



Toruń, 27.01.2026

Dr hab. Aleksandra Radtke, prof. UMK
Katedra Chemii Nieorganicznej i Koordynacyjnej
Wydział Chemii
Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu

Recenzja rozprawy doktorskiej Pani mgr inż. Aleksandry Olszewskiej, pod tytułem:

*„Mikrostruktura oraz właściwości optyczne
utlenianych warstw związków międzymetalicznych AuSn”*

przygotowanej pod kierunkiem:

promotora – Pana dr. hab. inż. Łukasza Skowrońskiego, prof. PBŚ
oraz promotora pomocniczego - Pana dr. Marka Trzcinskiego

1. Podstawa opracowania

Recenzja została wykonana w oparciu o powołanie mojej osoby na recenzenta rozprawy doktorskiej Pani mgr inż. Aleksandry Olszewskiej przez Senat Politechniki Bydgoskiej im. Jana i Jędrzeja Śniadeckich na posiedzeniu w dniu 19 listopada 2025 roku.

Podstawa prawna: art. 187 Ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. „Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce” (z późn. zm.).

Opinia dotycząca przedmiotowej rozprawy doktorskiej zawiera trzy elementy:

1) Ocenę wraz z uzasadnieniem czy rozprawa doktorska prezentuje ogólną wiedzę teoretyczną Doktorantki w dyscyplinie nauki chemiczne;



- 2) Ocenę wraz z uzasadnieniem czy rozprawa doktorska wykazuje umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej przez Doktorantkę ubiegającą się o nadanie stopnia doktora;
- 3) Ocenę wraz z uzasadnieniem czy rozprawa doktorska stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego.

2. Charakterystyka i opis rozprawy

2.1. Ocena ważności i celowości podjętej tematyki badawczej

Przedłożona do recenzji praca Pani mgr inż. Aleksandry Olszewskiej, napisana pod opieką dwóch promotorów: Pana dr. hab. inż. Łukasza Skowrońskiego, prof. PBS oraz Pana dr. Marka Trzcinskiego, zawiera szereg interesujących wyników dotyczących warstw związków międzymetalicznych AuSn, ich utleniania oraz aplikacji. Związki międzymetaliczne w układzie Au-Sn cieszą się zainteresowaniem od wielu dekad. Wraz z pojawieniem się przemysłu mikroelektronicznego, eutektyczny układ Au-Sn (29% at. Sn), składający się z dwóch związków międzymetalicznych – Au_5Sn i AuSn , o temperaturze topnienia 280 °C, został opracowany jako wysokotemperaturowy lut „pierwszego mocowania”. Dzisiaj lut ten jest popularny w zastosowaniach optoelektronicznych, gdzie stabilność wymiarowa ma kluczowe znaczenie. W recenzowanej przeze mnie rozprawie doktorskiej mamy do czynienia z nieco innym spojrzeniem na fazę międzymetaliczną – dokładniej, z badaniami dotyczącymi wytworzenia układów typu core shell, w których nanocząstki złota zamykane są w dielektrycznej osnowie cyny. Układy tego typu są dobrze opisane w literaturze, jednakże wytwarza się je głównie metodami chemii mokrej. Praca poświęcona jest projektowaniu, wytwarzaniu z użyciem metod fizycznych i charakteryzowaniu niskowymiarowych nanostruktur materiałów tlenkowych na bazie związków międzymetalicznych. Autorka skupiła się w niej na wpływie stechiometrii związków międzymetalicznych złota z cyną otrzymanych poprzez dyfuzję atomów jednego pierwiastka w drugi podczas naparowywania oraz wpływie czasu i temperatury ich utleniania na ich mikrostrukturę oraz właściwości optyczne. Wytworzone w ramach prac doświadczalnych struktury zostały szczegółowo scharakteryzowane



