

Prof. dr hab. inż. Witold Posadowski
Politechnika Wrocławska
Wydział Elektroniki, Fotoniki i Mikrosystemów
ul. Janiszewskiego 11/17
50-372 Wrocław
e-mail: witold.posadowski@pwr.edu.pl

Wrocław, 24.04.2025

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr inż. Oskara Moraczyńskiego

**Powłoki Al-Si – rola tlenu jako gazu reaktywnego w kształtowaniu cech powłok w procesie
PVD magnetronowego rozpylania**

Promotorzy:

Dr hab. Inż. Barbara Kucharska, prof. Uczelni

Dr inż. Marcin Makówka

*Recenzja rozprawy doktorskiej o ww. tytule została opracowana na podstawie uchwały Rady
Dyscypliny Naukowej Inżynieria Materiałowa WIPiTM Politechniki Częstochowskiej, podjętej
na posiedzeniu w dniu 30.01.2025 i powołującej prof. Witolda Posadowskiego na recenzenta
rozprawy doktorskiej mgr inż. Oskara Moraczyńskiego.*

Wstęp-wprowadzenie

Modyfikacja i pokrywanie powłokami powierzchni elementów metalowych (i nie tylko) to istotne zagadnienia w szeroko rozumianych technologiach mechanicznych. Dotychczas stosowane metody wytwarzania powłok ochronnych (metoda zanurzeniowa, galwanizacja, anodyzacja itp.) są w większym lub mniejszym stopniu szkodliwe dla środowiska, ze względu na zachodzące elektrochemiczne reakcje. Wyzwaniem staje się poszukiwanie możliwości wytwarzania powłok metodami bardziej ekologicznymi, przy zachowaniu (a nawet polepszeniu) ich szeroko rozumianych właściwości ochronnych. Poszukiwanie nowych rozwiązań techniczno-technologicznych stosowanych w innych dziedzinach jest dobrym wyborem do kreowania oryginalnych metod otrzymywania powłok. Przykładem może tu być opracowanie technologii nanoszenia warstw azotków tytanu (mikroelektronika próżniowa), jako pokryć utwardzających, antykorozyjnych i zabezpieczających powierzchnie narzędzi mechanicznych. Znaczące wydłużenie czasu życia wiertła, frezów, stempli itp. z naniesionymi warstwami TiN, to dobry przykład stosowania mieszanych technologii, powstających na styku dziedzin (mikroelektronika – mechanika).

Tematyka rozprawy doktorskiej mgr inż. Oskara Moraczyńskiego obejmuje zagadnienia leżące na pograniczu dziedzin: szeroko rozumianych technologii materiałów (materiałoznawstwo) i technologii cienkowarstwowych mikroukładów (stosowanych np. w elektronice półprzewodnikowej). W zastosowaniach mechanicznych badane są powłoki, a w aplikacjach mikroelektronicznych mówi się o cienkich warstwach. Uwzględniając to, recenzent używa zamiennie określeń „warstwa/powłoka”.

Doktorant wskazuje na pewien usystematyzowany ciąg przy poszukiwaniu materiałów na powłoki ochronne. Przeciwstawia powłokom Al (znane z literatury) oraz powłokom Al-Si

(wytwarzane metodą ogniową), alternatywne rozwiązanie technologiczne – powłoki Al-Si-O (otrzymywane metodami PVD). W ramach swoich prac badawczych nad warstwami Al-Si, szuka nowych opcji technologicznych poprzez modyfikowanie tlenem tych warstw i dąży do wytworzenia warstw ochronnych (Al-Si-O) o zwiększonej funkcjonalności.

Realizacja programu badawczego na pograniczu dziedzin niejako automatycznie pozwala spełnić wymagania co do nowatorstwa badań wykonanych przez mgr inż. Oskara Moraczyńskiego. Sięgnięcie po rozwiązania technologiczne, stosowane „na pograniczu” różnych dziedzin, zmusza doktoranta do zapoznania się z metodami i procedurami technologicznymi, raczej nie stosowanymi przez niego w swoich pracach naukowo-badawczych.

Celem pracy doktorskiej mgr inż. Oskara Moraczyńskiego było zbadanie wpływu domieszki tlenowej w atmosferze ($\text{Ar}+\text{O}_2$) procesu rozpylania magnetronowego na budowę i właściwości powłok Al-Si-O, otrzymywanych z targetów, wykonanych z materiałów o różnej zawartości procentowej aluminium i krzemu.

Charakterystyka ogólna pracy

Rozprawa doktorska mgr inż. Oskara Moraczyńskiego ma charakter technologiczny. Doktorant badał możliwości zastosowania metody magnetronowego rozpylania do wytwarzania warstw na bazie krzemu i glinu, jako powłok ochronnych. Doktorant w swoich badaniach stosował rozpylanie reaktywne (osadzanie warstw w obecności $\text{Ar}+\text{O}_2$) oraz rozpylanie niereaktywne (osadzanie warstw w obecności Ar).

Wybór metody magnetronowego rozpylania jest jak najbardziej uzasadniony, ponieważ gwarantuje „czystość” procesów próżniowego osadzania i zapewnia ich „ekologiczność”. Ponadto, metoda ta pozwala na pokrywanie powierzchni wielkogabarytowych, co może być szczególnie przydatne w procesach przemysłowych.

