

dr hab. inż. Daniel Tomaszewski  
Sieć Badawcza Łukasiewicz - Instytut Mikroelektroniki i Fotoniki (Ł-IMiF)  
Al. Lotników 32/46, 02-668 Warszawa  
e-mail: daniel.tomaszewski@imif.lukasiewicz.gov.pl

### Recenzja Rozprawy Doktorskiej

**Tytuł rozprawy:** Matryce dźwigni magnetoelektrycznych w metrologii oddziaływań molekularnych

**Autor rozprawy:** mgr inż. Wojciech Majstrzyk

Niniejsza recenzja została opracowana na podstawie pisma Przewodniczącego Rady Dyscypliny Naukowej Automatyka, Elektronika, Elektrotechnika i Technologie Kosmiczne Politechniki Wrocławskiej, Prof. dr. hab. inż. Andrzeja Dziedzica. Wykonanie recenzji powierzyła mi Rada Dyscypliny uchwałą z dn. 10.07.2023 r.

Rozprawa ma charakter konstrukcyjno-doświadczalny. Przedstawia rezultaty prac Autora w zakresie konstrukcji systemów pomiarowych wykorzystujących mikro-dźwignie oraz metrologii za pomocą matryc mikro-dźwigni krzemowych aktywowanych magnetoelektrycznie. Prace były wykonywane głównie w laboratoriach Katedry Nanometrologii Politechniki Wrocławskiej, na ogół przy współudziale zespołu Katedry oraz dzięki zespołom Ł-IMiF i TU Ilmenau, które dostarczyły matryce mikro-dźwigni oraz zapewniły dostęp do wybranych stanowisk pomiarowych (TU Ilmenau).

Cel prac przedstawionych w rozprawie, tj. opracowanie metod i technik w.w. pomiarów zorientowanych na zastosowanie w metrologii oddziaływań molekularnych, został sformułowany we wprowadzeniu omawiającym w skrócie potrzeby i możliwości zastosowań nanometrologii w medycynie i biotechnologii. Autor wskazał luki w obszarze nanometrologii: brak spójnych wzorców przesunięcia i siły w zakresie nano i piko, brak powtarzalnego, stabilnego skalowania i kalibracji przetworników mikro-dźwigniowych, oraz brak spójnego opisu zjawisk w skali nano-piko akceptowalnego dla grup badawczych z różnych dyscyplin. Autor napisał: *przedstawione problemy mogą być rozwiązane poprzez zastosowanie matryc magnetoelektrycznie aktywowanych mikro-dźwigni krzemowych. Jest to w zasadzie sformułowanie ogólnej tezy rozprawy.* Jednak jej słuszność w odniesieniu do znalezienia opisu zjawisk w skali nano-piko zgodnego ze stanem wiedzy i godzącego podejścia różnych grup badawczych budzi moje wątpliwości. Jest ono dość kategoryczne. Prosiłbym o rozwinięcie tego stwierdzenia podczas publicznej obrony.

Dla osiągnięcia w.w. nakreślonego celu Autor wyznaczył zadania techniczne/etapy pracy. Wśród nich były: skonstruowanie specjalizowanego mikroskopu sił atomowych, opracowanie metod wzorcowania sił i odległości, opracowanie metod charakteryzacji matryc mikro-dźwigni aktywowanych magnetoelektrycznie, wdrożenie metody pomiarów oddziaływań molekularnych metodą odwróconej spektroskopii sił atomowych, symulacja pomiarów oddziaływań molekularnych za pomocą pomiarów próbników sfunkcjonalizowanych molekularnie na modelowych podłożach.

