

Dr hab. inż. Jan Walkowicz, prof. PK
Katedra Fizyki Technicznej i Nanotechnologii
Wydział Mechaniczny
Politechnika Koszalińska

RECENZJA ROZPRAWY DOKTORSKIEJ
Mgr inż. Bartosza Wichra
nt. „Wytwarzanie targetów magnetronowych w plazmie wyładowania
jarzeniowego wspomaganego polem magnetycznym”

Podstawę formalną do przygotowania recenzji stanowiło pismo Pani Profesor Małgorzaty Lewandowskiej, Przewodniczącej Rady Naukowej Dyscypliny Inżynieria Materiałowa, które otrzymałem w dn. 21.03.2022r.

1. Podstawowe dane o kandydacie:

a) data uzyskania tytułu magistra oraz nazwa jednostki organizacyjnej, w której tytuł ten był nadany

Tytuł zawodowy magistra Pan Bartosz Wichra uzyskał z wyróżnieniem, na Wydziale Inżynierii Materiałowej Politechniki Warszawskiej, w dn. 09.09.2016r.

b) informacja, czy kandydat ubiegał się uprzednio o nadanie stopnia doktora, w tym – o ile wynika to z dokumentacji rozprawy – informacja o przebiegu i zakończeniu wcześniejszego postępowania

Jak wynika z przedstawionej dokumentacji, Kandydat nie ubiegał się uprzednio o nadanie stopnia doktora.

c) przebieg pracy naukowo-zawodowej (miejsce pracy, zajmowane stanowiska)

Doświadczenia zawodowe Kandydata, od uzyskania na Wydziale Inżynierii Materiałowej Politechniki Warszawskiej, także z wyróżnieniem, tytułu inżyniera w dn. 02.02.2015r. obejmują:

- praktykę dyplomową w zakresie przeprowadzenia oraz analizy charakterystyki widmowej i prądowo-napięciowej dla detektorów podczerwieni, w firmie Vigo System S.A – Laboratorium pomiarowe detektorów IR (w okresie 08.2015 – 09.2015),
- pracę na stanowisku asystenta laboratoryjnego w zakresie charakteryzacji morfologii materiałów stosowanych na łopaty parowych turbin energetycznych w Wojskowej Akademii Technicznej – Zakład Tribologii Inżynierii Powierzchni i Logistyki Płynów Eksploatacyjnych (w okresie 10.2015 – 12.2015),
- pracę na Wydziale Inżynierii Materiałowej Politechniki Warszawskiej, w charakterze asystenta współprowadzącego zajęcia laboratoryjne "Elektronowe właściwości materiałów" na studiach stacjonarnych I stopnia (w okresie 10.2017 – 01.2021).

Doświadczenia Kandydata w zakresie działalności naukowej obejmują:

- otwarcie, realizację oraz finalizację przewodu doktorskiego nt. "Wytwarzanie targetów magnetronowych w plazmie wyładowania jarzeniowego wspomaganego

polem magnetycznym" na Wydziale Inżynierii Materiałowej Politechniki Warszawskiej (w okresie 04.2019 – 12.2021)

- udział w realizacji 7 projektów badawczych:
 - **NCN OPUS 5, nr 2013/09/B/ST8/02418** pt. „Magnetycznie zlokalizowane wyładowanie jarzeniowe do fragmentu uziemionej ścianki komory próżniowej i jego wykorzystanie w inżynierii materiałowej do syntezy warstw”, okres realizacji: 2014-03-04 – 2017-03-03, rola w projekcie: wykonawca,
 - **NCN SONATA 10, nr 2015/19/D/ST8/01917** pt. „Proces generacji plazmy impulsowej w warunkach dynamicznie zmiennej koncentracji gazu plazmotwórczego a stan granicy rozdziału faz materiału warstwy i podłoża”, okres realizacji: 2016-09-01 – 2019-08-31, rola w projekcie: wykonawca,
 - **NCN PRELUDIUM 14, nr 2017/27/N/ST8/00454** pt. „Powierzchniowa konsolidacja proszków materiałów wysokotopliwych eksponowanych na oddziaływanie z niskotemperaturową plazmą wyładowania jarzeniowego w rozpylaniu magnetronowym”, okres realizacji: 2018-07-23 – 2022-07-22, rola w projekcie: kierownik,
 - **NCN OPUS 16, nr 2018/31/B/ST8/00635** pt. „Wysokiej jakości powłoki DLC wytwarzane w nowatorskim rozpylaniu magnetronowym wysokiej mocy z zastosowaniem gorącego targetu grafitowego”, okres realizacji: 2019-09-02 – 2022-09-01, rola w projekcie: stypendysta - doktorant,
 - **Zespołowy grant dziekański WIM PW** pt. „Kompozytowe warstwy o wysokim magnetooporze wytwarzane technikami rozpylania magnetronowego”, okres realizacji: 2019 – 2020, rola w projekcie: wykonawca.
 - **Program Inicjatywa doskonałości – uczelnia badawcza (IDUB), Mobility PW 1/2021** pt. „In-situ analysis of the chemical plasma state observed upon ion-assisted HiPIMS discharge for synthesis of transition-metal film compounds”, Linköping University, okres: 2022-03-28 – 2022-05-26, rola w projekcie: stażysta,
 - **Program im. Bekkera 2021, nr BPN/BEK/2021/1/00366/DEC/1** pt. „Synthesis of thin transition-metal-diboride films (Zr-Ta-Ti-Hf-B) via high-power impulse magnetron sputtering, with the use of metal ion irradiation”, Linköping University, okres: 2022-08-01 do 2023-06-01 rola w projekcie: stażysta.

Ponadto, w latach 2017 – 2021, Kandydat uzyskał **finansowanie w ramach subwencji MEiN** na badania naukowe lub prace rozwojowe i zadania z nimi związane, służące rozwojowi młodych naukowców i uczestników studiów doktoranckich, a także **finansowanie dla najlepszych doktorantów oraz zwiększenie stypendium doktoranckiego** z dotacji jakościowej dla uczestników studiów doktoranckich WIM PW.

Badania objęte ocenianą rozprawą doktorską zostały sfinansowane w ramach projektów NCN zrealizowanych w ramach konkursów **PRELUDIUM 14** (nr 2017/27/N/ST8/00454) i **OPUS 16** (nr 2018/31/B/ST8/00635).

- odbycie staży naukowych i kursów:
 - w **APVACUUM Sp. z o.o., Suchy Las**, w zakresie budowy oraz diagnostyki próżniowych urządzeń pomiarowych (01.2017),

