



Kraków 03.02.2015

OCENA PRACY DOKTORSKIEJ MGR BARTOSZA GŁĘBOCKIEGO „Otrzymywanie i chemiczna modyfikacja powierzchni cienkich warstw krzemowych wytwarzanych z prekursorów krzemoorganicznych w selektywnym procesie CVD”

Praca doktorska Pana mgr Bartosza Głębockiego powstała pod kierunkiem dr hab. Pawła Uznańskiego w Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych PAN w Łodzi. Dotyczy problemu modyfikacji powierzchni poprzez osadzanie cienkich filmów krzemowych, interesującego pod względem naukowym, a także o dużym znaczeniu praktycznym. Struktury typu cienkich warstw krzemowych na powierzchniach różnych materiałów można otrzymywać poprzez nanoszenie z ciekłych roztworów prekursorów krzemoorganicznych, tzw. metodą zol-żel lub też z fazy gazowej zawierającej pary odpowiednich prekursorów. Zastosowana przez autora pracy metoda należy do tej drugiej kategorii i polega na wytwarzaniu warstw z monomerów krzemowych: 1,1,3,3-tetrametylodioksyanu (TMDSO), 1,1,3,3-tetrametylodioksydanu (TMDSN) i 1,1,3,3-tetrametylodioksyloetanu (TMDSE) metodą CVD w reaktorze plazmowym. Badania koncentrowały się głównie nad tworzeniem warstw z pierwszego prekursora (TMDSO) zastosowanego do tego celu po raz pierwszy. Prace dotyczące dwu pozostałych prekursorów miały charakter uzupełniający.

Warstwowe struktury krzemowe charakteryzują się dobrą adhezją do powierzchni metalicznych i mogą stanowić zabezpieczenie powierzchni przed czynnikami korozyjnymi, jak również ograniczają przenikanie jonów metalu do środowiska zewnętrznego. Dodatkowo krzemionka jest materiałem inertnym, który może być stosunkowo łatwo modyfikowany celem nadania powierzchni materiału odpowiedniej funkcji (funkcjonalizacja). Cechy te powodują, że powłoki krzemowe dobrze nadają się do pokrywania materiałów (metale np. stal, tytan, polimery) z przeznaczeniem biomedycznym. Z tego względu jednym z celów pracy było pokazanie, że metodą zaproponowaną przez autora można pokrywać nie tylko modelową powierzchnię krzemu, ale również materiał o znaczeniu praktycznym, stal chirurgiczną 316L. W swojej pracy autor przedstawił badania dotyczące całego „cyklu technologicznego” tworzenia funkcjonalizowanych powierzchni: wytwarzanie powłoki krzemowej o różnej

strukturze wewnętrznej metodą CVD, aktywację powstałej powłoki, silanizację zaktywowanej powłoki aminosilanem oraz funkcjonalizację powierzchni modelowymi związkami fluorescencyjnymi poprzez ich kowalencyjne przyłączenie do grup aminowych silanowanej powłoki. Opracowanie poszczególnych etapów tego cyklu i wyjaśnienie mechanizmów tworzenia powłok i ich charakterystyka były celem nakreślonym sobie przez autora.

Praca doktorska mgr Bartosza Głębockiego liczy 139 stron, przy czym poza częścią główną zawiera wymagane streszczenia w języku polskim i angielskim, spis używanych symboli i skrótów oraz spis cytowanej literatury liczący 112 pozycji. Zawiera również uzupełnienie, w którym autor omawia wyniki badań dodatkowych, tworzenia powłok przy użyciu prekursorów TMDSN i TMDSE oraz wstępne testy biozgodności warstw CVD, a także spis dorobku autora, na który składa się sześć publikacji międzynarodowych związanych z tematyką rozprawy, cytowanych do tej pory 32 razy, oraz siedem wystąpień konferencyjnych (doktorant może się również pochwalić współautorstwem pracy Langmuir 26, 2010, 11550, która była cytowana 16 razy).