W pierwszych rozdziałach rozprawy doktorant wprowadza czytającego w tematykę warstw otrzymywanych metodami próżniowego osadzania (metody PVD), przedstawiając w uproszczony sposób warunki ich nanoszenia przy obniżonym ciśnieniu. Niestety, doktorant nie ustrzegł się w tym fragmencie swojej rozprawy opisów nieprecyzyjnych. Na przykład niedokładnie interpretuje zjawiska zachodzące w obniżonym ciśnieniu. I tak np. na str.10 twierdzi, że **„Uzyskanie dobrych jakościowo warstw metodami PVD wymaga, aby średnia droga swobodna...była większa niż odległość między źródłem rozpylanego materiału a podłożem.”** – nie zawsze tak jest, bo procesy rozpylania w większości przypadków zachodzą w obecności gazu roboczego przy ciśnieniach rzędu $0.1\div 10$ Pa ($\sim$ mTorr) i średnia droga swobodna może być kilka razy mniejsza od odległości podłoże-target. Bardziej krytyczne są wymagania odnoszące się do czystości technologii próżniowych (tło gazowe procesu próżniowego, czystość stosowanych materiałów).

Doktorant używa zamiennie pojęć plazma i wyładowanie jarzeniowe, a przecież określenia te nie są zamiennikami. W metodzie rozpylania magnetronowego mówimy o wyładowaniu jarzeniowym.

Doktorant opisuje zjawisko rozpylania magnetronowego, niestety ze zbyt daleko idącymi uproszczeniami. Na przykład w opisie źródeł magnetronowych (str.18) jest napisane, że: **...jest metoda magnetronowego rozpylania, która swą nazwą zawdzięcza zastosowaniu pola magnetycznego wokół targetu. Odpowiednio ukształtowane przez magnetrony pole magnetyczne podczas procesu osadzania, umożliwia uzyskanie znacznie większej gęstości atomów i jonów materiału powłokowego, czego efektem jest wzrost prędkości osadzania powłok...**, co jest daleko idącym uproszczeniem. Obok niezręczności stylistycznych zwartych

w powyższym zdaniu, istotną informacją byłoby podkreślenie roli elektronów wtórnych, których obecność stanowi o specyfice procesu rozpylania magnetronowego. Używane są niewłaściwe terminy, np. na str.19 pojawia się określenie ...**Natężenie rozpylania**... (chodzi o wydajność rozpylania); dalej jest ...**Ruch atomów odbywa się za sprawą ich energii kinetycznej**... – pomijając niezręczność stylistyczną, lepiej by było powiedzieć o energii, jaką uzyskują wybite z targetu atomy, w skrzyżowanych polach elektrycznym i magnetycznym. Z kolei na str.20 napisano –...**Niezbalansowany magnetron posiada dodatkowe mocniejsze linie pola magnetycznego na obwodzie tarczy(targetu), gwarantując w ten sposób obecność w większym zakresie plazmy o niskim ciśnieniu** – recenzentowi trudno jest dostrzec w tym zdaniu jakiś sens.

Recenzent sugerowałby w tym kontekście raczej wzbogacenie wiedzy o właściwą informację na temat rozpylania magnetronowego. Chodzi jednak o informację bez opisów żargonem technicznym, skrótów myślowych i uproszczeń.

Układ, organizacja rozprawy

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska liczy 166 stron, chociaż właściwa treść bez załączników i spisów zawarta jest na 136-u stronach. Została ona podzielona na siedem rozdziałów. Zaczynając od pierwszego, wstępnie są prezentowane dane literaturowe, odnoszące się do klasyfikacji metod wytwarzania oraz nomenklatury definiującej pojęcia warstwy wierzchniej i powłoki. W rozdziale tym doktorant opisuje również metodę rozpylania magnetronowego, podając charakterystykę procesu i związane z tym warunki osadzania warstw. W drugim zostaje określony cel pracy, a w trzecim przedstawiono etapy wykonane w ramach prac naukowo-badawczych. Metodyka badań została zaprezentowana w rozdziale czwartym, natomiast ich wyniki pokazano w rozdziale piątym. Wyniki badań oraz ich analiza to treść kolejnych rozdziałów, piątego i szóstego. Analizy i dyskusja uzyskanych wyników dały podstawę do podsumowania i wniosków siódmego rozdziału. Rozdziały 4, 5, 6 podzielono na podrozdziały i w pewną konfuzję wprowadza ich ilość. Traci na tym przejrzystość rozprawy, a wydaje się, że lepszym rozwiązaniem mogłoby być stosowanie podtytułów w obrębie danego rozdziału. Stąd, spis treści rozprawy jest nadmiernie rozbudowany, a niektóre podrozdziały mogłyby być po prostu oznaczone podkreśleniem lub wytłuszczeniem czcionki, bez „dokładania” kolejnego podrozdziału. Według recenzenta wpłynęło by to pozytywnie na zwartość i klarowność prezentowanego tekstu.

