

Dr hab. Dorota A. Pawlak, prof. ITME  
Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych

## RECENZJA

### rozprawy doktorskiej mgr inż. Krzysztofa Szostka pt.: „Krystalizacja kierunkowa i właściwości kompozytu eutektycznego CoSi<sub>2</sub>-Si”

Rozprawa przedstawiona do recenzji wpisuje się w nurt badań poświęconych kompozytom eutektycznym prowadzonym na Wydziale Informatyki i Nauki o Materiałach Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach. Praca powstała pod kierunkiem dr hab. Zygmunta Wokulskiego, prof. UŚ.

W niniejszej rozprawie autor postawił sobie za cel zweryfikowanie tezy, że możliwe jest otrzymanie kompozytu eutektycznego CoSi<sub>2</sub>-Si o zorientowanym typie mikrostruktury metodą krystalizacji kierunkowej *in situ*, z zastosowaniem technik Bridgmana i Czochralskiego. Teza została w pełni zweryfikowana w efekcie podjęcia przez autora kompleksowych badań, takich jak: (i) Otrzymanie kompozytu eutektycznego CoSi<sub>2</sub>-Si o jednorodnym zorientowanym typie mikrostruktury technikami Bridgmana i Czochralskiego; (ii) Porównanie typu mikrostruktur otrzymanych tymi technikami; (iii) Ustalenie, dla danej wartości gradientu temperatury, zakresu prędkości opuszczania tygła,  $v$ , podczas krystalizacji techniką Bridgmana, umożliwiających otrzymanie kompozytu eutektycznego CoSi<sub>2</sub>-Si o zorientowanym typie mikrostruktury; (iv) Określenie wartości parametru geometrycznego  $\lambda$  w funkcji zastosowanej prędkości  $v$  dla próbek o zorientowanym typie mikrostruktury, (v) Wyznaczenie temperaturowej zależności rezystywności kompozytu eutektycznego CoSi<sub>2</sub>-Si.

Pan Krzysztof Szostek świetnie wykorzystał możliwość wykonywania badań na Wydziale Informatyki i Nauki o Materiałach Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach pod kierunkiem prof. Zygmunta Wokulskiego, zarówno wiedzę i doświadczenie jak i dostępną aparaturę w dziedzinach wzrostu materiałów krystalicznych a w szczególności materiałów eutektycznych. Autor musiał się wykazać się dużą pracowitością, cierpliwością i pomysłowością, jak też zdolnościami technicznymi, ażeby mogła powstać ta praca.

Praca napisana jest w języku polskim, przedstawiona jest w ramach 13-tu rozdziałów na 127 stronach i powołuje się na 149 pozycji literaturowych w tym na piętnaście pozycji, których p. Krzysztof Szostek jest współautorem.

Praca zaczyna się wprowadzeniem wykazującym ważność rozwijanej tematyki, możliwe właściwości tego typu kompozytów o dwóch fazach: półprzewodnik - krzem i metal - krzemek metalu. Dalej następuje obszerny, bardzo przejrzysty i interesujący napisany wstęp, zawierający niezbędną do zrozumienia rozprawy wiedzę dotyczącą kompozytów eutektycznych, właściwości kompozytów eutektycznych metal-półprzewodnik, krystalizacji kierunkowej kompozytów *in situ*, jak również dostępnej wiedzy dotyczącej nowego otrzymywanego w pracy kompozytu CoSi<sub>2</sub>-Si. Zacytowana literatura i opisane właściwości kompozytów krzem-metal krzemku były dla mnie szczególnie interesujące ze względu na ich właściwości optyczne, jak również informacje podane o nanoeutektykach na stronie 44. Wiele z zacytowanych referencji zapewne wykorzystam w swojej pracy naukowej.

Następnie przedstawiona jest teza pracy oraz cele badawcze.