z zastosowaniem szeregu technik analizy instrumentalnej - skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM), transmisyjnej mikroskopii elektronowej (TEM), spektroskopii elipsometrycznej (SE) oraz spektroskopii fotoelektronów wzbudzanych promieniowaniem rentgenowskim (XPS). Wybrane układy poddano również testom fotokatalitycznym. Podjęcie prac badawczych przez Panią mgr inż. Aleksandrę Olszewską nad układami tlenkowymi uzyskanymi na bazie związków międzymetalicznych uważam za jak najbardziej uzasadnione i celowe. Prace te są interesujące zarówno z punktu widzenia badań podstawowych, jak i badań aplikacyjnych. Stanowią istotny wkład w rozwój procedur wytwarzania warstw tlenkowych, w procesie utleniania układów międzymetalicznych, o zdefiniowanej strukturze, morfologii, składzie, właściwościach optycznych i fotokatalitycznych. Mogę z pełnym przekonaniem stwierdzić, że opiniowana praca wpisuje się w dyscyplinę naukową – nauki chemiczne – w której została przedstawiona.

2.2. Ocena układu rozprawy doktorskiej

Rozprawa ma typowy dla dysertacji doktorskich układ. Składa się z piętnastu rozdziałów, całość liczy 215 stron, w tym rozdziały: 2 – 5 (39 stron) stanowią przegląd literaturowy wraz z charakterystyką metod analizy instrumentalnej stosowanych przez Autorkę pracy w ramach prac doświadczalnych, a kolejne rozdziały: 6-9 (50 stron) dotyczą badań własnych – procedur przygotowania próbek, wizualizacji uzyskanych wyników, analizy tych wyników oraz dyskusji nad nimi, zakończonej podsumowaniem i wysuniętymi wnioskami. Pracę rozpoczyna wykaz skrótów i symboli oraz przejrzysty i czytelny spis treści. Po nim znajduje się Wstęp, stanowiący bardzo krótkie wprowadzenie do tematyki rozprawy wraz z równie krótką analizą literatury tematu. W dalszej części rozdziału pierwszego został przedstawiony cel badań wraz z celami szczegółowymi oraz zdefiniowana została hipoteza badawcza. Autorka pracy przedstawiła graficznie schemat planu badawczego, podkreślając cele poszczególnych etapów badań – wstępnych, głównych i aplikacyjnych. Rozdział 2 stanowi dosyć ogólną charakterystykę nanomateriałów z punktu widzenia ich wytwarzania, mechanizmów wzrostu



i właściwości. Rozdział 3 to również dość ogólny opis oddziaływań fal elektromagnetycznych z materią zawierający podstawowe informacje na temat widm uzyskiwanych w różnych metodach spektroskopowych. Rozdział 4 definiuje katalizę i katalizatory zgodnie z IUPAC oraz wprowadza wzory opisujące szybkość reakcji chemicznej. W rozdziale tym znajduje się również krótka informacja na temat procesu fotokatalizy i prowadzenia badań nad fotoindukowaną degradacją barwników organicznych, w tym błękitu metylenowego. Rozdział 5 przedstawia podstawy teoretyczne metod pomiarowych stosowanych przez Doktorantkę w czasie prac doświadczalnych – w tym: spektroskopii elipsometrycznej, spektroskopii fotoelektronów wzbudzanych promieniowaniem rentgenowskim, skaningowej i transmisyjnej mikroskopii elektronowej oraz spektrofotometrii UV-Vis. O ile rozdziały 2-4 przedstawiały bardzo ogólnikowe informacje, o tyle rozdział 5 napisany jest bardzo szczegółowo i bardzo merytorycznie poprawnie – widać, że metody, o których pisze Doktorantka nie są Jej obce; Doktorantka doskonale rozumie fundamentalne zasady i teorie rządzące tymi metodami i potrafi je klarownie i jasno przedstawić. Rozdział 6 należy już do części eksperymentalnej pracy – przedstawia bowiem procedury przygotowania próbek badawczych. Rozdział napisany jest przejrzysto, zobrazowany schematami i zdjęciami – pozwala czytelnikowi zrozumieć zastosowane procedury wytwarzania próbek badawczych. W rozdziale 7 mamy nawiązanie do rozdziału 5 – bowiem przedstawiona jest aparatura analityczna wykorzystywana do charakterystyki próbek badawczych, w ramach metodyki przedstawionej w rozdziale 5. Mamy więc tutaj zdjęcia i opisy elipsometru, spektrometru XPS, skaningowego mikroskopu elektronowego, transmisyjnego mikroskopu elektronowego i spektrofotometru UV-Vis. Rozdział 8 zawiera wyniki i dyskusję – jest to rozdział bogaty w widma, obrazy, modele optyczne oraz dane z eksperymentu fotokatalitycznej degradacji barwnika. Jest to jednocześnie najważniejsza część rozprawy pokazująca, że Doktorantka biegle posługuje się różnorodnymi metodami instrumentalnymi w celu dokonania charakterystyki strukturalnej, morfologicznej i optycznej uzyskanych układów. Rozdział 9 przedstawia podsumowanie badań, wskazując liczbę wytworzonych próbek badawczych



