

Recenzja pracy doktorskiej Pani mgr inż. Edyty Oziębło pt. „Własności optyczne cienkich warstw krzemionkowych wytwarzanych metodą zol-żel”

Rozwój nanotechnologii, dzięki któremu przeżywamy olbrzymi bum w zakresie elektroniki i innych dziedzinach jest obecnie nie do zatrzymania. Cienkie warstwy wytwarzane przy pomocy metod stosowanych w nanotechnologii niejednokrotnie mają zupełnie inne właściwości fizyczne, niż materiały objętościowe, co może mieć niezwykle duże znaczenie zarówno w dziedzinie badań o charakterze podstawowym, jak i w zakresie możliwych zastosowań. Takie techniki otrzymywania cienkich warstw, jak PVD, CVD, MBE, PLD są stosunkowo drogie i wymagają stosowania zaawansowanej technicznie aparatury. W przeciwieństwie do nich technologia zol-żel jest jedną z technologii otrzymywania nowoczesnych materiałów, które ze względu na swoją prostotę i niewielki koszt mogą być stosowane na masową skalę w procesach produkcyjnych i w związku z tym budzą żywe zainteresowanie przemysłu. Wszelkie nowe, nawet drobne informacje czy osiągnięcia w dziedzinie otrzymywania taką metodą wybranych materiałów czy też charakteryzacji ich właściwości fizycznych mogą być potencjalnie przydatne przy modyfikacji procesów prowadzących do konkretnych zastosowań, ewentualnym opracowywaniu nowych wdrożeń czy też poszukiwaniu możliwości obniżenia kosztów produkcji wybranych przyrządów czy urządzeń. Biorąc pod uwagę powyższe fakty uważam, że wybór tematyki pracy *Własności optyczne cienkich warstw krzemionkowych wytwarzanych metodą zol-żel* jest jak najbardziej zasadny.

Przedstawiona do recenzji praca doktorska Pani mgr inż. Edyty Oziębło została napisana pod kierunkiem naukowym prof. dr. hab. Jana Cisowskiego, promotorem pomocniczym był dr hab. Janusz Jaglarz. Praca doktorska jest pracą o charakterze doświadczalnym, w której autorka jako główny cel stawia określenie właściwości i parametrów optycznych cienkich warstw krzemionkowych (SiO_2) o różnych grubościach otrzymanych metodą zol-żel. Główne zastosowane metody pomiarowe to metody optyczne takie, jak elipsometria i spektrofotometria. Dodatkowo przy badaniach strukturalnych tychże warstw posłużono się skaningową mikroskopią elektronową, mikroskopią sił atomowych a także obrazowaniem z kontrastem interferencyjnym tzw. mikroskopem Nomarskiego. Praca doktorska podzielona została na 8 części. Oprócz wyraźnie oddzielonego *Wstępu* i *Celu pracy* są nimi *Metody wytwarzania i mechanizmy wzrostu cienkich warstw*, *Oddziaływanie promieniowania elektromagnetycznego z materią*, *Część doświadczalna*, *Wyniki badań optycznych i interferencyjnych*, *Podsumowanie* oraz *Bibliografia*, która zawiera 102 odnośniki. Cała praca liczy równo 100 stron, zawiera 53 rysunki i wykresy, a także 9 tabel.

We wstępie autorka w sposób przekonujący opisała i umotywowała, dlaczego zajęła się w swojej pracy naukowej taką właśnie tematyką, tj. badaniem cienkich warstw SiO_2

metodami optycznymi i dlatego do ich wytwarzania wykorzystano metodę zol-żel. W uzasadnieniu tej motywacji powołała się ona na 25 pozycji literaturowych opublikowanych zarówno z lat 70-tych i 80-tych, jak i w czasach współczesnych, co świadczy dobrze o znajomości zagadnień będących przedmiotem pracy.

