

Kraków 22/12/2025

dr hab. Bartosz Handke
Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki
Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie
Al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków

Recenzja pracy doktorskiej
mgr inż. Aleksandry Przybyły
pod tytułem **"Opracowanie technologii wytwarzania cienkich warstw tlenku glinu wykorzystującej defekty strukturalne dla uzyskania warstw o zadanych właściwościach elektronowych i chemicznych"**

przygotowanej pod kierunkiem:
dr hab. inż. Macieja Krzywieckiego, prof. PŚ jako promotora
dr inż. Pauliny Powroźnik jako promotora pomocniczego

1. Podstawa opracowania

Recenzja została wykonana na zlecenie Rady Dyscypliny Inżynieria Materiałowa Politechniki Śląskiej. Podstawa prawna art. 187 Ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. „Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce” (z późn. zm.)

2. Charakterystyka i opis rozprawy

Rozprawa autorstwa Mgr inż. Aleksandry Przybyły dotyczy opracowania technologii wytwarzania cienkich warstw tlenku glinu (Al_2O_3) z zastosowaniem metody żelowo-żelowej (sol-gel), umożliwiającej precyzyjną kontrolę struktury i właściwości materiału poprzez sterowanie defektami strukturalnymi i chemicznymi. Autorka postawiła sobie za cel optymalizację procesu technologicznego oraz określenie wpływu parametrów syntezy i defektów na właściwości elektronowe oraz fizykochemiczne warstw tlenku glinu.

Praca Doktorantki wpisuje się w aktualne kierunki rozwoju inżynierii materiałowej, skoncentrowane na projektowaniu tanich i funkcjonalnych materiałów przeznaczonych do zastosowań w mikroelektronice, fotonice, katalizie, ochronie antykorozyjnej oraz technologiach energooszczędnych. W odróżnieniu od kosztownych technik wytwarzania cienkich warstw, takich jak ALD, PVD czy CVD, metoda żelowo-żelowa umożliwia syntezę warstw o wysokiej jakości w warunkach niskotemperaturowych, przy ograniczonych nakładach sprzętowych i energetycznych, co Autorka podkreśla jako istotny aspekt aplikacyjny prowadzonych badań.

W części teoretycznej Mgr inż. Aleksandra Przybyła przedstawiła charakterystykę tlenku glinu, jego form krystalicznych (α , γ oraz amorficznej), a także rolę defektów strukturalnych, takich jak wakanse tlenowe (V_O) i wakanse glinu (V_Al), w kształtowaniu właściwości elektronowych i chemicznych materiału. Omówione zostały również procesy hydrolizy, kondensacji i żelowania zachodzące w roztworach żelowych oraz techniki osadzania cienkich warstw, w szczególności spin-coating i dip-coating.

Badania eksperymentalne Doktorantka zrealizowała w Laboratorium Spektroskopii Elektronowych i Materiałów Funkcjonalnych (ESpeFuM), wykorzystując spektroskopię fotoelektronową (XPS, UPS) do analizy struktury elektronowej, mikroskopię sił atomowych (AFM) do badań topografii powierzchni oraz obliczenia DFT (teoria funkcjonału gęstości) w celu interpretacji poziomów defektowych. Analizie poddano wpływ trzech kluczowych parametrów procesu technologicznego: temperatury wygrzewania, częstotliwości obrotów w technice spin-coating oraz zawartości wody w zolu. Uzyskane wyniki wykazały, że kontrola tych parametrów umożliwia precyzyjne kształtowanie poziomów defektowych w paśmie walencyjnym oraz w przerwie energetycznej, co bezpośrednio przekłada się na zmianę właściwości elektronowych i chemicznych tlenku glinu. Autorka zaobserwowała wysoką zgodność

Biuro Dziekana

wpłynęło dnia 23.12.2025
RD JM a. 2421511 2025
nr zat.

wyników eksperymentalnych z obliczeniami teoretycznymi, potwierdzając wiarygodność opracowanego modelu.

