

Kraków, 22.06.2025

dr hab. Agata Skwarek-Illés

Sieć Badawcza Łukasiewicz- Instytut Mikroelektroniki i Fotoniki

Oddział Kraków

RECENZJA ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

Imię i nazwisko doktorantki: mgr inż. Patrycja Pokora

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

Dyscyplina naukowa: Automatyka, elektronika, elektrotechnika i technologie kosmiczne

Dziedzina naukowa: Nauki inżyniersko-techniczne

Jednostka organizacyjna: Politechnika Wroclawska

Promotor: dr hab. inż. Damian Wojcieszak, prof. uczelni

Promotor pomocniczy: dr inż. Agata Obstarczyk

Praca doktorska mgr inż. Patrycji Pokory pt. „*Analiza właściwości cienkich warstw na bazie mieszanin tlenków tytanu i kobaltu oraz ich zastosowanie jako powłok funkcjonalnych w elektronice*” została wykonana pod kierunkiem dr hab. inż. Damiana Wojcieszaka na Politechnice Wroclawskiej. Cel pracy został postawiony i obejmował badanie i analizę wybranych właściwości tlenków tytanu i kobaltu wytworzonych metodą rozpylania magnetronego oraz wskazania potencjalnych obszarów ich zastosowania w elektronice.

Rozprawa doktorska licząca 147 stron została podzielona na 7 rozdziałów. Na początku pracy przedstawiono streszczenia pracy w języku polskim i angielskim, spis skrótów oraz spis treści pracy.

W rozdziale 1 przedstawiono informacje ogólne dotyczące wytwarzania nowych i innowacyjnych materiałów elektronicznych na bazie tlenku tytanu i tlenku kobaltu oraz opisano zawartości pozostałych rozdziałów. Rozdział 2 zawiera opis właściwości oraz zastosowania

materiałów na bazie tlenków tytanu oraz kobaltu. Szczegółowy cel pracy sformułowano w rozdziale 3, a metodykę pracy w rozdziale 4. Rozdział 5 przedstawia wyniki badań oraz analizę właściwości strukturalnych, optycznych, elektrycznych i fotokatalitycznych wytworzonych materiałów w procesie z ciągłym przepływem gazów, natomiast rozdział 6 przedstawia wyniki dla materiałów wytworzonych z impulsowym dozowaniem gazów. W rozdziale 7 podsumowano najważniejsze wyniki uzyskane w trakcie realizacji pracy. Na końcu pracy umieszczono spis cytowanej literatury oraz dorobek naukowy Doktorantki.

W rozdziale 1, Doktorantka opisuje stany wiedzy dotyczący materiałów na bazie tlenków Ti i Co do zastosowań w elektronice. Uzasadniono również powód podjęcia tematyki badawczej

Rozdział 2 zawiera przegląd literaturowy materiałów na bazie tlenków Ti i Co. Opisano wpływ sposobu wytwarzania i składu materiałowego na wybrane właściwości oraz potencjalne zastosowania jako fotokatalizatory, struktury przezroczyste, czujniki gazów czy w urządzeniach spinotronicznych.

W rozdziale 3 opisano cel pracy, którym była analiza właściwości cienkich warstw na bazie tlenków tytanu i kobaltu o różnym składzie materiałowym, a także wskazanie potencjalnych obszarów ich zastosowania w elektronice. Podkreślono znaczenie opracowanych materiałów dla rozwoju elektroniki transparentnej. Przedstawiono schemat ścieżki przeprowadzonych badań wykonanych podczas realizacji pracy doktorskiej.

Rozdział 4 opisuje sposób wykonania cienkich warstw na bazie tlenku tytanu i kobaltu za pomocą rozpylania magnetronego z ciągłym oraz, alternatywnie, impulsowym przepływem gazów. Przedstawiono 2 stanowiska badawcze. Warstwy osadzone były na krzemionce (SiO_2), krzemie monokrystalicznym (typu n) oraz podłożach ceramicznych z elektrodami (BVT). W rozdziale scharakteryzowano również wstępnie powierzchnię oraz określono grubość otrzymanych warstw dla wybranych stężeń Co.

