

dr hab. inż. Tomasz Tański, prof. PŚ  
Kierownik Katedry Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych  
Wydział Mechaniczny Technologiczny  
Politechnika Śląska  
44-100 Gliwice  
ul. Konarskiego 18a

Gliwice, 21 kwiecień 2024 r.

## **Recenzja rozprawy doktorskiej mgr inż. Sebastiana Okrasy zatytułowanej:**

Synteza i charakteryzacja powłok azotku miedzi otrzymanych metodą rozpylania  
magnetronowego

### **Podstawa opracowania**

Podstawę opracowania niniejszej recenzji stanowiła uchwała Rady Dyscypliny Inżynieria Materiałowa podjęta na Politechnice Warszawskiej dnia 26 stycznia 2024 roku, przekazana w piśmie przewodnim przez Panią Przewodniczącą Rady Naukowej Dyscypliny Inżynieria Materiałowa, Panią prof. dr hab. inż. Małgorzatę Lewandowską - (pismo z dnia 22.03.2024r.)

### **1. Krótka charakterystyka pracy**

Przedstawiona mi do zaopiniowania praca doktorska stanowi opracowanie zagadnień sprecyzowanych w tytule i spisie treści pracy. Pracę podzielono w sumie na **dziesięć** rozdziałów, nie wliczając Streszczenia (trafne i zwięzłe), Abstractu (angielskie tłumaczenie Streszczenia), Spisu treści i Wprowadzenia (dość pobieżne, zakończone akapitem, końcowa puenta pasuje bardziej do adnotacji autorskiej lub podziękowania). **1** rozdział to przegląd literatury (podzielony na **3** podrozdziały, w którym przedstawiono aktualny stan wiedzy, w zakresie: (a) charakterystyki azotku miedzi, który jest przedmiotem badań, (b) technologii fizycznego osadzania z fazy gazowej, w tym także tych które wykorzystuje się do konstruowania cienkich warstw azotku miedzi, (c) modelu wzrostu warstw otrzymywanych z fazy gazowej. Analiza literaturowa aktualnego stanu wiedzy w zakresie własności, (mikro)struktury i metod wytwarzania azotku miedzi objęła: charakterystykę fazy, jej własności, zastosowanie, metody wytwarzania i analizę morfologii. Przegląd jest skonstruowany poprawnie, a wiadomości w nim są przydatne i zgodne z podjętą tematyką.

Autor podpira się w swoich opisach literaturą światową, która dość skrupulatnie koresponduje z treścią rozprawy. Dużą zaletą każdego opracowania przeglądowego jest opis/charakterystyka zbliżonych lub tożsamyh badań realizowanych w innych, najlepiej wiodących ośrodkach naukowych na świecie, co także można znaleźć w studium Pana Magistra. Wydaje się jednak, że dość często umieszczane (wewnątrz zdań) cytowania skutecznie zaciemniają przekaz informacji. Przedstawiony na stronach od 13-44 przegląd piśmiennictwa, nawet niezorientowanemu w tematyce pracy czytelnikowi, w łatwy sposób przybliży tematykę przedstawionego przez doktoranta osiągnięcia naukowego. Nie mniej jednak pomimo widocznej dużej staranności opracowania rozprawy Autor nie ustrzegł się, w kilkudziesięciu miejscach w pracy drobnych błędów językowych, tj. tzw. literówek, błędów interpunkcyjnych, „zjadania” końcówek, niewłaściwie zastosowanego sformułowania lub słowa, które zaznaczyłem w egzemplarzu dostarczonej do mnie kopii pracy, bez ich wskazywania w recenzji. Z reguły trudno jest ich uniknąć, nawet w opracowaniach szczegółowo sprawdzanych, dlatego też w mojej opinii nie mają one większego wpływu na jakość opracowania i nie obniżają ogólnej, dobrej oceny rozprawy doktorskiej. Dodatkowo dla przejrzystości samego opracowania sugeruje, unikać na przyszłość „pustych stron”, tzn. dobrą praktyką wydawniczą jest fakt wypełniania całości strony maszynopisu tekstem i/lub wynikami badań, natomiast w recenzowanej pracy pojawiają się takie strony, które są zapełnione tylko w pewnym %. W opracowaniu przeglądu można także wskazać część schematów/rysunków nieproporcjonalnych i słabszej jakości. Natomiast bardzo dobrze zaplanowany koncepcyjnie rysunek nr 18 mógłby być z kolei nieco bardziej rozbudowany, nawet rozmiarowo tylko na jego korzyść. Warto zauważyć, że na stronie 14 pracy występuje błąd logiczny, który występuje także w późniejszych częściach pracy (np. str. 65, 80). Przy opisie struktury fazy  $\text{Cu}_3\text{N}$ , Autor pisze, że azotek miedzi krystalizuje w sieci regularnej o strukturze antyzomorficznej trójtlenku renu, tym czasem chodziło, jak sądzę o fakt, że badana faza  $\text{Cu}_3\text{N}$  ma strukturę perowskitu o ogólnym wzorze  $\text{ABX}_3$ , do której także należy trójtlenek renu, takie zapisy można także odnaleźć w literaturze na którą powołuje się Doktorant. Tego typu struktury odgrywają znaczącą rolę w chemii i fizyce materiałów, z uwagi na ich szeroką obecność i duży zakres użytecznych własności.