Zaproponowana przez Mgr inż. Aleksandrę Przybyłą technologia umożliwia powtarzalne i kontrolowane sterowanie defektami strukturalnymi, otwierając perspektywy projektowania materiałów o ściśle zadanych właściwościach funkcjonalnych. Wykorzystanie defektów jako narzędzia inżynierii materiałowej stanowi nowatorskie podejście, które – jak wykazuje Doktorantka – pozwala połączyć prostotę procesu zolowo-żelowego z zaawansowaną kontrolą struktury elektronowej materiału.

3. Opinia dotycząca rozprawy

W rozdziałach wstępnych Autorka przedstawia szeroki przegląd literatury dotyczący metod wytwarzania cienkich warstw tlenku glinu (Al_2O_3) oraz badań nad ich właściwościami strukturalnymi, chemicznymi i elektronowymi. Na podstawie literatury (łącznie ponad 80 prac naukowych) systematyzuje stan badań nad warstwami Al_2O_3 , wskazuje luki wiedzy dotyczące roli defektów w cienkich warstwach otrzymywanych metodą zolowo-żelową oraz uzasadnia potrzebę przeprowadzenia własnych badań eksperymentalno-teoretycznych, które wypełnią tę lukę. W mojej opinii wykazuje w jasny i syntetyczny sposób umiejętność zdobywania jak i krytycznego analizowania wiedzy. Wyciągając wnioski, mgr inż. Aleksandra Przybyła wykazała się umiejętnością doboru odpowiednich technik pomiarowych, a dzięki dogłębnym poznaniom zasad ich działania i zastosowania udowodniła stawianym w pracy tezom. Na szczególną pochwałę zasługuje podejście w którym metody eksperymentalne zostały wsparte metodami teoretycznymi, posługując się obliczeniami *ab-initio*. W mojej opinii, jest to bardzo cenna umiejętność za którą z pewnością kryje się szeroka wiedza Autorki w zakresie fizyki i chemii oraz ich zastosowania w inżynierii materiałowej, lecz również wykazuje umiejętność planowania badań naukowych.

W głównej części pracy, zawierającej wyniki badań, dyskusję i podsumowanie, Doktorantka w dobrze przemyślanym układzie przedstawia optymalizację procesu wytwarzania cienkich warstw tlenku glinu (Al_2O_3) poprzez kontrolę i modyfikację defektów strukturalnych oraz chemicznych, które wpływają na ich właściwości fizykochemiczne i elektronowe. Autorka koncentruje się na niskokosztowej metodzie zolowo-żelowej, umożliwiającej precyzyjne sterowanie parametrami technologii oraz analizę, jak poszczególne typy defektów kształtują właściwości materiału. W ramach badań wykorzystuje zaawansowane techniki analityczne – spektroskopię fotoelektronową XPS i UPS do badania struktury energetycznej powierzchni oraz mikroskopię sił atomowych (AFM) do analizy topografii warstw. Wyniki eksperymentalne zostały uzupełnione obliczeniami chemii kwantowej (DFT), co pozwoliło na kompleksową charakterystykę defektów i ich wpływu na właściwości warstw. Tak kompleksowe podejście badawcze świadczy o wysokim stopniu dojrzałości naukowej Doktorantki oraz o umiejętności samodzielnego planowania i realizacji złożonych badań eksperymentalnych i teoretycznych. Dobór metod badawczych nie ma charakteru rutynowego – jest konsekwencją jasno sformułowanych celów pracy oraz logicznie zaplanowanej strategii badawczej, w której kolejne etapy eksperymentu wzajemnie się uzupełniają i prowadzą do pogłębionej interpretacji uzyskanych wyników.