i przeprowadzonych analiz oraz 5 wniosków końcowych. Rozdział 10 to spis literatury – obejmujący 85 pozycji, z czego zdecydowana większość to najnowsze artykuły z czasopism z listy JCR. Literatura cytowana jest starannie, schludnie i nie mam do niej zastrzeżeń. Kolejne dwa rozdziały: 11 i 12 to spis rysunków i tabel, natomiast po nich zamieszone są streszczenia pracy w języku polskim i angielskim. Pracę zamyka rozdział przedstawiający dorobek naukowy Doktorantki oraz 85 stron dodatku zawierającego obrazy SEM, TEM, widma elipsometryczne oraz widma XPS badanych układów, co stanowi cenny aneks do pracy, pozwalający czytelnikowi zapoznać się ze szczegółowymi wynikami badań i dostrzec między nimi korelacje.

Podsumowując, struktura rozprawy jest przejrzysta, a treść poszczególnych rozdziałów i podrozdziałów odpowiada ich tytułom. Podział rozprawy zaproponowany przez Doktorantkę uznaję za prawidłowy.

2.3. Ocena stosowanej metodologii, opisu badań własnych, dyskusji wyników i uwagi o charakterze merytorycznym do dyskusji

Doktorantka w ramach prowadzonych prac badawczych za cel przyjęła sprawdzenie wpływu temperatury oraz czasu wygrzewania i utleniania na mikrostrukturę oraz właściwości optyczne utlenianych związków międzymetalicznych AuSn. W celach szczegółowych umieściła wytworzenie cienkich warstw poprzez utlenianie stopów AuSn i AuSn₂ w różnych temperaturach i przy różnych czasach wygrzewania i utlenienia oraz zbadanie ich składu, mikrostruktury oraz właściwości optycznych. Cele te zostały osiągnięte, bowiem Doktorantce udało się uzyskać dwadzieścia sześć próbek badawczych poprzez naparowywanie w próżni cyny i złota na podłoża krzemowe, z których dwadzieścia trzy wygrzewano w tlenie, w warunkach ultrawysokiej próżni (UHV) oraz półprzemysłowych (HV). Próbkę wytwarzaną w UHV wykonano w ramach czterech serii, w których zmieniany był stosunek atomowy złota do cyny (1:1 lub 1:2), czas (0,25–8godz.) i temperatura (400 – 800 °C) wygrzewania i utleniania. W ramach serii HV Doktorantka wytworzyła prekursor oraz dwie kombinacje utlenianych i wygrzewanych warstw. Wszystkie uzyskane próbki poddano badaniom z zastosowaniem spektroskopii