Rozdział trzeci poświęcony jest metodom wytwarzania i wzrostu cienkich warstw. Autorka wymienia zarówno te bardziej, jak i te mniej zaawansowane techniki, jednocześnie klasyfikując je w następujących podrozdziałach: fizyczne osadzanie z fazy gazowej, chemiczne osadzanie z fazy gazowej, metody nanoszenia warstw epitaksjalnych, osadzanie z fazy ciekłej: technologia zol-żel otrzymywania cienkich warstw krzemionkowych. W pierwszych trzech podrozdziałach w sposób krótki omawia lub wymienia niektóre techniki otrzymywania warstw, takie jak: PVD, CVD, MBE, VPE, LPE, MOCVD i inne. Podrozdział 3.1.4 poświęcony jest dokładniejszemu omówieniu teoretycznemu technik osadzania warstw z fazy ciekłej (PLD), ze szczególnie wyróżnioną metodą zol-żel. Ten podrozdział wraz z podrozdziałem 5.1 części doświadczalnej, nazwanym *Przygotowanie warstw krzemionkowych na podłożach szklanych i krzemowych* przedstawia metodykę i opisuje przygotowywanie próbek, które autorka wykorzystano w swojej pracy. Podstawy preparatyki koloidów decydujące o przebiegu otrzymywania cienkich porowatych warstw techniką zol-żel zostały opisane w sposób wystarczający i dający pogląd na zastosowanie jej w odniesieniu do metod otrzymywania badanych żeli krzemionkowych. Jednak w części teoretycznej nie zostały wspomniane zjawiska oraz zagadnienia z zakresu fizykochemii koloidów charakteryzujące własności tych mieszanin, a co za tym idzie mające wpływ na przebieg otrzymywania cienkich warstw porowatych oraz ich własności i parametry. Do istotnych zagadnień zaliczyć należy stopień dyspersji (rozdrobienia) koloidów, występowanie bądź niewystępowanie znacznego rozrzutu rozmiarów cząstek koloidu (polidispersyjność / monodispersyjność) oraz sposoby stabilizacji koloidów. Mając świadomość, że zagadnienia te nie są objęte bezpośrednio tematem ocenianej pracy, należy jednak uznać, iż przynajmniej zasygnalizowanie ich w części teoretycznej, niewątpliwie nadałoby szerszy kontekst przeprowadzonym badaniom. Omówienie tych zagadnień można znaleźć w klasycznych monografiach z zakresu fizykochemii koloidów oraz akademickich podręcznikach chemii fizycznej tj:

- Hans Sonntag, Koloidy, PWN 1982.
- Basiński A., Zarys fizykochemii koloidów, PWN, Warszawa 1957.
- Chemia fizyczna, praca zbiorowa, PWN, Warszawa 1980.
- P.W. Atkins, Chemia fizyczna, PWN, Warszawa 2001.
- K. Pigoń, Z. Ruziewicz, Chemia fizyczna 1 Podstawy fenomenologiczne, PWN, Warszawa 2007.

Na stronie 17 początek drugiego akapitu znajduje się nieścisłość terminologiczna w zdaniu: „Jeszcze przed zakończeniem hydrolizy opisanej wzorem (3.3) (...)”. Należy podkreślić, iż wzory chemiczne stanowią zapis składu i/lub struktury cząsteczek, natomiast reakcje chemiczne (przemiany chemiczne) i inne procesy np. przemian fazowych opisywane są za pomocą tzw. „równań reakcji” i powszechnie stosuje się tę właśnie nazwę. Zastosowanie tej błędnej nazwy można jednak uznać za pomyłkę skoro występuje ona tylko raz w ocenianej pracy.