Odnosnie przejrzystości tekstu, recenzent sugerowałby skrócenie rozdziałów poświęconych opisowi otrzymywania warstw/powłok metodami PVD, co wpłynęłoby na większą zwięzłość rozprawy. Zaprezentowanie (nawet w skrótowej formie) różnych metod rozpylania jonowego i parowania „zamazuje” główny wątek rozprawy. W tym kontekście, recenzent sugerowałby ograniczenie informacji na temat innych metod PVD. Podawanie informacji nt. metod w bardzo okrojonej formie nie ma większego sensu, bo ani nie wyjaśni to istoty danej metody osobie nie związanej ściśle z tematyką, a z kolei czytającemu biegłemu w poruszonym zagadnieniu, pozostawi uczucie niedosytu informacji. Właściwie podrozdziały 1.3, 1.4 i 1.5 mogłyby być usunięte, jako nie wnoszące wiele w tematykę próżniowego nanoszenia warstw za pomocą magnetronowych układów rozpylających.

Stan wiedzy - bibliografia

Spis literaturowy liczy 172 pozycje, z czego 15 to prace opublikowane po 2020 roku. Recenzent ma kilka uwag krytycznych do tej części rozprawy.

Być może lista publikacji z ostatnich lat jest dłuższa, jednak przy kilku pozycjach nie podano roku publikacji (np. pozycje 12, 28, 40, 55, 124, 125). Lista „niefrasobliwości” popełnianych przez doktoranta w opisie bibliograficznym obejmuje też sporadyczne pomijanie informacji o stronach publikacji zamieszczonej w danym czasopiśmie. Bez sensu jest również umieszczanie w tekście rozprawy tytułów artykułów przy ich cytowaniu (są one przecież podane już w spisie literatury). Niepotrzebnie zwiększa to objętość tekstu rozprawy, a wystarczyłoby przecież umieszczenie tylko odniesienia do wskazanego cytowania np. [00] tak, jak to jest praktykowane w opracowaniach naukowych. Doktorant „wpada zresztą w sidła” swojej metodologii i np. na str. 30 podaje informację o cytowanej literaturze w formie – „...**zaprezentowano w pracy [132] (Kucharska, Wróbel, Mechanik)**” – co sugeruje, że trzecim autorem jest bliżej nieznaną Mechanik (a to przecież tytuł czasopisma!). Niewłaściwe jest „wtórne” cytowanie autorów. Na przykład na str. 24, podpis pod rysunkiem Rys. 1.18 - **Model struktury strefowej powłok wg. Andersa [7]** – podczas gdy w spisie literatury pod pozycją [7] widnieje L.A. Dobrzański, **Podstawy nauki o materiałach i ...**. Właściwym byłoby zacytowanie publikacji oryginalnej czyli **André Anders, A structure zone diagram including plasma-based deposition and ion etching, Thin Solid Films, 518, (2010), pp. 4087-4090.**

Forma zapisywania pozycji literaturowych powinna być jednorodna. Tytuły cytowanych artykułów są raz pisane czcionką-kursywa, raz standardową czcionką; nazwisko autora pisane z małej litery [57] oraz inne literówki negatywnie wpływają na klarowny odbiór pracy. Tytuły cytowanych prac w spisie literatury powinny być zapisywane czcionką-kursywa, zyskuje na tym edycja rozprawy.

Niestety, na liście publikacji doktorant nie wykazał swojego wkładu publikacyjnego. Nie cytuje żadnej ze swoich prac, związanych w mniejszym lub większym stopniu z tematem rozprawy. Wydaje się to dość dziwne, tym bardziej, że recenzent znalazł prace współautorskie doktoranta (np. **Wpływ krzemu na strukturę i właściwości powłok ogniowych na bazie aluminium**, Zinchuk Andrii, Moraczyński Oskar, Kucharska Barbara, *Inżynieria Powierzchni*, 2019, nr 2, s. 16-21; **Analiza powłok Al-Si pod kątem podatności do zginania**, Moraczyński Oskar, Zinchuk Andrii, Kucharska Barbara, *Inżynieria Powierzchni*, 2019, nr 3, s.3-9), które mogły z powodzeniem znaleźć się w bibliografii (dodatkowym „plusem” przy zacytowaniu prac doktoranta jest wskazanie, że nazwisko doktoranta jest na pierwszym miejscu wśród autorów – w drugiej z wymienionych publikacji). Autor stosował trochę nieuporządkowany sposób przedstawienia listy pozycji bibliograficznych cytowanych w pracy, podczas gdy w większości przypadków stosowane jest alfabetyczne uszeregowanie kolejnych pozycji literaturowych. Ułatwia to wyszukanie określonych publikacji podczas zagłębiania się w tematykę rozprawy.

Podsumowując, rozpoznanie literaturowe (mimo, że obszerne i wystarczająco kompletne) jest przedstawione w sposób chaotyczny i nieuporządkowany, co niepotrzebnie obniża pozytywny odbiór rozprawy.

Otrzymywanie warstw/powłok

Doktorant otrzymuje warstwy metodą rozpylania magnetronowego specjalnie spreparowanych targetów Al-Si (materiałem rozpylanym były stopy AlSi7 i AlSi11). Warstwy/powłoki były otrzymywane w wyniku standardowego rozpylania w argonie oraz w procesie reaktywnym w mieszaninie argonu i tlenu.