Bibliografia rozprawy liczy 156 pozycji. Dotyczy ona m. in. następujących tematów:

- mikroskopii sił atomowych, np. [7, 8, 126];
- projektowania i wytwarzania mikro-dźwigni i ostrzy dla AFM, np. [24, 31, 37, 51, 58];
- charakteryzacji i kalibracji sond AFM, SThM, np. [20, 26, 34, 56, 57, 63, 65, **115**, 146-148, 150, **152**,

153];

- metod aktuacji sond AFM, np. [59, 60], w tym aktuacji magnetoelektrycznej [61, 68, 75, 112, 115, 137, 151];
- metod detekcji ugięcie mikrodźwigni, np. [35, 72-74, 77, 82];
- rozwiązań sprzętowych dla sterowania sondami AFM, np. [70, 75, 98, 111, 121, 154], i indukowania jednorodnego pola magnetycznego, np. [116-118, 120];
- matryc mikrodźwigni, np. [78, 79, 128, 129, 130, 132, 133];
- zastosowania AFM do pomiaru siły i innych wielkości nieelektrycznych, np. [19, 45, 69, 136, 138-140];
- badań powierzchni materiałów, np. [92, 93, 106-110];
- zastosowania AFM do obrazowania cząstek materii, w tym komórek organicznych, np. [11-13, 15, 16], oraz oddziaływań między nimi, np. [14, 17, 18].

Moim zdaniem, Autor przeprowadził obszerny przegląd prac źródłowych za okres do 2021 r. Na lata 2022-23 przypada kilka informacji internetowych o rozwiązaniach komercyjnych. Wachlarz tematów poruszanych w bibliografii jest obszerny i z odpowiednim marginesem naświetla stan wiedzy w zakresie objętym rozprawą. Szczególnie istotne są rozdziały dotyczące aktuacji magnetoelektrycznej oraz detekcji wychylenia mikrodźwigni, m.in. metodą odbitej wiązki lasera (OBD) do pomiarów jednej dźwigni i metodą rozszerzonej wiązki lasera (EBD) do pomiarów matryc dźwigni. Autor przedstawił także pokrótce tematykę funkcjonalizacji sond AFM za pomocą warstw samoorganizujących się.

Doktorant był współautorem 21 publikacji oraz 1 patentu krajowego wymienionych w bibliografii. Wszystkie publikacje były prezentowane w wydawnictwach i na konferencjach międzynarodowych. W przypadku trzech publikacji Doktorant był tzw. "pierwszym" współautorem. Cytowany dorobek Autora pochodzi z lat 2015-2021. Obejmuje grupy tematów takie jak: charakteryzacja mikrodźwigni, aktuacja magnetoelektryczna mikrodźwigni, konstrukcja systemów pomiarowych dla sond AFM, oraz zastosowanie technik AFM m.in. w badaniach materiałów stosowanych w stomatologii i w biochemii.

Reasumując, obszerna bibliografia oraz liczny i zróżnicowany zbiór prac z udziałem mgr. inż. W. Majstrzyka świadczą o dobrej wiedzy w zakresie nanometrologii.

Cel prac będących przedmiotem rozprawy został sformułowany bardzo ogólnie. Mogę ocenić jego realizację na podstawie wykonania zadań technicznych wymienionych w rozdziale 1.

Autor zaproponował metodę odwróconej spektroskopii sił (RFS) jako alternatywę dla klasycznej metody pomiaru krzywej F-z w sondach AFM za pomocą skanera piezoelektrycznego. Badania za pomocą metody RFS i z użyciem dźwigni aktuowanych magnetoelektrycznie zostały przedstawione w wielu miejscach rozprawy. M.in. p.6-9 Autor przeprowadził badania wpływu szybkości narastania siły Lorentza na wykresy siła-ugięcie uzyskane metodą RFS. Wykresy te potwierdziły teoretyczny kształt krzywych i pokazały, że przy dużej szybkości narastania siły trajektorie się rozdwajały. Co było przyczyną tego efektu? Czy można to nazwać histerezą? Rzeczywistą histerezą widać przecież zarówno na krzywych F-z jak i na krzywych w metodzie RFS wyznaczanych quasi-statycznie. Prosiłbym o komentarz podczas obrony.

