

## RECENZJA

pracy doktorskiej mgr inż. Anety Zięby  
zatytułowanej

### *Badania nano i mikrostruktur fotonicznych wytwarzanych za pomocą zogniskowanej wiązki jonów*

#### 1. Podstawa prawna

Niniejsza recenzja powstała na prośbę Rady Dyscypliny Naukowej Automatyka, Elektronika i Elektrotechnika Politechniki Wrocławskiej, zgodnie z uchwałą z dnia 26 września 2022 i przekazaną mi pismem z dnia 28 września 2022, podpisanym przez Przewodniczącego Rady Dyscypliny Naukowej Automatyka, Elektronika i Elektrotechnika, Pana prof. dr hab. Andrzeja Dziedzica.

#### 2. Krytyczny opis pracy

Rozwój fotoniki, a zwłaszcza jej obszarów wykorzystujących dwu i trójwymiarowe kryształy fotoniczne, wiąże się przede wszystkim z ogromnym postępowaniem technologii wytwarzania nano i mikrostruktur. Jedną z ważniejszych metod wytwarzania nano i mikrostruktur fotonicznych jest metoda zogniskowanej wiązki jonów FIB (*Focused Ion Beam*), która umożliwia wytwarzanie struktur fotonicznych z rozdzielczością pojedynczych nanometrów i co ważne nie wymaga stosowania maskowania.

W tą aktualną tematykę badawczą wpisuje się praca doktorska pani Anety Zięby, dotycząca badań nano i mikrostruktur fotonicznych wytwarzanych za pomocą zogniskowanej wiązki jonów. W pracy skupiono się na kryształach fotonicznych mających potencjalne możliwości zastosowań w przemyśle jubilerskim, których zadaniem jest uzyskanie w wyniku odbicia jak największej ilości kolorowych refleksów z kryształu.

Opiniowana praca zajmuje 125 stron i składa się z 10 rozdziałów i bibliografii zawierającej 171 pozycji, przede wszystkim artykułów w czasopiśmie naukowych oraz kilku monografii i odnośników internetowych.

We wstępie przedstawiony został cel i zakres pracy oraz podano krótki konspekt rozprawy doktorskiej. W tym miejscu została również sformułowana główna teza pracy doktorskiej, składająca się z dwóch punktów:

*Możliwe jest wytwarzanie za pomocą zogniskowanej wiązki jonów struktur fotonicznych, które są wolne od zaimplantowanych jonów galu.*

*Alternatywnie, można wykorzystać tę implantację jako element procesu technologicznego.*

Tak sformułowana teza pracy odnosi się przede wszystkim do technologii zogniskowanej wiązki jonów bazującej na jonach galu, której naturalną konsekwencją jest implantacja jonów galu w materiale próbki. Jest to zjawisko, które może prowadzić do niepożądanych defektów powierzchni i obszaru przypowierzchniowego, powodujących absorpcję i rozpraszanie światła w każdym elemencie fonicznym wytwarzanym tą metodą. Celem rozprawy doktorskiej jest zatem opracowanie metody wytwarzania struktur fonicznych z wykorzystaniem technologii zogniskowanej wiązki jonów, które byłyby wolne od zaimplantowanych jonów galu.

W rozdziale drugim Autorka szczegółowo i kompetentnie opisuje różne rodzaje struktur optycznych - siatek dyfrakcyjnych i siatek Bragga, elementów optycznych wykorzystujących plazmony, interferencyjnych warstw antyrefleksyjnych, powłok absorbujących i filtrów polaryzacyjnych. Przedstawiono wybrane konfiguracje kryształów fonicznych, ich podstawowe właściwości oraz wybrane obszary zastosowań. W kolejnym punkcie doktorantka opisuje podstawowe właściwości i zastosowania kwazikryształów. W moim przekonaniu ten fragment rozdziału powinien być opisany obszerniej. O ile właściwości wymienionych wcześniej struktur optycznych są powszechnie znane, tak kwazikryształy i ich możliwości zastosowań w fotonice są znacznie mniej popularne. Myślę tutaj również o wymienionym przez doktorantkę parkietażu Ammana-Beenkera, którego konfiguracja została wybrana do realizacji założonego w doktoracie celu technologicznego – uzyskania struktury fonicznej poprawiającej właściwości odbiciowe kryształów jubilerskich. Konfiguracja takiej struktury oraz wpływ jej geometrii na właściwości optyczne struktur fonicznych powinny być w pracy szczegółowo opisane.