W rozdziale 5 przedstawiono wyniki badań warstw wykonanych metodą rozpylania magnetronego z ciągłym przepływem gazów. Dla otrzymanych warstw o różnym stosunku tlenku tytanu do tlenku kobaltu scharakteryzowano: stan powierzchni (SEM, AFM), skład fazowy (GIXRD, XPS), współczynnik transmisji światła, położenie krawędzi absorpcji optycznej oraz przeprowadzono pomiary charakterystyk prądowo-napięciowych. Opisano

potencjalne zastosowanie wytworzonych warstw jako fotokatalizatorów z przedstawieniem adekwatnych wyników pomiarów (aktywność fotokatalityczna) oraz jako memrystorów (pomiar rezystancji).

W rozdziale 6 przedstawiono wyniki badań warstw wykonanych metodą rozpylania magnetronowego z impulsowym przepływem gazów. Dla otrzymanych warstw o różnym stosunku tlenku tytanu do tlenku kobaltu scharakteryzowano tożsame parametry jak w Rozdziale 5. Opisano potencjalne zastosowanie wytworzonych warstw jako czujników wodoru dla którego pokazano zmianę rezystancji pod wpływem H_2 przy stężeniu 100 ppm w temperaturze $200^\circ C$ oraz odpowiedź czujnikową wskazującą na prawie 2-krotnie większą wartość tego parametru dla opracowanej w ramach pracy doktorskiej warstwy zawierającej 3% tlenku Co w porównaniu z warstwami TiO_x opisywanymi w literaturze.

Rozdział 7 zawiera krótkie posumowanie pracy oraz podkreślenie aktualności tematyki badawczej.

Rozprawa podejmuje aktualny i istotny temat opracowania nowych materiałów do zastosowań w mikroelektronice. Proponowanym rozwiązaniem są materiały na bazie tlenku tytanu i tlenku kobaltu w funkcji stężenia tlenku kobaltu. Szeroki zakres zastosowania opracowanych materiałów stanowi o ich wartości naukowej oraz użyteczności komercyjnej.

W wyniku realizacji pracy z powodzeniem opracowano i scharakteryzowano 2 serie materiałów na bazie tlenków Ti i Co wykonanych z użyciem rozpylania magnetronowego z dwoma sposobami doprowadzania gazów.

Uwagi ogólne:

1. Doktorantka wykazała się dobrą znajomością tematu oraz dużą samodzielnością w realizacji badań. Zakres przeprowadzonych eksperymentów jest szeroki i odpowiada wymaganiom stawianym rozprawom doktorskim. W pracy zastosowano nowoczesne metody pomiarowe oraz przeprowadzono adekwatne do zagadnienia analizy.
2. Zakres oraz liczba przeprowadzonych prac badawczych przedstawionych w rozprawie świadczą o wyjątkowym zaangażowaniu autora i mogłyby z powodzeniem stanowić podstawę dla więcej niż jednej pracy doktorskiej.
3. Wstęp pracy jest bardzo dobrze napisany. Przedstawiono szeroki przegląd literaturowy dotyczący związków tytanu i kobaltu jako materiałów stosowanych w elektronice.

