

Częstochowa, 2025-12-23

dr hab. Katarzyna Błoch, prof. Politechniki Częstochowskiej
Politechnika Częstochowska
Wydział Inżynierii Produkcji i Technologii Materiałów
Katedra Fizyki

Recenzja

rozprawy doktorskiej

Pani mgr inż. Aleksandry Przybyła

pt. "Opracowanie technologii wytwarzania cienkich warstw tlenku glinu wykorzystującej defekty strukturalne dla uzyskania warstw o zadanych właściwościach elektronowych i chemicznych".

(podstawa opracowania: pismo RD(IMa)-512.43.2025 Przewodniczący Rady Dyscypliny Inżynieria Materiałowa z dnia 30 października 2025 r.)

Przedmiot recenzji

Przedmiotem recenzji jest dysertacja Pani mgr inż. Aleksander Przybyła pt. „Opracowanie technologii wytwarzania cienkich warstw tlenku glinu wykorzystującej defekty strukturalne dla uzyskania warstw o zadanych właściwościach elektronowych i chemicznych”, przygotowana na Politechnice Śląskiej w dyscyplinie inżynieria materiałowa. Promotorem rozprawy doktorskiej jest dr hab. Inż. Maciej Krzywiecki, prof. PŚ a promotorem pomocniczym dr inż. Paulina Powroźnik. Na pierwszej, tytułowej stronie rozprawy zamieszczono informację, że praca została zrealizowana w Instytucie Fizyki – Centrum Naukowo-Dydaktycznym Politechniki Śląskiej, w którym zatrudnieni są specjaliści z zakresu mikroskopii, co świadczy o bardzo dobrym przygotowaniu badawczym. Przedmiotowa rozprawa liczy 133 strony i zawiera streszczenie w języku polskim oraz angielskim, wstęp teoretyczny, opis zastosowanych technik badawczych – metodykę badań – a także wyniki przeprowadzonych eksperymentów. Całość opracowania wieńczy podsumowanie.

Przed częścią zatytułowaną Referencje zamieszczono podrozdziały oznaczone jako Dodatek: A, B, C i D. Jako recenzent po raz pierwszy spotkałam się z taką konstrukcją pracy doktorskiej,

Biuro Dziekana

wpłynęło dnia 30.12.2025
RDYMa/24/1511/2025
nr zał.

która w niewielkim stopniu odbiega od przyjętego kanonu dla tego typu opracowań. Po ponownej analizie pracy stwierdziłam jednak, że taki układ jest przejrzysty i nie wpływa negatywnie na zrozumienie prezentowanych treści.

Na uwagę zasługuje precyzyjne wskazywanie fragmentów zawierających krótkie, syntetyczne informacje, takich jak np. podrozdział Motywacja. Podejście to jest dla mnie nowatorskie i bardzo precyzyjne, można wręcz powiedzieć „ściśle”. Autorka podkreśla, że główną motywacją podjęcia tematu była chęć pogłębienia wiedzy na temat wpływu parametrów wytwarzania warstw na charakter powstających defektów strukturalnych. Dodatkowo zaznaczono, że wykorzystanie spektroskopii fotoelektronowej w połączeniu z modelowaniem metodami chemii kwantowej może przyczynić się do dogłębnego zrozumienia mechanizmów powstawania defektów, co w przyszłości może umożliwić precyzyjne projektowanie materiałów do określonych zastosowań. Takie podejście jest w pełni zgodne z aktualnymi trendami we współczesnej nauce, w szczególności w dyscyplinie inżynierii materiałowej.

Charakterystyka rozprawy

Obecne trendy naukowe, a także przemysłowe i gospodarcze, koncentrują się wokół odnawialnych źródeł energii oraz gospodarki o obiegu zamkniętym. Takie podejście do przemysłu i sektora energetycznego ma na celu wydłużenie cyklu życia materiałów, co w konsekwencji prowadzi do ograniczenia ilości generowanych odpadów. Projektowanie materiałów przeznaczonych do konkretnych zastosowań, charakteryzujących się zadanymi parametrami, sprzyja zwiększeniu trwałości produktów.

Autorka pracy podeszła do zagadnienia projektowania materiałów w sposób ambitny, zakładając modyfikację znanego już materiału poprzez kontrolę i zmianę defektów strukturalnych oraz chemicznych, wpływających na własności fizykochemiczne i elektronowe cienkich warstw. Należy podkreślić, że Autorka celowo skoncentrowała się na badaniu materiałów wytwarzanych metodą zol-żel, akcentując jej prostotę, szybkość oraz niski koszt. Wymienione cechy należy uznać za istotne

z punktu widzenia ekonomicznego, a także sprzyjające zwiększeniu potencjału aplikacyjnego badanych materiałów.