elipsometrycznej oraz spektroskopii fotoelektronów wzbudzanych promieniowaniem rentgenowskim. Dla wybranych dwudziestu układów wykonano obrazowanie SEM, natomiast układy wytworzone w warunkach HV i odpowiadające im układy uzyskane w UHV poddano dodatkowo badaniom TEM. Badania XPS przeprowadzone przez Doktorantkę potwierdziły, że bezpośrednio po naparowaniu w ultrawysokiej próżni otrzymuje się warstwy związku intermetalicznego AuSn. Skład chemiczny warstw zmienia się wraz ze wzrostem temperatury oraz wydłużeniem czasu utleniania, prowadząc do mniejszej koncentracji cyny na powierzchni próbki, co Doktorantka tłumaczy potencjalną desorpcją cyny z podłoża. Efekt ten był najbardziej widoczny dla próbek z początkowym stosunkiem atomowym Au:Sn = 1:2. I tutaj zatrzymam się na chwilę, aby rozpocząć dyskusję z Doktorantką dotyczącą właśnie kontroli stosunków atomowych złota i cyny w badanych próbkach.

Na stronie 60 rozprawy czytamy, że: „W ramach pracy wytworzono próbki, dla których prekursorami były warstwy związków międzymetalicznych AuSn o dwóch stosunkach atomowych: Au:Sn=1:1, Si\Au(19 Å)\Sn(31 Å) oraz Au:Sn=1:2, Si\Au(12 Å)\Sn(38 Å)”; podana jest również informacja w stopce, że „grubości poszczególnych warstw składowych (Au, Sn) dobrano tak, aby otrzymać pożądany stosunek atomowy oraz całkowitą grubość masową warstwy wynoszącą 5 nm”. Z kolei na stronie 86 w Tabeli 8.1. przedstawione są efektywne grubości warstw, sporo różniące się od założonej grubości 5 nm. Jak w takim razie przebiegała kontrola stosunku atomowego Au:Sn, tak, aby przyjmował on wartości 1:1 i 1:2? Proszę o przedstawienie procedury obliczeniowej w oparciu o którą Si\Au(19 Å)\Sn(31 Å) odpowiada Au:Sn = 1:1 i Si\Au(12 Å)\Sn(38 Å) odpowiada Au:Sn=1:2. Zwracam przy okazji uwagę – że zwrot grubość masowa nie funkcjonuje w języku naukowym. Mass thickness, którą raczej należy tłumaczyć jako grubość masy definiuje się jako grubość filmu mierzoną w mikrogramach na centymetr kwadratowy, którą można przeliczyć na grubość geometryczną, gdy znana lub założona jest gęstość filmu, bez uwzględniania morfologii powierzchni ani innych właściwości materiału. Podawanie jej w nm nie jest do końca poprawne – chociaż czytelnik doskonale wie, co Autorka miała na myśli. Proszę więc o przedstawienie ścieżki obliczeniowej,



w wyniku której udało się Doktorantce dobrać grubości poszczególnych składowych związku międzymetalicznego, tak aby stosunki atomowe były na założonym poziomie.

Kolejnym celem szczegółowym rozprawy zdefiniowanym na jej początku było „wytypowanie układów o potencjalnie najlepszych właściwościach katalitycznych i fotokatalitycznych”. Nie znalazłam w pracy ściśle z tym celem związanego fragmentu. Owszem jest rozdział związany z badaniem fotokatalitycznym, przy którym za chwilę dłużej się zatrzymam, ale chciałabym zapytać Doktorantkę, czy i w jaki sposób dokonała zaplanowanego wytypowania układów o potencjalnie najlepszych właściwościach katalitycznych i fotokatalitycznych?

Powracam teraz do badań fotokatalitycznych, które zostały przeprowadzone w oparciu o fotoindukowaną degradację barwnika organicznego, jakim jest błękit metylenowy. W sumie w rozprawie poświęcono temu badaniu 5 stron, stanowią one jednak bardzo ważną aplikacyjną część pracy i chciałabym otrzymać od Doktorantki kilka odpowiedzi i komentarzy na pytania, które nasunęły mi się po lekturze części rozprawy dedykowanej fotokatalizie.