Rozdział czwarty *Odziaływanie promieniowania elektromagnetycznego z materią* składa się z czterech podrozdziałów, w których przedstawiono między innymi takie zagadnienia jak prawo odbicia i załamania światła na granicy dwóch ośrodków, polaryzację światła, polaryzacja przez odbicie, współczynniki Fresnela odbicia i załamania światła, czy interferencja w cienkich warstwach. O ile to ostatnie zagadnienie, w którym autorka rozważa zmianę parametrów optycznych w różnych rodzajach warstw: na podłożu przezroczystym, w tzw. warstwie swobodnej, czy wreszcie w układzie warstwa/szkoło/warstwa ma ścisły związek z pracą i jest pewnego rodzaju wprowadzeniem teoretycznym do części doświadczalnej, o tyle poprzednie zagadnienia są zagadnieniami powszechnie znanymi i nie wnoszą one specjalnie wartości dodanej do tej pracy. Szkoda, że omawiana część pracy nie została wzbogacona omówieniem modeli Sellmeiera i Cauchy'ego oraz różnych ich wariantów, zwłaszcza tych, które w następnych rozdziałach stanowią podstawę do wyznaczania parametrów optycznych i w oparciu o które jest dokonywana interpretacja wyników doświadczalnych. Skąpe wyjaśnienia do niektórych równań stosowanych do wyznaczania parametrów w rozdziale szóstym nie do końca łagodzą tę znaczną niedogodność, tym bardziej, że nie podano interpretacji fizycznych parametrów występujących w równaniach wynikających z tych modeli.

Rozdziały piąty i szósty zawierające dane oryginalne uzyskane przez autorkę stanowią zasadniczą część pracy doktorskiej Pani mgr inż. Edyty Oziębło. W rozdziale piątym zatytułowanym *Część doświadczalna*, oprócz wspomnianego już podrozdziału *Przygotowanie warstw krzemionkowych na podłożach szklanych i krzemowych* występują także podrozdziały: *Badania strukturalne* i *Metody optyczne*. W podrozdziale *Badania strukturalne* autorka przedstawia wyniki badań warstw krzemionkowych za pomocą skaningowej mikroskopii elektronowej, mikroskopii sił atomowych, a także za pomocą mikroskopu Nomarskiego. Za pomocą mikroskopii elektronowej zobrazowano przekroje warstw i dokonano szacunkowych pomiarów ich grubości. Wykorzystując mikroskopię sił atomowych autorka zobrazowała powierzchnię cienkich warstw krzemionkowych na podłożu krzemowym i wykazała niewielką chropowatość powierzchni (tzw. średnią kwadratową chropowatość mieszczącą się w granicach 2,0-27 nm). Badania te wykazały także istnienie makroporów o średnicach sięgających nawet 740 nm. Dzięki dodatkowym badaniom wykonanym za pomocą mikroskopu metalograficznego z kontrastem interferencyjnym autorka wykazała nie tylko istnienie makroporów, ale także ich przypadkowy rozkład. Dzięki tym pomiarom okazało się także, że rozmiar porów warstwy krzemionki grubości 500 nm naniesionej na szkło jest znacznie większy i wynosi średnio 1,3 μm , zaś całkowity obszar zajęty przez makropory może osiągnąć około 5% objętości badanej warstwy. W podrozdziale *Metody optyczne* autorka w krótki sposób opisuje zasadnicze techniki pomiarowe tj. spektrofotometrię i elipsometrię, które wykorzystywano do wyznaczenia parametrów optycznych. Należy zauważyć, że chociaż dowiadujemy się, że do pomiarów używano spektrofotometrów Perkin-Elmer Lambda 900UV/VIS/NIR oraz Jasco V-570, a także elipsometru spektroskopowego M-2000 firmy J.A. Woollam z dołączonym oprogramowaniem CompleteEASE v.4.1 oraz podane są zakresy pomiarowe, w jakich te urządzenia pracują, to jednak niestety nie dowiadujemy się o sposobach justowania, kalibracji, pomiarach kontrolnych czy

wzorcowaniu tych urządzeń, a to ma zasadniczy wpływ na wiarygodność dokonywanych pomiarów czy później na szacowanie niepewności pomiarowych. Krótki komentarz na stronie 73 w następnym rozdziale z odnośnikiem [79] nie do końca to rekompensuje. Nie znalazłem też informacji, z jakiego obszaru „zbierany” jest sygnał pomiarowy (jaka była średnica plamki światła) przy poszczególnych pomiarach.