- Opisano dokładnie wymagane parametry warstw w kontekście ich zastosowania takie jak: przezroczystość, położenie krawędzi absorpcji optycznej, przerwę energetyczną, współczynnik załamania światła czy rezystywność i typ przewodnictwa elektrycznego. Bardzo dobrze zestawiono wyniki badań literaturowych we wspólnych zestawieniach np. str. 34 Rys 2.18 i Rys. 2.19 czy str.44 Rys 2.28. Jasno opisano zastosowanie warstw jako tranzystorów i układów logicznych spinowych, urządzeniach pamięciowych, urządzeniach magnetoptycznych, fotokatalizatorów czy czujnikach gazów.
4. Według recenzentki cel pracy został sformułowany bardzo ogólnie.
 5. Została zachowana bardzo dobra proporcja pomiędzy częścią teoretyczną a częścią eksperymentalną (badania własne).
 6. Zastosowano bogaty wachlarz metod badawczych w tym zaawansowanych takich jak SEM+FIB, AFM, XPS (we współpracy zagranicznej), GIXRD, pomiary parametrów optycznych, pomiary paramentów elektrycznych (oraz dla części materiałów badania termoelektryczne i twardości).
 7. Do najważniejszych odkryć, według recenzentki zaliczyć można:
 - wykrycie, że nawet niewielka ilość kobaltu w opracowanych warstwach powoduje amorfizację cienkich warstw co zostało wytłumaczone blokowaniem procesu zarodkowania krystalitów i uniemożliwieniem dalszego uporządkowania struktury.
 - wykrycie, że opracowanych warstwach tytan tworzy odrębne formy tlenkowe, a nie związki z kobaltem.
 - wykrycie, że w opracowanych warstwach występuje zarówno forma CoO, jak i Co₃O₄.
 - udowodnienie występowania efektu memrystorowego w opracowanych warstwach.
 - wskazanie szeregu potencjalnych zastosowań opracowanych warstw i przeprowadzenie wstępnych testów.
 8. Badania z użyciem XPS (we współpracy zagranicznej) są perfekcyjnie opisane i wnoszą dużo nowej wiedzy w temacie.
 9. Doktorantka bardzo dobrze kontynuuje pracę opisaną w Wstępie. Widać wyraźnie ciąg logiczny poszczególnych etapów realizacji pracy doktorskiej.
 10. Doktorantka wykazuje szeroką wiedzę z zakresu chemii, fizyki i elektroniki.
 11. Podsumowanie warstw wytworzonych w procesie rozpylania magnetronowego z ciągłym przepływem gazów (str. 84 do 92) jest wzorcowo napisane. Zawiera syntezę

najważniejszych odkryć tej części rozprawy wraz z bardzo dobrym rysunkiem podsumowującym na stronie 85 oraz przykład zastosowania jako fotokatalizatora, oraz, z uwagi na potwierdzenie efekty memrystorowego, w sieciach neuronowych czy przetwarzaniu obrazów oraz czujnikach gazów (wodoru). Zaprezentowano również opracowane stanowiska badawcze oraz opisano dyskusję otrzymanych wyników.

12. Według recenzentki do na końcu rozprawy doktorskiej brakuje krótkiego porównania wyników dla warstw wykonanych z ciągłym i impulsowym dozowaniem gazów.

Uwagi szczegółowe:

1. Największą wątpliwość recenzentki budzi sposób opisywania warstw jako $(Ti_{1-y}Co_y)O_x$. Taki zapis sugeruje, że związki tworzą roztwór stały (gdzie atomy Co zajmują miejsca atomów Ti), a nie mieszaninę. Przedstawienie tlenu we wzorze jako „ O_x ” sugeruje nawet niestechiometrię. Dodatkowo stężenia podane są jako procent atomowy. Na str. 74 Doktorantka napisała, że „w przypadku wszystkich warstw tytan tworzył jedynie odrębne formy tlenkowe, a nie związki z kobaltem” co potwierdza, że jest to mieszanina, jednakże, stosowane w rozprawie zapisy powodują dezorientację czytelnika.
2. Ta sama uwaga dotyczy słowa „domieszka”, która w nomenklaturze półprzewodnikowej stanowi atomy które wbudowują się w strukturę krystaliczną.
3. Str 15., str 16, str 20, str. 22 Procentowe zastawienia liczby publikacji są niepotrzebne.
4. Str 22 „Należy jednak podkreślić.....identyfikowany jest tylko krystaliczny dwutlenek tytanu, a obecność Co w ogóle się nie ujawnia”. Dlaczego? (dodatek na poziomie 2 do 5 % to jest znaczący dodatek).
5. Str 23, Rys 2.5. Niezbyt udany sposób przedstawienia danych zebranych z literatury. Może należałoby wyznaczyć linię trendu?
6. Str 25 Rys 2.7a. Według recenzentki na zdjęciu SEM widać pęknięcia warstwy a nie „puste przestrzenie”.
7. Str. 30. Czy z punktu widzenia zastosowania warstw tlenkowych na bazie tytanu i kobaltu w optoelektronice (elektronice) forma amorficzna jest bardziej pożądaną niż krystaliczna?
8. Str. 30 „...ilość...Co była mniejsza niż 3% at., co potwierdziły zarówno wyniki XRD...” Dlaczego tutaj była możliwość potwierdzenia, a wcześniej (na str. 22) nie potwierdzono obecności Co przy stężeniach 2-5%?

