

Recenzja

rozprawy doktorskiej mgr. inż. Krzysztofa Jankowskiego

pt. „Warstwy dielektryczne tlenowęgliku krzemu (a-SiOC:H) wytwarzane z prekursorów krzemoorganicznych metodą CVD inicjowaną atomowym wodorem”.

Promotorem rozprawy jest Pan dr hab. Paweł Uznański, prof. CBMiM PAN, a promotorem pomocniczym Pani dr Agnieszka Walkiewicz-Pietrzykowska z CBMiM PAN

1. Podstawa opracowania recenzji

Podstawą opracowania recenzji jest pismo Pana Prof. dr hab. Arkadiusza Chworosia Dyrektora Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych Polskiej Akademii Nauk w Łodzi dotyczące wykonania recenzji rozprawy doktorskiej Pana **mgr. inż. Krzysztofa Jankowskiego** pt. „Warstwy dielektryczne tlenowęgliku krzemu (a-SiOC:H) wytwarzane z prekursorów krzemoorganicznych metodą CVD inicjowaną atomowym wodorem”.

2. Celowość podjęcia tematu

Podjęte przez Pana **mgr. inż. Krzysztofa Jankowskiego** badania dotyczące wytwarzania i charakterystyki warstw dielektrycznych tlenowęgliku krzemu (a-SiOC:H) z prekursorów krzemoorganicznych metodą CVD inicjowaną atomowym wodorem są bardzo wartościowe pod względem naukowym i ma ogromny potencjał aplikacyjny.

Tlenowęglik krzemu jest amorficznym szkliwem ceramicznym, które zawiera krzem, tlen i węgiel w różnych proporcjach (SiO_xC_y), co pozwala zmieniać jego właściwości fizyczne. Warstwy z amorficznego tlenowęgliku krzemu (a-SiOC:H) to materiały, które są stosowane w nowoczesnych technologiach ze względu na swoje unikalne właściwości. Wykorzystywane są one przede wszystkim jako materiał dielektryczny w elektronice, w układach scalonych i pamięciach, do wytwarzania ogniw słonecznych, w ogniwach litowo-jonowych jako ceramiczny materiał anodowy oraz w superkondensatorach, i w biomedycynie. Ze względu na wysoką stabilność termiczną, twardość, odporność na korozję jest on stosowany także do produkcji zaawansowanej optyki i wytwarzania układów scalonych o wielkiej skali integracji (VLSI i ULSI).

Jako prekursory krzemoorganiczne **Doktorant** zastosował dimetoksymetylosilan (DMMS), dietoksymetylosilan (DEMS) oraz cykliczne oktametylo-1,4-dioksa-2,3,5,6-tetrasilacykloheksan ($^2\text{D}_2$) i 1,3,5,7-tetrametylocyklotetrasiloksan (D_4^{H}). Nanoszenie warstw a-SiOC:H **Doktorant** prowadził metodą CVD inicjowaną atomowym wodorem (RP-CVD). Proces nakładania warstw był badany w funkcji temperatury podłoża (T_s), która ma decydujący wpływ na strukturę warstw oraz szybkość ich wzrostu.

Część badawcza pracy doktorskiej składa się z 3 etapów.

- Określenie dla każdego prekursora jego właściwości warstwowotwórczych.

- Otrzymanie warstw tlenowęgliku krzemu (a-SiOC:H) z 4 prekursorów krzemoorganicznych metodą CVD inicjowaną atomowym wodorem.
- Badania wytworzonych warstw a-SiOC:H.

Na podstawie uzyskanych wyników **Doktorant** stwierdził, że metodą RP-CVD można uzyskać powłoki amorficznego tlenowęgliku krzemu a-SiOC:H, które charakteryzują się innymi właściwościami niż otrzymywane metodą chemicznego nanoszenia z fazy gazowej wspomaganego plazmą (PE-CVD). Powłoki uzyskane metodą RP-CVD charakteryzują się niską chropowatością, gęstością, niskim współczynnikiem załamania światła oraz równomiernym pokryciem powierzchni i dobrymi właściwościami mechanicznymi.

Praca ma charakter kompleksowy i charakteryzuje się bardzo wysokim poziomem naukowym. Dorobek naukowy **Doktoranta** jest również znaczący. Obejmuje on 6 artykułów z listy filadelfijskiej. Dodatkowo Pan **mgr inż. Krzysztof Jankowski** jest współautorem 3 zgłoszeń patentowych i prezentował wyniki swoich prac na 6 konferencjach naukowych.

3. Ogólna charakterystyka rozprawy

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska liczy 119 stron; zawiera 63 rysunki (rys. 3.4, strona 34 powinien być tabelą), 8 tabel i jeden schemat. W bibliografii (153 pozycje) większość stanowią publikacje w języku angielskim, z czego duża część to pozycje literaturowe z ostatnich 15 lat.