Rozdział szósty *Wyniki badań optycznych i ich interpretacja* autorka podzieliła na trzy podrozdziały: *Cienkie warstwy krzemionki na podłożu szklanym*, *Cienkie warstwy krzemionki na podłożu krzemowym* i *Korelacja między warunkami technologicznymi a właściwościami porowatych warstw krzemionkowych*. W pierwszym podrozdziale autorka opisuje wyniki swoich badań spektrofotometrycznych i elipsometrycznych dla czterech próbek - warstw krzemionki porowatej o różnych grubościach naniesionych na szkło sodowo-wapniowo-krzemionkowe. Dodatkowo w podrozdziale tym wyznaczono optyczną charakterystykę podłoża szklanego. W podrozdziale drugim autorka opisuje badania elipsometryczne i spektrofotometryczne dla trzech próbek - warstw krzemionki porowatej o różnych grubościach naniesionych na podłoża krzemowe. Dodatkowo w podrozdziale tym wyznaczono własności optyczne podłoża krzemowego. W tym miejscu pragnę zaznaczyć, że to te dwa podrozdziały najbardziej uwidaczniają to, co jest największym według mnie atutem tej pracy, a mianowicie komplementarność metod pomiarowych polegającą na zastosowaniu dwu różnych technik optycznych do wyznaczenia stałych optycznych, bądź potwierdzania rozmiarów geometrycznych szczegółów badanych próbek. To dzięki zestawieniu tych technik możliwe było między innymi jednoznaczne wyznaczenie grubości warstw krzemionkowych na podłożu szklanym i krzemowym, wyznaczenie zależności dyspersyjnych współczynników załamania, oszacowanie stopnia porowatości badanych warstw lub wreszcie porównanie i oszacowanie różnic dróg optycznych wyznaczonych tymi dwoma metodami. Według mnie przedstawiona metodyka i sposób wyznaczania poszczególnych wielkości fizycznych nie budzi większych wątpliwości. Zastosowanie właściwego modelu przy badaniach elipsometrycznych (modelu Sellmeiera), celem prawidłowego wyznaczenia (n,k) czy szacowania grubości także nie budzi zastrzeżeń. Niepokój recenzenta budzi jednak prawidłowość wykonywania samych pomiarów w związku z zastrzeżeniami, o których wspomniano wcześniej, a mianowicie brak informacji o kalibracji, wzorcowaniu czy też pomiarach testowych. O ile po wybraniu modelu teoretycznego i dopasowaniu krzywej teoretycznej do doświadczalnych kątów elipsometrycznych za pomocą programu CompleteEASE autorka otrzymuje wyniki wraz z wartością średniego błędu kwadratowego, o tyle oryginalne wyniki doświadczalne będące podstawą powyższej procedury mogą być obarczone dodatkowym błędem, który został przez autorkę całkowicie pominięty. Pewnym usprawiedliwieniem wspomnianej wady pracy jest fakt komplementarności dokonywanych pomiarów, o którym już wspominałem.

Przedstawiona w pracy korelacja pomiędzy grubością nanoszonych warstw a ich całkowitą porowatością i co za tym idzie własnościami optycznymi (przede wszystkim współczynnikiem załamania światła) stanowią istotny i dobrze udokumentowany wynik doświadczalny pracy dla warstw na podłożu szklanym. Nie w pełni przekonujące jest to dla warstw na podłożu krzemowym Rys.6.29. Mały udział dużych makroporów o rozmiarach 90-1300nm, które można uważać za rodzaj defektów, czy też wad materiałowych potwierdza,

że otrzymane warstwy stanowią powłoki optyczne dobrej jakości.

