

Ruda Śląska, 30.10.2018

Dr hab. Inż. Grzegorz Moskał, Prof. PS
Politechnika Śląska, Wydział Inżynierii Materiałowej i Metalurgii
Instytut Inżynierii Materiałowej
40-019 Katowice, ul. Krasińskiego 8

**Recenzja rozprawy doktorskiej mgr inż. Wojciecha Gurdziela
pt.: „Krystalizacja kierunkowa i realna struktura monokryształów
roztworów stałych $\text{Co}_{(1-x)}\text{Ni}_x\text{Si}_2$ ”**

Podstawą formalną niniejszej recenzji jest uchwała Rady Wydziału Informatyki i Nauki o Materiałach Uniwersytetu Śląskiego, dotycząca wyznaczenia mojej osoby jako jednego z recenzentów rozprawy doktorskiej mgr inż. Wojciecha Gurdziela.

Charakterystyka ogólna rozprawy

Recenzowana rozprawa doktorska pod wyżej wymienionym tytułem ma charakter merytorycznie lokujący ją w zakresie zagadnień typowych dla obszaru naukowego inżynierii materiałowej. Dotyczy zagadnień obejmujących wytwarzanie i charakterystykę podstawowych parametrów fizycznych monokryształów typu $\text{Co}_{(1-x)}\text{Ni}_x\text{Si}_2$.

W pierwszej, teoretycznej części rozprawy Doktorant dokonał zwięzłego przedstawienia zagadnień związanych z tematyką rozprawy tj. ogólnej charakterystyki dwukrzemków kobaltu oraz niklu, ze szczególnym uwzględnieniem metod otrzymywania monokryształów tych związków. Dokonał również przeglądu danych literaturowych dotyczących struktury krystalicznej dwukrzemków kobaltu oraz niklu, a także przedstawił dane w zakresie układów podwójnych i potrójnych typu Co-Si, Ni-Si oraz Co-Ni-Si. Kolejne trzy rozdziały części teoretycznej dotyczyły podstawowych zagadnień z zakresu krystalizacji oraz transportu masy i ciepła. Informacje te stanowiły wprowadzenie do finalnego rozdziału dotyczącego metod otrzymywania monokryształów, które również opisał dość zwięźle.

Kolejny element przedstawionej do oceny rozprawy dotyczył tezy pracy doktorskiej. Wskazano, że dotychczasowy rozwój badań w tym obszarze skupiał się jedynie na związkach dwuskładnikowych typu Co-Si i Ni-Si, brak jest natomiast informacji dotyczących krzemków typu Co-Ni-Si i wytworzenie takich materiałów oraz charakterystyka ich wybranych właściwości (istotnych z punktu widzenia potencjalnych zastosowań w mikro i nanoelektronice) stanowi właśnie cel realizowanych badań. W celu udowodnienia postawionej tezy przyjęto konkretne i mierzalne cele badawcze dotyczące wytworzenia metodą Bridgmana

i Czochralskiego monokryształów typu $\text{Co}_{(1-x)}\text{Ni}_x\text{Si}_2$, charakterystyki ich struktury i składu chemicznego oraz oceny właściwości takich jak oporność właściwa, ciepło właściwe i termosila.

W rozdziałach od 10 do 14 Doktorant opisuje sposób przygotowania materiału badawczego w tym charakterystykę właściwości fizykochemicznych materiałów wsadowych, sposób przygotowania i naważenia składników oraz przede wszystkim charakterystykę stanowisk wzrostowych, pozwalających na wytworzenie zakładanych monokryształów. W rozdziale 13 i 14 dokonano szczegółowego opisu parametrów technologicznych wytwarzania monokryształów wraz z dokumentacją fotograficzną. Finalnym elementem tej części rozprawy jest rozdział 15, w którym dokonano opisu przygotowania cięcia próbek do dalszych badań.

Ostatnim elementem tej części rozprawy jest omówienie metod badawczych zastosowanych w analizowanej pracy doktorskiej rozpoczynając od zastosowanych procedur metalograficznych (uwzględniających wpływ gradientu temperatur na strukturę i wady uzyskanych materiałów badawczych), badań rentgenowskich w tym metody Lauego oraz metod pomiaru właściwości fizycznych.

Rozdział 17 ocenianej rozprawy zawiera wyniki badań obejmujące charakterystyką mikrostruktury uzyskanych materiałów, ocenę składu chemicznego stwierdzonych elementów strukturalnych oraz identyfikację składników fazowych obecnych w wytworzonych monokryształach. Najbardziej istotnym elementem tej części badań są analizy jakości uzyskanych materiałów i jednoznaczne stwierdzenie ich monokrystalicznego charakteru, wykazane dzięki badaniom metodą Lauego. Kolejne analizy dotyczyły mikrotwardości oraz badań takich parametrów jak oporność właściwa, temperaturowy współczynnik oporności, termosila i ciepło właściwe.

