



Dr hab. inż. Mariusz Sochacki, prof. PW
Wydział Elektroniki i Technik Informacyjnych
Politechnika Warszawska
Nowowiejska 15/19
00-665 Warszawa

Warszawa, 30.04.2025 r.

**RECENZJA ROZPRAWY DOKTORSKIEJ
DLA RADY DISCYPLINY NAUKOWEJ AUTOMATYKA, ELEKTRONIKA, ELEKTROTECHNIKA
I TECHNOLOGIE KOSMICZNE POLITECHNIKI WROCŁAWSKIEJ**

Tytuł rozprawy: Analiza właściwości cienkich warstw na bazie mieszanin tlenków tytanu i kobaltu oraz ich zastosowanie jako powłok funkcjonalnych w elektronice

Autor rozprawy: mgr inż. Patrycja Pokora

Podstawą do sporządzenia recenzji jest Uchwała nr 157/7/RDND02/2024-2028 Rady Dyscypliny Naukowej Automatyka, Elektronika, Elektrotechnika i Technologie Kosmiczne Politechniki Wrocławskiej z dnia 24 marca 2025 roku w sprawie wyznaczenia recenzentów w postępowaniu w sprawie nadania stopnia doktora w dziedzinie nauk inżyniersko-technicznych w dyscyplinie naukowej automatyka, elektronika, elektrotechnika i technologie kosmiczne Pani mgr inż. Patrycji Pokora

- 1. Jakie zagadnienie naukowe jest rozpatrzone w pracy (teza rozprawy) i czy zostało ono dostatecznie jasno sformułowane przez autora? Jaki charakter ma rozprawa (teoretyczny, doświadczalny, inny)?**

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska mgr inż. Patrycji Pokory została zainspirowana z jednej strony dostępnością w zespole badawczym szerokiego wachlarza metod rozpylania magnetronego cienkich warstw z możliwościami modyfikacji charakteru i parametrów procesu fizycznego osadzania z fazy gazowej, z drugiej strony szerokim polem zastosowań cienkich warstw tlenku tytanu oraz tlenku kobaltu w przyrządach elektronicznych i optoelektronicznych, ale przede wszystkim wynika z niewielkiej bazy opracowań na temat właściwości mieszanin tlenków na bazie tytanu i kobaltu wytwarzanych wspomnianą na wstępie metodą osadzania.

Autorka sformułowała następujący cel pracy:

Celem pracy była analiza właściwości cienkich warstw na bazie mieszaniny tlenków tytanu i kobaltu o różnym składzie materiałowym z uwzględnieniem parametrów procesów ich wytwarzania, a także wskazanie potencjalnych obszarów ich zastosowania w elektronice jako powłok funkcjonalnych.

Do realizacji postawionego celu Autorka wykorzystwała procesy rozpylania magnetronowego z ciągłym oraz impulsowym dozowaniem gazów. Odmienne sposoby podawania gazów roboczych miały z kolei na celu uzyskanie lepszej kontroli nad zawartością tlenu w opracowywanych warstwach. Autorka pracy założyła, że ciągły przepływ gazów pozwoli uzyskać warstwy o wyższej zawartości tlenu i najwyższym współczynniku transmisji optycznej, podczas gdy impulsowe podawanie gazów miało służyć wytwarzaniu warstw o charakterze półprzewodnikowym z optymalizowaną wartością współczynnika transmisji optycznej. Cel pracy został sformułowany w sposób przejrzysty i poprawny. Praca doktorska mgr inż. Patrycji Pokory ma charakter doświadczalno-pomiarowy. Ocena właściwości strukturalnych, optycznych i elektrycznych pozwala na selekcję uzyskiwanych powłok funkcjonalnych pod kątem różnych, potencjalnych obszarów ich zastosowań. Rozprawa liczy 148 stron, praca składa się z 6 rozdziałów, podsumowania, bibliografii oraz wspomagającego ocenę pracy dorobku naukowego Autorki. Zamieszczone w pierwszej części rozprawy doktorskiej streszczenia w języku polskim i angielskim pozwalają na efektywne zapoznanie się z ostatecznymi wynikami prowadzonych prac badawczych, w oczywisty sposób w formie syntetycznej.