W rozdziale 2 nazwanym Częścią Eksperymentalną sprecyzowano cele i zakres pracy (w którym wskazano, że będą badane własności elektroniczne, gdzie w późniejszym etapie pracy wskazywane są właściwie w większości własności optyczne, więc może lepiej by było użyć sformułowania własności fizyczne), a także postawiono trafną Hipotezę pracy. Ostatnią część rozdziału drugiego stanowi metodyka i opis materiału do badań. W rozdziale 6.3 możemy



odnaleźć schemat nr 24, który wskazuje jak szeroki zakres badań i jak czasochłonny eksperyment opracował i przedstawił w dysertacji Doktorant. Mnogość zmiennych w eksperymencie budzi mój szacunek. W części opisów tj. czytając opis badań wykonanych za pomocą specjalistycznego narzędzia jakim jest transmisyjny mikroskop elektronowy można odnieść wrażenie niedosytu informacyjnego oraz napotkać kilka błędów logicznych w opisie badań mechanicznych, jak np. „węgelnik diamentowy w kształcie Berkovitcha” gdzie najpewniej chodziło o kształt ostrosłupa trójściennego. W **części II** pracy zmieścił się także najważniejszy opis, tj. opis wyników badań, a także Podsumowanie, Literatura i inne. W opisie badań w moje ocenie dominujące i trafne badania dotyczyły analiz strukturalnych, z wykorzystaniem mikroskopii elektronowej, w tym w szczególności skaningowej oraz badania z wykorzystaniem dyfraktometru rentgenowskiego i spektroskopu Ramana. Nie bez znaczenia dla spójności postawionej tezy pozostają badania optyczne wykonane z użyciem spektrofotometru oraz badania emisyjnej spektroskopii optycznej samej plazmy.

Jak wspomniano powyżej praca zawiera obszerny– **spis literatury**, tj. 333 pozycji literaturowych (artykułów naukowych, opracowań twardych, patentów, norm, informacji pozyskanych ze stron www, wśród nich znajdują się także współautorskie opracowania Autora i Promotora pracy), **Spis tabel i rysunków, Wykaz skrótów i oznaczeń stosowanych w pracy**. Sumarycznie praca jako opracowanie zwarte liczy 165 stron.

## 2. Ocena rozprawy doktorskiej

Cel poznawczy rozprawy ukierunkowany został na wytworzenie z wykorzystaniem metody plusowego rozpylania magnetronowego (PMS) cienkich powłok azotku miedzi o zaprojektowanej strukturze i w konsekwencji korzystnym zestawie własności mechaniczno-użytkowych. Dla dowiedzenia słuszności przyjętej hipotezy pracy i określonych założonych celów pracy Autor rozprawy dobrał odpowiednie materiały, zakres eksperymentu i metodykę badawczą, która w dużym skrócie pozwoliła na identyfikację wytworzonych struktur cienkopowłokowych. Co więcej, dowiódł, że aktywacja różnych mechanizmów technologicznych ma bezpośrednie przełożenie na mikrostrukturę uzyskanej powłoki, począwszy od poziomu atomowego i wynikających z tego zmian własności. Ponadto szczegółowe badania strukturalne, w tym także spektroskopia ramanowska oraz optyczna, pozwoliły pogłębić naszą wiedzę naukową na temat budowy i własności wytworzonych struktur oraz mechanizmów je tworzących. Przez co jesteśmy w stanie lepiej zrozumieć złożone zjawiska zachodzące w

badanych materiałach. Jest to niezwykle istotne z materiałoznawczego punktu widzenia, ponieważ brak zrozumienia wpływu technologii na zmiany mikrostrukturalne, a w konsekwencji, na własności gotowego wyrobu może być przyczyną znacznych rozbieżności pomiędzy przewidywanym, a rzeczywistym zachowaniem się materiału w warunkach eksploatacyjnych, a przecież projektując materiał pod wskazany wyrób oto właśnie nam chodzi!