- w **Biurze Konstrukcyjno-Wdrożeniowym Piotr Domanowski**, Bydgoszcz, w zakresie prac koncepcyjnych dot. zastosowania sterowania wyładowaniem jarzeniowym poprzez wykorzystanie wstrzykiwania gazu (07.2017),
- w **Politechnice Gdańskiej**, w ramach 2th Nanosmat School, Spectroscopic ellipsometry – efficient tool for thin analysis (09.2018),
- w **Politechnice Koszalińskiej (we wsp. Sheffield Hallam University)**, Koszalin – Kołobrzeg, w ramach Society of Vacuum Coaters Educational Program – Fundamentals of High Power Impulse Magnetron Sputtering (HIPIMS) (11.2019),
- w **Narodowym Centrum Badań Jądrowych (NCBJ)**, Otwock-Świerk, w zakresie:
 - spektroskopowych pomiarów emisji promieniowania plazmy (03.2017, 09/2018),
 - eksperymentalnej analizy właściwości mechanicznych materiałów powłokowych - NanoTest Vantage system (09.2019),
 - badań nad fazową stabilnością powłok metastabilnych materiałów wysokotopliwych w warunkach termodynamicznie nierównowagowych – analiza dyfrakcyjna in situ w podwyższonych temperaturach (06.2021).
- udział w 5 konferencjach naukowych:
 - **XIV International Conference on Molecular Spectroscopy**, Białka Tatrzańska (7.09.2017), poster: “Characterization of sp³ content of carbon films deposited by High Power Gas Injection Magnetron Sputtering method by UV and VIS Raman Spectroscopy”,
 - **XLV Szkoła Inżynierii Materiałowej**, Kraków – Ryto (26-29.09.2017), referat: “Structure and electrical resistivity dependence of molybdenum thin films deposited by DC modulated pulsed magnetron sputtering”,
 - **NANOSMAT 2018 13th International Conference on Surfaces, Coatings and Nanostructured Materials**, Gdańsk (11-14.09.2018), postery:
 - “Reactive sputtering and optical investigations of tungsten nitride compounds using the Gas injection Magnetron Sputtering (GiMS) technique”,
 - “Synthesis and optomechanical characterization of thin nc-WC/a-C coatings produced by Gas injection Magnetron Sputtering (GiMS) technique”,
 - **16th International Conference on Plasma Surface Engineering**, Garmisch-Partenkirchen, Germany (17-21.09.2018), poster: “Hydrogen-free DLC coatings deposited by HiP GIMS”,
 - **11-th Symposium on Vacuum based Science and Technology**, Koszalin – Kołobrzeg (19-21.11.2019), referat: “Surface sintering of W-based powder targets performed via electromagnetic discharge conditions”.

Dorobek publikacyjny Kandydata, według bazy **Web of Science**, obejmuje **20** artykułów, cytowanych **93** razy w **71** publikacjach (bez autocytowań) oraz Index Hirscha **h = 8**. Kandydat jest ponadto współautorem patentu udzielonego przez Urząd Patentowy Rzeczypospolitej Polskiej na wynalazek zatytułowany „**Sposób wykonywania targetu oraz target**” (Patent nr **PL 236488 B1**).

Wskaźniki bibliometryczne dla 7 publikacji stanowiących rozdział 5 pracy doktorskiej na dzień 28.02.2022 r. są następujące:

Sumaryczna punktacja czasopism z listy MEiN: **800 pkt.**

Sumaryczny Impact Factor: **34,401**

Sumaryczna liczba cytowań: **48**

2. Informacje o ocenianej rozprawie doktorskiej:

a) tytuł rozprawy doktorskiej stanowiącej podstawę ubiegania się w aktualnym postępowaniu o nadanie stopnia doktora

Oceniana rozprawa doktorska zatytułowana jest „**Wytwarzanie targetów magnetronowych w plazmie wyładowania jarzeniowego wspomaganego polem magnetycznym**”.

b) ocena układu rozprawy doktorskiej, w tym informacje o jej poszczególnych częściach składowych

Zgodnie z Art. 187. ust. 3. Ustawy Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (t.j. Dz. U. z 2022 r. poz. 574, 583, 655, 682, 807) rozprawę doktorską może stanowić praca pisemna, w tym monografia naukowa, zbiór opublikowanych i powiązanych tematycznie artykułów naukowych, praca projektowa, konstrukcyjna, technologiczna, wdrożeniowa lub artystyczna, a także samodzielna i wyodrębniona część pracy zbiorowej.

W świetle przepisów Ustawy forma ocenianej rozprawy doktorskiej jest prawidłowa – rozprawa jest indywidualną pracą pisemną, z włączonym do rozdziału 5. zbiorem 7 opublikowanych i powiązanych tematycznie artykułów naukowych. Także układ rozprawy jest prawidłowy. Licząca 149 stron rozprawa zawiera w części wstępnej STRESZCZENIE w języku polskim i angielskim oraz SPIS TREŚCI, a następnie siedem głównych, ponumerowanych rozdziałów merytorycznych, których tytuły brzmią:

1. STAN ZAGADNIENIA.
2. MOTYWACJA BADAŃ WŁASNYCH.
3. KONCEPCJA PLAZMOWEGO SPIEKANIA POWIERZCHNI MATERIAŁÓW TARGETÓW MAGNETRONOWYCH.
4. HIPOTEZA BADAWCZA.
5. DYSKUSJA WYNIKÓW BADAŃ.
6. PODSUMOWANIE.
7. APLIKACYJNE ZNACZENIE PRACY W EWOLUCJI METOD PLAZMOWEJ INŻYNIERII POWIERZCHNI.

W zakończeniu rozprawy zamieszczone są trzy nienumerowane paragrafy, zatytułowane:

- LITERATURA.
- SPIS RYSUNKÓW I TABEL.
- WYKAZ PUBLIKACJI STANOWIĄCYCH PRACĘ DOKTORSKĄ.

Rozprawa, poza rozdziałem 5. DYSKUSJA WYNIKÓW BADAŃ, została napisana w języku polskim. Rozdział 5 zawiera siedem artykułów naukowych w języku angielskim, stanowiących szczegółowy merytoryczny opis badań naukowych objętych rozprawą, oznaczonych jako załączniki 1 – 7. Każdy artykuł jest poprzedzony krótkim komentarzem, napisanym w języku polskim. Artykuły wraz z komentarzami stanowią kolejno podrozdziały 5.1 – 5.7. Dla każdego artykułu został określony procentowy wkład autorski Kandydata.

Rozdział 1. STAN ZAGADNIENIA zawiera trzy podrozdziały:

- 1.1. Pojęcie „syntezy niekonwencjonalnej”.

- 1.2. Realizacja praktyczna koncepcji syntezy niekonwencjonalnej w plazmowej inżynierii powierzchni.
- 1.3. Aplikacyjne znaczenie magnetronowego źródła par w syntezie materiałów powłokowych.

W podrozdziale 1.1 zamieszczono krótkie wprowadzenie dotyczące termodynamicznych podstaw niekonwencjonalnej syntezy materiałów, które zostały sformułowane przez zespół naukowców z WIM PW, kierowany przez Profesora Aleksandrę Sokołowską, którego członkiem był Promotor ocenianej rozprawy. W procesach syntezy niekonwencjonalnej, struktura materiałów jest kształtowana z wykorzystaniem pracy niemechanicznej układu, którą – jak Autor rozprawy słusznie podkreśla – w plazmowej inżynierii powierzchni jest praca związana z oddziaływaniem pola elektrycznego lub magnetycznego na zjonizowane cząstki środowiska plazmowego.

Podrozdział 1.2 zawiera szczegółową analizę fizycznych mechanizmów rozpylania katodowego, w szczególności realizowanego w obecności poprzecznego pola magnetycznego, tj. rozpylania magnetronowego, którego różne odmiany są obecnie wykorzystywane do osadzania cienkich powłok. Szczególny nacisk Autor kładzie na reaktywne impulsowe metody rozpylania magnetronowego, w tym:

- pulsacyjne rozpylanie magnetronowe (pMS - Pulsed Magnetron Sputtering),
- rozpylanie magnetronowe z impulsowo modulowaną mocą (MPPMS – Modulated Pulse Power Magnetron Sputtering),
- impulsowe rozpylanie magnetronowe wysokiej mocy (HiPIMS – High Power Impulse Magnetron Sputtering).

W analizie porównawczej wymienionych metod, Autor odnosi charakterystyki plazmy wytwarzanej z ich wykorzystaniem, ze szczególnym uwzględnieniem roli niemechanicznej pracy jonów w kształtowaniu struktury i wybranych właściwości osadzanych powłok, do uzyskiwanych stacjonarną metodą stałoprądowego rozpylania magnetronowego (dcMS – Direct Current Magnetron Sputtering).