W podrozdziale 6.3 opisano pokrótce wpływ parametrów technologicznych i przebiegu procesu osadzania żelu na podłożu a następnie suszenia i spiekania żelu, w wyniku czego otrzymuje się ostatecznie cienką powłokę kserożelu. Jednak wśród opisanych zjawisk i istotnych parametrów zabrakło informacji o stopniu rozdrobnienia (dyspersji) zolu, który ma zasadniczy wpływ na porowatość otrzymanego ostatecznie kserożelu. Stopień rozdrobnienia koloidu może następnie ulegać zmianom podczas wspomnianych w tym rozdziale procesów żelowania (koagulacji), a następnie suszenia i spiekania żelu, jednak początkowy stopień dyspersji zolu pozostaje jednym z decydujących czynników. Stopień rozdrobnienia i rozrzut wielkości skupisk fazy rozproszonej w roztworze koloidalnym (zolu) można badać między innymi także metodami optycznymi, z użyciem technik polegających na pomiarach rozpraszania światła w roztworach (nefelometria i turbidymetria), często stosowanych w fizykochemii koloidów, a także w chemii analitycznej, biochemii i analityce medycznej. Wykonanie takich pomiarów lub powołanie się na wyki badań wykonanych w celach diagnostycznych dla zoli używanych do otrzymywania cienkich warstw krzemionkowych niewątpliwie poszerzyłoby materiał doświadczalny prezentowanej pracy i nadałoby szerszy kontekst prezentowanym wynikom doświadczalnym.

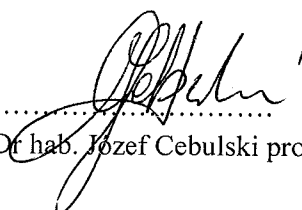
W części siódmej w *Posumowaniu* Pani Edyta Oziębło zestawia wnioski końcowe, których uzasadnienie znajdziemy głównie w rozdziałach piątym i szóstym. Przedstawione wnioski dowodzą, że osiągnięty został postawiony na samym początku celu pracy.

Do przytoczonych uwag na temat pracy, zarówno tych pozytywnych, jak i wskazujących na występujące niedociągnięcia chcę jeszcze dodać, że praca zawiera błędy o charakterze edytorskim. Nie chcąc wszystkich wymieniać podam jedynie kilka przykładów: brak rysunku o numerze 4.5, dwukrotne przypisanie tabelom numeru 6.6, kilkukrotne w rozdziale szóstym umieszczenie jednostki V zamiast eV.

Praca doktorska Pani mgr inż. Edyty Oziębło powstała, jak wnoszę z zamieszczonej listy referencji, w niewielkiej grupie badawczej. Lista referencji zawiera 5 artykułów podpisanych jej nazwiskiem opublikowanych od 2011 r. do chwili obecnej (ostatnia praca przyjęta jest do druku), przy czym cztery z nich dotyczą czasopism z tzw. *Listy filadelfijskiej*. W trzech publikacjach Pani Edyta Oziębło jest pierwszym autorem. Dodatkowo osobiście prezentowała ona swoje wyniki na sześciu konferencjach, z czego dwa razy w formie wystąpienia ustnego, a cztery razy w formie posteru. Na tej podstawie wnioskuję, że zaprezentowane tutaj wyniki są rezultatem prac prowadzonych z dominującym udziałem Pani Edyty Oziębło.

Podsumowując stwierdzam, że spełnione zostały wymagania określone w art. 13. ust. 1. Ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. Nr 65, poz. 595, z późn. zm.), wnioskuję zatem o przyjęcie pracy doktorskiej Pani mgr inż. Edyty Oziębło i wnoszę o jej dopuszczenie do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Rzeszów 15.02.2016


.....
Dr hab. Józef Cebulski prof. UR