Autor zmodyfikował stanowisko pomiarowe w Katedrze Nanometrologii (mikroskop sił atomowych współpracujący z systemem kontrolno-pomiarowym ARMScope) pod kątem zastosowania dźwigni z aktuacją magnetoelektryczną oraz implementacji metody RFS. Modyfikacja stanowiska pomiarowego obejmowała m.in. wbudowanie macierzy Halbacha indukującej jednorodne pole magnetyczne. Autor opracował też oprogramowanie pomocnicze MTSA do justowania plamki lasera w metodach OBD i EBD oraz wyznaczania krzywych F-z w metodzie RFS. Ponadto przystosował "komercyjne" stanowisko istniejące w TU Ilmenau (mikroskop AFM z bimetalicznym aktuatorem i sondami z piezorezystancyjną detekcją ugięcia) do użycia sond z aktuacją magnetoelektryczną.

Stanowisko z aktuacją magnetoelektryczną wymaga źródła jednorodnego pola magnetycznego.

Autor skonstruował i scharakteryzował różne warianty cewek Helmholtza oraz cylindryczną macierz Halbacha. Wyniki (wartość pola i nienagrzewanie) wskazały na drugie rozwiązanie. Ponadto Autor skonstruował układy do zasilania tzw. pętli Lorentza w dźwigniach i macierzach dźwigni z aktuacją magnetoelektryczną.

Autor przeprowadził pomiary dźwigni i matryc (i) mikromechanicznych, (ii) piezorezystywnych oraz (iii) magnetoelektrycznych. Matryce (i) i niektóre matryce (iii) były wyposażone w pola Au do funkcjonalizacji. Autor rozpatrzył kwestię pasożytniczego efektu bimetalicznego (metal na warstwie izolatora na Si) w matrycach (iii). Aby go wyeliminować wytworzone zostały cienkie dźwignie magnetoelektryczne (iv) z polami Au na podłożach SOI ( $t_{Si}=1.5\mu m$ ,  $t_{BOX}=1.0\mu m$ ), w których "pętlą Lorentza" była ścieżka silnie domieszkowana fosforem poprowadzona wzdłuż obwodu mikrodźwigni. Dalej, Autor rozpatrzył kwestię pasożytniczego efektu piezorezystancyjnego w mikrodźwigniach (iv) spowodowanego silnie niejednorodnym rozkładem boru (domieszka p) w głąb dźwigni. Rozwiązaniem było zastosowanie zasilania mikrodźwigni za pomocą pętli Andersona.

Doktorant poruszył kwestię wielokryterialnej optymalizacji struktury dźwigni na podstawie jej kilkuparametrowego modelu. Uzyskane wyniki (front Pareto) w postaci różnych zostały przełożone na projekt matrycy testowej z różnymi mikrodźwigniami. Autor przedstawił wyniki charakteryzacji tych dźwigni i przedyskutował kwestię ich rozbieżności z wynikami optymalizacji.

Autor sformułował też ew. kierunki dalszych konstrukcji, w tym zastosowania dźwigni z aktuacją magnetoelektryczną i piezorezystywnym odczytem wychylenia, wykonanych w technice głęboko domieszkowanego ( $n^+$ ) krzemu. Jednak wytworzenie piezorezystorów typu p w obszarze  $n^+$  nie jest możliwe. Bez projektu topografii ocena tej koncepcji jest niemożliwa.

Doktorant rozważył też metody wyposażenia dźwigni magnetoelektrycznych bez ostrzy w sfery  $SiO_2$  lub  $SiO_2/Au$  do funkcjonalizacji. Była to operacja skomplikowana. Po testach kilku technik przeprowadzono ją w dwuwieżkowym mikroskopie SEM/FIB na kilku matrycach wytworzonych wg. zoptymalizowanego projektu. Autor omówił też naniesienie ostrzy diamentowych na miękkie dźwignie wytworzone przy wykorzystaniu płytek SOI. Dźwignie te zostały potem wykorzystane w testach pod kątem zastosowań w biologii.

