoma sposobami, wydajność procesu. Takie dwoiste podejście jest rzadko stosowane, jednak bardzo dobrze opisuje ono procesy PE CVD, ponieważ oprócz informacji czysto kinetycznych daje dodatkowo wgląd w zmiany gęstości, a więc charakteru, warstwy w zależności od parametrów nanoszenia. Z kolei stosowanie wydajności masowej określa, jak Autor sam pisze na stronie 44: *stopień konwersji jednostki masy monomeru* (uwaga recenzenta, powinno być raczej: całkowitej masy monomeru dopływającej w jednostce czasu) *na produkt warstwowy liczony na jednostkę powierzchni*. Wydajność taka liczona jest zazwyczaj w % na cm^2 , zaś jej zsumowanie po całej powierzchni depozycji daje całkowity stopień konwersji prekursora w warstwę. W tym kontekście zasadne wydaje się pytanie o wartości liczbowe na osi rzędnych w **Rysunku 26**. Jeżeli wartości te podane są w procentach na cm^2 , to pomnożenie ich przez pole powierzchni stolika grzejnego aparatury RP CVD, przedstawionej na **Rysunku 2**, powinno zaowocować całkowitą wydajnością procesu. Wartości te wahają się, z grubsza, pomiędzy 4 a 22. Podana na stronie 22 średnica stolika grzejnego równa jest 13 cm, a więc jego całkowite pole powierzchni wynosi około 133 cm^2 . Po pomnożeniu wydajności na jednostkę powierzchni przez

powierzchnię całkowitą otrzymujemy, w zależności od temperatury, zakres wydajności procesu od 532 do 2926. Nie może więc to być wynik wyrażony w procentach. Ale jeżeli nie w procentach, to w jakich jednostkach jest on wyrażony?

Kolejna wątpliwość pojawia się przy analizie **Rysunku 29**, przedstawiającego ujemną zależność aktywacyjną szybkości wzrostu warstwy od temperatury. W opisie tego rysunku, Autor stwierdza, że: *Na wykresie można wyróżnić dwie liniowe charakterystyki odpowiedzialne za dwa etapy wzrostu warstwy w zakresie do 250°C i powyżej 250°C, którym odpowiadają warstwy z różnym stopniem uwodornienia, polimeropodobne oraz ceramiczno podobne (vide infra)*. Pomijając już sam styl wyrażenia w nawiasie, łatwo stwierdzić, że owe dwie liniowe charakterystyki aktywacyjne przecinają się w punkcie odpowiadającym temperaturze 100°C, nie zaś 250°C i sugerowana tym wyrażeniem korespondencja z przedstawionymi na **Rysunku 30** widmami FTIR jest całkowicie bezzasadna.

Do pomiarów grubości syntetyzowanych warstw, a także ich właściwości optycznych (współczynnik załamania światła, współczynnik ekstynkcji) Kandydat posłużył się metodą zmiennokątowej elipsometrii spektroskopowej (VASE). Metoda ta wykorzystuje złożoną procedurę, oprócz fazy pomiarowej i obliczeniowej obejmującą również konstrukcję modelu warstwowego powłoki oraz dopasowanie wyników pomiarów do parametrów tego modelu. Swobodne posługiwanie się techniką VASE świadczy o bardzo dobrym przygotowaniu Kandydata do samodzielnej pracy badawczej.

Obok badań elipsometrycznych, niezwykle silną stroną recenzowanej dysertacji stanowi zastosowanie, do badania modyfikowanych powierzchni, spektroskopii FTIR. Autor swobodnie operuje zarówno metodą transmisyjną jak i technikami odbiciowymi, podając wnikliwą analizę jakościową oraz ilościową omawianych widm. Zamieszczona na stronach 49-54 dyskusja oraz podane w **Tabelach 2 i 3**, położenia maksimów absorpcji poszczególnych modów drgań wiązań krzemu, tlenu, węgla oraz wodoru w różnych konfiguracjach stanowią cenne źródło informacji dla każdego, kto się zajmuje analizą FTIR materiałów o budowie zbliżonej do tlenku, węgla czy tlenowęgla krzemu.