Jak wspomniano wcześniej badania naukowe na pograniczu dziedzin zmuszają do zrozumienia zasad działania, mechanizmów i nomenklatury związanej z daną dziedziną. W tym wypadku, konieczne jest głębsze zapoznanie się z technologią osadzania warstw metodą

rozpylania magnetronowego. Ogólna charakterystyka takich warstw powinna sprzyjać poprawnemu ocenieniu przydatności ich jako powłok ochronnych osadzanych na powierzchni metalowych podłoży

Modyfikowanie właściwości warstw może odbywać się w wyniku zmian parametrów technologicznych procesu oraz poprzez stosowanie różnych wersji konstrukcyjnych źródeł magnetronowych. Parametrami procesu rozpylania są gęstość mocy wydzielanej w targecie, napięcie polaryzacji i temperatura podłoża, odległość target-podłoże, skład procentowy atmosfery procesu rozpylania, ciśnienie robocze procesu i innych. Wśród wersji konstrukcyjnych procesów rozpylania magnetronowego można wymienić między innymi magnetron zbalansowany, niezbalansowany, wzajemne sprzężenie magnetronów (tzw. *closed field*; -*open field*, napylanie *off-axis* itd.).

Pogłębione zapoznanie się z istotą rozpylania magnetronowego staje się w tym wypadku niezbędne i doktorant powinien wykazać się na tym polu trochę większą dociekliwością. Niestety, abstrahując od niedoskonałości stylistycznych, autor w kilku fragmentach niewłaściwie opisuje procesy magnetronowego rozpylania. Popelniane są błędy wynikające z dość dowolnej interpretacji zjawisk i parametrów oraz związane z stosowaną nomenklaturą. Na przykład opis na str. 41 jest niepoprawny stylistycznie i „technicznie”. Sformułowania typu: - **...gaz jonizujący Ar...; ...głównymi zmiennymi osadzania były: materiał rozpylany i obecność gazu reaktywnego – O₂ w komorze osadzania;** - a bardziej właściwe byłoby: *...gazem roboczym podczas procesów otrzymywania powłok metodą rozpylania były Ar lub mieszanina Ar+O₂ (w zależności od wybranego reżimu pracy magnetronu – mod niereaktywny; mod reaktywny). Powłoki były nanoszone w komorze próżniowej z targetów o różnych składach procentowych, AlSi7 i AlSi11.*

Doktorant, niezbyt zręcznie, opisuje sam proces nanoszenia warstw metodą rozpylania magnetronowego. Widoczne jest to np. w tabeli 4.3 (*Główne parametry osadzania powłok PVD*). Warunki osadzania warstw metodą magnetronowego rozpylania zostały przedstawione dla powłok otrzymywanych przy natężeniach przepływu gazu roboczego O₂-15sccm/Ar-25sccm i informacja taka być umieszczona w opisie tabeli. Informacje umieszczone w tej tabeli są niejednoznaczne, a nawet błędne. Pojęcie „**Próżnia resztkowa**” to nazwa żargonowa. Właściwa nazwa to *ciśnienie końcowe* lub *ciśnienie gazów resztkowych*. Z oznaczenia kolumny 4 „*ciśnienie Ar/Ar+O₂*” wynika, że w atmosferze procesu rozpylania był i tlen i argon, co przeczy informacji w kolejnej kolumnie, gdzie tylko w wierszu 2-im i 4-tym widać przepływ tlenu. Zatem właściwszym byłoby opisanie kolumny 4-ej mianem „*ciśnienie gazu roboczego*” (podczas procesu rozpylania), a z kolejnej kolumny wynikałoby, że raz proces był prowadzony w czystym argonie (Ar), a raz w mieszaninie argonu i tlenu (Ar+O₂). Kolejnym niejasnym stwierdzeniem jest opis kolumny 6-ej. Co oznacza „**Polaryzacja [Vimp]**”, czy chodzi o polaryzację podłoża, oraz czy jest to polaryzacja napięciem stałym czy impulsowym (i jeśli już, to powinno zapisane „napięcie polaryzacji”). W kolumnie przedostatniej tabeli 4.3 pojawia się zapis „**Moc i napięcie magnetronów**”, podczas gdy wartości podawane w kolejnych wierszach są wartościami *mocy i prądu*. Dodatkowo pojawia się zapis „*mocy odb.*”, co to za moc? Z opisu stanowiska (rys.4.10c) widać, że podłoża były umieszczane na obracającym się nośniku (karuzeli) i kolejno były napylane podczas „przechodzenia/rotacji” przed targetami identycznych magnetronów. Skoro tak, to nasuwa się pytanie, skąd biorą się różne parametry elektryczne (jakieś wyjaśnienie?). W odniesieniu do podawanych parametrów procesu rozpylania, recenzent sugerowałby doktorantowi podawanie „*gęstości mocy wydzielanej w targecie [W/cm²]*”, czyli odniesienie mocy targetu do jego całkowitej powierzchni (lub powierzchni efektywnie trawionej). W tym kontekście właściwe by było bardziej „detaliczne”

zapoznanie się doktoranta z modami reaktywnego rozpylania magnetronowego w tzw. modach: metalicznym, przejściowym i dielektrycznym.