Kolejne rozdziały przedstawiają wyniki pracy. W pierwszym rozdziale przedstawiającym wyniki pracy (siódmy rozdział rozprawy) autor opisuje krystalizację kierunkową kompozytu otrzymywanego po raz pierwszy w pracy kompozytu  $\text{CoSi}_2\text{-Si}$ , sposób przygotowywania materiałów, stanowisko wzrostu, przebieg krystalizacji prowadzonej techniką Bridgmana oraz techniką Czochralskiego, jak również sposób przygotowania próbek do badań. Opis jest zawsze bardzo dokładny i przejrzysty. Na stronie 48-mej wygodniejsze byłoby dla czytelnika zaznaczenie w nawiasie co oznacza 'spektralnie czysty' w liczbach jako, że dalej autor używa już cyfr przy określeniu czystości innego materiału. Technika Bridgmana materiał otrzymywano w tyglu korundowym. Nasuwa się pytanie czy pomimo, wysokiej temperatury procesu -  $1500^\circ\text{C}$  materiał wsadowy nie reaguje z materiałem tygla? Czy jest to optymalny rodzaj tygla do otrzymywania materiałów typu krzem-krzemek metalu?

Rozdział ósmy pracy przedstawia przeprowadzone badania metalograficzne otrzymanych materiałów obiema technikami. Widać tu duży porządek i dokładność autora, tak niezbędne w pracach eksperymentalnych. Autor wykazuje jednorodny charakter mikrostruktury w wielu obszarach badanych próbek otrzymanych techniką Bridgmana. Brak trochę w tym miejscu wniosków, dla jakich próbek o jakich prędkościach wyciągania i w jakich obszarach możliwe było uzyskanie jednorodnej, ukierunkowanej struktury, aczkolwiek takie wnioski przedstawione są dalej w pracy w rozdziale dot. dyskusji wyników badań. W przypadku próbek otrzymanych metodą Czochralskiego jakość otrzymanych materiałów była znacznie lepsza. Wszystkie próbki uzyskane przez autora wykazywały jednorodną, ukierunkowaną mikrostrukturę. W tym przypadku autor nie obserwował zaburzeń morfologii w skrajnych obszarach próbek. Analiza obrazu pozwoliła ocenić udział objętościowy fazy krzemu kobaltu na ok. 60 % we wszystkich badanych próbkach. Autor określa warunki w jakich możliwe jest uzyskanie kompozytu  $\text{CoSi}_2\text{-Si}$  o zorientowanej mikrostrukturze metodą Bridgmana. Jest to perkolowana mikrostruktura uzyskiwana przy prędkości opuszczania 0.2-10 mm/min. Jednakże na skutek bezpośredniego kontaktu materiału ze ścianami tygla w tej technice, w tych obszarach mikrostruktura jest zaburzona. Dalej autor prowadzi analizę otrzymanych wyników. Na stronie 75 autor przedstawia piękne zdjęcia mikrostruktury eutektyku, ze skaningowego mikroskopu elektronowego, pokazujące strukturę jednocześnie prostopadle i równoległe do kierunku wzrostu. Tego typu zdjęcia są rzadkością.

W rozdziale dziewiątym przedstawione są wyniki charakteryzacji uzyskanych materiałów metodami rentgenowskimi (rentgenowska analiza składu fazowego, mikroanaliza rentgenowska), różnicową kalorymetrią skaningową, pomiar parametru sieciowego. Metody rentgenowskie potwierdziły we wszystkich próbkach uzyskanie dwu faz składowych. Mikroanaliza rentgenowska w dwóch badanych punktach fazy krzemu wykazała niewielką zawartość kobaltu (1,6 oraz 2.9%at.). W przypadku badanych w ITME tlenkowych materiałów eutektycznych zwykle obserwujemy efekt udziału śladowej ilości jednej fazy w drugiej. Zwykle ten udział jest mniejszy niż 1%at. Ciekawe byłoby tu odniesienie do literatury. Jak wygląda sytuacja śladowego mieszania się faz w tego typu materiałach eutektycznych. Dla różnych próbek ta zawartość kobaltu w fazie krzemu jest różna, waha się od 0%at. aż do 2.9%at. Czy występuje tendencja korelacji pomiędzy prędkością wyciągania/opuszczania a zawartością kobaltu w krzemie? Na zdjęciach przedstawionych w podrozdziale dotyczącym mikroanalizy rentgenowskiej przedstawione są próbki po wytrawieniu. Czy na takich próbkach prowadzona była mikroanaliza czy też na próbkach nietrawionych. Jeżeli na trawionych korzystne byłoby wyjaśnienie dlaczego. Parametr sieci określony został dla obu faz analitycznie metodą ekstrapolacji w oparciu o dyfraktogramy próbek. W przypadku obu faz parametr sieci był zgodny z danymi literaturowymi i z dokładnością do  $0.01 \text{ \AA}$  wynosił tyle samo dla każdej badanej próbki.