Podrozdział 1.3 dotyczy bezpośrednio zagadnień związanych z głównym tematem rozprawy tj. konstrukcji, wytwarzania i eksploatacji targetów przeznaczonych do osadzania, metodami rozpylania magnetronowego, cienkich powłok wieloskładnikowych, w szczególności zawierających fazy metastabilne. W tym kontekście, Autor analizuje możliwości i ograniczenia związane z wytwarzaniem i wykorzystaniem litych targetów jednoskładnikowych, targetów mozaikowych oraz wieloskładnikowych targetów stopowych i proszkowych. Zakres przeprowadzonej, kompleksowej analizy obejmuje m.in.:

- 1° wpływ grubości litego targetu ferromagnetycznego na rozkład indukcji pola magnetycznego w obszarze przykatodowym i związany z tym kształt toru dryfu elektronów wtórnych oraz rozkład obszaru trawienia targetu, który determinuje możliwości do uzyskania stopień jego wykorzystania,
- 2° możliwość stosowania wieloźródłowych układów osadzania, o niezależnym zasilaniu źródeł, wyposażonych w targety wytworzone z czystych składników osadzanych powłok,
- 3° metody wytwarzania, wymagania eksploatacyjne oraz efektywność wykorzystania targetów segmentowych i mozaikowych,
- 4° dostępne aktualnie technologie wytwarzania masywnych targetów litych i proszkowych w szerokim zakresie wymiarowym i o szerokim zakresie składu chemicznego, ze szczególnym uwzględnieniem targetów z materiałów wysokotopliwych,

- 5° możliwość wykorzystania impulsowych plazmowych metod konsolidacji proszków, w tym opracowanej na Wydziale Inżynierii Materiałowej Politechniki Warszawskiej metody impulsowo-plazmowego spiekania (PPS – Pulse Plasma Sintering).
- 6° możliwość wytworzenia i wykorzystania w procesach rozpylania magnetronowego targetów z luźnym nasypem proszku,
- 7° możliwość realizacji procesów rozpylania magnetronowego na niechłodzonych targetach, w trybie osadzania wspomaganego sublimacją i odparowaniem, oraz ich wykorzystania do kształtowania rozkładu pola magnetycznego, charakterystyk wyładowania i właściwości powłok.

Wnioski z analizy stanu wiedzy przedstawionej w podrozdziale 1.3 są sformułowane w rozdziale 2. MOTYWACJA BADAŃ WŁASNYCH. Autor zwraca uwagę na dominujące, w opisywanych badaniach osadzania powłok metodami rozpylania magnetronowego, rozumienie roli targetu wyłącznie jako pasywnego źródła strumienia rozpylanych atomów, którego właściwości są kształtowanie czynnikami zewnętrznymi, tj. parametrami wyładowania i generowanej plazmy. W odróżnieniu od takiego standardowego podejścia, Autor proponuje rozszerzenie zakresu syntezy materiałów w metodach rozpylania magnetronowego o kształtowanie właściwości targetów, co powinno umożliwić ich udział w kształtowaniu charakterystyk wyładowania i właściwości osadzanych powłok. Zdaniem Autora, umożliwi to także pokonanie wielu ograniczeń występujących w procesach wytwarzania i eksploatacji masywnych targetów materiałów wysokotopliwych, jak:

- ograniczenia wymiarowe targetów,
- ograniczenia w kształtowaniu składu chemicznego targetów,
- ograniczenia w stopniu wykorzystania targetów,
- ograniczenia w dostępności targetów ze względu na wysokie koszty ich wytwarzania,
- ograniczenia efektywności procesów osadzania.

W zakończeniu rozdziału 2, w oparciu o przedstawione wnioski, Autor formułuje dwa cele badawcze, które w oryginalnym zapisie brzmią:

- 1) Zaprojektowanie i określenie warunków technologicznych umożliwiających aktywację mechanizmu powierzchniowej konsolidacji plazmowej oraz zbadanie jej skuteczności wobec nasypu proszkowego stosowanego do wytwarzania targetów magnetronowych.
- 2) Zbadanie skuteczności nowej metody w syntezie powłok materiałów wysokotopliwych pod względem obecności faz nierównowagowych (metastabilnych w warunkach RT), a otrzymanych na drodze impulsowego wstrzykiwania gazu plazmotwórczego (GIMS), i ponadto wykazanie ich nowych właściwości użytkowych o potencjalne aplikacyjnym.

W rozdziale 3. KONCEPCJA PLAZMOWEGO SPIEKANIA POWIERZCHNI MATERIAŁÓW TARGETÓW MAGNETRONOWYCH Autor uzasadnia specyfiką eksploatacji targetów zaproponowane ograniczenie ich konsolidacji do strefy przypowierzchniowej. Przyjmuje następnie założenie, że możliwe jest dokonanie takiej konsolidacji z wykorzystaniem, jako materiału wyjściowego, luźnego nasypu proszkowego umieszczonego na powierzchni katody magnetronu, wyłącznie przy wykorzystaniu energii uwalnianej w wyładowaniu jarzeniowym na powierzchni targetu, bez zastosowania dodatkowej pracy mechanicznej.

Zaproponowaną koncepcję Autor objaśnia jako zastąpienie nacisku mechanicznego, stosowanego w tradycyjnych procesach konsolidacji, ciśnieniem wywieranym na powierzchnię katody magnetronu przez przyspieszane w polu elektrycznym jony. Wskazuje też, że innowacją aplikacyjną opracowanej i opatentowanej (Patent nr PL 236488 B1) metody plazmowego spiekania powierzchniowego (PSS – Plasma Surface Sintering) jest możliwość wytwarzania targetów magnetronowych w miejscu ich późniejszej eksploatacji, ale przy wyższym ciśnieniu i wyższym prądzie wyładowania w porównaniu do warunków stosowanych w fazie osadzania powłok, co wymaga modyfikacji standardowo stosowanych systemów zasilania.

Autor podkreśla, że istotną cechą procesu wytwarzania materiałów katodowych metodą plazmowego spiekania powierzchniowego (PSS) jest zachowanie podpowierzchniowej porowatej strefy materiału targetu, o ograniczonej przewodności cieplnej, której występowanie umożliwia postępującą konsolidację jego powierzchni podczas rozpylania na etapie nanoszenia powłok. Opracowana metoda umożliwia wytwarzanie targetów proszkowych o dowolnym składzie chemicznym i fazowym oraz o dowolnej geometrii i wymiarach.

W rozdziale 4. HIPOTEZA BADAWCZA Autor formułuje cel naukowy oraz hipotezę naukową rozprawy w sposób następujący:

„**Celem naukowym** pracy doktorskiej jest zbadanie aktywności chemicznej, a ponadto zidentyfikowanie istotnych zjawisk fizycznych zachodzących w trakcie oddziaływania plazmy, inicjowanej w warunkach wyładowania jarzeniowego wspomaganego dodatkowo strumieniem energii pola magnetycznego, z substratem materiału w formie luźnych cząstek proszku.”

„**Hipoteza naukowa** pracy doktorskiej zakłada, że:

Skuteczne wykorzystanie energii pochodzącej od wzajemnie oddziałujących ze sobą w czasie i przestrzeni, pól magnetycznego (B) i elektrycznego (E) wg. równań Maxwella:

$$\nabla \times \vec{B} = \mu_0 \left(\epsilon_0 \frac{\partial E}{\partial t} + \vec{j} \right)$$

$$\nabla \cdot \vec{E} = \frac{\rho}{\epsilon_0}$$

gdzie: $\vec{j}$ - gęstość prądu, ρ - gęstość ładunku elektrycznego, których źródłem jest pole B oraz E,

zmagazynowanej w termodynamicznie niskotemperaturowej plazmie i dyssypowanej kolejno w warunkach wyładowania jarzeniowego, pozwoli uformować in-situ powierzchniowo gęstą substancję materiałową składającą się wyjściowo z luźnego nasypu proszku, bez addytywnego udziału energii w postaci ciśnienia nacisku mechanicznego.