Słabe strony rozprawy - uwagi krytyczne

Treść rozprawy jest niestety „skażona” kolokwializmami, żargonem technicznym, skrótami myślowymi. Zdarzają się nieadekwatne określenia techniczne. Recenzent ubolewa nad miejscami niewłaściwą formą stylistyczną rozprawy. Jest to tym bardziej dziwne, że przy opisywaniu wyników badań i ich analizy, opisy już są stylistycznie poprawnie. Niezrozumiałe również dla recenzenta jest, że „wizytówki” pracy, czyli „Wprowadzenie” i „Stwierdzenia i wnioski”, są niedoskonałe stylistycznie. Niewątpliwie, pozytywny odbiór rozprawy „cierpi” na tym.

Listę „usterek”, zauważonych przez recenzenta, umieszczono na **Liście wybranych usterek** dołączonej do niniejszej recenzji, natomiast poniżej zaprezentowano niektóre z dostrzeżonych uchybień.

Redakcja rozprawy

Niestety, już w tytule rozprawy pojawia się „niezręczność” stylistyczna/redakcyjna. Określenie „...**magnetronowe rozpylanie PVD** ...” nie jest właściwe, przecież magnetronowe rozpylanie jest procesem PVD, zatem sformułowanie użyte w tytule to trochę powtórzenie tych samych znaczeń.

Na str.4 przedstawiono koncepcję pracy doktorskiej. Zapisano – „...**Koncepcja pracy oparta jest na połączeniu wytwarzania powłok wieloskładnikowych (ze stopów AlSi7 i AlSi11) metodą magnetronowego rozpylania (z jedno wieloskładnikowego targetu) oraz zastosowania gazu reaktywnego (O₂) do uformowania się w powłoce faz tlenków...**”. Według recenzenta bardziej zrozumiałe dla czytającego byłoby zdanie: – *Koncepcja pracy zakładała wytwarzanie powłok podczas rozpylania targetów wykonanych ze stopów AlSi7 i AlSi11. Porównywano właściwości powłok otrzymywanych w atmosferze argonu oraz podczas reaktywnego rozpylania w mieszaninie Ar+O₂, dzięki czemu stwarzano warunki do powstawania faz tlenków w objętości oraz na powierzchni powstającej powłoki.*

Pragnienie doktoranta zamieszczenia jak najwięcej informacji w tematyce metod PVD obraca się trochę przeciwko niemu, ponieważ skróty myślowe i uproszczenia stają się polem do popełniania błędów. Np. w opisach na str. 19, 20 jest mowa o *wymianie energii C*, podczas gdy jest to **współczynnik transferu energii** między cząstkami o różnej masie.

Doktorant stosuje dość dziwny „opis” wpływu domieszkowania tlenem w procesie reaktywnego rozpylania magnetronowego. „Potraktowanie” tlenu w **tekstowym opisie** symbolem „O” jest co najmniej dziwne, bo albo należy zapisywać słowem „tlen” albo symbolem „O₂” (cząsteczka gazu). Przecież wcześniej w tekście rozprawy doktorant używał właściwych symboli O₂ przy opisach tekstowych (np. str. 41).

Styl

Poziom formy stylistycznej rozprawy niewątpliwie obniża jej ogólną ocenę. O ile recenzent nie ma bardzo krytycznych uwag co do merytorycznej strony pracy, o tyle forma i styl pisanego pozostawiają sporo do życzenia.

Przykładem mogą być niedociągnięcia stylistyczne, nieadekwatne sformułowania, „kwiecisty” język. Np. na str.5 – **W praktyce wytwórczej...**; str.10 – **...jako źródła parotwórczego...**; **...żarzenie plazmy...** rys.1.5, str. 11. Innym przykładem jest kolokwialne posługiwanie się terminami technicznymi np. **zakotwiczenie – adhezja** str. 7, **...teoria powstawania adhezji...** str. 7, **...jest staranne odtłuszczenie powierzchni napylanej...**str. 17.

Recenzent sugerowałby również zapisywanie wyrazów/zwrotów w języku angielskim czcionką-kursywa.

Pozostałe dostrzeżone błędy podano na **Liście usterek** dołączonej do niniejszej recenzji.

Błędy merytoryczne

Niestety, strona merytoryczna nie jest bez zarzutu, a niewłaściwa terminologia i nieadekwatne sformułowania zaciemniają przekaz merytoryczny rozprawy.

Negatywną cechą jest stosowanie żargonu technicznego. To, co „uchodzi” podczas dyskusji w naszej przestrzeni laboratoryjnej nie może być tolerowane w publikacjach i raportach z badań. Doktorant już w spisie treści używa pojęć skrótowych „**powłoki magnetronowe**”, co należy rozumieć jako powłoki/warstwy nanoszone metodą magnetronowego rozpylania. Recenzent jest jednak zwolennikiem (i to nie jedynym) poprawności stylistycznej i doradza unikanie tego typu uproszczeń/skrótów w dokumentach naukowych.

Pozostałe dostrzeżone błędy podano na **Liście usterek** dołączonej do niniejszej recenzji.

Wyniki badań

Doktorant prezentuje szeroki zakres wykonanych badań warstw/powłok. Badano ich budowę (mikroskopia AFM, analiza rentgenowska, mikroskopia skaningowa), odporność na narażenia mechaniczne (pomiar adhezji, twardości, badania tribologiczne, udary mechaniczne) i termiczne (szoki termiczne). W tym zakresie wykonano kompletny zakres prac badawczych.