Na szczególne podkreślenie zasługuje fakt, że Doktorantka samodzielnie przeprowadziła optymalizację kluczowych parametrów procesu technologicznego, takich jak temperatura wygrzewania, prędkość obrotowa w technice *spin-coating* oraz zawartość wody w roztworze zolowym, analizując ich wpływ na powstawanie i stabilność defektów strukturalnych. Umiejętność krytycznej analizy uzyskanych danych, porównywania wyników z literaturą przedmiotu oraz formułowania własnych wniosków świadczy o pełnym opanowaniu warsztatu badawczego i zdolności do samodzielnego rozwiązywania problemów naukowych. Ponadto, zastosowanie obliczeń DFT jako narzędzia wspomagającego interpretację danych spektroskopowych nie tylko zwiększa wiarygodność wniosków, lecz również wskazuje na umiejętność integrowania różnych podejść badawczych w celu pełniejszego opisu badanego zjawiska. Takie podejście jest charakterystyczne dla samodzielných i doświadczonych badaczy.

W aspekcie oryginalności rozwiązania problemu naukowego należy podkreślić, że praca nie ogranicza się do klasycznej charakterystyki cienkich warstw tlenku glinu otrzymywanych metodą zolowo-żelową. Nowatorskim elementem rozprawy jest świadome i kontrolowane wykorzystanie defektów

strukturalnych jako narzędzia inżynierii materiałowej, umożliwiającego projektowanie właściwości elektronowych i chemicznych warstw. Autorka wykazuje, że poprzez odpowiedni dobór parametrów technologicznych możliwe jest precyzyjne kształtowanie poziomów defektowych w paśmie walencyjnym i przerwie energetycznej, co stanowi istotny wkład w rozwój wiedzy z zakresu funkcjonalnych materiałów tlenkowych.

Oryginalność pracy przejawia się również w połączeniu niskokosztowej technologii zolowo-żelowej z zaawansowaną analizą struktury elektronowej, co pozwala osiągnąć efekty porównywalne z droższymi i bardziej złożonymi metodami wytwarzania cienkich warstw. Zaproponowane podejście ma istotny potencjał aplikacyjny, a uzyskane wyniki mogą stanowić punkt wyjścia do dalszych badań nad materiałami dla mikroelektroniki, fotoniki czy katalizy.

Na dodatkową pochwałę zasługuje strona graficzna jak i edytorska pracy. Większość rysunków i schematów zostało samodzielnie zrobionych przez Doktorantkę a ich czytelność i estetyka jest wyjątkowa. Opinia również dotyczy sposobu przedstawienia graficznego wyników pomiarowych.

Podsumowując, rozprawa doktorska wykazuje, że Doktorantka posiada umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej oraz że przedstawione w niej wyniki stanowią oryginalne rozwiązanie istotnego problemu naukowego z zakresu inżynierii materiałowej. Praca spełnia wymagania stawiane rozprawom doktorskim i stanowi wartościowy wkład w rozwój badań nad cienkimi warstwami tlenkowymi. Należy jednak zauważyć, że w pracy pojawiają się drobne nieścisłości i uproszczenia, które nie wpływają na pozytywną ocenę rozprawy, lecz zasługują na odnotowanie. Zostały one wskazane w części *Uwagi*. Dodatkowo pewne niejasności i kwestie wymagające doprecyzowania przez Autorkę zestawiono w części *Pytania*. Ich wyjaśnienie pozwoli na pełniejsze zrozumienie założeń metodologicznych oraz interpretacji wyników przedstawionych w rozprawie.