9. Str 58 i str 59, Rys 4.5. Przy poziomie kobaltu powyżej 50% at warstwa jest bardzo popękana. Według recenzentki funkcjonalność takiej warstwy jest ograniczona.
10. Str. 64, Rys 4.10. (warstwy naniesione w procesie z ciągłym dozowaniem gazów). Dlaczego na zdjęcia SEM nie widać ziaren? A na analogicznym Rys. 6.10 (z impulsowym dozowaniem gazów) ziarna są widoczne. Czy to jest wpływ sposobu dozowania gazów?
11. Str 69 „...ujawniły gęsto upakowaną budowę kolumnową z przypadku wszystkich wytworzonych powłok (rys. 5.2)”. Według recenzentki na Rys. 5.2 nie widać dobrze struktury kolumnowej w szczególności na 2 pierwszych zdjęciach.
12. Str. 93. Z czego wynika stężenie atomowe kobaltu w warstwach wytworzonych w procesie z impulsowym dozowaniem gazów (3% at., 19% at., 44% at. i 60% at.) w porównaniu do stężenia atomowego próbek wytworzonych z ciągłym dozowaniem gazów (2% at., 18% at. i 58% at.)?
13. Str. 95 Rys. 6.2, Co 60% at. – warstwa jednorodna (bez pęknięć) z widocznymi ziarnami. Czy to jest wpływ sposobu dozowania gazów? (warstwa Co 58% at. wytworzona z ciągłym przepływem gazów była bardzo popękana).
14. Strona 110. Dlaczego zdecydowano się na przeprowadzenie pomiarów termoelektrycznych i pomiarów twardości dla materiałów wytworzonych z impulsowym dozowaniem gazów?

Wymienione powyżej uwagi i pytania nie umniejszają wartości merytorycznej rozprawy i należy je potraktować jako głos recenzenta w dyskusji. Rozprawa wnosi bardzo oryginalny wkład w rozwój technologii wytwarzania warstw cienkich do zastosowań w elektronice.

Doktorantka brała udział w opublikowaniu ośmiu publikacji punktowanych, w tym publikacji z IF=8 (Sensor and Actuators B) oraz dwóch publikacji z IF=2,9, gdzie jest pierwszym autorem oraz dwóch rozdziałów w monografiach. Brała udział w licznych naukowych konferencjach. Na uwagę zasługuje wygłoszenie referatu na międzynarodowej konferencji Optical Interface Coatings Conference (OIC 2022) w Vancouver (Kanada) oraz wystąpień ustnych na konferencji NANOSMAT 2024 w Barcelonie (Hiszpania) i ANM 2022 w Aveiro (Portugalia). Doktorantka odbyła również siedem krótkich staży w ośrodkach krajowych i zagranicznych. Do bardzo ważnych osiągnięć Doktorantki należy udział w projektach badawczych NCN (Opus, Sonata, Preludium) oraz NAWA.

Na podstawie analizy treści rozprawy Doktorantki stwierdzam, że spełnione zostały wymogi określone w art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce, w szczególności:

- Przedmiotem rozprawy doktorskiej jest oryginalne rozwiązanie problemu naukowego
- Rozprawa prezentuje ogólną wiedzę teoretyczną kandydata w dyscyplinie automatyka, elektronika, elektrotechnika i technologie kosmiczne
- Doktorantka wykazała się zdolnością samodzielnego prowadzenia pracy naukowej

dlatego wnioskuję o jej dopuszczenie do publicznej obrony.

Z uwagi na bardzo bogaty program badań, wyjątkowo rzetelną analizę uzyskanych wyników badań, udział w licznych publikacjach JCR oraz wzorcowo przygotowaną rozprawę doktorską wnioskuję o nadanie wyróżnienia.

ASkwarek - Illés

Agata Skwarek-Illés