Na str.86 doktorant opisuje budowę osadzonych warstw (na podstawie obserwacji mikroskopowych). Zgodnie z opisem, powłoki mają kolumnową strukturę (od pewnej grubości), a ich zagęszczenie występuje przy powierzchni osadzanego podłoża (kondensacja). Odpowiada to modelowi budowy warstw J.A. Thorntona (zmodyfikowanym między innymi przez J. Musila, A. Andersa i innych).

Niestety, pojawiają się niejasności i nieprecyzyjne stwierdzenia. Np. przy opisie badań składu chemicznego (analiza EDS), doktorant nie precyzuje w jakim etapie były wykonywane te badania (czy przed, czy po badaniach szoków termicznych). Pojawiają się również pewne objawy roztargnienia (str.62 – w powłoce „**AlSi7/O**” podawane są różne procentowe zawartości Si (a przecież chodzi o tę samą powłokę). Na str. 61 doktorant analizuje obecność tlenu w warstwach nanoszonych w procesach niereaktywnych (bez udziału tlenu), mimo wszystko stwierdzając na podstawie uzyskanych wyników (EDS), że na obrazach widm występują linie emisyjne tlenu (choć o zmniejszonej intensywności). Wydaje się, że w tym kontekście należałoby zastanowić się, czy czasami obecność tlenu nie jest spowodowana obecnością w tle gazów reszkowych, obecnych w każdej komorze próżniowej (poziom tego ciśnienia determinuje „czystość” stanowiska próżniowego). Wniosek ten może być uzasadniony, skoro ciśnienie końcowe (ciśnienie gazów reszkowych) stanowiska próżniowego wynosiło ok. 0.3 Pa. Jednak również wyjaśnienie doktoranta wydaje się być sensowne, a mianowicie, że tlen jest obecny w warstwach tlenków wytworzonych na powłokach, bezpośrednio po wyjęciu podłoża z komory próżniowej (wraca pytanie, czy powłoki badano po wyjęciu z komory, czy po poddaniu np. szokom termicznym i innym badaniom inwazyjnym). Podobny wniosek doktorant wysuwa w odniesieniu do badań zgładów z przekrojów poprzecznych próbek.

W przypadku metody EDS pomiar jest oparty na pomiarze rozkładu widma energetycznego. Metoda ta pozwala na analizę składu z wybranego obszaru, punktowo, profilowo wzdłuż wyznaczonej linii oraz mapowanie rozkładu poszczególnych pierwiastków na

powierzchni próbki. Doktorant w dość dziwnym kontekście używa pojęcia „**stężenie**” w rozdziale 5. O ile „natężenie linii tlenu” str.61, stosowane przez autora w odniesieniu do konkretnego wykresu np. rys.5.1 jest do zaakceptowania, o tyle używanie określeń stężenie Si, stężenie Si i Al (str. 62, 63, 64...) to zbyt skrótowe pojęcia. Autor prawdopodobnie używa tego pojęcia, myśląc o składzie powłoki i udziale procentowym poszczególnych pierwiastków. Właściwe określenia to „natężenie/intensywność linii widmowej; natężenie/intensywność linii emisyjnej” reprezentującej dany pierwiastek.

Doktorant często w swojej rozprawie używa pojęcia „**stężenie**” przy podawaniu procentowej zawartości danego składnika (w targecie, w powłoce, w warstwie), co wg. recenzenta nie jest właściwe. Termin stężenie jest stosowany w odniesieniu do roztworów.

W analizie składu powłok uwzględniano również takie czynniki związane z preparowaniem próbek (*inklud*), zanieczyszczenia węglem i obecność tlenu w powłokach napylanych niereaktywnie. To dobre, rzetelne podejście do problemu.

W załączniku nr.1 doktorant pokazuje wyniki wstępnych procesów rozpylania. Stąd można się dowiedzieć, że testowe procesy rozpylania były wykonywane przy trzech różnych składach procentowych atmosfery roboczej. Przy ustalonym przepływie tlenu (15sccm) wykonano procesy rozpylania przy trzech różnych przepływach argonu (20; 25; 30sccm), co odpowiadało odpowiednio zmniejszającemu się udziałowi procentowemu tlenu w atmosferze kolejnych procesów. Nasuwa się pytanie, dlaczego nie wykonano badań warstw otrzymywanych przy różnych zawartościach procentowych tlenu w atmosferze procesu rozpylania. Czy było to poprzedzone jakąś analizą?

Na zakończenie rozdziału szóstego poświęconemu przedstawieniu wyników badań, doktorant umieszcza tabelę 6.1. Zaznacza w niej (kolorami) te wyniki/wartości, które uznaje za obiecujące z punktu widzenia wykorzystania powłok jako warstw ochronnych. W przeciwieństwie do innych tabel, które są zawarte w rozprawie (recenzent sugerowałby umieszczenie ich w dodatku/załączniku na końcu rozprawy), ta tabela-podsumowanie jest istotna i pozwala ocenić korzyści płynące z zastosowania technologii zaproponowanej przez doktoranta. Uzyskuje się dzięki temu kompendium wiedzy nt. nanoszonych powłok AlSi7, AlSi11, AlSi7/O i AlSi11/O oraz możliwość szybkiej oceny otrzymanych wyników. Powinno się jednak tabelę uzupełnić o informację, że prezentowane wyniki odnoszą się tylko do warstw osadzanych przy natężeniu przepływu gazów roboczych O₂-15sccm/Ar-25sccm.

