

**Prof. dr hab. inż. Małgorzata Sopicka-Lizer**  
**ul. Krasińskiego 11/8**  
**40-019 Katowice**

Katowice, 8.09.2014

## **RECENZJA**

**rozprawy doktorskiej mgr Krzysztofa Szostka:**

### ***Krystalizacja kierunkowa i właściwości kompozytu eutektycznego CoSi<sub>2</sub>-Si***

Współczesne materiały zaawansowane sięgają po coraz to nowsze związki, zaawansowane techniki wytwarzania, czy unikalne mikrostruktury. Do takich związków należą krzemki, których specyficzne właściwości zależą przede wszystkim od rodzaju metalu wchodzącego w skład związku, bo krzem łatwo tworzy związki typu  $M_xSi_y$  z większością metali z układu okresowego. Praktyczne zastosowanie znalazły krzemki metali wysokotopliwych (elementy grzewcze z  $MoSi_2$ ), metali półszlachetnych ( $NiSi$  lub  $CoSi_2$  w postaci warstw epitaksjalnych na podłożach krzemowych w mikroelektronice) czy krzemki metali ziem rzadkich (np.  $ErSi_2$ ) o szczególnie dobrej zgodności z siecią krystaliczną krzemu.  $CoSi_2$  i pozostałe krzemki o właściwościach metalicznych są przedmiotem szeroko zakrojonych badań do budowy układów scalonych CMOS, gdzie wykorzystuje się ich zdolność do tworzenia struktur o rozmiarach krytycznych. Podjęcie tematyki badań eutektyki  $CoSi_2$ -Si jest więc w pełni uzasadnione, bowiem może dostarczyć nowych wiadomości o tworzeniu się i właściwościach granic fazowych w tym bardzo ważnym układzie, jak i tworzenia się struktur anizotropowych. Trzeba dodać, że źródła literaturowe są w tym obszarze bardzo skąpe.

Przedstawiona do opinii praca obejmuje badania nad wytworzeniem kompozytu eutektycznego  $CoSi_2$ -Si dwoma metodami krystalizacji kierunkowej Bridgmana i Czochralskiego. Praca ma klasyczny układ z podziałem na część literaturową (1/3 objętości pracy), eksperymentalną oraz dyskusję i wnioski. Praca liczy 127 stron, 13 wyróżnionych rozdziałów i 149 pozycji literaturowych. Podział tematyki zarówno w części literaturowej jak i eksperymentalnej jest klarowny. Rozdziały opisujące część eksperymentalną zawierają szczegółowy opis metodyki, otrzymane wyniki i każdy z nich jest zakończony dyskusją wyników. Praca jest bardzo starannie i czytelnie przygotowana, zawartość poszczególnych rozdziałów odpowiada ich tytułom, brak jest zbędnych powtórzeń czy mieszania metodyki z wynikami itp. Autor wykazał się dużą dyscypliną w redakcji pracy.

Część literaturowa pracy obejmuje opis właściwości różnych krzemków i ich zastosowanie, a następnie przechodzi do opisu kompozytów eutektycznych (rozdział 2) i ich otrzymywania *in situ* (rozdział 3), by w końcu przejść do przeglądu aktualnego stanu wiedzy na temat badanego układu  $CoSi_2$ -Si (rozdział 4), czyli w uporządkowany sposób przechodzi od

ogółu do szczegółu. Do tej części miałabym tylko uwagę, że Autor mógłby bardziej wyraziście uzasadnić wybór tego właśnie układu do badań jak i korzyści wynikające z otrzymania tego właśnie zorientowanego kompozytu eutektycznego. Moim zdaniem, pozwoliłoby to na bardziej zręczne sformułowanie tezy pracy, co do której nie mam zastrzeżeń pod względem merytorycznym. Po postawieniu tezy pracy, która brzmi jak ogólny cel pracy, Autor sformułował 5 celów szczegółowych, które potem konsekwentnie realizował.

Zasadnicza część pracy po sformułowaniu tezy i celu pracy obejmuje badania nad przygotowaniem i otrzymaniem materiałów – kompozytów eutektycznych: 8 próbek otrzymanych techniką Bridgmana przy różnej szybkości  $v$  opuszczania tygla oraz 2 próbki otrzymane metodą Czochralskiego. Prędkość  $v$  tygla była zróżnicowana w dość dużym zakresie: 0.05-10 mm/min, co pozwoliło później na określenie zależności parametru geometrycznego  $\lambda$  (wielkość elementów mikrostruktury eutektycznej) od szybkości opuszczania tygla. Wybrane metody wymagają dużej precyzji i nie należą do łatwych, tym większy jest sukces Autora. Następne rozdziały przedstawiają wyniki badań metalograficznych, które zostały bardzo starannie wykonane i zaprezentowane, a następnie wyniki analizy fazowej, mikroanalizy i analizy termicznej. Autor otrzymał kompozyty eutektyczne o zróżnicowanej mikrostrukturze w zależności od zastosowanej techniki jak i szybkości wyciągania tygla. Warty podkreślenia jest czytelny sposób prezentacji morfologii badanych materiałów z jednoczesnym zaznaczeniem miejsca poboru próbki. Szczególnie interesujące są panoramy powierzchni wybranych próbek (Rys.50). Do tej części pracy mam następujące uwagi:

1. Jaka była przyczyna niewielkich odstępstw od składu chemicznego eutektyki podanych w Tabelicy 1 ?
2. Analizę fazową wykonano na próbkach proszkowych (s. 86). Czy to oznacza, że własności mechaniczne tych materiałów były bardzo niskie?
3. Jak można skomentować odstępstwo od stechiometrii fazy  $\text{CoSi}_2$  w kompozycie eutektycznym, ujawnione w wyniku badań EDS (Tabelle 7-11)?
4. W badaniach DSC nie przekroczono temperatury topnienia fazy  $\text{CoSi}_2$  (1326 °C). Czy można więc na podstawie przeprowadzonych badań wnioskować, że otrzymany kompozyt miał wyłącznie skład eutektyczny?

Kolejne dwa rozdziały poświęcone są charakterystyce mikrostruktury (pomiar parametru geometrycznego  $\lambda$ ) i pomiarze rezystywności otrzymanego kompozytu w funkcji temperatury. Ich celem było ilościowe określenie tak mikrostruktury jak i jednej z ważniejszych właściwości funkcjonalnych otrzymanego materiału. W mojej opinii, Autor nieszczęśliwie użył sformułowania „badania uzupełniające” (s.111), bo są to badania podstawowe z punktu widzenia charakterystyki materiałowej wybranego materiału. Wynik badań pozwolił przecież na zakwalifikowanie otrzymanego kompozytu eutektycznego jako typowego przewodnika metalicznego, mimo, że udział objętościowy fazy  $\text{CoSi}_2$  stanowi tylko około 60%. Z drugiej strony, pomiar parametru geometrycznego otrzymanych kompozytów

eutektycznych pozwolił na wyznaczenie funkcyjnej zależności między mikrostrukturą a szybkością wyciągania tygla. Co więcej, Autor wykazał, że większa szybkość wyciągania sprzyja wzrostowi jednorodności mikrostruktury.

Dobrze zredagowany i cenny z punktu widzenia wartości otrzymanych wyników jest ostatni rozdział zatytułowany „Dyskusja wyników badań”, chociaż ma on raczej charakter podsumowania wcześniej prowadzonej dyskusji po każdym z rozdziałów. Na przykład Autor nie dostrzegł, że wniosek o zależności jednorodności mikrostruktury (odchylenie standardowe dla parametru geometrycznego  $\lambda$ ) od szybkości wyciągania tygla jest wsparte również przez wyniki analizy w mikroobszarach (EDS). W tą dyskusję należałoby jeszcze włączyć kwestię powstawania tzw. „kryształów pierwotnych” fazy  $\text{CoSi}_2$  przy niskich szybkościach wyciągania tygla w dolnej jego części. Autor słusznie zauważa, że mamy do czynienia z niedoborem krzemu i przesunięciem składu chemicznego w kierunku składów podeutektycznych, a przyczyny tego nie leżą w różnej wielkości prężności par obu składników. Moim zdaniem należałoby wziąć pod uwagę również gęstości obu składników pierwotnych stopu, które przynajmniej w fazie stałej różnią się znacznie ( $2,3 \text{ g/cm}^3$  dla krzemu i  $8,9$  dla kobaltu) i rozważyć wpływ grawitacji w obszarze stożkowym przy wolniejszych szybkościach wyciągania tygla. Zgodzić się wypada z Autorem, gdy analizuje różnice mikrostruktury kompozytów eutektycznych osiągnięte obiema technikami oraz przyczyny tego stanu rzeczy.

Reasumując, przedstawioną mi do oceny pracę doktorską oceniam pozytywnie. Prezentuje znaczące wyniki poznawcze a jej Autor, pan mgr Krzysztof Szostek wykazał gruntowną wiedzę teoretyczną, niezbędne umiejętności techniczne w zakresie skomplikowanej i precyzyjnej technologii krystalizacji kierunkowej eutektyk oraz niezbędnych technik badawczych, a także analizy i dyskusji uzyskanych wyników. Wymienione wyżej uwagi mają charakter dyskusyjny i w niczym nie obniżają wartości pracy, którą oceniam wysoko.

W oparciu o obowiązujące przepisy dotyczące stopni i tytułów naukowych prezentuję opinię, że oceniana praca doktorska pt: „Krystalizacja kierunkowa i właściwości kompozytu eutektycznego  $\text{CoSi}_2\text{-Si}$ ” spełnia całkowicie wymagania jakie obowiązują dla prac doktorskich i na tej podstawie wnoszę o dopuszczenie mgr Krzysztofa Szostka do publicznej obrony w Wydziale Informatyki i Nauki o Materiałach (Instytut Nauki o Materiałach) Uniwersytetu Śląskiego.

Małgorzata Gopiche-Lisec

Katowice, 10.09.2014