W rozdziale trzecim przedstawiono różne metody wytwarzania dwuwymiarowych kryształów fonicznych, takie jak elektronolitografia, nanostemplowanie, rentgenolitografia, głębokie reaktywne trawienie jonowe, w tym reaktywne trawienie jonowe indukcyjnie wzbudzoną plazmą (ICP-RIE), litografia interferencyjna i metoda zogniskowanej wiązki jonów FIB. Autorka umiejętnie porównuje te metody zwracając uwagę na wady i zalety każdej z nich – rozdzielczość, wydajność i ograniczenia technologiczne. Jako najefektywniejszą do celów technologicznych stawianych w pracy wybrana została metoda FIB.

Rozdział czwarty poświęcono szczegółowemu opisowi technologii zogniskowanej wiązki jonów. W stosowanym w pracy układzie jako metal w ciekło-metalicznym źródle jonów wykorzystywany jest gal. Jest to pierwiastek, który ze względu na swoje unikalne właściwości – m.in. niską temperaturę topnienia, niską energię powierzchniową, niskie ciśnienie par jest najczęściej wykorzystywany w układach FIB.

Główny problem technologiczny jaki może się pojawić przy zastosowaniu zogniskowanej wiązki jonów galu wiąże się z implantacją jonów galu w procesie oddziaływania wiązki z materiałem próbki. W przypadku diamentu implantacja galu może powodować defekty powierzchni i obszaru przypowierzchniowego prowadzące do absorpcji światła. Jednym ze sposobów rozwiązania tego problemu jest, zaproponowane w pracy doktorskiej, wygrzewanie wytworzonej struktury w odpowiednio wysokich temperaturach.

Innym rozwiązaniem może być zastosowanie technologii bazujących na źródłach wykorzystujących generowaną indukcyjnie plazmę. W recenzowanej pracy doktorskiej zastosowano, jako technologię alternatywną, rozwiązanie wykorzystujące metodę zogniskowanej wiązki jonów plazmy ksenonu, gazu szlachetnego, który nie łączy się z materiałem próbki. Zastosowanie tej technologii powoduje, że znikają problemy związane z implantacją jonów galu.

W rozdziale piątym opisano metody badań eksperymentalnych wykonanych struktur fonicznych. Przedstawiono układy pomiarowe do badań właściwości optycznych. Opierają się one na wspólnym stanowisku pomiarowym, które w zależności od konfiguracji może mierzyć współczynnik transmisji lub odbicia dla światła padającego prostopadłe do



powierzchni próbki. Zastanawia w związku z tym różnica spektralnych zakresów pomiarowych - inna dla transmisji (200nm-1150nm) i inna dla odbicia (600nm-825nm) przy tym samym zakresie spektralnym źródła, chociaż dla oceny właściwości optycznych badanych struktur powinno się operować dla obu pomiarów wspólnym zakresem widmowym. Na podstawie wyników pomiarowych transmisji i odbicia oceniana jest absorpcja światła. Absorbancję można wyznaczyć z bilansu energii, mierząc natężenie światła odbitego od powierzchni próbki, natężenie światła przechodzącego przez próbkę oraz natężenie światła padającego. Przedstawiony w pracy doktorskiej sposób obliczenia absorbancji (wzór 5.2) nie uwzględnia odbicia światła. Nie jest również jasne jak w układzie przedstawionym na Rys.5.1 wyznaczane jest natężenie fali padającej na próbkę. W pomiarach transmisji i odbicia dla światła padającego prostopadłe do powierzchni próbki powinno się również obserwować efekty ugięcia fali na układzie otworów, różne dla różnych długości fal oraz efekty związane z odbiciem światła od tylnej płaszczyzny płytki diamentu. Przydała by się w tym miejscu informacja o jej grubości. Również w tym rozdziale Doktorantka podejmuje próbę opisu właściwości optycznych badanego kryształu fotonicznego bazującego na wzorze parkietażu Ammana-Beenkera, którego konfiguracji w dalszym ciągu brak jest w pracy, przedstawiając schemat działania opartej na tej strukturze dyfrakcyjnej siatki transmisyjnej. Zasadniczym elementem dwuwymiarowej dyfrakcyjnej siatki jest jej geometria – kształt i rozkład trawionych otworów oraz ich rozmiar. To właśnie te elementy, odniesione do zakresu długości fal promieniowania elektromagnetycznego, decydują o jej właściwościach optycznych. Jest to zagadnienie pominięte w pracy doktorskiej. Również wybór technologii powinien być w ścisłym związku z parametrami struktury, które chce się osiągnąć. Podkreślane przez Doktorantkę aspekty technologiczne związane z implantacją jonów galu mają dla działania takiej siatki dyfrakcyjnej wpływ drugorzędny.