Recenzowana rozprawa poświęcona jest systematycznej charakteryzacji cienkich warstw w postaci mieszaniny tlenków tytanu i kobaltu z naciskiem na ocenę wpływu zawartości kobaltu w analizowanych warstwach na ich projektowane właściwości. Doktorantka zwraca szczególną uwagę na dwa dodatkowe aspekty, szczególnie ważne w przypadku ocenianej rozprawy doktorskiej. W pracy wykonano charakteryzację cienkich warstw o zawartości kobaltu powyżej 15% at. Warstwy o wysokiej zawartości kobaltu są zasadniczo słabo scharakteryzowane w literaturze. Drugi aspekt wydaje się jeszcze bardziej istotny. Doktorantka charakteryzuje mieszaninę tlenków tytanu i kobaltu w postaci cienkiej warstwy, która nie została poddana dodatkowej obróbce termicznej. Każda obróbka termiczna cienkich warstw tego typu będzie prowadziła nieuchronnie do procesów krystalizacji materiału. Ciekawym zagadnieniem z tego punktu widzenia są właściwości cienkiej warstwy w stanie bezpośrednio po wytworzeniu. Autorka rozprawy w rozdziale 2 przedstawiła obszerny przegląd dotyczący oceny wpływu sposobu wytwarzania i składu materiałów na bazie tlenków tytanu i kobaltu na ich analizowane właściwości uzupełniony o przegląd przykładowych zastosowań. Dokonany przegląd wraz z odniesieniami do danych źródłowych pozwala na skuteczną ocenę aktualnego stanu wiedzy w rozważanym obszarze badawczym i odniesienie uzyskiwanych w pracy wyników do informacji prezentowanych przez inne zespoły. W rozdziale 4 Autorka rozprawy przedstawiła szczegółowo systemy rozpylania magnetronowego z ciągłym przepływem gazów (MS) oraz z impulsowym dozowaniem gazów (GIMS). Zapoznanie się z treścią tego rozdziału pozwala na rzetelną ocenę możliwości modyfikacji parametrów osadzania cienkich warstw. Wyniki badania właściwości strukturalnych, optycznych i elektrycznych cienkich warstw mieszaniny tlenków tytanu i kobaltu wraz z analizą pod kątem ich użyteczności praktycznej zostały przedstawione w dwóch kolejnych rozdziałach z podziałem na procesy MS (rozdział 5) oraz procesy GIMS (rozdział 6). Rozprawa mgr inż. Patrycji Pokory dobrze wpisuje się w nurt badań związanych z poszukiwaniem nowoczesnych, wysokowydajnych powłok funkcjonalnych spełniających wysokie wymagania w zakresie parametrów optycznych, gazoczułych, fotokatalitycznych, a także parametrów krytycznych z punktu widzenia konstrukcji pamięci magnetycznych. Istotny jest też zbliżony zakres charakteryzacji dla warstw wytwarzanych w procesach ciągłego i impulsowego dozowania gazów. Praca ma istotny element nowości, a jej tematyka jest ważna dla rozwoju dyscypliny naukowej.

2. Czy w rozprawie przeprowadzono w sposób właściwy analizę źródeł (w tym literatury światowej, stanu wiedzy i zastosowań w przemyśle) świadcząca o dostatecznej wiedzy autora. Czy wnioski z przeglądu źródeł sformułowano w sposób jasny i przekonujący?