Godnym podkreślenia jest w moim przekonaniu umiejętne wykorzystanie danych literaturowych, racjonalne opracowanie i realizacja niezbędnego zakresu badań. Takie podejście sprzyjało umiejętnemu powiązaniu cząstkowych badań w pewną całość związaną merytorycznie z tematem i tezą dysertacji. Otrzymane wyniki badań, ich opracowanie oraz interpretacja pozwalają na stwierdzenie, iż cele pracy zostały osiągnięte, a przyjęta teza rozprawy doktorskiej została dowiedziona. Ponadto poszerzona została wiedza i doświadczenie badawcze w zakresie struktury i własności wytworzonych cienkich powłok azotku miedzi.

Jak starałem się wykazać omawiając zasadnicze elementy badań, recenzowana praca stanowi twórcze rozwinięcie zagadnień teoretycznych i praktycznych. Osiągnięte przez Autora rezultaty można uważać za istotne, aktualne i liczące się w tym obszarze, stanowią znaczny wkład w uzupełnienie aktualnego stanu wiedzy.

Dokonany przegląd literatury oraz krytyczna ocena otrzymanych rezultatów pozwala sądzić o bardzo dobrym rozeznaniu problematyki badawczej, jak też o świadomości Autora o koniecznym do wykonania zakresie prac zmierzających do odpowiedzi na przyjętą tezę rozprawy i jej cele oraz wynikające stąd pytania badawcze. Godny podkreślenia jest fakt krytycznego podejścia zarówno do doniesień literaturowych, jak też do wyników własnych prac. Doktorant tworzy, jak sądzę świadomie bardzo dobre kooperacje pomiędzy poszczególnymi wynikami, w szczególności w odniesieniu do badań spektroskopowych. W moim przekonaniu zaplanowany i wykonany eksperyment to żmudna i niewdzięczna praca, która dość skrupulatnie udowadnia poszczególne kombinacje zastosowanych opcji technologicznych.

Naukową część rozprawy kończy niestety drobne symboliczne podsumowanie, które w swojej istocie jest streszczeniem pracy. Szkoda bo nieodzownym uzupełnieniem i konkluzją poszczególnych rozdziałów było by podsumowanie stanowiące polemikę Autora z dotychczasowymi doniesieniami naukowymi w temacie przedkładanej pracy oraz odpowiedź na zadane w części eksperymentalnej pytanie: czy możliwe jest świadome i powtarzalne projektowanie technologii wytwarzania cienkich powłok  $\text{Cu}_3\text{N}$  o zadanej strukturze i własnościach. Niestety w konsekwencji braku podsumowania, zabrakło także wniosków, które



co jakiś czas pojawiały się nieśmiało w poszczególnych rozdziałach opisujących wyniki badań, jednakże nigdy finalnie nie wybrzmiały w pracy, co uważam za błąd, w szczególności w takiej wielowątkowej pracy.

### **Uwagi szczegółowe**

Wczytując się wnikliwie w rozprawę doktorską nasuwają się następujące uwagi, komentarze, czy też pytania:

1. Jaka była główna przesłanka do zastosowania w badaniach pierwiastków lekkich, a takowym jest azot (stechiometria pomiędzy N i Cu), techniki badawczej EDS-spektroskopii dyspersji energii (punktowej lub powierzchniowej nie wskazano), z uwagi na swoje ograniczenia tego typu wyniki badań mogą być traktowane tylko jako wartość przybliżona, dotyczy to także innych pierwiastków (C, O, H, Li, Be, B, F, Ne), składy chemiczne mają wyłącznie charakter informacyjny i nie mogą być wykorzystywane jako skończone wartości stężeń pierwiastków, odpowiednim badaniem może być uznana metoda Electron Energy Loss Spectroscopy?
2. Z wykorzystaniem jakiej techniki badawczej zbadano chropowatość warstw azotowych, wartości podane w tabeli 3?
3. Proszę o wskazanie co dla Pana oznacza sformułowanie subtelna zmiana, właściwie tego typu symbolika przewija się przez całą pracę?
4. Proszę wskazać w jakim celu użyto techniki wysokorozdzielczej TEM, dość skrótowo opisana w metodyce, posłużyła jedynie w mojej opinii do potwierdzenia charakteru struktury nanometrycznej, co również wskazano w metodzie XRD, mimo że są wykonane dyfrakcje brak ich rozwiązania, brak szczegółowej analizy z wykorzystaniem tej subtelnej techniki obrazującej morfologię i strukturę badanych faz i ich koherencji?
5. Proszę wskazać różnice pomiędzy warstwą i powłoką, z uwagi na fakt, że w pracy pojawia się sformułowanie warstwa azotku miedzi.
6. Brak rysunków wskazanych jako 56 b i c, to raczej uwaga, nie pytanie.