Aplikacja wskazanej konfiguracji elektromagnetycznej powinna zainicjować postępującą w czasie oraz przestrzeni, dyssypację energii cząstek plazmy w warunkach wysokiego ciśnienia ($10^1 - 10^2$ Pa), stanowiąc tym samym niekonwencjonalny substytut energii cieplnej służący fizykochemicznej aktywacji konsolidacji luźnego nasypu proszku, kontrolowanego aktywacją mechanizmów dyfuzji powierzchniowej.”

Dodatkowo, Autor formułuje „**zagadnienie naukowe**, które w równoległym kroku badawczym zostanie poddane analizie badawczej, której wynikiem (przyp. J.W.) będzie ocena skutków inicjacji zjawiska impulsowego rozpylania magnetronowego zagęszczonego powierzchniowo materiału. Na tej podstawie, określony zostanie wpływ

energii wewnętrznej strumienia cząstek plazmy na przebieg procesu zarodkowania i wzrostu materiału powłokowego w warunkach niższego ciśnienia par ($< 100 \text{ Pa}$)”.

Rozdział 5. DYSKUSJA WYNIKÓW BADAŃ zawiera siedem podrozdziałów poświęconych wyodrębnionym zagadnieniom badawczym, związanym z wytwarzaniem i eksploatacją targetów proszkowych w procesach osadzania powłok metodą GIMS (Gas Injection Magnetron Sputtering). Zasadniczym elementem każdego z podrozdziałów jest artykuł naukowy opublikowany w recenzowanym czasopiśmie znajdującym się w wykazie czasopism naukowych i recenzowanych materiałów z konferencji międzynarodowych Ministerstwa Edukacji i Nauki. Każdy z artykułów jest poprzedzony syntetycznym komentarzem Autora. Spośród siedmiu artykułów zamieszczonych w rozprawie, w sześciu Kandydat jest współautorem wiodącym, wnoszącym większościowy wkład w ich przygotowanie.

Podrozdział 5.1 zatytułowany „Rola gorącej katody w reaktywnej syntezie magnetronowej wzrostu warstw TiN i TiO_2 ” zawiera artykuł:

- R. Chodun, M. Dypa, **B. Wicher (20%)** et al., *The sputtering of titanium magnetron target with increased temperature in reactive atmosphere by gas injection magnetron sputtering technique*, Appl. Surf. Sci. 574 (2022) 151597.

W komentarzu do artykułu Autor podkreśla, że opisane badania miały na celu zweryfikowanie hipotezy badawczej o możliwości aktywowania zjawiska sublimacji ($T_{\text{targetu}} < T_{\text{topnienia}}$) i/lub parowania ($T_{\text{targetu}} > T_{\text{topnienia}}$) tytanowej katody w warunkach impulsowo wzbudzonej plazmy. Efektów tych oczekiwano jako rezultat zastosowanej konstrukcji targetu o ograniczonej przewodności cieplnej. Wyniki badań potwierdziły słuszność przyjętych założeń i wskazały skuteczność metody GIMS w procesach wysokotemperaturowego rozpylania magnetronowego. Stwierdzonymi efektami procesu było zarodkowanie metastabilnej fazy rutylu w powłokach TiO_2 , oraz około 3-krotnie większa znormalizowana szybkość wzrostu warstw TiN w porównaniu do rozpylania zimnej katody.

Podrozdział 5.2. „Realizacja mechanizmu powierzchniowej konsolidacji metalicznego wolframu w funkcji czasu wyładowania jarzeniowego: nowe spojrzenie na syntezę materiałów powłokowych w rozpylaniu magnetronowym” dotyczy badań mających na celu określenie wpływu czasu oddziaływania plazmy na efekty powierzchniowego spiekania targetu oraz badań właściwości powłok osadzanych z jego użyciem w procesie GIMS (Gas Injection Magnetron Sputtering). Badania opisane są artykułem:

- **B. Wicher (51%)**, K. Zdunek, R. Chodun, et al., *Surface sintering of tungsten powder targets designed by electromagnetic discharge: A novel approach for film synthesis in magnetron sputtering*, Mater. Des., 191 (2020) 108634.

Wyniki badań wykazały, że stopień powierzchniowej konsolidacji proszku wolframu jest zależny od energii cząstek plazmy, ciśnienia procesu oraz długości impulsów wyładowania. Stwierdzono także występowanie uprzywilejowanej orientacji krystalograficznej (111) w wytworzonym spieku α -W oraz jego zagęszczanie zarówno na etapie spiekania, jak i podczas rozpylania materiału wytworzonego targetu. W procesie osadzania stwierdzono zarodkowanie metastabilnej odmiany alotropowej β -W w postaci amorficznego materiału powłokowego.

W podrozdziale 5.3 „Wpływ koncentracji impulsowo wstrzykiwanej mieszaniny gazów Ar–N na chemiczną reaktywność nanokrystalicznych warstw azotku wolframu” zamieszczono badania opisane w artykule:

- **B. Wicher (51%)**, R. Chodun, K. Nowakowska-Langier et al., *Chemical and structural characterization of tungsten nitride (WN_x) thin films synthesized via Gas Injection Magnetron Sputtering technique*, Vacuum. 165 (2019) 266–273.

Badania dotyczą reaktywnej syntezy azotku wolframu (WN_x) metodą GIMS (Gas Injection Magnetron Sputtering). Celem badań było zweryfikowanie możliwości syntezy w strukturze materiału powłok termodynamicznie nietrwalej fazy β -W₂N. Jak podano w komentarzu na początku rozdziału, w procesach osadzania wykorzystano „powierzchniowy substrat wolframu jako efektywne źródło rozpylanych, a ponadto cieplnie sublimowanych par”.

Uzyskane wyniki wskazują, że w warunkach procesu GIMS, tj. rozpylania katody (W) przy impulsowo wstrzykiwanej mieszaninie gazów (Ar–N), aktywowane jest środowisko plazmowe sprzyjające wzrostowi nanokrystalicznych powłok, złożonych z mieszaniny fazy β -WN_x ($0,6 < x < 0,65$) oraz metalicznego β -W. Otrzymane powłoki wykazują dwa optyczne maksima absorpcyjne dla energii fotonów 1,75 eV oraz 3,0 eV, co zdaniem Autora wskazuje na możliwość zastosowań optoelektronicznych.

Podrozdział 5.4 „Badania emisji widma impulsowej plazmy wyładowania magnetronowego – aktywnego ośrodka zarodkowania faz nierównowagowych w kompozytowych powłokach DLC/WC_x” dotyczy osadzania metodą GIMS (Gas Injection Magnetron Sputtering) nanostrukturalnych powłok zbudowanych z amorficznej osnowy DLC z nanowydzieleniami węgla wolframu WC_x. Pełny opis badań zamieszczono w artykule:

- **B. Wicher (51%)**, R. Chodun, R. Kwiatkowski, et al., *Plasmochemical investigations of DLC/WC_x nanocomposite coatings synthesized by gas injection magnetron sputtering technique*, Diam. Relat. Mater., 96 (2019) 1–10.