W tym samym rozdziale przedstawiono również metodę oceny ilościowej składu pierwiastkowego pod kątem obecności wprowadzanych do struktury jonów galu lub ksenonu, wykorzystującą spektroskopię dyspersji energii (EDS) oraz metodę obrazowania stanu powierzchni z wykorzystaniem mikroskopu skaningowego.

W rozdziale szóstym opisano zastosowaną w pracy technologię wytwarzania wybranych struktur metodą zogniskowanej wiązki jonów galu (Ga-FIB) oraz metodą zogniskowanej wiązki jonów plazmy ksenonu (Xe-PFIB). Struktury fotoniczne wykonano na podłożach diamentowych wytworzonych w technologii CVD (*Chemical Vapour Deposition*). Ponownie pojawia się nazwa parkietażu Ammana-Beenkera, chociaż podpis pod rys. 6.3 sugeruje strukturę Penrosa. Geometrię struktury – głębokość i średnicę otworów oraz stałą siatki doktorantka podaje bez uzasadnienia. Brak jest również informacji o konfiguracji otworów, chociaż podanie stałej siatki sugeruje, że jest to struktura periodyczna. Przedstawione w pracy obrazy pojedynczych otworów pokazują degradację spowodowaną implantacją galu, która przejawia się obecnością warstwy amorficznej. Podobne struktury o tej samej geometrii wykonano metodą Xe-PFIB. Jakość otrzymanych struktur pomimo różnych rozdzielczości obu metod jest porównywalna.

Efekty związane z implantacją galu można również wykorzystać, jak zauważyła Doktorantka na podstawie analizy danych literaturowych, do wytworzenia maski w procesie reaktywnego trawienia jonowego indukowanego plazmą (ICP-RIE). Przeprowadzone badania polegające na wytworzeniu masek różnych kształtów w procesie Ga-FIB i zastosowanie ich w procesie trawienia ICP-RIE potwierdziły jedną z tez pracy o możliwości wykorzystania implantacji galu w procesie maskowania jako elementu procesu technologicznego.

W rozdziale siódmym została opisana dalsza część procesu technologicznego, związana z usuwaniem zaimplantowanych jonów galu. Ten etap technologii sprowadza się do wygrzewania badanych próbek diamentu w temperaturach od 400°C do 600°C w czasie 1



godziny i następnie przeprowadzenia badań składu pierwiastkowego z wykorzystaniem spektroskopii dyspersji energii (EDS). Badania wykazały, że wygrzewanie próbek w temperaturach powyżej 550<sup>0</sup>C zmniejsza zawartość galu do poziomu poniżej 1%. Uzyskane wyniki potwierdzają doniesienia literaturowe oraz wcześniejsze badania Doktorantki dla naturalnego kwarcu.

Część eksperymentalną pracy zamykają badania optyczne transmisji i odbicia, przeprowadzone w zakresie widzialnym w przedziale 350nm - 700nm dla transmisji i w przedziale 600nm - 825nm dla odbicia oraz próby obliczenia absorbancji.