Finalną część rozprawy stanowi podsumowanie oraz dyskusja wyników. Wyodrębniono również wnioski wynikające ze zrealizowanych badań.

Ocena formalna rozprawy

Recenzowana rozprawa zawiera 133 strony maszynopisu, łącznie z wykazem pozycji literaturowych obejmujących 122 pozycji, oraz 46 rysunków i 12 tabel. W jej skład wchodzi część literaturowa, obejmująca 7 rozdziałów. Autor nie przedstawił podsumowania i wynikającej z niego motywacji prowadzonych badań. Kolejny element pracy to część opisowa obejmująca tezę pracy oraz jej cele. W rozdziałach 10 do 15 przedstawiono opis materiału do badań, sposób wytworzenia próbek oraz opis zastosowanych metod badawczych. Dodatkowo

opis zastosowanych metod znajduje się w poszczególnych rozdziałach części badawczej rozprawy. Ostatnią część rozprawy stanowią wyniki badań wraz z omówieniem wyników, podsumowaniem i wnioskami. Całość zakończono spisem literatury.

Ocena merytoryczna rozprawy

Z punktu widzenia merytorycznego układ rozdziałów jest zwarty, logiczny i zamknięty. Z punktu widzenia poprawności językowej i użytej terminologii, recenzowana praca jest napisana względnie poprawnie, jednakże Doktorant wykazuje wyraźną niechęć do stosowania przecinków i jednoznacznie określonych terminów technicznych. Opisywane zagadnienia merytoryczne są scharakteryzowane językiem zwięzłym, generalnie odnoszącym się do analizowanych zagadnień, ale można spotkać zbędne ubarwienia i niepotrzebne zawiłości językowo-stylistyczne, których główną rolą jest jedynie wypełnienie wolnej przestrzeni. Zdjęcia, rysunki, schematy oraz tabele przedstawione w omawianej pracy wykonane są starannie, a ich przedstawienie jest uzasadnione ich zawartością merytoryczną. Sposób wykorzystania źródeł literaturowych jest poprawny (przy pewnych innych uwagach merytorycznych). Nie stwierdzono w pracy treści, których przywołanie budziłoby wątpliwości co do ich źródła literaturowego.

W części teoretycznej Doktorant przedstawiła w sposób merytorycznie bardzo zwięzły zagadnienie materiałów na bazie układów Co-Si i Ni-Si. Przedstawił również zagadnienia z zakresu podstaw nauki o materiałach dotyczących procesów krystalizacji, transportu masy i ciepła. **Zagadnienia te powinny być zdecydowanie bardziej rozbudowane, albowiem kilka stron na każde z nich nie wyczerpuje nawet w minimalnym stopniu problematyki zagadnień przedstawionych w pracy.** Szczególnie istotnym jest brak danych dotyczących związków potrójnych typu Co-Ni-Si. Niedociągnięcia te Doktorant próbuje nadrobić w części badawczej umieszczając pewne dane jako interpretację uzyskanych wyników. **Ta część rozprawy doktorskiej rodzi pytanie: jakie były podstawy doboru niklu jako modyfikatora związków Co-Si poza ogólnie określonym ich podobieństwem ?**

Przegląd literatury powinien stanowić podstawę do uzasadnienia wyboru tematu. Jednakże w tym przypadku brak jest podsumowania i Autor bezpośrednio przechodzi do tezy i celu rozprawy, skądinąd słusznie określonych. **Podstawowym problemem jest jednak brak określenia kryteriów pozwalających na jednoznaczne stwierdzenie, czy potencjalnie opracowany materiał nadaje się do zastosowań w nano- i mikro-elektronice.**

Kolejna część rozprawy opisuje proces syntezy materiałów oraz metodologię oceny ich struktury i właściwości. W tym obszarze najbardziej interesujący jest opis metodyczny i technologiczny wytwarzania samych próbek oraz dobór miejsc do poboru próbek. W tym miejscu zdziwienie budzi brak zastosowania metody rentgenowskiej oceny topografii Aulytnera. Kolejna kwestia to zastosowanie modyfikacji w metodzie Czochralskiego otrzymywania monokryształów. Proszę o wyjaśnienie na czym ta modyfikacja polegała. Kolejne pytanie do tej części rozprawy dotyczy różnic w strategii poboru próbek dla dwóch metod ich wytwarzania. Skąd ta różnica się bierze i jaki wpływ na uzyskane wyniki ma miejsce poboru próbek monokryształu. Kolejna kwestia metodyczna to kryteria oceny jakościowej monokryształów w metodzie Lauego.