Wykonana przez Autorkę rozprawy wszechstronna analiza danych literaturowych jasno wykazuje braki w zakresie charakteryzacji mieszaniny tlenków tytanu i kobaltu osadzonej w postaci cienkiej warstwy. Zaproponowany przegląd literatury jest bardzo obszerny i bez wątplenia niezwykle aktualny. Załączony wykaz cytowanej literatury obejmuje 242 pozycje, z czego 6 stanowi prace autorskie wyszczególnione w pozycjach [36-39], [45] oraz [182] załączonej bibliografii. Prace autorskie zostały wyróżnione pogrubioną czcionką, co skutecznie ułatwia ich odnalezienie. Jako bardzo dobrą praktykę uznaję cytowanie w rozprawie doktorskiej dorobku całego zespołu badawczego, w którym prowadzone były prace eksperymentalne. Bibliografia zawiera ponad 30 takich pozycji literaturowych z informacjami o konstrukcji stanowisk do osadzania cienkich warstw metodą rozpylania magnetronowego, metodach charakteryzacji oraz zastosowaniach wytwarzanych tą metodą cienkich warstw z okresu zdecydowanie wyprzedzającego pracę badawczą Doktorantki. Autorka powołuje się też na kilka pozycji bibliograficznych o charakterze monografii autorstwa pracowników Politechniki Wrocławskiej. Przy analizie składu stechiometrycznego tlenków kobaltu metodą XPS Autorka sięgnęła po bardzo oryginalny i wartościowy artykuł pochodzący sprzed pięciu dekad (pozycja [212] bibliografii). Analiza źródeł, zarówno krajowych jak i międzynarodowych, została wykonana poprawnie. Dane literaturowe są aktualne, co potwierdza też szeroką wiedzę Autorki z zakresu zagadnień analizowanych w rozprawie doktorskiej. Wnioski z przeglądu literatury zostały sformułowane właściwie. W dwóch publikacjach autorskich Doktorantka jest pierwszym autorem pracy.

3. Czy autor rozwiązał postawione zagadnienia, czy użył właściwej do tego metody i przejęte założenia są uzasadnione?

Autorka rozprawy doktorskiej podjęła się systematycznych badań w zakresie charakteryzacji właściwości mieszaniny tlenków tytanu i kobaltu osadzonej w postaci cienkiej warstwy metodą rozpylania magnetronowego w dwóch różnych trybach dozowania gazów.

Przyjęty przez Autorkę zakres prac zawiera różnicowany i wystarczający zestaw metod badawczych mających na celu wykonanie kompleksowej charakteryzacji w skład którego wchodzi:

- Obrazowanie z wykorzystaniem skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM), które pozwoliło na wykazanie kolumnowego wzrostu warstw i ocenę poziomu ziarnistości uzyskiwanych warstw.
- Obrazowanie topografii powierzchni z wykorzystaniem mikroskopii sił atomowych (AFM) w trybie kontaktowym, które pozwoliło potwierdzić bardzo niskie wartości chropowatości powierzchniowej uzyskiwanych warstw.
- Dyfrakcja rentgenowska w modzie niskokątowym (GIXRD) pozwalająca na ocenę wpływu kobaltu na amorficzność uzyskiwanych warstw.
- Rentgenowska spektroskopia fotoelektronów (XPS), która wykluczyła procesy chemicznej reakcji pomiędzy tytanem i kobaltem, potwierdziła powstawanie czystych form tlenkowych, określiła skuteczność adsorpcji grup hydroksylowych oraz pary wodnej i identyfikację dominującego składu stechiometrycznego tlenków kobaltu.

- Pomiar współczynnika transmisji optycznej, który jest jednocześnie dobrym wskaźnikiem poziomu utlenienia mieszaniny tlenków tytanu i kobaltu. Analiza pozwala jednocześnie na określenie wpływu zawartości kobaltu w mieszaninie na współczynnik transmisji optycznej oraz określenie krawędzi absorpcji optycznej i optycznej przerwy energetycznej.
- Pomiar charakterystyk prądowo-napięciowych pozwalający na wykazanie lub wykluczenie występowania w warstwach efektu memrystorowego

Osiągnięcie przedstawionego celu pracy potwierdzają badania eksperymentalne opisane w rozdziałach 5.2 oraz 6.2 rozprawy doktorskiej. Autorka, na podstawie wybranych metod charakteryzacji materiału, dokonała analizy właściwości cienkich warstw mieszaniny tlenków tytanu i kobaltu otrzymywanych w procesach MS oraz GIMS, zidentyfikowała i potwierdziła możliwości ich zastosowań jako powłok funkcjonalnych w wybranych aplikacjach. Doktorantka rozwiązała opisywane w rozprawie zadania, zaproponowała i wykorzystwała właściwe metody badawcze. Przyjęte w pracy założenia są w pełni uzasadnione.