Pomiary przeprowadzono wyłącznie dla obszarów próbek zawierających strukturę foniczną. Aby uzyskać pełną informację o właściwościach optycznych samej struktury fonicznej warto byłoby porównać uzyskane wyniki współczynników transmisji i odbicia z wartościami tych parametrów dla płytki podłożowej diamentu bez struktury fonicznej. W prezentowanych w doktoracie układach eksperymentalnych pomiary takie wydaje się łatwo wykonać. Pomiary te mogłyby wyjaśnić znaczne różnice współczynników transmisji dla badanych próbek przeprowadzone przed ich wygrzaniem, przedstawione na Rys. 8.8.

Moje zastrzeżenia dotyczą uzyskanych wartości współczynników transmisji i odbicia. Nawet przy założeniu zerowej absorpcji promieniowania bilans energii światła się nie zgadza. Suma współczynników odbicia i transmisji dla odbicia od płaskiej powierzchni powinna być równa 1 (lub 100% jeśli zastosować opis przyjęty w pracy). Wartości te łatwo obliczyć wykorzystując wzory Fresnela dla światła padającego prostopadle do powierzchni próbki. Szacując współczynniki odbicia i transmisji wynikające ze wzorów Fresnela, przy założeniu wartości współczynnika załamania diamentu zmieniających się w zakresie widzialnym w przedziale (2.373-2.461), otrzymujemy współczynnik odbicia w przedziale (0.1657 – 0.1782) i transmisji (0.8343 – 0.8218). Oczywiście sytuację może zmienić ugięcie fali na układzie otworów, ale to wymagałoby badań rozkładu kąтового energii fali elektromagnetycznej w świetle odbitym i w świetle przechodzącym.

Głównym zadaniem badanych struktur fonicznych jest, jak czytamy we wstępie pracy doktorskiej, uzyskanie w wyniku odbicia jak największej ilości kolorowych refleksów świetlnych z kryształu diamentu. Cel ten wymaga badań rozkładów kątowych widma światła odbitego przy pobudzeniu struktury światłem białym. Wyników takich badań w pracy nie znalazłem. Doktorantka powołuje się w pracy doktorskiej na swoją publikację znajdującą się w recenzji, w której przedstawiono przykład wykonania i pomiarów refleksów świetlnych kryształu fonicznego w konfiguracji parkietażu Ammana-Beenkera do zastosowań w jubilerstwie. Uważam, że wyniki tej publikacji powinny się znaleźć w pracy doktorskiej.

Rozprawę zamyka podsumowanie, w którym Autorka przedstawia najważniejsze wnioski wynikające z przeprowadzonych badań eksperymentalnych oraz propozycje przyszłych planów badawczych.

### **3. Uwagi merytoryczne**

Podczas lektury opiniowanej pracy nasunęło mi się szereg uwag i wątpliwości, o których wspominałem w krytycznym opisie pracy. Poniżej przedstawiam je w porządku, w jakim się pojawiały:

1. Doktorantka wymienia w kilku miejscach pracy parkietaż Ammana-Beenkera jako strukturę kwazikryształu na której oparte są analizowane w pracy kryształy foniczne nigdzie nie przedstawiając jego konfiguracji.

2. Przedstawiony w pracy doktorskiej sposób obliczenia absorpcji (wzór 5.2) nie uwzględnia odbicia światła. Nie jest również jasne, jak w układzie przedstawionym na Rys.5.1 mierzone jest natężenie fali padającej na próbkę.
3. Z czego wynika różnica spektralnych zakresów pomiarowych - inna dla transmisji (200nm - 1150nm) i inna dla odbicia (600nm - 825nm) przy tym samym zakresie spektralnym źródła, chociaż dla oceny właściwości optycznych badanych struktur powinno się operować dla obu pomiarów wspólnym zakresem widmowym.
4. Badany kryształ foniczny pełni rolę dwuwymiarowej siatki dyfrakcyjnej. Zasadniczym elementem takiej struktury jest jej geometria – kształt i rozkład trawionych otworów oraz ich rozmiar, które odniesione do zakresu długości fal promieniowania elektromagnetycznego decydują o jej właściwościach optycznych. Jest to zagadnienie pominięte w recenzowanej pracy.
5. Z czego wynika przyjęta w pracy geometria wytwarzanej struktury fonicznej – głębokość i średnica otworów oraz stała siatki. Jak opisać prezentowaną konfigurację tych otworów?
6. Uzyskane w pomiarach wartości współczynników transmisji i odbicia nie bilansują się z punktu widzenia zasady zachowania energii nawet w przypadku zerowej absorpcji promieniowania
7. Istotne z punktu widzenia przewidywanych zastosowań analizowanych kryształów fonicznych byłyby pomiary rozkładów kątowych widma światła odbitego przy oświetleniu struktury światłem białym