Uwagi:

- I. Część dotycząca aktualnego stanu wiedzy została opracowana bardzo starannie i świadczy o dobrej orientacji Autorki w literaturze przedmiotu. Niemniej jednak, ze względu na próbę przedstawienia obszernego materiału w mocno skondensowanej formie, miejscami pojawiły się skróty myślowe prowadzące do zawitych lub nie w pełni jednoznacznych sformułowań. Przykładem może być zdanie: *„Wakanse tlenowe w amorficznym tlenku glinu mogą się przegrupowywać strukturalnie, ponieważ asymilują strukturę defektu i powodują delokalizację powiązanych poziomów defektowych.”*
- II. W opisie struktury korundu (strona 18) pojawia się stwierdzenie, że *„występuje w układzie trygonalnym (romboedrycznym)”*. Obecnie takie określenie jest nieaktualne, gdyż układ trygonalny uznawany jest za podzbiór układu heksagonalnego. Dodatkowo mylone są tu pojęcia układu krystalograficznego (heksagonalnego) i sieci translacyjnej (romboedrycznej). Pewna nieścisłość dotycząca tej kwestii pojawia się również na stronie 58, gdzie mowa jest o *„sześciokątnej komórce elementarnej”*.
- III. Rysunek 2.1 przedstawiający strukturę korundu jest zbyt uproszczony – brakuje w nim odniesienia do modelu jonowego, a tym samym uwzględnienia promieni jonowych oraz informacji o możliwym udziale wiązań kowalencyjnych.
- IV. W tekście występują również niefortunne sformułowania językowe, np. *„Elektrony, które wzbudzą się zbyt głęboko, nie dotrą na powierzchnię”*. W tym przypadku bardziej poprawne byłoby: *„Elektrony wzbudzone zbyt głęboko nie dotrą na powierzchnię”*.

Pytania

- I. *Próbka referencyjna*: W jaki sposób przygotowano podłoże krzemowe przed naniesieniem warstwy? Jak dokładnie została wytworzona warstwa tlenku glinu pełniąca rolę próbki referencyjnej? Jakiej grubości była warstwa glinu naniesiona metodą PVD? Czy utlenienie warstwy

przebiegało samoistnie w warunkach atmosferycznych, czy też w wyniku wymuszonego procesu (np. podwyższonej temperatury lub zwiększonego ciśnienia parcjalego tlenu)?

- II. Czy przedstawione obrazy AFM (rys. 5.5) nie zawierają artefaktów pomiarowych w postaci powtarzającego się kształtu wzdłuż jednego kierunku skanowania?
- III. Na stronie 93 znajduje się stwierdzenie: „We wszystkich badanych próbkach można zaobserwować drobne kuliste ziarna wskazujące na budowę krystaliczną.” – Na jakiej podstawie sformułowano to twierdzenie?
- IV. Wyjaśnienie wysokiej pracy wyjścia elektronów dla próbki referencyjnej przed trawieniem, jako efektu zanieczyszczenia powierzchni węglem, nie jest w pełni przekonujące. Czy węgiel mógł być jedynym zanieczyszczeniem obecnym na powierzchni?
- V. Jaka była procedura oczyszczania powierzchni próbek żolowo-żelowych po umieszczeniu ich w komorze UHV?
- VI. Czy wygrzewanie próbek opisane w rozdziale 5.3.2 było prowadzone w warunkach próżniowych?
- VII. Jak wyglądał dokładny model teoretyczny zastosowany w obliczeniach kwantowych, np. przy analizie kompozycji pasma walencyjnego? Czy obliczenia uwzględniały tylko jedną komórkę elementarną? Czy ten sam model był stosowany we wszystkich obliczeniach przedstawionych w pracy?

4. Wniosek końcowy

Rozprawa spełnia wszystkie wymagania stawiane pracom doktorskim, a jej wartość naukowa oraz poziom wykonania uzasadniają pozytywną ocenę. Stwierdzam, iż praca spełnia wymogi Ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz.U.2024 r., poz. 1571) w dziedzinie nauk technicznych w dyscyplinie inżynieria materiałowa w odniesieniu do wniosków o stopień naukowy doktora i wobec tego wnoszę o skierowanie tej rozprawy do dalszych etapów przewodu doktorskiego w tym do publicznej obrony pracy.



PODPIS ZAUFANY
BARTOSZ BOGUMIŁ
HANDKE
23.12.2025 15:32:50 GMT+1
Dokument podpisany elektronicznie
podpisem zaufanym