Autor obszernie przedstawił pomiary z użyciem opracowanych mikrodźwigni w celu ich charakteryzacji oraz jako narzędzie w mikroskopii AFM. Charakteryzacja miała na celu określenie stałej sprężystości, częstotliwości rezonansowej, ch-k ugięcia dźwigni. Autor porównał wyniki uzyskane przy użyciu aktuacji termomechanicznej i magnetoelektrycznej odpowiednio przy tej samej dostarczanej mocy i tym samym natężeniu dostarczanego prądu. Odnośnie uwagi Autora dotyczącej dysproporcji rezystancji pętli Lorentza Al i  $p^+$  (stosunek przekrojów 1:100, stosunek rezystancji 1:50, chciałbym dodać, że rezystancja warstwowa (na kwadrat) ścieżek  $p^+$  przy grubości  $1.5\mu m$  jest rzędu  $20\Omega/sq$ , a ścieżek Al o grubości  $0.1\mu m$  jest rzędu  $0.2\Omega/sq$ . Zatem duża różnica rezystancji obu wariantów pętli Lorentza jest spodziewana. Natomiast, stwierdzenie o możliwym efekcie bimetalicznym w strukturze bez metalizacji wymaga wyjaśnienia. Prosiłbym o komentarz podczas publicznej obrony.

Autor przedstawił także porównanie quasi-statycznej aktuacji magnetoelektrycznej i termomechanicznej dźwigni bez metalizacji. Zwraca uwagę duża i stała wartość amplitudy wychyleń w pierwszym przypadku.

Doktorant przeprowadził próby wzorcowania dźwigni bez metalizacji, tj. wyznaczył stałą sprężystości i czułość ugięciową. Czułość została określona metodą szumu termomechanicznego. Dalej przedstawił magnetoelektryczne skalowanie wychylenia i czułości ugięciowej. Zastosował do tego wibrometr laserowy oraz system AFM z OBD. Przeprowadził także pomiary szumu termomechanicznego matryc metodą multipleksowanego OBD. Pokazały one na charakterystykach częstotliwościowych brak przesłuchów między dźwigniami w matrycach.

Autor przeprowadził porównawcze pomiary topografii powierzchni w trybie okołorezonansowym przy aktuacji termomechanicznej i magnetoelektrycznej za pomocą opracowanego stanowiska

i "referencyjnego" stanowiska udostępnionego przez TU Ilmenau, wyposażonego w przystawkę z magnesami niezbędną dla aktuacji magnetoelektrycznej. Uzyskane wyniki były bardzo zbliżone. Doktorant przeprowadził także pomiary porównawcze topografii w trybie kontaktowym. Do tego celu były użyte wyskalowana dźwignia (płytki SOI) oraz struktura kalibracyjna. Testy wykazały, że procedura kalibracji mikrodźwigni była właściwa.

Ważnym etapem przed zastosowaniem mikrodźwigni ze sferami do badań molekularnych, był pomiar mas sfer npdst. zmian częstotliwości rezonansowych dźwigni. Wyznaczone masy (tab.6-1) były zgodnie z oczekiwaniami znacznie mniejsze niż wyznaczone teoretycznie (tab.5-4). Zastosowana metoda (6.2) zakłada niezmiennosć stałych sprężystości dźwigni. Uprzejmie proszę o komentarz do zaobserwowanych różnic między stałymi dla dźwigni bez i ze sferami (tab.6-1), tym bardziej, że stałe sprężystości dźwigni ze sferami są mniejsze lub większe niż dla dźwigni bez sfer.

W ostatniej części rozprawy Autor przedstawił wyniki badań powierzchni za pomocą matryc mikrodźwigni aktuowanych magnetoelektrycznie przy zastosowaniu metody RFS. Mikrodźwignie były aktuowane niezależnie. Były wyposażone w sfery pokryte złotem i sfunkcjonalizowane trzema różnymi związkami chemicznymi, posiadającymi grupy funkcyjne o różnej elektroujemności. Badane powierzchnie były pokryte cysteaminą. Uzyskane ch-ki F-ugięcia (wg metody OBD) wykazały różnicowanie adhezji zgodne z interpretacją z punktu widzenia elektrochemii.

Autor przeprowadził także eksperymenty polegające na badaniu adhezji między sfunkcjonalizowanymi sferami na dźwigniach i powierzchni. Pozycjonowanie sfer na powierzchni było obciążone niedokładnością. Czy w tym i niedokładności metody OBD należy upatrywać przyczyn różnic w ugięciu przy zadaniu tej samej siły (np. rys.6-29a,b)?