Z danych zamieszczonych w tabeli 6.1 wynika, że stosowanie tlenu podczas procesu pozytywnie wpłynęło na twardość, trwałość, stabilność po wygrzewaniu w 600°C, natomiast negatywnie na obciążenia krytyczne (podobnie zresztą jak powłoki nanoszone bez obecności tlenu) oraz obecność naprężeń/stresów w warstwach Al-Si-O.

Mgr inż. Oskar Moraczyński dostatecznie potwierdził sformułowaną hipotezę badawczą, a dobór metod badawczych i analizy danych okazały się właściwe.

Według recenzenta, wnioski i wyniki badań przedstawionych w rozprawie doktorskiej mgr inż. Oskara Moraczyńskiego mogą się okazać wartościowe z punktu widzenia wytwarzania pokryć ochronnych na powierzchniach urządzeń mechanicznych.

Podsumowanie

Doktorant zaprezentował w swojej rozprawie obszerny, wielowątkowy program badawczy. Zgromadzone wyniki pozwalają na szeroką ocenę właściwości otrzymanych struktur. Jednak u recenzenta pozostaje pewne odczucie niedosytu, co być może jest związane z tematyką, którą recenzent zajmuje się na co dzień (technologie próżniowe i techniki cienkowarstwowe, badanie właściwości elektrycznych warstw, osadzanych metodami PVD).

Wydaje się, że pomocne byłoby uzupełnienie badań powłok o badania ich własności elektrycznych. W tym kontekście recenzent sugerowałby wykonanie próbek z warstwami otrzymanymi na szklanych podłożach. Możliwe by było dzięki temu uniezależnienie się od wpływu podłoża na wyniki badań. Przy tak preparowanych warstwach możliwe byłoby określenie wpływu tlenu na np. rezystywność, temperaturowy współczynnik rezystancji (TWR) i parametry dielektryczne (stopień utlenienia) struktur cienkowarstwowych. Umożliwiłoby to analizę wpływu reaktywnej atmosfery ($\text{Ar}+\text{O}_2$) procesu rozpylania na tworzenie się tlenków glinu i krzemu w otrzymywanych powłokach. Jest to o tyle istotne, że różna koncentracja tlenu w reaktywnej atmosferze procesu rozpylania może prowadzić do nanoszenia warstw o różnej budowie (od warstw Al-Si domieszkowanych tlenem-tlenkiem do warstw będących mieszaniną tlenków glinu i krzemu). Z drugiej strony, recenzent przyznaje, że takie uzupełnianie programu badawczego, wpłynęłoby znacząco na zwiększenie objętości pracy (już i tak dość obszernej). Zatem uwaga powyższa recenzenta powinna być traktowana raczej z punktu widzenia badań planowanych przez doktoranta w przyszłości.

W rozdziale „Stwierdzenia i wnioski” doktorant podsumowuje efekt swoich badań. Recenzentowi brakuje w tym miejscu zwięzłej informacji ilościowej, o ile wzrosły zdolności ochronne powłok otrzymywanych w obecności tlenu w atmosferze procesu rozpylania magnetronowego.

Recenzent zdaje sobie sprawę z nieco zbyt subiektywnego swojego podejścia do uwag krytycznych na temat metody rozpylania magnetronowego. W związku z tym wszelkie zastrzeżenia w tym względzie powinny „osądzane” na korzyść doktoranta. Jednocześnie te fragmenty recenzji mogą posłużyć doktorantowi w planowaniu przyszłych badań.

Niewątpliwie stroną pozytywną pracy naukowo-badawczej mgr inż. Oskara Moraczyńskiego jest szeroka współpraca z ośrodkami naukowymi (Politechnika Wrocławska, Politechnika Łódzka, Politechnika Rzeszowska, Sieć Badawcza Łukasiewicz – Instytut Lotnictwa i Uniwersytet Śląski). Wykonanie tak bogatego programu badawczego wymagało nawiązania szerokiej i efektywnej współpracy z placówkami badawczymi, wyposażonymi w odpowiednie urządzenia, co również wskazuje na umiejętność kooperowania doktoranta z naukowcami różnych dziedzin.

Ocena końcowa

Recenzent ocenia pozytywnie rozprawę doktorską mgr inż. Oskara Moraczyńskiego. Mimo pewnych niedociągnięć merytorycznych i językowych stwierdza, że dostatecznie spełnia ona formalne wymagania stawiane pracom doktorskim, zapisane w odpowiednich ustawach (art.187 ustawy z dnia 20.07.2018, Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce - Dz. U. z 2023, poz. 742 z dnia 20.04.2023 z późniejszymi zmianami).

Wobec powyższego, wnoszę o dopuszczenie rozprawy doktorskiej mgr Inż. Oskara Moraczyńskiego do publicznej obrony.

Jednocześnie, recenzent prosi o ustosunkowanie się doktoranta, podczas publicznej obrony, do poniższych zagadnień:

- 1) Dlaczego wybrano akurat takie składy procentowe targetów (materiałów rozpylanych) AlSi7 i AlSi11 ?
- 2) Proszę scharakteryzować procesy impulsowego, reaktywnego magnetronowego rozpylania (w kontekście tematyki badań przedstawionych w rozprawie).