### **Sugestie**

1. Myślę, że warto się pokusić przy tak obszernych eksperymencie, aby stworzyć jakiś przewodnik dla czytelnika lub zalecenia technologiczne w formie kart technologicznych, w których były by zestawienia wybranych wyników badań i ścieżki technologiczne, które prowadzą do określonych rezultatów. Taka forma prezentacji w wielowątkowej pracy z

całą pewnością przyniosłaby pozytywny efekt, formę wskazówek, co należy zrobić żeby uzyskać wskazaną strukturę o oczekiwanych własnościach.

2. Sugeruje także dobór zdjęć struktur bardziej czytelnych o odpowiednim kontraście, dostosowanych do formy publikacji, dotyczy to analiz z SEM, dla przykładu rys. 42, 45, 53, 54.
3. Podrozdział 7.2.2 połączyłbym poprzednim podrozdziałem z 7.2.1, takie połączenie nie będzie ze szkodą dla pracy, a 7.2.2 właściwie nie wnosi nic samodzielnego.
4. Analiza treści pracy wskazuje, że wykres nr 33 jest zbędny, ponieważ przedstawia tożsame wyniki jak w tabeli nr 4, co ciekawe podobny ideowo rys nr 36 daje już pewne krytyczne spojrzenie na wyniki, dlatego sugeruje, na podstawie analizy przydatności prezentowanych wyników badań, aby zrobić ich zestawienie zbiorcze, tj. widzimy to na rys 36, które by obrazowało i wskazywało, jak zaplanować eksperyment, aby uzyskać odpowiednią strukturę powłoki/warstwy.

#### **Przedstawione powyżej pytania i uwagi, mające charakter polemiki.**

#### **Mocne strony pracy**

Do mocnych stron pracy z zakresu wykonanych i opracowanych badań z całą pewnością należy zaliczyć:

1. *Diagnostykę plazmy magnetronowej*, dodatkowe pytanie kieruje do Doktoranta: Czy na dzień dzisiejszy, po wykonanym eksperymencie, na podstawie wykonanych badań wiadomo jaki skład plazmy jest optymalny?
2. *Rozdział 7.4. Obróbka cieplna warstwy  $Cu_3N$* , w szczególności na uznanie zasługują badania porównawcze XRD i Raman, które w połączeniu z analizą temperatur dają pełny obraz stabilności fizycznej wytworzonych faz, co niezaprzeczalnie przyniesie korzyści przy projektowaniu praktycznych zastosowaniach powłok azotku miedzi, w szczególności gdy mamy do czynienia z fazą stabilną w zakresie niskich temperatur.
3. W badaniach z podrozdziału 7.5.2 wskazano i potwierdzono zależności składu fazowego materiału w korelacji z jego własnościami optoelektronicznymi, co w dalszej perspektywie może przybliżyć nas do sprecyzowania aplikacyjnego charakteru osiągnięcia.
4. Autor wykazuje się erudycją, w tym zakresie dyscypliny naukowej „Inżynieria Materiałowa” oraz pozyskał umiejętność stawiania i rozwiązywania problemów

badawczych i właściwego doboru komplementarnego i szerokiego zestawu metod badawczych oraz ich pełnego opanowania praktycznego.

### **3. Wniosek końcowy**

Determinacja z jaką Autor starał się rozwiązać problem naukowy oraz ogromna praca włożona w bardzo szeroki zakres badań, a także jak sądzę w przygotowanie dysertacji doktorskiej (forma graficzna, dokumentacja badawcza, a szczególnie metalograficzna) budzą mój szacunek.

Stwierdzam, że w mojej opinii przedstawiona rozprawa spełnia wymagania stawiane dysertacjom doktorskim, zgodnie z Ustawą z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. z 2017 r. poz. 1789 z późn. zm.), a także wymaganiami określonymi w art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r.- Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2018 r. poz. 1668 ze zm.). W związku z powyższym wnoszę do Rady Dyscypliny Inżynieria Materiałowa Politechniki Warszawskiej o jej dopuszczenie do dalszego procedowania.