Zasadnicza część rozprawy składa się z krótkiego wstępu, w którym w sposób bardzo skrótowy autor nakreśla metodologie tworzenia powłok, ich modyfikacji, funkcjonalizacji oraz przedstawia perspektywy zastosowań. W części tej recenzent odczuwa brak obszerniejszego przeglądu literaturowego poświęconego krytycznej analizie wyników osiągniętych przez inne zespoły. Takie badania przy użyciu różnych prekursorów krzemionki są prowadzone w innych laboratoriach. Można by pokusić się o obszerniejsze porównanie zaproponowanej metody z metodą zol-żel. Po przedstawieniu w rozdziale 2 celu i zakresu pracy, doktorant przechodzi do części doświadczalnej, w której dokonuje opisu zastosowanej aparatury i metodologii zastosowanej do procesów CVD, aktywacji, silanizacji i funkcjonalizacji warstw. Do wytwarzania powłok krzemowych metodą CVD autor posłużył się niekonwencjonalną metodą plazmową RP CVD, używaną z sukcesem w CBMM PAN, w której komora do generacji plazmy jest oddzielona od komory reakcyjnej, przez co traktowana powierzchnia nie jest narażona na wpływ wysokoenergetycznych produktów plazmy, co sprawia, że procesy zachodzące przy budowie powłok są lepiej zdefiniowane/kontrolowane. Do nanoszenia warstw użyto plazmy wodorowej. Proces aktywacji naniesionej powłoki CVD był prowadzony w konwencjonalnym procesie plazmowym, w mieszaninie Ar/H₂O, natomiast silanizacji aktywowanych warstw dokonywano w warunkach próżniowych lub przez naparowanie w atmosferze azotu. Jako modelowej funkcjonalizacji warstw autor zaproponował kowalencyjne wiązanie pochodnych pirenu i perylenu do grup aminowych silanu. Zastosowanie związków

fluorescencyjnych umożliwiło określenie efektywności procesu funkcjonalizacji w zależności od rodzaju podłoża. W kolejnym podrozdziale autor omawia stosowane metody analityczne, przy czym nie jest jasny dla mnie klucz odnośnie stopnia szczegółowości tego omówienia. Elipsometrii spektroskopowej (a nie „spektroskopii elipsometrycznej”) poświęcone są trzy strony, spektroskopii w podczerwieni FTIR (ATR), która wydaje się być podstawową techniką analityczną użytą w pracy - jedna strona, a innym technikom - parę linijek. Dla ekonomizacji prowadzonych badań można było zrezygnować ze spektroskopii RBS, o której sam autor pisze, że „wyróżnia się stosunkowo niską czułością w stosunku do lekkich jonów”, a której wyniki nie wniosły do pracy nic nowego.

Najobszerniejszy rozdział czwarty zawiera przedstawienie wyników badań i ich dyskusję. Na początku autor zajmuje się doбором parametrów plazmy wodorowej oraz temperatury podłoża pod względem optymalizacji szybkości i wydajności procesu RP CVD, przy czym charakteryzuje je przy pomocy wielkości nazwanych „wagową(grubościową) szybkością wzrostu warstwy” - czemu nie „szybkością wzrostu masy/grubości warstwy”? Następnie przy pomocy analizy FTIR charakteryzuje zmiany w strukturze chemicznej warstw w zależności od parametrów procesu ich tworzenia, jak również zmiany udziałów atomowych poszczególnych pierwiastków (metodami XPS, NMR, analizy elementarnej, TGA). Rezultatem prowadzonych badań jest zaproponowany mechanizm aktywacji prekursora za pomocą atomowego wodoru, reakcji wzrostu warstwy i jej sieciowania. W wyniku zachodzących procesów tworzy się warstwa krzemotlenowowęglanowa o strukturze zależnej od temperatury podłoża, przy czym sieciowanie jest obserwowane tylko dla temperatury podłoża powyżej 200 °C, a otrzymane filmy są ceramicznopodobne. W niższych temperaturach mają one charakter bardziej polimerowy. Otrzymane warstwy charakteryzowały się dużą jednorodnością, gładkością oraz dopasowaniem do mikroształu podłoża.

Otrzymane warstwy krzemowe CVD poddano następnie aktywacji w plazmie Ag/H₂O, przy czym jako układu referencyjnego dla badania aktywowanych powłok użyto cienkich warstw SiO₂ uzyskanych przez trawienie warstw krzemionkowych na płytkach krzemowych. Przy pomocy transmisyjnej i odbiciowej spektrometrii IR obserwowano wzrost grubości warstw i obecność grup hydrosilanowych. W punkcie tym dyskusyjna jest interpretacja wyników zilustrowanych na rysunku 58 odnośnie „dwu zakresów formowania się SiO₂, szybkiego do grubości 0.8 nm i wolnego związanego z nasyceniem”. Wyniki pomiarów elipsometrycznych pokazane na rysunku 57 świadczą raczej o równomiernym wzroście i o nieliniowej zależności pomiędzy zmianą grubości i położenia pasma dla modu LO.

Silanizację warstw krzemionkowych (trawionej i CVD) autor prowadził dwiema metodami: przez swobodne naporowanie aminosilanu APTES w atmosferze azotu oraz w próżni. W atmosferze azotu uzyskał grubsze i bardziej hydrofilowe warstwy niż w próżni, co słusznie interpretował, jako efekt obecności pary wodnej. Badania funkcjonalizacji powierzchni poprzez przyłączanie do grup aminowych pochodnych związków fluorescencyjnych wykazały immobilizację pirenu, większą dla metody swobodnego naporowywania.