4. Na czym polega oryginalność rozprawy, co stanowi samodzielny i oryginalny dorobek autora, jaka jest pozycja rozprawy w stosunku do stanu wiedzy i poziomu techniki reprezentowanych przez literaturę światową?

Do najważniejszych oryginalnych osiągnięć naukowych Autorki rozprawy należy zaliczyć:

- Opracowanie technologii wytwarzania cienkich warstw mieszaniny tlenków tytanu i kobaltu o współczynniku transmisji optycznej na poziomie 65% oraz rezystywności na poziomie $10^6 \Omega\text{cm}$ znajdujących zastosowanie w przyrządach elektronicznych wykorzystujących efekt memrystorowy oraz aktywność fotokatalityczną dla warstw o zawartości kobaltu poniżej 18% at.
- Opracowanie technologii wytwarzania cienkich półprzewodnikowych warstw mieszaniny tlenków tytanu i kobaltu wykazujących elektronowy typ przewodnictwa o rezystywności na poziomie od $10^2 \Omega\text{cm}$ do $10^4 \Omega\text{cm}$ wykorzystywanych do detekcji wodoru bez dodatkowej warstwy katalitycznej

Prezentowane w rozprawie wyniki badań zostały praktycznie w całości pozytywnie zweryfikowane przez recenzentów czasopism naukowych, w których zamieszczone zostały prace autorskie zaprezentowane w bibliografii. Na szczególną uwagę, subiektywnym zdaniem recenzenta, zasługuje praca opublikowana w czasopiśmie *Materials*, w której zaprezentowane zostały kompleksowe wyniki charakteryzacji warstw uzyskiwanych w trybie MS. W pracy zaprezentowano wyniki pomiarów efektu memrystorowego oraz bardzo wysokie wartości współczynnika transmisji optycznej warstw o zawartości kobaltu nie przekraczającej 18%. Artykuł jest bezpośrednio powiązany z tematyką rozprawy doktorskiej i stanowi rzetelne podsumowanie całokształtu zrealizowanych w tym zakresie prac badawczych. Zagadnienia związane z charakteryzacją cienkich warstw wytwarzanych w trybie GIMS przedstawiono w dwóch publikacjach w czasopiśmie *Coatings*. Uzyskane na tym etapie wyniki wskazują, że cienkie warstwy uzyskiwane w trybie GIMS mogą być szczególnie interesujące w kontekście konstrukcji elektronicznych przyrządów heterozłączowych, ale obszar ten nie był bezpośrednio powiązany z tematyką ocenianej rozprawy doktorskiej. Autorka skupiła się głównie na ocenie ich przydatności w kontekście detekcji wodoru.

5. Czy autor wykazał umiejętności poprawnego i przekonującego przedstawienia uzyskanych przez siebie wyników (zwięzłość, jasność, poprawność redakcyjna rozprawy)?

Mgr inż. Patrycja Pokora wykazała się umiejętnością skrupulatnej i przekonującej prezentacji uzyskanych wyników badań. Dokonała odpowiedniego podziału treści rozprawy pomiędzy poszczególnymi rozdziałami. Rozprawa jest napisana w sposób staranny, jasny i logiczny. Drobne błędy edycyjne nie wpływają ani na jakość ani na zrozumiałość przekazu. Rysunki są odpowiednich rozmiarów, co ułatwia analizę. Podpisy pod rysunkami są zrozumiałe i kompletne. Jedynym elementem, którego zabrakło mi w ocenianej rozprawie doktorskiej, jest tabelaryczne zestawienie uzyskiwanych właściwości cienkich warstw mieszanin tlenków tytanu i kobaltu. Odpowiednio przemyślane zestawienia i porównania warto byłoby przedstawić w trakcie obrony rozprawy doktorskiej nie tylko w formie graficznej, ale także w formie tabelarycznej z odniesieniem do danych literaturowych.