Jak podano w komentarzu wprowadzającym, do wytworzenia powłok wykorzystano wieloskładnikowy powierzchniowo skonsolidowany target proszkowy o właściwie dobranym składzie molowym. Otrzymano powłoki z około 17% udziałem faz (γ -WC_{1-x} + β -W₂C) w osnowie DLC. Zdaniem Autora, badania dowiodły, że:

- istotną rolę w syntezie powłok DLC/WC_x pełni efekt implantacji cząstek plazmy w sieci kondensującego na zimnym podłożu materiału, oraz
- zastosowanie powierzchniowo skonsolidowanego targetu W–C potwierdziło aplikacyjne uzasadnienie dla skalowania takiej formy katody do zastosowań przemysłowych, ze względu na bardzo dużą szybkość nanoszenia powłok (do ~ 100 nm/min), której katalizatorem jest sublimacja par węgla oraz wolframu.

W podrozdziale 5.5 „Synteza niestechiometrycznego azotku węgla (CN_x) w warunkach impulsowej jonizacji neonu dla transparentnych struktur sensorycznych w IR” przedstawiono badania dotyczące określenia wpływu kompozycji atmosfery gazowej neon/azot (Ne/N₂) na właściwości powłok CN_x wytwarzanych w procesach osadzania metodą GIMS (Gas Injection Magnetron Sputtering) z wykorzystaniem targetu wykonanego z węgla szklistego. Szczegółowy opis badań jest zamieszczony w artykule:

- **B. Wicher (51%)**, R. Chodun, M. Trzciński et al., *Applications insight into the plasmochemical state and optical properties of amorphous CN_x films deposited by gas injection magnetron sputtering method*, Appl. Surf. Sci. 565 (2021) 150540.

Badania wykazały występowanie zmiany dominującego mechanizmu jonizacji składników atmosfery gazowej przy zwiększaniu zawartości azotu w atmosferze – z mechanizmu Penninga na jonizację w zderzeniach z elektronami. Stwierdzono, że

zmianie mechanizmu jonizacji towarzyszy zmiana dominującego typu wiązań w osadzanych powłokach – z sp^1 przy jonizacji Penninga na sp^2 i sp^3 przy jonizacji przez zderzenia z elektronami. Na tej podstawie Autor zakłada, że obecność neonu w atmosferze gazowej będzie miała wpływ także na przebieg konsolidacji wieloskładnikowych targetów proszkowych metodą plazmowego spiekania powierzchniowego (PSS).

Podrozdział 5.6 „Wpływ nacisku jonów Ne^+ na morfologię konsolidowanego targetu WB_x-C i strukturę wiązań elektronowych w materiale powłokowym W_2BC ” jest poświęcony weryfikacji tezy postawionej w rozdziale 5.5 o wpływie neonu na proces konsolidacji targetu proszkowego metodą PPS, a także na właściwości osadzanych powłok. Przeprowadzone badania są opisane w artykule:

- **B. Wicher (51%)**, R. Chodun, M. Trzciński et al., *Design of pulsed neon injection in the synthesis of W-B-C films using magnetron sputtering from a surface-sintered single powder cathode*, Thin Solid Films. 716 (2020) 138426.

Konsolidacji poddano mieszaninę proszków wolframu i boru umieszczoną w matrycy targetu z pirolitycznego grafitu. Pomimo, że spiekanie przeprowadzono bez udziału dodatkowego lepiszcza, uzyskano gęstą i pozbawioną porów powierzchnię targetu. Identyfikacja fazowa powłok osadzonych z wykorzystaniem wytworzonego targetu wykazała, udokumentowane po raz pierwszy w literaturze naukowej, występowanie metastabilnego związku $h-W_2BC$ w postaci nanokrystalitów o wielkości 1–3 nm, zarodkujących w osnowie amorficznego grafitu.

Podrozdział 5.7, zamykający rozdział 5. DYSKUSJA WYNIKÓW BADAŃ, jest zatytułowany „Spiekanie magnetronowych targetów ReB_x-Ti w funkcji energii elektrycznej plazmy – źródła par dla super-twardych struktur powłok $Re-B-Ti$ ”. Opis badań znajduje się w artykule:

- **B. Wicher (51%)**, R. Chodun, M. Trzciński et al., *Application of the plasma surface sintering conditions in the synthesis of ReB_x-Ti targets employed for hard films deposition in magnetron sputtering technique*, Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 103 (2021) 105756.

Badania dotyczyły wytwarzania, metodą plazmowego spiekania powierzchniowego (PSS), trzyskładnikowego targetu magnetronowego ReB_x-Ti . Proces spiekania prowadzony w atmosferze neonu, przy ciśnieniu 40 Pa, umożliwiał generowanie impulsów plazmy o energii osiągającej 3,1 kJ. W wyniku procesu uzyskano target mozaikowy ReB_x-Ti zawierający wkładki diborku renu ReB_2 o niskiej porowatości (3,2%), rozmieszczone w tytanowej matrycy. Wytworzony target użyto następnie do osadzania powłok $Re-B-Ti$ metodą GIMS (Gas Injection Magnetron Sputtering). Wytworzone powłoki $Re-B-Ti$ charakteryzowały się amorficzno – nanokrystaliczną strukturą, zawierającą amorficzną fazę diborku renu (ReB_2) oraz nanokrystaliczną fazę diborku tytanu (TiB_2), której powstanie w próbkach o największej zawartości boru jest zgodne z modelem rozkładu spinodalnego.

Autor w komentarzu podkreśla, że „materiał ReB_x-Ti ($x \sim 2,3,5,6$), zarówno w postaci powierzchniowo litego, pojedynczego materiału katodowego, jak i kolejno naniesionych powłok z jego wykorzystaniem, został po raz pierwszy na świecie zsyntezowany w eksperymentalnych warunkach laboratoryjnych”.

W rozdziale 6. PODSUMOWANIE Autor rekapituje najważniejsze wyniki naukowe i efekty praktyczne badań ujętych w rozprawie doktorskiej, w tym m.in.:

- sformułowanie koncepcji, opracowanie technologii, scharakteryzowanie zjawisk i mechanizmów oraz przeprowadzenie przykładowych procesów formowania

złożonych materiałowo targetów magnetronowych, których synteza w typowych warunkach sprawiłaby realny problem wykonawczy,

- stworzenie możliwości prowadzenia procesów wydajnego rozpylania targetów z pominięciem układów zasilających o częstotliwości radiowej w celu wytworzenia warstw o właściwościach charakterystycznych dla dielektryków, np. materiałów z układu W–C, W–B–C, Re–B, Ti–B, Ti–B–O,
- stworzenie możliwości komponowania dowolnego składu chemicznego powierzchniowo spiekanych targetów magnetronowych, co poszerza dostępny zakres syntezy nowych materiałów powłok o cechach nierównowagowych w stosunku do powłok osadzanych ze standardowych masywnych źródeł par.

W ostatnim merytorycznym rozdziale 7. APLIKACYJNE ZNACZENIE PRACY W EWOLUCJI METOD PLAZMOWEJ INŻYNIERII POWIERZCHNI, Autor przedstawia cechy opracowanych rozwiązań, które stwarzają perspektywę ich praktycznego wykorzystania. Są to m.in.:

- wyeliminowanie potrzeby wytwarzania dedykowanych źródeł par i konieczności użycia dedykowanych technologii do ich wytwarzania,
- możliwość wielokrotnego wykorzystania matrycy targetu oraz niezależność efektywności procesu od jego kształtu i gabarytów,
- możliwość wykorzystania procesu powierzchniowej konsolidacji proszku jako wstępnej operacji technologicznej, bezpośrednio poprzedzającej etap syntezy powłok,
- możliwość wytwarzania powłok z par zarówno materiału wsadowego jak i materiału matrycy poprzez sterowanie stosunkiem szerokości kanału wsadu proszkowego do szerokości obszaru trawienia jonowego,
- możliwości rozpylania targetów o składzie chemicznym tworzącym fazy o właściwościach dielektrycznych,
- tworzenie warunków dla osadzania materiałów powłokowych o cechach nierównowagowych w warunkach stacjonarnych.