Z analizy porównawczej widm FTIR prekursora oraz uzyskanych z niego, przy różnych temperaturach podłoża, warstw CVD wynika, że podstawowy mechanizm tworzenia produktów warstwowotwórczych inicjowany jest

reakcją obecnych w TMDSO wiązań Si-H z, generowanym w strefie wyładowania jarzeniowego, atomowym wodorem. Wzrost temperatury podłoża niesie stopniowy zanik absorpcji ugrupowań krzemoorganicznych, a więc wiązań alkilowych C-H oraz grup metylosililowych. W zamian za to w widmie wypiętrzają się szerokie pasma absorpcji charakterystyczne dla nieorganicznych połączeń krzemu z tlenem oraz węglem. Jedyne zastrzeżenie jakie można mieć do tej części pracy związane jest z interpretacją spadku intensywności drgań wiązań Si-O ze wzrostem temperatury podłoża. Z jednej strony Autor pisze (str. 54), że spadek ten *...powodowany jest sieciowaniem warstwy (jej zagęszczaniem)*, z drugiej zaś (str. 54-55) oznajmia On, że: *...przesunięcie położenia pasma Si-CH₃ ze wzrostem temperatury może być wyjaśnione wzrostem obecności struktur typu "T" wskazując na większy udział tlenu w sieciowaniu warstwy CVD.*

Modyfikację powierzchni otrzymanych powłok RP CVD, Autor poprzedza szczegółową analizą procesów, prowadzonej w tych samych warunkach, modyfikacji modelowych powierzchni krzemu.

Spośród wszystkich badań przeprowadzonych przez Kandydata, na szczególną uwagę zasługuje analiza warstw za pomocą spektroskopii FTIR z użyciem światła spolaryzowanego metodami osłabionego odbicia przy małych kątach padania (GATR) oraz przy zmiennym kącie padania wiązki analizującej metodą transmisyjną. Zastosowanie techniki GATR do pomiaru grubości bardzo cienkich warstw SiO₂ poprzez analizę szczegółowego położenia pasma absorpcji drgań podłużnych LO wiązań Si-O-Si świadczy o Jego wysokich kompetencjach w dziedzinie furierowskiej spektroskopii absorpcyjnej w podczerwieni.

Specyficzne dla bardzo cienkich warstw krzemionki, zależne od grubości, położenie piku LO zostało przez Autora twórczo wykorzystane do identyfikacji nanometrycznych struktur SiO₂, powstających w procesie modyfikacji powierzchni, jak również do pomiarów ich grubości. Za pomocą modelowych badań utleniania i trawienia powierzchni płytek krzemowych, Kandydat dokonał kalibracji metody, po czym, na **Rysunku 58**, pokazał zależność położenia pasma absorpcji drgań podłużnych LO od zmiany grubości warstwy SiO₂ utworzonej na ich powierzchni w procesie aktywacji plazmą Ar/H₂O. Opracowana metoda jest bardzo czuła i została ona wykorzystana w dalszej części dysertacji do analizy modyfikacji badanych warstw RP CVD silanowymi odczynnikami sprzęgającymi.

Silanizacja, przy użyciu odczynnika APTES, aktywowanych w plazmie bezpośredniej podłoża krzemowych jak również nanoszonych metodą RP CVD warstw krzemotlenowęglowych, przeprowadzona była dwiema różnymi technikami. Obydwie metody były „suche” i polegały na reakcji aktywowanego podłoża z parami APTES. Różnicę stanowiło ciśnienie – metoda pierwsza stanowiła silanizację z fazy gazowej w warunkach swobodnego odparowania w atmosferze azotu pod ciśnieniem atmosferycznym, podczas gdy metoda druga realizowana była w warunkach obniżonego ciśnienia (na linii próżniowej).

Badając wyniki procesu silanizacji, Kandydat zaobserwował istotne różnice w grubościach warstw otrzymywanych obydwoma technikami. W metodzie pierwszej grubość zależna była od czasu silanizacji i wahała się w przedziale od kilku do kilkunastu nanometrów, przy czym trudno było za jej pomocą uzyskać monowarstwę APTES. Z kolei metoda próżniowa dawała w wyniku warstwy o grubościach w zakresie 1 – 2 nm, niezależnie od czasu trwania procesu. Powyższe różnice Autor tłumaczy wpływem pary wodnej, której dostępność w pierwszym przypadku prowadzi do reakcji hydrolizy z wytworzeniem sieci polikondensowanego APTES o przyrastającej z czasem grubości. W warunkach linii próżniowej dostęp pary wodnej jest praktycznie odcięty, a immobilizacja APTES prowadzi najwyżej do utworzenia monowarstwy. Należy dodać, że otrzymana w tym przypadku warstwa jest wystarczająco cienka, aby umożliwić analizę stopnia silanizacji wspomnianą powyżej metodą GATR, na podstawie szczegółowego położenia pasm drgań podłużnych LO wiązań Si-O-Si, co Kandydat skwapliwie wykorzystuje w swoich pomiarach.