Dysertacja Pani mgr inż. Aleksandry Przybyła jest rezultatem licznych prac eksperymentalnych wykonanych dla cienkich warstw tlenku glinu z uwzględnieniem wpływu na modyfikację defektów strukturalnych i chemicznych. Właściwości każdego materiału zależą od jego struktury a dokładne jej poznanie i możliwość na jej kontrolowane zmiany jest kluczem do wytworzenia materiału o zadanych parametrach, które objawiają się na uzyskaniu celowanego wyrobu i finalnie produktu.

Praca zawiera trzy tezy:

1. Odpowiednia technologia wytwarzania cienkiej warstwy tlenkowej, umożliwia kontrolę struktury energetycznej powierzchni oraz podpowierzchni cienkiej warstwy.
2. Kontrolowane defektów strukturalnych, umożliwia dostosowanie właściwości fizycznych i chemicznych tlenku, poprzez tworzenie dodatkowych defektów poziomów energetycznych.
3. Możliwe jest wytwarzanie sterowanej defektami technologicznej kontroli właściwości cienkiej warstwy tlenkowej w celu uzyskania materiałów dedykowanych do konkretnych zastosowań.

Weryfikacja powyższych tez została przeprowadzona na podstawie licznych badań eksperymentalnych oraz modelowania teoretycznego. Doktorantka szczegółowo opisała proces przygotowania próbek, polegający na osadzaniu warstw na waflach krzemowych Si (100) oraz Si (111) typu p. Jednym z kluczowych etapów preparatyki było odpowiednie przygotowanie podłoża, mające na celu zapewnienie dobrej adhezji. W tym celu przeprowadzano depozycję materiału badawczego zgodnie z przyjętą procedurą.

Otrzymane materiały poddano analizie z wykorzystaniem spektroskopii fotoelektronowej (XPS i UPS), a także trawieniu wiązką jonów argonu generowaną w dziale jonowym. Powierzchnie próbek badano metodą bezkontaktową przy użyciu mikroskopu sił atomowych. Na podstawie analizy morfologii powierzchni stwierdzono, że wszystkie badane próbki charakteryzują się jednorodnością oraz gładką powierzchnią, bez pęknięć,

widocznych zniekształceń czy wtrąceń. Wykazano również, że próbki wygrzewane w niższych temperaturach nie posiadają budowy ziarnistej, co implikuje konieczność dalszego procesu wygrzewania.

Dla próbek wygrzewanych w wyższych temperaturach zaobserwowano pojawienie się kulistych ziaren o średniej wysokości struktur powierzchniowych w zakresie od około 2 nm do 4,5 nm. Najbardziej jednorodny rozkład wysokości ziaren stwierdzono dla próbek wygrzewanych w temperaturach 800 °C i 900 °C, z maksimum około 2 nm. Natomiast dla wyższych temperatur, tj. 1000 °C i 1050 °C, zaobserwowano zmianę jednorodności rozkładu wysokości ziaren oraz jego wzrost do około 5 nm, a następnie spadek do około 3 nm. Na podstawie ryciny 5.20 f można stwierdzić, że proces wygrzewania prowadzi do wzrostu średniej wysokości ziaren, równoważnego promienia ziaren oraz średniej powierzchni ziaren.

W dalszej części przedstawiono badania właściwości elektronowych i chemicznych. Wykazano obecność węgla na powierzchni próbek, przy czym zastosowanie pięciominutowego czyszczenia jonowego pozwoliło na usunięcie od 33% do 66% tego pierwiastka. Wiadomo, że tego typu zanieczyszczenia wpływają na właściwości elektronowe, co zostało potwierdzone w przeprowadzonych badaniach. Z wykorzystaniem metody UPS wyznaczono pracę wyjścia oraz energię jonizacji.

Interesującym zagadnieniem jest obserwacja dodatkowego komponentu o niskiej intensywności w widmach regionu pasma walencyjnego, który w badaniach teoretycznych został zinterpretowany jako dodatkowe poziomy defektowe w przerwie energetycznej, wynikające z obecności wakansów tlenowych. Uzyskane wyniki wskazują, że proces wygrzewania może prowadzić do zmian strukturalnych, co stanowi podejście konwencjonalne. Mniej oczywistym, a jednocześnie bardziej poznawczym aspektem jest wykazanie, że obecność poziomów defektowych na krawędzi pasma walencyjnego oraz w przerwie energetycznej umożliwia kontrolowanie energii jonizacji poprzez zmianę temperatury wygrzewania. Dodatkowo stwierdzono, że modyfikacja pracy wyjścia jest możliwa wyłącznie w próbkach z warstwami o wysokim stopniu krystalizacji.