W kolejnym rozdziale przedstawiono wyniki badań strukturalnych obejmujących badania z wykorzystaniem skaningowego mikroskopu elektronowego oraz analizy składu chemicznego w mikroobszarach. Badania te wykazały strukturę ziarnistą uzyskanych materiałów z licznymi wydzieleniami oraz wpływ odległości od ścianki na jakości uzyskanego materiału. Rodzi się zatem, pytanie czy stwierdzenie struktury ziarnistej nie obala założenia o wytworzeniu materiałów monokrystalicznych. Jakie są kryteria, które pozwalają to stwierdzić i jakie metody badań należy zastosować aby to potwierdzić ?

Kolejna część badań dotyczy badań dyfrakcyjnych. Na podstawie przeprowadzonych badań rodzą się następujące pytania. Skąd duży tak nacisk Autora na kwestie natężenia linii dyfrakcyjnych oraz wpływu miejsca pobrania próbki na ten parametr? Kolejne pytanie związane jest z obserwowanym poszerzeniem linii dyfrakcyjnych – z czego ono wynika ? Nie jest to bowiem efekt nakładania się refleksów dyfrakcyjnych innych faz. Czy poszerzenie linii dyfrakcyjnych uwzględniano w obliczeniach parametrów sieciowych > Co oznacza pojęcie jednorodny rozkład linii dyfrakcyjnych? Autor ponadto stwierdził, że linie dyfrakcyjne wytworzonego materiału, czyli $\text{Co}_{(1-x)}\text{Ni}_x\text{Si}_2$ zlokalizowane są pomiędzy liniami faz CoSi_2 i NiSi_2 . Z przedstawionych rysunków to nie wynika. Ponadto stwierdzono brak niektórych refleksów dyfrakcyjnych pochodzących od faz CoSi_2 i NiSi_2 na dyfraktogramie finalnego związku.

Kolejne badania dotyczą mikrotwardości oraz pomiaru wybranych właściwości fizycznych. Wątpliwości budzi celowość pomiarów mikrotwardości. Jakie jest ich znaczenie z punktu widzenia przewidywanych zastosowań ?

Badania oporności właściwej, pomiar termosily oraz ciepła właściwego stanowią niewątpliwie osiągnięcie Doktoranta i wypełniają lukę w literaturze naukowej dotyczącej tego tematu. Nie mniej brak jest jasnych stwierdzeń pozwalających stwierdzić, czy określone w

badaniach wartości wskazują na korzystny wpływ wprowadzenia niklu do związków typu CoSi_2 i czy jest to efekt mający istotne znaczenie aplikacyjne.

W ostatnich dwóch rozdziałach przedstawiono podsumowanie wykonanych badań oraz wnioski. Należy stwierdzić, iż podsumowanie przedstawione przez Doktoranta to generalnie powtórzenie uzyskanych wyników w formie mocno skondensowanej, podobnie jak wnioski. Brak jest odniesienia się do tezy rozprawy tj. stwierdzenia, że zastosowane metody pozwoliły na wytworzenie monokryształów typu $\text{Co}_{(1-x)}\text{Ni}_x\text{Si}_2$ o zadowalającej jakości strukturalnej, a ich właściwości fizyczne pozwalają na ich wykorzystanie w nano i mikro-elektronice.

Ostatnia uwaga dotyczy bibliografii przedstawionej przez Autora. Zakres czasowy publikacji przekracza ponad 100 lat. Od pozycji z roku 1902 do 2015. Przy czym dominują pozycje z lat 80- i 90-tych. Jest to istotna słabość tej rozprawy.

Opinia końcowa

Na podstawie dokonanej oceny rozprawy doktorskiej mgr inż. Wojciecha Gurdziela pt. „Kryształizacja kierunkowa i realna struktura monokryształów roztworów stałych $\text{Co}_{(1-x)}\text{Ni}_x\text{Si}_2$ ”, przygotowanej pod opieką naukową dr hab. Zygmunta Wokulskiego, prof. UŚ stwierdzam, że rozprawa, mimo uwag krytycznych, stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego i technologicznego. Autor wykazała się akceptowalną wiedzą w zakresie inżynierii materiałowej, a w szczególności procesów technologicznych wytwarzania monokryształów. Wyniki przedstawione w rozprawie stanowią jego oryginalny wkład naukowy zwłaszcza w zakresie charakterystyki właściwości fizycznych związków typu $\text{Co}_{(1-x)}\text{Ni}_x\text{Si}_2$.

Przedstawione uwagi to wskazówki do dalszej dyskusji pozwalającej w przyszłości uniknąć pewnych niedociągnięć naukowych, badawczych i błędów technicznych, a przez to pozwalającej na ciągłe doskonalenie warsztatu badawczego przez Doktoranta.

W mojej opinii wymieniona rozprawa doktorska w wystarczającym stopniu odpowiada warunkom stawianym w ustawie o stopniach i tytule naukowym Dz. U. Nr 65 z dnia 14 marca 2003 roku, art. 13.1 i na tej podstawie wnoszę o dopuszczenie Kandydatki do publicznej obrony.

Dr hab. inż. Grzegorz Moskal, prof. nzw w Pol. Śl.