Rozprawę kończą nienumerowane paragrafy: LITERATURA, SPIS RYSUNKÓW I TABEL oraz WYKAZ PUBLIKACJI STANOWIĄCYCH PRACĘ DOKTORSKĄ.

c) ocena zastosowanego piśmiennictwa w ramach rozprawy doktorskiej

Wykaz cytowanej literatury liczy 86 pozycji opublikowanych w latach 1978 – 2022, przy tym zdecydowana większość cytowanych prac ukazała się w latach 2010 – 2022. Wśród cytowanych źródeł znajdują się przede wszystkim artykuły naukowe opublikowane w recenzowanych czasopismach zamieszczonych w wykazie czasopism naukowych i recenzowanych materiałów z konferencji międzynarodowych Ministerstwa Edukacji i Nauki, pozycje książkowe wydawnictw PWN, Springer, Elsevier, Noyes Publications oraz John Wiley & Sons oraz rozprawa doktorska z Aarhus University (Dania).

Cytowane źródła przywoływane są w sposób prawidłowy w tekście rozprawy. Zakres tematyczny i aktualność cytowanych pozycji literatury nie budzi zastrzeżeń w odniesieniu do zakresu merytorycznego rozprawy, w szczególności w odniesieniu do aktualności opisanego w rozprawie stanu zagadnienia, sposobu sformułowania celu i hipotezy badawczej oraz doboru zastosowanych metod badawczych.

d) wskazanie oraz ocena celu pracy kandydata

Zgodnie z zapisem w rozdziale 4 HIPOTEZA BADAWCZA, „celem naukowym pracy doktorskiej jest zbadanie aktywności chemicznej, a ponadto zidentyfikowanie

istotnych zjawisk fizycznych zachodzących w trakcie oddziaływania plazmy, inicjowanej w warunkach wyładowania jarzeniowego wspomaganego dodatkowo strumieniem energii pola magnetycznego, z substratem materiału w formie luźnych cząstek proszku”.

Tak sformułowany cel, podobnie jak hipoteza naukowa, dotyczy badań oddziaływania plazmy z poddawany konsolidacji proszkiem, stanowiącym materiał wyjściowy w procesie wytwarzania targetu metodą plazmowego spiekania powierzchniowego (PSS). Zakres rozprawy obejmuje również, nie ujęte w tak sformułowanym celu, badania oddziaływania plazmy z powierzchnią wytworzonego targetu oraz procesy zarodkowania i wzrostu powłok podczas ich osadzania metodą GIMS. Do tej części badań opisanych w rozprawie odnosi się sformułowane dodatkowo w tym samym rozdziale 4. **zagadnienie naukowe, „które w równoległym kroku badawczym zostanie poddane analizie, której wynikiem (przyp. J.W.) będzie ocena skutków inicjacji zjawiska impulsowego rozpylania magnetronowego zagęszczonego powierzchniowo materiału”.**

Na tak kompleksowo rozumiany przez Autora cel rozprawy wskazuje ostatnie zdanie rozdziału 4: **„Sformułowana w bieżącej pracy doktorskiej koncepcja powierzchniowego spiekania katodowego źródła par, i kolejno ich (par) kondensacji na zimnym podłożu stanowić będzie o nierozpoznanym jak dotąd ujęciu syntezy termodynamicznie nierównowagowych faz na tle wysokotopliwych materiałów powłokowych z użyciem impulsowo wzbudzonej i zlokalizowanej w obszarze międzyelektrodowym, plazmy.”**

e) wskazanie oraz ocena zastosowanych metod badawczych

Zakres badań zrealizowanych w ramach rozprawy obejmował trzy obszary:

1. badania charakterystyk wyładowania i środowiska plazmowego generowanego w procesach powierzchniowego spiekania targetów metodą PSS oraz w procesach osadzania powłok metodą GIMS,
2. badania struktury i właściwości targetów wytworzonych w procesach plazmowego spiekania powierzchniowego,
3. badania struktury i właściwości powłok osadzonych metodą GIMS z wykorzystaniem wytworzonych targetów.

Badania charakterystyk wyładowania i środowiska plazmowego obejmowały:

- rejestrację czasowych przebiegów mocy wyładowania dla różnych czasów trwania impulsów i odpowiadającej im temperatury powierzchni targetu podczas spiekania, (oscylloskop Tektronix TDS 3014, pirometr Raytek, Marathon MM2MH, kamera na podczerwień Optris, PI1ML OF16),
- badania składu chemicznego i stanu wzbudzenia składników plazmy generowanej w procesach osadzania metodą GIMS, z wykorzystaniem optycznej spektroskopii emisyjnej ‘OES’ (spektrometr Mechelle 900 z kamerą CCD Sensicam 370LF).

Badania struktury i właściwości targetów wytworzonych w procesach plazmowego spiekania powierzchniowego obejmowały:

- analizę struktury z wykorzystaniem skaningowej mikroskopii elektronowej ‘SEM’ (mikroskop Zeiss Ultra Plus),
- analizę składu fazowego metodą dyfrakcji rentgenowskiej ‘XRD’ (dyfraktometr X’Pert PANalytical),
- badania składu chemicznego metodą spektroskopii rentgenowskiej z dyspersją energii ‘EDS’ (spektrometr rentgenowski Bruker Quantax 400).

- badania średniej gęstości metodą piknometryczną (piknometr helowy AccuPyc II 1340),
- badania rozkładu średniej porowatości metodą rentgenowskiej mikrotomografii komputerowej 'micro-CT' (aparat Zeiss Xradia XCT-400),
- pomiar dyfuzyjności cieplnej impulsową metodą Flash (urządzenie Netzsch LFA 447).

Badania struktury i właściwości powłok osadzonych metodą GIMS obejmowały:

- analizę struktury, składu fazowego oraz składu chemicznego z wykorzystaniem tych samych metod, które wykorzystywano w badaniach targetów,
- a ponadto:
- badania stanu wiązań chemicznych w powłokach metodami spektroskopii Ramana (spektrometr Jasco NRS 5100) i rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronów 'XPS' (spektrometr VG Scienta R3000),
 - badania stałych optycznych i grubości powłok techniką elipsometrii spektroskopowej 'SE' (elipsometr VASE firmy J.A. Woollam Co. Inc.),
 - spektrofotometryczne pomiary transmitancji powłok w zakresie 200–2500 nm (spektrofotometr Agilent Cary 5000),
 - badania topografii powierzchni z wykorzystaniem mikroskopii sił atomowych 'AFM' (mikroskop Innova Bruker),
 - badania struktury powłok metodą skaningowej transmisyjnej mikroskopii elektronowej 'STEM' (mikroskop FEI TECNAI G2 F20 S-TWIN),
 - badania mikrotwardości powłok metodą Vickersa (mikrotwardościomierz Vickersa Shimadzu HMV-G).