4. Ocena merytoryczna rozprawy

Doktorant przedstawił oryginalną metodę nanoszenia warstw dielektrycznych z tlenowęgliku krzemu (a-SiOC:H) wytwarzanych z prekursorów krzemoorganicznych metodą CVD inicjowaną atomowym wodorem, w której zastosował plazmę mikrofalową o częstotliwości 2,45 GHz. Otrzymane warstwy badane były za pomocą spektroskopii w zakresie podczerwieni FTIR przy 2 kątach padania wiązki tj. 0 i 70 stopni, spektroskopii magnetycznego rezonansu jądrowego (NMR), mikroskopii sił atomowych (AFM), rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronów (XPS) i skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM). **Doktorant** wykonał również pomiary krystalograficzne, dyfrakcji proszkowej (XRD), pomiary termogravimetryczne oraz absorpcji UV-VIS i fluorescencji. Do badań otrzymanych warstw **Doktorant** stosował również elipsometrię spektroskopową oraz badał właściwości mechaniczne oraz gęstość otrzymanych warstw.

Należy podkreślić, że **Doktorant** wykonał bardzo wnikliwą analizę uzyskanych wyników, co jest zadaniem bardzo trudnym z uwagi na właściwości otrzymywanych warstw.

W pierwszym etapie realizacji dysertacji **Doktorant** stwierdził, że na nieogrzewanym podłożu grubości warstw rosną proporcjonalnie do czasu depozycji. Liniowe zależności wskazują na możliwość przewidywania grubości warstwy a-SiOC:H dla założonego czasu depozycji.

Na podstawie uzyskanych wyników **Doktorant** stwierdził, że metodą RP-CVD można uzyskać powłoki amorficznego tlenowęgliku krzemu a-SiOC:H. Warstwy uzyskane metodą RP-CVD charakteryzują się niską chropowatością, gęstością, niskim współczynnikiem załamania światła oraz równomiernością pokrycia powierzchni i dobrymi właściwościami mechanicznymi. Duży potencjał aplikacyjny uzyskanych powłok wynika z możliwości sterowania parametrami otrzymanych warstw.

Biorąc pod uwagę dobór tematu, problem badawczy, cel rozprawy jak również zastosowane metody i uzyskane wyniki, wyrażam przekonanie, że rozpatrywany problem stanowi zagadnienie naukowe w dyscyplinie „Nauki Chemiczne”. Cel rozprawy obejmujący zastosowanie nowych prekursorów krzemoorganicznych i metody CVD inicjowanej atomowym wodorem został osiągnięty. Prawidłowo dobrano i zastosowano metody badawcze, a interpretacja uzyskanych wyników jest poprawna. Wyniki przedstawione w

w rozprawie są dobrze udokumentowane i opracowane. Niniejsza praca jest przykładem realizacji konkretnego, trudnego zadania, otrzymania i zbadania tlenowęgliku krzemu (a-SiOC:H) i wyjaśnienia wpływu parametrów prowadzenia procesu na ich właściwości. Pan **mgr inż. Krzysztof Jankowski** z powodzeniem zrealizowała nakreślony cel swoich badań. Uzyskał oryginalne wyniki, które w sposób istotny wzbogaciły wiedzę o tlenowęgliku krzemu.

Praca została jednak zredagowana niestarannie. Jest w niej sporo błędów interpunkcyjnych, występują tzw. literówki oraz inne błędy, które nie powinny się znaleźć w pracy doktorskiej, a które z obowiązku recenzenta muszę wymienić.