#### **4. Uwagi redakcyjne**

Pracę zredagowano bardzo starannie (rysunki, zdjęcia), chociaż Autorka nie ustrzegła się wielu błędów stylistycznych. Nie ma potrzeby w tym miejscu je przytaczać. Poniżej wymieniam tylko błędy redakcyjne istotne dla zrozumienia treści pracy:

- Plazmony nie możemy kwalifikować jako struktury optyczne (Tabela 2.1). Strukturami optycznymi mogą być np. sensory optyczne wykorzystujące plazmony powierzchniowe
- Podpis pod rysunkiem 5.3 sugeruje, że jest to fazowa siatka dyfrakcyjna, a jest to klasyczna siatka transmisyjna
- Podpis pod rysunkiem 6.3 opisuje strukturę Penrosa chociaż w tekście pracy jest mowa o parkietażu Ammana-Beenkera

#### **5. Podsumowanie recenzji i wniosek końcowy**

Doktorantka wykazała dużą wiedzę i kompetencje w zakresie technologii. Znakomicie opanowała warsztat technologiczny wytwarzania nano i mikrostruktur fonicznych, wykorzystując różne metody technologiczne - zogniskowanej wiązki jonów Ga-FIB i Xe-PFIB, reaktywnego trawienia ICP-RIE oraz badań składu pierwiastkowego z wykorzystaniem spektroskopii dyspersji energii (EDS).

Główna teza pracy doktorskiej dotycząca usuwania zaimplantowanych jonów galu poprzez wygrzewanie struktur fonicznych na bazie diamentu została potwierdzona przez Doktorantkę na podstawie badań płytek diamentu ze strukturami fonicznym i analizy metodą EDS ich składu po wygrzaniu.



Przeprowadzone badania, polegające na wytworzeniu masek różnych kształtów w procesie Ga-FIB i zastosowanie ich w procesie trawienia ICP-RIE potwierdziły jedną z tez pracy o możliwości wykorzystania implantacji galu w procesie maskowania jako elementu procesu technologicznego.

Badania parametrów optycznych próbek, polegające na pomiarach współczynników transmisji i odbicia są obarczone błędami merytorycznymi i nie wnoszą dodatkowej wartości naukowej do tez pracy.

To co mogłoby stanowić znaczącą wartość naukową doktoratu – badania wytworzonego kryształu fotonicznego jako struktury pełniącej rolę dyfrakcyjnej siatki odbiciowej oraz analiza jej konfiguracji i geometrii pod jej kątem potencjalnych zastosowań w przemyśle jubilerskim zostały przez Doktorantkę pominięte.

Uważam, że mimo stwierdzonych błędów merytorycznych i uchybień przedstawiona mi do recenzji rozprawa doktorska stanowi w stopniu wystarczającym podstawę do ubiegania się o tytuł naukowy doktora.

**Reasumując - stwierdzam, że przedłożona rozprawa doktorska autorstwa pani mgr inż. Anety Zięby spełnia wymagania ustawowe, określone w ustawie z dnia 3 lipca 2018 r. – Przepisy wprowadzające ustawę – Prawo o Szkolnictwie Wyższym i Nauce, (Dz. U. 30.08.2018r. Poz. 1669) oraz wnioskuję o jej przyjęcie, a także dopuszczenie do publicznej obrony.**