Niezbýt fortunny jest stwierdzenie, że szybkość degradacji wyrażana jest w procentach - jednostką każdej szybkości jest zmiana wybranego parametru w czasie (km/h, mol/(dm³ s), itp.). Za jednostkę można uznać '%/min', ale nie sam '%'. Sam '%' wyraża stopień degradacji odczytany w danym momencie (analogia: samochód przejechał 20 km – nawet jeśli dodamy czas (np. po 1 h), to i tak jako szybkość podamy '20 km/h', a nie '20 km'). Proszę o komentarz.

Jeśli chodzi o zmiany widoczne na widmach (8.30 (a) – 8.33 (a)) – to są one niewielkie. Może to oznaczać, że obserwowano tylko moment początkowy reakcji. Czy jednak warto wtedy analizować zmiany absorbancji w czasie równaniami kinetycznymi pierwszego rzędu ($\ln(A/A_0) = -kt$)? Proszę o komentarz.

Patrząc na wykresy 8.30 (b) – 8.33 (b) chciałabym zapytać, czy cztery/pięć punktów pomiarowych jest wystarczającą ilością, aby prowadzić obliczenia w oparciu o równania różniczkowe i zależności wykładnicze? Jeśli zmiana absorbancji jest wykładnicza i sugeruje koniec reakcji, a dotyczy tylko około 10% spodziewanej zmiany,



to czy nie należy postawić sobie pytania: **dlaczego reakcja się zatrzymuje?** Z mojego doświadczenia wynika, że obserwowane zmiany mogą dotyczyć adsorpcji barwnika na powierzchni zlewki reakcyjnej, wskutek czego ilość BM w roztworze w niewielkim stopniu zmalała. Lampa używana w doświadczeniu jest dość słaba, więc prawdopodobnie w ciągu tych kilku godzin zmiany wywołane reakcją są prawie, że poziome. Jeśli tak jest, to realną wartość mogą mieć ostatnie 2-3 punkty wybranych zależności. Zależności przedstawione na rysunkach z serii (b) są ewidentnie nieliniowe, mimo że Autorka przeprowadziła logarytmowanie i liniowe być powinny. Prawdopodobnie wiem, dlaczego tak nie jest - **logarytmowanie daje liniowość tylko wtedy, gdy na końcu absorbancja zmierza do zera, a w recenzowanej pracy tak nie jest: absorbancja pozostaje na poziomie około 0,8-0,9 (rysunki z serii (a)).** Proszę o komentarz Doktorantkę.

Idąc dalej, jeśli odrzucić pierwsze punkty (traktując je jako adsorpcję – choć wszystkie mogą jej dotyczyć), to można byłoby przyjąć, że jesteśmy na samym początku obserwowanych zmian i dlatego są one liniowe. Policzyc więc można byłoby współczynnik kierunkowy punktów układających się w linię i przyjąć, że jego ujemna wartość to swego rodzaju stała szybkości początkowej (stała z równania zerowego rzędu). Zakładamy wtedy, że stężenie barwnika też jest stałe, bo mało go przereagowało i równanie (bez logarytmowania) ma postać: $dc/dt = -k$, czyli $dc = -kdt$, czyli $c = -kt$. Jest to najprostsze rozwiązanie, gdy zmiany absorbancji są niewielkie, ale z założenia powinny one na razie mieć charakter liniowy. W pracy jest charakter wykładniczy, który się 'prostuje', gdy barwnik jeszcze jest w dużej ilości, stąd prawdopodobnie obserwacja dotyczy adsorpcji barwnika na szkle. Proszę o komentarz Doktorantkę.

Rysunki z serii (c) są dla mnie dość niezrozumiałe. Przedstawiają przebieg kinetyczny (względną zmianę absorbancji w czasie obserwowanego procesu), ale nie zawierają punktów, tylko 'fitowanie', wygenerowane na podstawie zaledwie czterech (Rys. 8.30) lub sześciu punktów (Rys. 8.31 i dalsze). Proszę o komentarz Doktorantkę.

Rysunki z serii (d) - powinny przedstawiać punkty oraz krzywą wyznaczoną na podstawie modelowego równania, a nie punkty połączone linią prostą. Jest to błąd. Proszę o komentarz.