- **Doktorant** większość liczb podaje stosując kropki zamiast przecinków, co w polskich tekstach naukowych nie jest stosowane, a co wynika z kopiowania ich z tekstów angielskich.
- Nazwę stosowanej metody nanoszenia warstw **Doktorant** podaje jako RP-CVD tak jak w objaśnieniu skrótów i symboli używanych w pracy (strona 9), ale często pojawia się oznaczenie RHP-CVD (np. 12 wiersz od góry strona 5 - streszczenie). Podobnie jest z oznaczeniem warstwy tlenowęgliku krzemu (a-SiOC:H). W spisie skrótów i symboli jest oznaczenie a-SiOC, a na stronie 5, 13 wiersz od góry jest a-SiOC:H. Oba oznaczenie są stosowane w całym tekście. Metoda PE-CVD, (spis oznaczeń) w tekście oznaczana jest jako PECVD (strona 43).
- W spisie skrótów i symboli pojawia się $H_2Si=SiH_2$ (disilen), który nie występuje w całej pracy.
- W pracy **Doktorant** stosuje określenie „przeniesienie wodorku”, co wynika z tłumaczenia zwrotu hydride transfer process (str. 15, w tytule rozdziału 1.2.4 i 9 wiersz od dołu, strona 16, 3 i 5 wiersz od góry). Lepszym i precyzyjniejszym określenie jest przeniesienie anionu wodorkowego (Rys. 1.3).
- Ostatnie zdanie na stronie 16 i 17 jest nieprawidłowe. Strona 17, ostatnia linia na dole strony i strona 18, 7 wiersz od góry, powinno być głównie.
- Strona 23, zdanie „szybkość procesu zależy od wydajności” jest nieprawdziwe.
- Pozycje literaturowe 78 i 79 są przed 77.
- Nazwy związków podawane są bardzo często stosując inny zapis. Kilka przykładów podaję poniżej.
 - dimetoksymetylosilan (DMMS), (strona 29), dimetoksy(metylo)silan (str. 37),
 - polioksybisdimetylosililenu (PSE), (strona 29), polisilaeter (strona 26), poli(oksybisdimetylosililen), (strona 58).
- Pojawiają się liczne błędy wynikający zapewne ze stosowania składni zaczerpniętej z literatury anglosaskiej, a nie powinny znajdować się w pracach naukowych pisanych w języku polskim, tj. „widmo IR pokazało”, „analizy pozwalają stwierdzić”, „badania mikroskopowe wykazały”, „pokazały badania” itd.
- Strona 29, 2 wiersz od dołu jest rysunek 3.2.1. Nie ma takiego numeru rysunku w pracy.
- Na stronie 30 występuje termin „szybkość przepływu” i „przepływ”. Prawidłowo powinno być natężenie przepływu.
- Strona 31, 5 wiersz od dołu. jest „częstość 2,45 GHz”, powinno być częstotliwość 2,45 GHz.
- W całym tekście rodniki wodorowe powinny być oznaczane w ten sam sposób, a nie jako H lub H[•].
- Strona 32 wiersz 7 pod rozdziałem 3.3.1 pojawia się niepotrzebnie stwierdzenie „Krótkie objaśnienie”.

- Rysunek 3.4 powinien być tabelą (strona 34). Podpis powinien być również na tej stronie.
- Strona 35, 6 wiersz pod tytułem rozdziału 3.3.6 jest „producent instrumentu”, powinno być producent urządzenia.
- Na stronie 35, (11 wiersz od dołu) **Doktorant** napisał o wysokiej energii aktywacji E_a . Jak ta energia została obliczona, skąd wiadomo jaka jest jej wartość? Na rysunku 4.1.1 jest E_{app} , a to na pewno nie jest energia aktywacji. Opis znaczenia E_{app} jest dopiero na stronie 62, gdzie energia aktywacji oznaczona jest E_r . Na rysunkach 4.1.1 b na osi pionowej zamiast r_d powinno być $\ln r_d$.
- Strona 38, 4 wiersz od dołu jest rysunek 4.1.1a. Powinno być 4.1.2 a.
- Większość widm FTIR jest nieczytelna, a podane na rysunkach liczby falowe nie zgadzają się często z podanymi w tabelach. Na rysunku 4.1.2 e główne pasmo IR dla warstwy a-SIOC:H dla $T_s = 350^\circ\text{C}$ jest dla liczba falowej 1132, a w tabeli 4.1.1 dla 1122 cm^{-1} .
- Strona 43, pierwszy wiersz pod opisem rozdziału 4.1.3, jest „w chloroformie-d” powinno być w deuterowanym chloroformie.
- Strona 45 i 46, zdanie „skład atomowych warstw wykonanych z DMMS (Rys.4.1.7)”. Na rysunku 4.1.7 są dane dla DEMS, a nie dla DMMS.
- Strona 50, opis rysunku. Pojawiają się oznaczenia (AR i SC), których znaczenie pojawia się dopiero na stronie 101.
- Co oznacza symbol (@) w opisie osi pionowej na rysunku 4.1.10, 4.2.16 i 4.3.20? Dodatkowo na osi pionowej na rys 4.3.20 jest $\lambda = 630\text{ nm}$, a w opisie osi @ 620 nm .
- Na rysunku 4.1.11a nie są przedstawione dane dotyczące współczynnika tarcia. Są one na rysunku 4.1.12.
- Strona 52. Co oznacza termin „starzone” (3 linia nad rysunkiem 4.1.10).
- Strona 53, nie ma oznaczenia a i b na rysunku 4.1.12.
- Strona 56, pojawia się skrót min. Jest on nieprawidłowy.
- Strona 58, strukturę nie rozwiązano, a określono (9 wiersz od dołu).
- Strona 59, co oznacza jednostka stężenia $\text{mol}\cdot\text{L}^{-3}$?
- Strona 62, dodatkowy rysunek na rys. 4.2.6a jest nieczytelny.
- Strony 63, 64 i 65 dane na rysunku, w tekście i w tabeli nie zgadzają się.
- Strona 65 i inne, pojawia się termin „warstwa CVD”, powinno być warstwa naniesiona metodą CVD.
- Strona 66, 3 wiersz od dołu jest „przypisany jest węglu”. Nie jest to prawidłowa odmiana rzeczownika węgiel.
- Strona 68 i w tabeli 4.3.1 pojawiają się skróty CVD-30 $^\circ\text{C}$, CVD-175 $^\circ\text{C}$ CVD-250 $^\circ\text{C}$ i CVD-350 $^\circ\text{C}$. Brakuje opisu tych oznaczeń.
- Strona 72, nazwa produktu reakcji 2.18 nie kończy się -bytan. 2 wiersz od dołu jest „Błąd! Nie zdefiniowani zakładki”.
- Strona 73, produkt reakcji 2.22 jest nieprawidłowy. Nie zgadza się też stechiometria reakcji.
- Strona 79, 1 wiersz od góry. Co to są „materiały plazmowe”?
- Strona 82. Co to jest wagowa szybkość?
- Strona 84, linia 2 od dołu jest rys. 4.3.5a i b. Gdzie są oznaczenia a i b na tym rysunku.
- Temperaturę w skali Kelwina oznacza się literą K. Na rysunkach 4.3.4.b, 4.2.6 b i 4.1.1 b oznaczenie temperatury nie jest prawidłowe.