Rezultaty przedstawione przez Autora nasuwają pytanie o zalety zastosowania mikrodźwigni z aktuacją magnetoelektryczną w porównaniu do rozwiązań z aktuacją termomechaniczną lub piezoelektryczną. Zaletą jest na pewno eliminacja nagrzewania próbek biologicznych. Ponadto w przeciwieństwie do aktuacji piezoelektrycznej możliwa jest niezależna aktuacja dźwigni w matrycach. Równocześnie jednak bardziej złożone jest oprzyrządowanie dla zapewnienia jednorodnego pola magnetycznego oraz regulacji ugięcia dźwigni/siły nacisku (patrz rys.6-13). Bardziej złożona jest kalibracja. Uprzejmie proszę o komentarz podczas publicznej obrony rozprawy.

Mimo pytań/wątpliwości wyrażonych powyżej uważam, że Doktorant rozwiązał zadania pracy i użył do tego właściwe techniki. Z pewnością wykazał twórcze i cierpliwe podejście do problemów metrologicznych oraz wnikliwość przy interpretacji wyników eksperymentów.

Autor zaprezentował w rozprawie kilka oryginalnych rozwiązań, w tym:

- Opracował i zweryfikował eksperymentalnie odmianę metody spektroskopii siła-odległość (F-z) do badania sił adhezji, tj. metodę RFS, która nie wymaga ona rejestracji ugięcia mikrodźwigni w kontakcie z próbką dla wyznaczenia adhezji, a zatem nie jest wymagana kalibracja/skalowanie sondy;
- Zaproponował projekt mikrodźwigni magnetoelektrycznej eliminujący pasożytniczy efekt bimetaliczny, z "pętlą Lorentza" w postaci ścieżki  $n^+$  silnie domieszkowanej fosforem;
- W ramach środowiska pomiarowego opracowanego w Katedrze Nanometrologii opracował układ integrujący aktuację i pomiar wychyleń wielu mikrodźwigni w ramach jednej matrycy;
- Zastosował matryce z indywidualnie i niezależnie aktuowanymi mikrodźwigniami krzemowymi (podejście równoważne użyciu 4 niezależnych systemów do pomiarów sił oddziaływań, przeprowadzających 4 eksperymenty w tym samym czasie) do pomiarów adhezji będącej miarą oddziaływań międzymolekularnych.

Autor dość przekonująco przedstawił uzyskane przez siebie wyniki. Praca jest momentami zwięzła,

a momentami bardzo drobiazgową. Wydaje mi się, że kwestie związane ze skalowaniem/kalibracją mogłyby być przedstawione jaśniej. Uważam też, że kompozycja pracy mogłaby być poprawiona przez skomasowanie informacji o oddziaływaniach międzymolekularnych w rozdziałach 3 i 6.

Merytoryczna strona rozprawy jest bez zarzutu. Poza kilkoma wątpliwościami przedstawionymi powyżej oraz kwestią jasności dyskusji zagadnień skalowania.

Uwagi drobne:

- Przydatną częścią rozprawy jest obszerny spis stosowanych akronimów i oznaczeń;
- Do oznaczania pozycji bibliografii stosowane są zwykle nawiasy prostokątne, a nie okrągłe jak w niniejszej rozprawie;
- Na s.12: Sformułowanie "opisywana wcześniej mikroskopia sił atomowych" jest nieściśle; do tego miejsca techniki AFM zostały tylko wymienione w poprzednim podrozdziale;
- Na s.15: zapis w punktach a), b) jest częściowo niespójny:  $t \leq w \dots$  i jednocześnie  $t \ll w$ ;
- Moment bezwładności określony przez (2.8) ma niewłaściwy wymiar;
- W (2.25) występuje  $Z(f)$ , a w objaśnieniu jest użyte  $X(f)$ ;
- W mianowniku (2.29) zamiast temperatury  $T$  należy użyć przyrost temperatury  $\Delta T$ ;
- W (2.45) zbędny znak ',';
- Na rys.3-1 są użyte symbole  $\gamma_{SL}$ ,  $\gamma_{SV}$ ,  $\gamma_{LV}$ , które w tekście są określane jako energia; posiadają kierunek i zwrot; czy nie są to siły?
- Na s.40: punkt 5 jest niedokończony;
- Na rys.3-5 konfiguracja sondy w pozycjach 1, 8 powinna być taka sama; rysunek nie w pełni koresponduje z opisem w tekście: "1 – zbliżanie (uginanie) sondy w kierunku próbki w znacznej odległości";
- Podpis pod rys.3-6 jest umieszczony na następnej stronie;
- Na s.43: informacja o tym, że złoto jest tradycyjnie stosowane w mikroelektronice jest błędny; złoto jest z nielicznymi wyjątkami materiałem szkodliwym dla przyrządów mikroelektronicznych;
- Na s.44: "małego wieku" → "młodego wieku";
- Na s.45: sformułowanie "na około składową wzdłuż normalnej do" jest chyba niekompletne;
- W (4.5) brakuje znaku dzielenia;
- Na s.64: sformułowanie "przewodnością 3-5  $\Omega$ "; winno być "rezystancją na kwadrat 3-5  $\Omega\text{cm}$ "; taka wartość  $R_s$  odpowiada koncentracji domieszki typu n ok.  $2 \cdot 10^{15} \text{cm}^{-3}$ , typowej dla płytek podłożowych w stosowanej w ITE/Ł-IMiF technologii CMOS;
- Na s.64: sformułowania: "od kształty" → "od kształtu"; "środką wafla"; lepiej byłoby "środką płytki";
- Na s.70: "front Pareta" → "front Pareto";
- Na s.75: miano stałej sprężystości jest niewłaściwe; czy zamiast "0.04 nm" powinno być "0.04 pN/nm"?
- Na s.86: "możliwe stają" → "możliwe stają się";
- W podpisie pod rys.6-11: "syngałami" → "sygnałami";
- Na s.94: "jest między metodami" → "między metodami";
- Na s.96: "zazwyczaj nie zawsze jest" → "zazwyczaj nie jest" lub "nie zawsze jest";
- Podpis pod rys.6-15 rozbitý między 2 strony;
- W podpisie pod rys.6-21: "CTKS" → "CTKC";
- Na s.107, wiersz 7 od dołu: czy powołanie się na rys. 5-19a jest właściwe?

Prace przedstawione w rozprawie mają niewątpliwie znaczenie praktyczne w zakresie rozwoju systemów i metod nanometrologii dla dalszych projektów prowadzonych w Katedrze Nanometrologii. Sądzę, że będą one wykorzystane także w mojej macierzystej instytucji, Centrum Nanoelektroniki, Mikrosystemów i Fotoniki Łukasiewicz-IMiF, współpracującej z Katedrą w wytwarzaniu mikrodwigni do

różnych zastosowań.

Zaliczam pracę do kategorii spełniająca wymagania z wyraźnym nadmiarem

Uważam, że przedstawiona do recenzji rozprawa Pana mgr. inż. Wojciecha Majstrzyka p.t. "Matryce dźwigni magnetoelektrycznych w metrologii oddziaływań molekularnych" spełnia wymagania Ustawy Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce. Rozprawa stanowi oryginalne rozwiązanie problemu w oparciu o przedstawione opracowanie projektowe, konstrukcyjne i technologiczne, wykazuje dobrą wiedzę teoretyczną, wysokie kompetencje kandydata w dziedzinie projektowania układów elektronicznych i w zakresie pomiarów mikrosystemów wiążących domeny elektroniki, mikromechaniki, optyki, oraz ilustruje umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej. Przedstawione osiągnięcia rozprawy lokują ją w pełni w dyscyplinie **Automatyka, Elektronika i Elektrotechnika**. Rozprawa uzasadnia wniosek Doktoranta o nadanie stopnia doktora nauk technicznych. Wnioskuje o dopuszczenie Pana mgr. inż. Wojciecha Majstrzyka do publicznej obrony rozprawy przed Radą Naukową Automatyka, Elektronika, Elektrotechnika i Technologie Kosmiczne Politechniki Wrocławskiej.

*Daniel Tomaszewski*