W rozprawie zastosowano bardzo szerokie spektrum metod i technik badawczych, a dokonany wybór jest prawidłowy i świadczy o bardzo dobrym rozeznaniu Autora w dostępnych współcześnie narzędziach badawczych, stosowanych w inżynierii materiałowej. Także sposób prezentacji oraz dyskusję i interpretację uzyskanych wyników należy uznać za poprawne.

f) ocena części rozprawy doktorskiej dotyczącej omówienia wyników badań

Omówienie wyników badań zamieszczone jest w rozdziale 5. DYSKUSJA WYNIKÓW BADAŃ. Jak to już zostało powiedziane w punkcie 2. b) recenzji, rozdział podzielony jest na pięć podrozdziałów zatytułowanych:

- 5.1. Rola gorącej katody w reaktywnej syntezie magnetronowej wzrostu warstw TiN i TiO₂.
- 5.2. Realizacja mechanizmu powierzchniowej konsolidacji metalicznego wolframu w funkcji czasu wyładowania jarzeniowego: nowe spojrzenie na syntezę materiałów powłokowych w rozpylaniu magnetronowym.
- 5.3. Wpływ koncentracji impulsowo wstrzykiwanej mieszaniny gazów Ar–N na chemiczną reaktywność nanokrystalicznych warstw azotku wolframu.
- 5.4. Badania emisji widma impulsowej plazmy wyładowania magnetronowego – aktywnego ośrodka zarodkowania faz nierównowagowych w kompozytowych powłokach DLC/WC_x.
- 5.5. Synteza niestechiometrycznego azotku węgla (CN_x) w warunkach impulsowej jonizacji neonu dla transparentnych struktur sensorycznych w IR.
- 5.6. Wpływ nacisku jonów Ne⁺ na morfologię konsolidowanego targetu WB_x–C, i strukturę wiązań elektronowych w materiale powłokowym W₂BC.

5.7. Spiekanie magnetronowych targetów $\text{ReB}_x\text{-Ti}$ w funkcji energii elektrycznej plazmy – źródła par dla super-twardych struktur powłok Re-B-Ti .

Wstępem do każdego podrozdziału jest komentarz Autora dotyczący zamieszonego po nim artykułu naukowego. W komentarzach Autor lokalizuje opisane w artykułach badania w przyjętym planie badawczym oraz wskazuje ich znaczenie dla osiągnięcia celu rozprawy.

Układ tej części rozprawy doktorskiej jest poprawny – w szczególności w odniesieniu do przyjętej formy rozprawy, która jest pracą pisemną z włączonym, do części dotyczącej omówienia wyników badań, zbiorem opublikowanych i powiązanych tematycznie artykułów naukowych. Komentarze stanowią zarazem wprowadzenie do zasadniczych dokonań badawczych Autora oraz ich syntezę, a szczegóły dotyczące realizacji badań i interpretacji otrzymanych wyników są opisane w zamieszczonych artykułach. Jednak zapewnienie przejrzystości tak zaplanowanych elementów rozprawy wymaga spójności tytułów podrozdziałów, treści komentarzy wprowadzających i zawartości artykułów. Nie wszystkie podrozdziały rozdziału 5 spełniają ten warunek – uwagi szczegółowe są przedstawione w punkcie 2. h) recenzji.

g) informacje dotyczące praktycznego zastosowania uzyskanych wyników badań

Wyniki badań zrealizowanych w ramach ocenianej rozprawy doktorskiej reprezentują wysoki potencjał aplikacyjny i to zarówno w obszarze wytwarzania wieloskładnikowych targetów magnetronowych metodą plazmowego spiekania powierzchniowego (PSS), w szczególności materiałów wysokotopliwych, jak i w obszarze technologii osadzania powłok z wykorzystaniem metody rozpylania magnetronowego z impulsowym wstrzykiwaniem gazu plazmotwórczego (GIMS).

Głównymi walorami aplikacyjnymi wyników rozprawy, trafnie podsumowanymi przez Autora w rozdziale 7, są:

- możliwość wytwarzania targetów o praktycznie dowolnej liczbie składników i dowolnym składzie chemicznym,
- wyeliminowanie konieczności wytwarzania targetów dedykowanych dla danego zastosowania z wykorzystaniem kosztownych technologii,
- możliwość połączenia etapu wytwarzania targetu z etapem osadzania powłok w jeden hybrydowy cykl technologiczny,
- możliwość rozpylania targetów o składzie chemicznym tworzącym fazy dielektryczne.

h) informacja o ewentualnych nieprawidłowościach, które pojawiły się w ocenianej rozprawie doktorskiej

Praca zawiera pewne uchybienia redakcyjne jak i merytoryczne, które nie wpływają na wysoką ocenę ogólną, zwłaszcza wobec bardzo szerokiego zakresu wykonanych badań, starannego opracowania uzyskanych wyników i ich opublikowania w renomowanych czasopismach naukowych. Zauważone uchybienia powinny jednak być wskazane, aby Autor unikał podobnych w tekstach opracowywanych w przyszłości, co dotyczy błędów redakcyjnych, oraz aby mógł udzielić dodatkowych wyjaśnień jeśli chodzi o uwagi merytoryczne.

• uwagi redakcyjne

Tekst rozprawy napisany w języku polskim zawiera sporo błędów, polegających głównie na niepoprawnym sformułowaniu zdań (jakby tekst nie był poddany korekcie autorskiej) oraz używaniu terminów nieściślych lub zaczerpniętych z języka

potocznego, a także występowaniu niespójności między niektórymi elementami rozprawy, co było sygnalizowane w punkcie 2. f) recenzji, w szczególności:

1. W podrozdziale 5.3 występuje niespójność treści komentarza wprowadzającego z treścią artykułu dotycząca rodzaju targetu użytego do wytworzenia powłok WN_x. W komentarzu jest powiedziane, że użyto „powierzchniowego substratu wolframu jako efektywnego źródła rozpylanych, a ponadto cieplnie sublimowanych par”, natomiast według zamieszczonego artykułu był to lity target wolframowy o średnicy 50 mm i grubości 4 mm. Jeśli był to target lity, którego rozpylanie przebiega odmiennie niż targetu powierzchniowo skonsolidowanego, to rodzi się wątpliwość dotycząca adekwatności wyników badań przedstawionych w artykule w odniesieniu do tematu i celu rozprawy.
2. W podrozdziale 5.4 zatytułowanym „Badania emisji widma impulsowej plazmy wyładowania magnetronowego – aktywnego ośrodka zarodkowania faz nierównowagowych w kompozytowych powłokach DLC/WC_x” występuje niespójność tytułu podrozdziału z treścią komentarza i zamieszczonego artykułu. Brzmienie tytułu sugeruje, że widmo emisyjne plazmy było zasadniczym przedmiotem przedstawionych badań, tymczasem w komentarzu nie ma wzmianki o widmie plazmy, a z treści artykułu wynika, że badania widma były jednymi z wielu przeprowadzonych badań, wcale nie najważniejszymi.
3. Występowanie w tekście rozprawy niepoprawnie sformułowanych zdań oraz terminów nieściśłych lub potocznych można zilustrować następującymi wybranymi przykładami:
 - str. 15: „Pojęcie wydajności pracy niemechanicznej wykonywanej przez jon w warunkach wyładowania jarzeniowego wymagał popelnienia ewolucyjnych rozwiązań...”
 - str. 26: „Przedstawiona w niej niskotemperaturowa esencja syntezy plazmowej z udziałem fazy gazowej...”
 - str. 32: „Zdolność ekranowania linii pola magnetycznego przez masywne materiały targetów może również przekornie wskazywać na pewne korzystne cechy...”
 - str. 36: „Jak można założyć w oparciu o liczne doniesienia publikacyjne w tym również liczne analizy symulacyjne, wspólnym języckiem ich uwagi jest synteza materiałów wieloskładnikowych, które posiadają nieco bardziej kompleksowy układ wiązań chemicznych, niewątpliwie bardziej aniżeli struktur złożonych z pojedynczych pierwiastków [66].”
 - str. 46: „W dostępnych badaniach literaturowych rola specyficznych warunków oddziaływania plazmy poświęcona jest przede wszystkim zjawiskom jej fizycznego oddziaływania z materiałem targetu...” (...) Tym bardziej jest to frapujące, że przywoływane przeze mnie doświadczenia...”