W rozdziale dziesiątym przedstawione są metodyka oraz wyniki pomiarów parametru geometrycznego  $\lambda$ . W przypadku próbek otrzymanych techniką Bridgmana umożliwiło to wyznaczenie zależności pomiędzy wartością parametru  $\lambda$ , a prędkością wyciągania  $v$ . Rozkład normalny parametru  $\lambda$  w zależności od

zastosowanej prędkości został przedstawiony na rys. 66. Im większa prędkość wyciągania tym rozkład jest węższy. Interesująca byłaby analiza czy jednak w przeliczeniu na wielkość wydzielen jest on rzeczywiście węższy czy uwzględniając wielkość wydzielen jest podobny dla wszystkich prędkości wyciągania.

W rozdziale jedenastym przedstawiona jest metodyka badań oraz wyniki pomiarów rezystywności w funkcji temperatury. Ciekawe byłoby porównanie współczynników rezystywności materiału eutektycznego z materiałami składowymi eutektyku. Na ile wynik koresponduje tylko z objętościowym udziałem faz czy też pojawia się dodatkowy efekt wypadkowy.

Rozdział dwunasty oraz trzynasty zawierają dyskusję wyników badań oraz wnioski końcowe.

Powyżej zadawane przeze mnie pytania czy też uwagi świadczą tylko o tym, że praca jest na tyle interesująca, że czytelnik chce się dowiedzieć więcej i jak najwięcej informacji uzyskać z uzyskanych przez autora wyników.

Praca jest bardzo ładnie edytorsko i graficznie przedstawiona. Z recenzenckiego obowiązku wymieniam kilka dostrzeżonych usterek, które nie dotyczą meritum Rozprawy:

- (1) We wstępie autor pisze, o odporności na wysokie temperatury krzemków, jednakże ciekawość naukowca natychmiast podsuwa pytanie - jakie to są temperatury. Warto by było dodać w nawiasie zakresy temperatur. (str. 9) To samo dotyczy 'relatywnie niskiej rezystywności.
- (2) We wzorze nr 2 warto opisać skąd bierze się ta stała (str. 15)
- (3) Na str. 89, powinno być albo przystawka EDX albo EDS.
- (4) Kilka literówek np. str. 17, linia 9-ta od dołu powinno być 'trzech' zamiast 'trzej', str. 18-ta, linia 12ta od dołu, jest 'dokonuję się', powinno być 'dokonuje się'; str. 30, linia 11 od dołu: jest 'obywa', powinno być 'odbywa'.
- (5) Poprawki edytorskie: w niektórych miejscach autor używa słowa 'ang.' w nawiasie w celu rozwinięcia skrótu w języku angielskiej, w innych miejscach po prostu umieszcze rozwinięcie w nawiasie'

Pan mgr Krzysztof Szostek jest autorem i współautorem 3 publikacji (w tym w 2 prace w Solid State Phenom. i jedna w Arch. Metall. Mater.) oraz 12 prezentacji konferencyjnych. W dwóch publikacjach Pan Szostek jest pierwszym autorem.

Przedstawiona do recenzji praca mgr Krzysztofa Szostka pt. „Krystalizacja kierunkowa i właściwości kompozytu eutektycznego  $\text{CoSi}_2\text{-Si}$ ” spełnia wszystkie ustawowe wymagania stawiane rozprawom doktorskim. Wnoszę o jej przyjęcie oraz dopuszczenie do publicznej obrony.

Dorota A. Pawlak