Hybrydowe badania eksperymentalne i teoretyczne umożliwiają przewidywanie wpływu wakansów tlenowych na strukturę

elektronową, co oznacza, że zmiana liczby defektów może stanowić parametr pozwalający na regulację właściwości materiałowych. W dalszych badaniach określono wpływ zawartości wody w zolu, wykazując jej istotny wpływ na właściwości chemiczne, strukturalne i elektronowe otrzymanych warstw. Analiza ilościowa wykazała, że wszystkie badane warstwy nie zachowują składu stechiometrycznego, co implikuje obecność wakansów tlenowych. Istotnym wnioskiem tych badań jest stwierdzenie, że zmienna zawartość wody w zolu stanowi jeden z dominujących czynników wpływających na właściwości chemiczne i elektronowe oraz morfologię cienkich warstw, poprzez generowanie wakansów tlenowych.

Po zapoznaniu się z pracą doktorską Pani mgr inż. Aleksandry Przybyła stwierdzam, że dobór tematyki jest trafny. Praca ma charakter interdyscyplinarny i obejmuje zagadnienia z zakresu dwóch dziedzin nauk: inżynieryjno-technicznych oraz ścisłych i przyrodniczych. Mieści się ona w dyscyplinach inżynierii materiałowej oraz nauk fizycznych, ze szczególnym uwzględnieniem tej pierwszej.

Spis literaturowy przedmiotu

Spis literatury przytoczonej w recenzowanej pracy obejmuje 188 pozycji. Wszystkie odnośniki literaturowe zostały zamieszczone poprawnie i odnoszą się do zagadnień będących przedmiotem rozprawy. Nie odnalazłam jednak w tym zestawieniu ani jednej publikacji, w której Pani mgr inż. Aleksandra Przybyła figurowałaby jako autor lub współautor. W związku z powyższym uprzejmie proszę o przedstawienie podczas publicznej obrony wykazu prac związanych z tematyką rozprawy doktorskiej, w których Pani mgr inż. Aleksandra Przybyła brała czynny udział.

Uwagi dotyczące edycji pracy

Recenzowana praca została napisana starannie, a występujące w niej nieliczne błędy edytorskie i literowe nie wpływają na jej ogólną jakość. Nie wymieniam w tym miejscu

wszystkich drobnych uchybień edytorskich, jednak tytułem przykładu należy wskazać błąd w zapisie nazwiska na stronie 21: „Schottck'ego”, podczas gdy poprawna forma brzmi „Schottky'ego”.

Układ pracy nieco odbiega od typowej struktury rozpraw doktorskich, jednak nie ma to negatywnego wpływu na przejrzystość tekstu ani komfort jego lektury.

Uwagi do dyskusji

1. Czy materiał jaki Pani otrzymuje na powierzchni może być wykorzystany jako tania i szczelna powłoka antykorozyjna?
2. Czy wytworzony materiał docelowy będzie się poddawał sterowaniu czynnikami zewnętrznymi innymi niż temperatura wyżarzania?
3. W jaki sposób oceniono zgodność eksperymentu z symulacją? Jaką procedurę zastosowano, czy może to Pani wyjaśnić?
4. Czy z punktu widzenia aplikacyjnego przydatne byłoby stworzenie diagramów pasmowych otrzymanych struktur?
5. Czy dla przytoczonych w pracy wyników występuje dobra powtarzalność?

Podsumowanie i wniosek końcowy

Na podstawie wnikliwej analizy dysertacji Pani mgr inż. Aleksandry Przybyła, pt. "Opracowanie technologii wytwarzania cienkich warstw tlenku glinu wykorzystującej defekty strukturalne dla uzyskania warstw o zadanych właściwościach elektronowych i chemicznych", stwierdzam, że:

- zrealizowanie tez pracy pozwoliło osiągnąć jej cel,
- tematyka pracy doktorskiej jest ważna i może być wykorzystana podczas projektowania nowoczesnych materiałów,
- praca doktorska zawiera elementy nowości naukowej,

- Autorka pracy udowodniła, że potrafi zaprojektować i wykonać badania eksperymentalne oraz wykonać badania naukowe.

Podsumowując stwierdzam, że recenzowana praca **spełnia warunki określone ustawą Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce z dnia 20.07.2018 r. (j.t. Dz. U. z 2024 r. poz. 1571) Art.187**. Dlatego też wnioskuję do Rady Dyscypliny Inżynieria Materiałowa Politechniki Śląskiej w Gliwicach o **dopuszczenie** Pani mgr inż. Aleksandry Przybyła do publicznej obrony jej pracy doktorskiej.

Z poważaniem

Prof. Katarzyna Błoch

/podpis odręczny/

*wyłączenie jawności w zakresie danych osobowych oraz ochrony prywatności osoby fizycznej na podstawie art. 5 ust. 2 ustawy z dnia 6 września 2001 r. o dostępie do informacji publicznej (tj. Dz.U. z 2016 r., poz. 1764)