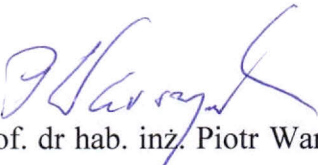
Cykl eksperymentów powtórzono dla warstw krzemowych nanoszonych metodą CVD. Aktywacja warstw wytwarzanych przy niskiej temperaturze podłoża (polimeropodobnych) prowadziła do ich wytrawiania, podczas gdy dla tworzonych przy wysokiej temperaturze podłoża (ceramicznopodobnych) następowała ich częściowa konwersja do warstwy SiO₂. Silanizacja aktywowanych powierzchni APTES prowadziła do wzrostu grubości filmów, powierzchnie były gładkie, bardziej hydrofobowe niż uzyskane na trawionych płytkach krzemowych (różnice w kącie zwilżania pomiędzy 55 a 59 stopni nie są znaczące i nie należy ich dyskutować). Cały cykl nakładania warstw CVD, ich aktywacji i modyfikacji powtórzono dla powierzchni stali 316L, przy czym przebieg następujących po sobie etapów potwierdzono poprzez porównanie zwilżalności powierzchni w układzie modelowym, czyli na płytkach krzemowych i na stali. Prowadzone badania biogodności otrzymanych powierzchni miały charakter wstępny i mam nadzieję, że będą kontynuowane.

Uważam, że autor zaprezentował bogaty materiał eksperymentalny i ze swoich obserwacji wyciągnął słuszne wnioski. W samym tekście pracy doktorskiej zauważyłem pewne niedociągnięcia interpretacyjne i nieścisłości.

- Do interpretacji wyników pomiarów elipsometrycznych autor stosuje model Cauchy'ego (nie warstwa - str 37), który jest ogólnie akceptowany do opisu warstw krzemionkowych. Konsekwentnie unika podawania jego parametrów oprócz jednego przypadku na stronie 101. Z czego to wynika?
- Na rysunku 46 analizuje zależność współczynnika załamania dla długości fali 600 nm warstw CVD od temperatury podłoża i względnej intensywności pasma Si-C. Dlaczego taka długość? Można byłoby użyć parametrów modelu Cauchy'ego uzyskując większą ogólność opisu. Jakie były fizyczne podstawy poszukiwanie korelacji w przypadku drugiej zależności, tj., od intensywności pasma Si-C, a nie na przykład od gęstości próbki?

- Str. 44 - równań Fresnela nie rozwiązuje się przez „minimalizację MSE pomiędzy parametrami ekperymentalnymi i obliczonymi”. W pomiarach elipsometrycznych dla założonego modelu warstw o pewnej liczbie parametrów rozwiązuje się równanie Fresnela i oblicza się wielkości kątów elipsometrycznych Ψ i Δ , które dopasowuje się do danych doświadczalnych.
- Str. 40. Co oznacza zdanie „Krzywa oddziaływań określa tryb pracy mikroskopu AFM, ...” ?
- Str. 86 - Autor stwierdza „Powierzchnia silanizowana metodą próżniową jest gładka, podczas gdy ta po nanoszeniu w atmosferze azotu jest niejednorodna”. Wniosek ten jest niespójny z obrazami AFM prezentowanymi na rys. 66 gdzie pokazane jest, że R_{rms} jest większe dla nanoszenia próżniowego, aczkolwiek lateralny rozmiar niejednorodności jest faktycznie większy w przypadku naporowywania w azocie.
- Pytania do dyskusji w trakcie obrony. - „Czy zamiast procesu silanizacji do otrzymywania grup aminowych można by użyć plazmy azotowej (atmosferycznej), jak w przypadku polimerów? Czy na stali przy gładkości powierzchni rzędu kilkunastu nanometrów były możliwe pomiary elipsometryczne ?

Podsumowując stwierdzam, że moja ocena pracy jest pozytywna, doktorant w pełni zrealizował postawione sobie cele badawcze. Udowodnił, że przy zastosowaniu prekursora TMDSO można metodą RP CVD tworzyć warstwy krzemowe na różnych powierzchniach, a poprzez kolejno ich aktywację i silanizację budować powłoki o korzystnych właściwościach antykorozyjnych i łatwych do funkcjonalizacji ligandami organicznymi. Stwierdzam, że praca Pana mgr Bartosza Głębockiego spełnia wymogi formalne i merytoryczne stawiane pracom doktorskim w „Ustawie o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki” i wnioskuje o jego dopuszczenie do dalszych etapów przewodu doktorskiego.


Prof. dr hab. inż. Piotr Warszyński