- Strona 93, 2 linia pod rysunkiem. Omówienie zależności prezentowanych na rysunku 4.3.10 nie jest prawidłowe. Od temperatury T_s -30 do 50°C udział tlenu zmniejsza się, a węgla rośnie, dopiero w wyższych temperaturach jest tak jak napisał **Doktorant**.
- Strona 108, 10 linia nad opisem tabeli 5.2. jest „czy też cykle” takiego terminu nie powinno się stosować w pracach naukowych.
- W tabeli 5.2 **Doktorant** E_{app} nazywa energią aktywacji, co jest nieprawidłowe.
- W spisie literatury nazwy czasopism powinny być pisane dużymi literami. Pozycja 48 jest błędnie podana.

Te błędy nie umniejszają wartości merytorycznej przedstawionej do recenzji pracy doktorskiej,

5. Uwagi dyskusyjne i wątpliwości

Po przeczytaniu ocenianej rozprawy doktorskiej nasuwa mi się następująca uwaga, która powinna być wyjaśniona. **Doktorant** powinien wyjaśnić, co to jest energia aktywacji reakcji i jak ją się oznacza oraz jakiej reakcji, w Jego badaniach, dotyczy energia aktywacji. Doktorant wyznaczał E_{app} (pozorna energia aktywacji) raz z zależności $\ln r_d = f(1/T)$, (Rysunki 4.1.1 b, na którym na osi pionowej zamiast r_d powinno być $\ln r_d$), a drugim razem z zależności $r_d = f(1/T)$ (Rys. 4.3.4 b).

6. Podsumowanie i wnioski końcowe

Podjęcie tematu badawczego i założenia rozprawy doktorskiej uważam za celowe, prawidłowo uzasadnione i mieszczące się w dyscyplinie nauki chemiczne.

Doktorant wykazał się bardzo rozległą wiedzą na temat otrzymywania i badania właściwości tlenowęgla krzemu (α -SiOC:H) i bardzo dobrą znajomość metod analitycznych. Posiada umiejętności samodzielnego formułowania problemów naukowych oraz prowadzenia badań, które pozwalają je rozwiązywać.

Przedstawiona praca doktorska i duży dorobek naukowy **Doktoranta** świadczy o Jego dojrzałości naukowej i zdolności pracy w zespole.

W moim przekonaniu, przedstawiona mi do recenzji rozprawa doktorska **mgr. inż. Krzysztofa Jankowskiego** pt. „Warstwy dielektryczne tlenowęgla krzemu (α -SiOC:H) wytwarzane z prekursorów krzemooorganicznych metodą CVD inicjowaną atomowym wodorem” przygotowana pod opieką promotora – Pana dr. hab. Pawła Uznańskiego, prof. CBMiM PAN i promotora pomocniczego Pani dr Agnieszki Walkiewicz-Pietrzykowskiej z CBMiM PAN spełnia wszystkie warunki i wymagania stawiane rozprawom doktorskim w rozumieniu Ustawy z dnia 20 lipca 2018 roku Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. 2018 poz. 1668).

Wnioskuje o przyjęcie rozprawy przez Radę Naukową Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych Polskiej Akademii Nauk i dopuszczenie **Doktoranta** do publicznej obrony.

Krzysztof Krzysztof