Końcowym etapem stanowiącej przedmiot rozprawy modyfikacji powierzchni stanowiła jej funkcjonalizacja sondami fluorescencyjnymi. Jedną z nich jest ester bursztynimidowy kwasu pirenobutyrowego (PyNHS), który reagując z grupami aminowymi APTES wprowadza na powierzchnię fluorescencyjną funkcję pirenową. Pomiar fluorescencji tak sfunkcjonalizowanych powierzchni wykazują znacznie wyższy stopień upakowania cząsteczek pirenu na powierzchni warstw poddanych silanizacji pod ciśnieniem atmosferycznym. Szkoda jedynie, że Autor nie podał w pracy szacunkowych wartości gęstości upakowania pirenu w obydwu przypadkach, które (wnosząc z pięciorzędowej różnicy wartości fluorescencji wynikającej z porównania **Rysunków 72 i 73**) powinny znacznie się od siebie różnić.

Szczepienie sond fluorescencyjnych na aktywowanej plazmowo, a następnie silanizowanej powierzchni cienkich warstw nanoszonych z

TMDSO metodą selektywnego procesu plazmo-chemicznego CVD stanowiło cel naukowy pracy doktorskiej, który został postawiony sobie przez Kandydata. Należy zatem stwierdzić, że Kandydat swój cel osiągnął z dobrym skutkiem, po czym opisał przebieg dochodzenia do tego celu w rozprawie stanowiącej przedmiot recenzji. Z jednej strony, rozprawa ta (jak już wspomniałem na wstępie) grzeszy dość problematyczną organizacją, która znacznie utrudnia jej czytanie, z drugiej zaś jest bardzo dopracowana od strony graficznej. Liczne rysunki, w szczególności (choć nie tylko) widma FTIR, są wielokolorowe co znacznie ułatwia ich analizę. Bardzo pomocne w tej analizie jest również wprowadzenie do rysunków wartości liczb falowych ważniejszych pasm absorpcji. Generalnie odnosi się nieodparte wrażenie, że pracy tej bardzo dobrze zrobiłoby pewne ograniczenie ilości przedstawionego materiału (na przykład o zupełnie zbędną, zdaniem recenzenta, zawartość rozdziału 7, zatytułowanego Uzupełnienie), na rzecz ostatecznej, solidnej redakcji mającej na celu eliminację licznych, i zupełnie niepotrzebnych, potknięć natury organizacyjnej, językowej, stylistycznej, czy też wręcz zwykłych błędów literowych.

Zawarte w niniejszej recenzji uwagi krytyczne nie umniejszają, moim zdaniem, wysokiej wartości merytorycznej przedstawionej rozprawy. Zarówno realizacja ambitnego celu, jak i szerokie spektrum stosowanych technik diagnostycznych są dowodami na samodzielność badawczą Kandydata, zaś przedstawiony w rozprawie materiał z całą pewnością można przedstawić w formie dwóch – trzech publikacji o zasięgu światowym. Część tego materiału, jak rozumiem, ukazała się już drukiem.

W podsumowaniu stwierdzam, że recenzowana rozprawa mgr Bartosza Głębockiego, zatytułowana *Otrzymywanie i chemiczna modyfikacja cienkich warstw krzemowych wytwarzanych z prekursorów krzemoorganicznych w selektywnym procesie CVD* w pełni odpowiada warunkom stawianym w Ustawie o Tytule Naukowym i Stopniach Naukowych. Wnoszę zatem o dopuszczenie rozprawy do publicznej obrony, a po jej pozytywnym zakończeniu o nadanie Kandydatowi stopnia naukowego doktora nauk chemicznych.

Maciej Gazicki-Lipman

M. Gazicki-Lipman

Łódź, 03.02.2015