• uwagi merytoryczne

Praca nie budzi poważniejszych zastrzeżeń merytorycznych – uzyskane wyniki zostały starannie opracowane w ramach ich przygotowywania do opublikowania w recenzowanych czasopismach naukowych. Kilka uwag sformułowanych poniżej dotyczy kwestii szczegółowych, w tym pojęciowych, które wymagają uściślenia lub wyjaśnienia:

1. Str. 27: Termin „*lokalna termalizacja krystalicznej sieci atomów*” użyty przez Autora rozprawy jest niepoprawny. Termalizacja to redukcja, przez zderzenia, energii cząstek wysokoenergetycznych w środowisku gazowym lub w ciele stałym.

2. Str. 32: Wyjaśnienie, że w przypadku targetu ferromagnetycznego „...linie sił pola magnetycznego są efektywnie tłumione wewnątrz objętości materiału targetu, ...” jest błędne. W ferromagnetyku następuje zagęszczenie i zamykanie linii sił pola magnetycznego, dlatego indukcja pola magnetycznego nad targetem ferromagnetycznym jest mała.
3. Str. 42: Na rys. 35 a) i b) przedstawione są ilustracje katody magnetronu kołowego rozpylanej w trybie "cold target" i "hot target" zaczerpnięte z artykułu *H.J. Kim, High mobility Si_{0.15}Ge_{0.85} growth by using the molten target sputtering (MTS) within heteroepitaxy framework, Scientific Reports (2019) 9-11555*, który nie jest wykazany w spisie literatury. Ponadto w tekście podrozdziału 1.3 nie opisano prezentowanej w tym artykule konstrukcji katody do pracy w trybie "hot target", której koncepcja jest podobna do stosowanej przez Autora w ramach badań zawartych w rozprawie.
4. Str. 48: W zakończeniu rozdziału 2 sformułowane zostały dwa cele badawcze:
 - 1) „Zaprojektowanie i określenie warunków technologicznych umożliwiających aktywację mechanizmu powierzchniowej konsolidacji plazmowej oraz zbadanie jej skuteczności wobec nasypu proszkowego stosowanego do wytwarzania targetów magnetronowych.”
 - 2) „Zbadanie skuteczności nowej metody w syntezie powłok materiałów wysokotopliwych pod względem obecności faz nierównowagowych (metastabilnych w warunkach RT), a otrzymanych na drodze impulsowego wstrzykiwania gazu plazmotwórczego (GIMS), i ponadto wykazanie ich nowych właściwości użytkowych o potencjalne aplikacyjnym.”Brak jest tym miejscu rozprawy wykazu i kryteriów doboru materiałów, dla których wymienione cele były realizowane, a także planu badań, umożliwiającego weryfikację osiągnięcia celów.
5. Str. 51: Sformułowanie „...dyssypacja jonów plazmy...” jest niepoprawne. Termin dyssypacja może być użyty w odniesieniu do ciepła, energii (np. energii jonów), ale nie jonów.
6. Str. 55 i 108: Sformułowania: „Podstawowym ich założeniem było zrealizowanie hipotezy badawczej...”, a także „...jak dowodzi moja hipoteza naukowa...” są niepoprawne. Hipoteza podlega weryfikacji, a nie realizacji, niczego też nie może dowodzić.
7. Str. 76: W komentarzu podano, że „nanokrystaliczna mieszanina β -(WN_x + W) ujawniła w swojej elektronowej strukturze dwa optyczne minima absorpcyjne przy 1.75 eV oraz 3.0 eV, ...”, natomiast z artykułu wynika, że chodzi o maksima absorpcyjne.
8. Str. 85: Sformułowanie w tytule podrozdziału 5.4: „Badania emisji widma impulsowej plazmy...” jest niewłaściwe – powinno być *Badania widma emisyjnego impulsowej plazmy ...*, bo badano zarejestrowane widmo, a nie mechanizmy jego emisji.
9. Str. 93: W treści artykułu stanowiącego zawartość podrozdziału 5.4 oraz na rys. 6 w tym artykule brak jest identyfikacji linii atomowych i pasm molekularnych występujących w zarejestrowanym widmie emisyjnym plazmy. Na jakiej podstawie zidentyfikowano obecność pasma cząsteczkowego WC I – w przywołanym w artykule wykazie NIST [58] podane są tylko linie atomowe, a w tym samym obszarze widma występuje relatywnie silna linia atomowa W I.
10. Str. 140: W spisie literatury pod pozycją [49] wymieniona jest praca: *R. Chistyakov, B. Abraham, Z. Llc, Advanced Pulsed DC Technology for Material Processing Applications Part 1 . Methods of Generation of High Power Pulsed Magnetron Discharge, (2009)*. Praca jest błędnie cytowana – błędnie podano zespół autorów,

brak jest także informacji, że praca pochodzi z Biuletynu SVC (SVC 2009 Spring Bulletin, pp. 46-49).

11. Str. 134: Wyjaśnienie mechanizmu bardziej intensywnego nagrzewania targetu w obszarze wytworzonego spieku powierzchniowego, posiadającego wyższą oporność w porównaniu z matrycą targetu, zawiera błędne twierdzenie mówiące, że „Skutkiem tego (podwyższonej oporności spieku – przyp. J.W.) jest generacja fononów w lokalnym obszarze spiekanej strefy powierzchniowej, która prowadzi do wydzielania ciepła właśnie w tym obszarze.” Fonony są kwantami energii drgań sieci krystalicznej wywołanych wzrostem temperatury. Ich generowanie jest więc skutkiem wzrostu temperatury, a nie przyczyną.

i) ocena, czy rozprawa doktorska stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego

Oryginalność wyników naukowych rozprawy nie budzi wątpliwości. Przeprowadzone badania doprowadziły do osiągnięcia postawionego w rozprawie celu oraz weryfikacji sformułowanej hipotezy, a w szczególności:

- zidentyfikowano zjawiska fizyczne zachodzące w trakcie oddziaływania plazmy, inicjowanej w warunkach wyładowania jarzeniowego wspomaganego dodatkowo strumieniem energii pola magnetycznego, z substratem materiału w formie luźnych cząstek proszku,
- dowiedziono, że efektywne wykorzystanie energii pochodzącej od wzajemnie oddziałujących ze sobą pól magnetycznego i elektrycznego, zmagazynowanej w plazmie niskotemperaturowej generowanej w warunkach wyładowania jarzeniowego, pozwala uformować in-situ powierzchniowo gęstą substancję materiałową, składającą się wyjściowo z luźnego nasypu proszku, bez addytywnego udziału energii w postaci nacisku mechanicznego.

j) ocena, czy rozprawa doktorska prezentuje ogólną wiedzę teoretyczną kandydata w dyscyplinie albo w dyscyplinach oraz umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej

Przedstawioną rozprawą Kandydat wykazał wiedzę teoretyczną i umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowych w dyscyplinie naukowej inżynieria materiałowa i dowiódł, że z wykorzystaniem metody plazmowego spiekania powierzchniowego (PSS) możliwe jest wytworzenie targetów magnetronowych o praktycznie dowolnym składzie chemicznym oraz, że wytworzone targety mogą być wykorzystywane do osadzania wieloskładnikowych powłok materiałów wysokotopliwych metodą rozpylania magnetronowego z impulsowym wstrzykiwaniem gazu plazmotwórczego (GIMS).

3. Konkluzja

Reasumując przedstawioną ocenę rozprawy doktorskiej mgr. inż. Bartosza Wichra stwierdzam, że odpowiada ona wymogom Ustawy Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (t.j. Dz. U. z 2022 r. poz. 574, 583, 655, 682, 807) oraz Ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki z dnia 14. marca 2003 (art. 17 ust. 1 Dz.U. nr 65/03 poz. 595 z późn. zm.) i wnioskuję **do Rady Naukowej Dyscypliny Inżynieria Materiałowa Politechniki Warszawskiej** o dopuszczenie jej do publicznej obrony.