Jeszcze słów parę o wyznaczonych wartościach stałej szybkości - **błędy procentowe są duże (około 35%) i stanowią średnio 1/3 wartości stałej. W moim odczuciu trudno w oparciu o nie wypowiadać się na zadany temat.** Proszę Doktorantkę o komentarz. Proszę także o odpowiedzenie na następujące pytania:

- Czy próbka referencyjna była naświetlana?
- Jaka była całkowita objętość roztworu do fotokatalizy, jeśli pobierano z niego 4 ml (cm^3 ?) aż 5 razy (po 15, 30, 60, 120 i 24 min)? A może pobrana próbka roztworu była zlewana z powrotem do zlewki kwarcowej, aby objętość była stała?
- Czy roztwór w czasie naświetlania był mieszany?

Ta spora liczba pytań dotyczących przebiegu analizy fotodegradacji ma na celu wywołanie konstruktywnej dyskusji z Doktorantką podczas obrony pracy. Jako osoba prowadząca badania nad aktywnością fotokatalityczną ditlenku tytanu, polegające na obserwacji indukowanej promieniowaniem z zakresu UV i Vis degradacji błękitu metylenowego, zwróciłam uwagę na kilka ważnych aspektów tych badań i chciałabym, aby Doktorantka przyjęła te uwagi jako wskazówkę do ewentualnej dalszej pracy badawczej. O ile pod względem badań fotokatalitycznych zadałam kilka pytań i poprosiłam o komentarze, o tyle w przypadku charakterystyki strukturalnej i optycznej nie mam do pracy zastrzeżeń. **Widma XPS, widma elipsometryczne oraz obrazy SEM i TEM są poprawnie merytorycznie opisywane i jest ich bardzo dużo, co świadczy o ogromnym nakładzie pracy Doktorantki, który doceniam i wysoko oceniam.**

2.4. Strona edycyjna pracy oraz poprawność językowa i stylistyczna

Korekta edytorska pracy jest nienaganna. Tekst napisany jest poprawnym językiem, z wykorzystaniem powszechnie przyjętej terminologii. Całość jest czytelna i spójna, co sprzyja płynności lektury. Doktorantka umiejętnie wzbogaciła opisy, dodając schematy, wykresy, widma oraz obrazy mikrostruktury, co znacznie zwiększa atrakcyjność pracy. Wydzielenie sporej liczby wyników poza zakres pracy i umieszczenie ich



w dodatkach/aneksie – sprawia, że praca nie jest przeładowana danymi eksperymentalnymi, a jednocześnie daje czytelnikowi do myślenia, że Doktorantka wykonała znaczną liczbę analiz instrumentalnych, które przeanalizowała i do których nawiązuje.

3. Podsumowanie i wniosek końcowy

Oceniana dysertacja stanowi oryginalne rozwiązanie postawionego problemu, dowodzi ogólnej wiedzy teoretycznej Doktorantki w zakresie nauk chemicznych, a także potwierdza umiejętności prowadzenia samodzielnej pracy naukowej. Niewątpliwym osiągnięciem Doktorantki jest wykazanie wpływu temperatury oraz czasu wygrzewania i utleniania na skład chemiczny, mikrostrukturę i właściwości optyczne nanowarstw powstałych z utleniania związków międzymetalicznych AuSn. W ramach prac badawczych prowadzonych w tematyce rozprawy doktorskiej powstały trzy publikacje naukowe, a Doktorantka wyniki te prezentowała czterokrotnie podczas konferencji naukowych w kraju i za granicą.

W świetle przedstawionej opinii, stwierdzam, że recenzowana rozprawa Pani mgr inż. Aleksandry Olszewskiej pt. „Mikrostruktura oraz właściwości optyczne utlenianych warstw związków międzymetalicznych AuSn” spełnia wymagania ustawy określone w art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (z późn.zm.) i wnioskuję o jej dopuszczenie do dalszych etapów postępowania o nadanie stopnia doktora w dziedzinie nauk ścisłych i przyrodniczych, w dyscyplinie nauki chemiczne.