6. Jakie są słabe strony rozprawy i jej główne wady?

Rozprawa doktorska nie posiada istotnych wad wpływających na pozytywną ocenę przeprowadzonych prac badawczych. Z uwagi na ciekawy półprzewodnikowy charakter warstw uzyskiwanych w trybie GIMS warto jednak byłoby w przyszłości rozszerzyć zakres charakteryzacji materiałów o pomiary elektryczne w domenie temperatury i częstotliwości w celu wykazania szerszego zakresu zastosowań cienkich warstw. W trakcie obrony chciałbym się dowiedzieć od Autorki pracy, jakie metody charakteryzacji elektrycznej i w jakim celu można byłoby wykorzystać do rozszerzenia bazy danych związanej z warstwami wytwarzanymi w trybie GIMS. Czy rozważano w przypadku warstw wytwarzanych w trybie GIMS możliwość intencjonalnego domieszkowania warstw półprzewodnikowych? Z uwagi na powstające wakanse tlenowe być może dałoby to możliwość kontroli przewodności warstwy półprzewodnikowej w szerszym zakresie, a jednocześnie pozostawiało pole do poprawy i optymalizacji współczynnika transmisji optycznej?

7. Jaka jest przydatność rozprawy dla nauk technicznych?

Rozprawa ma przede wszystkim duże znaczenie praktyczne, ponieważ zawiera szerokie spektrum wyników systematycznie realizowanych badań materiałowych, optycznych oraz elektrycznych cienkich warstw mieszaniny tlenków tytanu oraz kobaltu, które nie są często dostępne w literaturze. Autorka rozprawy wykazała jednoznacznie, że wytwarzane cienkie warstwy przy zachowaniu odpowiedniego trybu i parametrów procesu mogą mieć różne właściwości i wynikające z tego bezpośrednio różne zastosowania. Zdobyte doświadczenie w zakresie wytwarzania cienkich warstw półprzewodnikowych metodą rozpylania magnetronowego otwiera z całą pewnością szeroki wachlarz możliwości współpracy z grupami badawczymi zajmującymi się tematyką wytwarzania przyrządów heterozłączowych w technologii półprzewodników tlenkowych, w tym wykorzystywanych w konstrukcji czujników optycznych i gazowych. Właściwości półprzewodnikowe warstw wytwarzanych w trybie GIMS nie zostały w pełni scharakteryzowane w rozprawie doktorskiej, a w tym obszarze upatrywałbym kolejnych, atrakcyjnych obszarów wykorzystania ekonomicznie uzasadnionej metody wytwarzania cienkich warstw na dużych powierzchniach.

8. Do której z następujących kategorii Recenzent zalicza rozprawę:

- a) Niespełniająca wymagań stawianych rozprawom doktorskim przez obowiązujące przepisy
- b) Wymagająca wprowadzenia poprawek i ponownego recenzowania
- c) Spełniająca wymagania
- d) Spełniająca wymagania z wyraźnym nadmiarem
- e) Wybitnie dobra, zasługująca na wyróżnienie

Rozprawa mgr inż. Patrycji Pokory spełnia wymagania formalne stawiane rozprawom doktorskim określone w ustawie Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce. Stwierdzam, że praca stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego i wskazuje na wysoki poziom wiedzy z dyscypliny Automatyka, Elektronika, Elektrotechnika i Technologie Kosmiczne oraz umiejętność pracy naukowej przez Kandydatkę. Wnioskuję o dopuszczenie do publicznej obrony recenzowanej rozprawy.