- 3) Dlaczego parametry elektryczne (prąd, moc odbita) magnetronów podczas procesów jednoczesnego ich rozpylania są różne ?
- 4) Dlaczego podczas szoków termicznych grubość powłok zmniejsza się ?
- 5) Czy podczas procesów statycznego wygrzewania (termiczne stabilizowanie) analizowano wpływ atmosfery (bądź jej brak) ?
- 6) Czy badano własności powłok AlSi7/O i AlSi11/O otrzymywanych w różnych warunkach przepływu gazów (roboczego i gazu reaktywnego):
O₂-15sccm/Ar-20sccm, oraz O₂-15sccm/Ar-30sccm, czyli przy różnych składach procentowych atmosfery procesu rozpylania.

Witold Posadowski

Lista wybranych „usterek” - uwagi recenzenta

Błędy merytoryczne, składnia, styl, żargon techniczny

- Str.4 „...(z jedno wieloskładnikowego targetu)...”
- Str.10 „...Uzyskanie dobrych jakościowo warstw metodami PVD wymaga, aby średnia droga swobodnego przemieszczania molekuł była znacznie większa niż odległość pomiędzy źródłem rozpylanego materiału a podłożem....”
- Str.15. „...Bombardowanie targetu materiału osadzanego dużymi ? atomami argonu, powoduje wybite atomów w postaci pary. Wybite atomy są w stanie równowagi termodynamicznej dlatego, jeżeli napotkają na swej drodze ciało stałe natychmiastowo osadzają się na jej ? powierzchni ...”
- Str.19 „...Natężenie rozpylania zależy od stosunku masy jonów Ar i atomów targetu...”
- Str.20 „...Niezbalansowany magnetron posiada dodatkowe mocniejsze linie pola magnetycznego na obwodzie tarczy (targetu), gwarantując w ten sposób obecność w większym zakresie plazmy o niskim ciśnieniu ...”
- Str.30 „...tabela 1.4 - Thickness [mm] ???..”
- Str. 41 „...Ar (gaz jonizujący)...”
- Str.42, tab.4.3 „...próżnia resztkowa...; ...opis w kolumnie ciśnienie
- Str. 68 „...że wynikają one również z niejednorodnego rozpylania się obszarów Si w targecie....”
- str. 85 na osi rys. 5.29 szybkość osadzania mm/min ???
- Str. 152 W tabeli 0.1 (która w tekście jest oznaczona jako Tabela 0.3 ?) ponownie pojawia się „parametr” próżnia resztkowa, a dodatkowo w kolumnie moc magnetronów podana jest moc 1.5 W ?, co jest kompletnym nieporozumieniem (chodzi przecież o 1.5 kW).
- Str.158 (rys. 0.15) pojawia się oznaczenie „...AlSi7/O₂ i AlSi7/O...”

Błędy edytorskie, stylistyczne, żargon, skróty myślowe

- Str.4 „...Szeroki zakres materiałowy powłok idzie w parze z wieloma metodami wytwarzania....”
- Str.5 „...W praktyce wytwórczej...”
- Str.10 „...jako źródła parotwórczego... ; ...słabe zakotwiczenie...”
- Str.13 „...polega na nagrzaniu materiału powłoki do stanu przejścia w stan pary i jej kondensacji na podłożu...”
- Str.15 „...na powierzchni podłoża powłoki atomów materiału powłokowego ...”
- Str.17 „... jest staranne odtłuszczenie powierzchni...”
- Str. 21 „...dwóch targetów wykonanych bezpośrednio z pożądanego stopu...”
- Str.26 „...Powierzchnia powłoki aluminiowej wytworzonej przy użyciu odparowania miała cechy większej chropowatości niż powierzchnia powłoki wytworzonej poprzez magnetronowe rozpylanie...”
- Str. 30 „...słabsze rozpylanie... „
- Str.30 „...pozwoliła na uzyskanie mikrostruktury powłok w charakterze kompozytowej...”
- Str.32 „... rys.1,27, rys.1.28 „...Dyfraktogram magnetronowej powłoki” ...” ; „... Powłokę osadzano przy zasilaniu prądu stałego 75 W przez 120 min...”
- Str.43 „...ryzyko uzyskania powierzchni falistej powierzchni powłoki. Zwiększenie odległości pomiędzy targetem a powierzchnią napylaną skutkuje uzyskaniem cieńszej warstwy ale bardziej płaskiej... ”
- Str.44 „ ...delikatne przyciemnienie...”
- Str.65 „...o czym świadczy „ostra” zmiana biegu linii stężeń Al i Fe w obszarze granicy....”
- Str. 79 „...słowa angielskie kursywądeflection error; height...”
- Str. 86 „...uzyskanie grubszej zagęszczonej strefy...”
- Str. 95 „...twardość instrumentalna...”
- Str.127 „ ...powłoki Al-Si połączone były z podłożem mechanizmem adhezyjnym...”
- Str.152 „...Próbne procesy wytwarzania powłok PVD przeprowadzono z wykorzystaniem zróżnicowanych parametrów osadzania....”