

Profesor dr hab. Stanisław Mitura, dr hc TUL

e-mail: [stanislaw.mitura@gmail.com](mailto:stanislaw.mitura@gmail.com)

Koszalin, 12 listopada 2021 roku

Recenzja pracy doktorskiej

**mgr Eweliny Borkowskiej:**

***„Fluoroalkilosilany jako modyfikatory powłok diametopodobnych”***

**Promotor: dr hab. Michał Cichomski, prof. UŁ**

**1 Ocena oryginalności problematyki i poprawności założeń badawczych pracy.**

Praca doktorska Pani mgr Eweliny Borkowskiej: „Fluoroalkilosilany jako modyfikatory powłok diametopodobnych” dotyczy ważnego zagadnienia, związanego z przygotowaniem powierzchni nowoczesnych materiałów, spełniających złożone wymagania, szczególnie z obszaru inżynierii nanomateriałów oraz nanoelektroniki. Założeniem pracy było uzyskanie układu powierzchnia/modyfikator - dzięki pokryciu podłoża powłoką domieszkowanego krzemem węgla i następnie wytworzeniu cienkich warstw modyfikatora, wykazano poprawę właściwości tribologicznych w porównaniu do niezmodyfikowanych powłok węglowych.

Praca ma charakter technologiczny, jest związana z poprawą właściwości smarnych nanostruktur, w tym kontekście stanowi pewną kontynuację badań profesora Stanisława Płazy.

Pomimo znacznej liczby publikacji w tej dziedzinie, w dostępnej literaturze jest niezbyt dużo informacji o przeprowadzaniu podobnych eksperymentów, dlatego badania nad tym zagadnieniem w odczuciu recenzenta są bardzo intrygujące z punktu widzenia poznawczego podstawowych zjawisk fizykochemicznych występujących w opisanym procesie.

## 2 Ocena merytoryczna pracy.

Praca obejmuje 143 strony maszynopisu, 67 rysunków i 18 tabel, zawiera przegląd piśmiennictwa i badania własne. W przeglądzie piśmiennictwa Doktorantka wprowadziła parametry wykorzystywane do opisu właściwości mechanicznych, strukturalnych oraz biologicznych cienkich warstw oraz przedstawiła standardowe metody służące do wyznaczania wartości tych parametrów. Przegląd piśmiennictwa opracowany został na podstawie 166 pozycji literaturowych (w tym kilka własnych), obejmujących głównie ostatnie dziesięciolecie.

W oparciu o przeprowadzony przegląd literatury, dotyczący szczególnie warstw węglowych Pani Ewelina Borkowska sformułowała tezę pracy:

*„Zawartość krzemu w powłokach diamentopodobnych oraz dobór odpowiedniej metody ich modyfikacji umożliwi otrzymanie układu powierzchnia/modyfikator wykazującego niską wartość współczynnika tarcia oraz wysoką odporność na zużycie.”*

Właśnie z tego powodu głównym celem badań podjętych przez Doktorantkę w ramach recenzowanej pracy doktorskiej było wytworzenie i scharakteryzowanie powłok diamentopodobnych domieszkowanych krzemem oraz określenie fizykochemicznych właściwości ultracienkich warstw fluorokrzemooorganicznych wytworzonych na ich powierzchniach.

Pani Ewelina Borkowska określiła cele szczegółowe pracy:

- *fizykochemiczna charakterystyka powłok diamentopodobnych w funkcji zawartości domieszki krzemu,*
- *dobór efektywnych metod i parametrów modyfikacji powierzchni wykorzystując jako modyfikatory związki fluoroalkilosilanowe,*
- *określenie i porównanie właściwości tribologicznych uzyskanych układów w nano-, mikro- i makroskali,*
- *wskazanie zależności między właściwościami tribologicznymi, a budową związków tworzących warstwy samoorganizujące.*

- *określenie wpływu czynników środowiskowych (na przykładzie promieniowania UV) na trwałość i uporządkowanie warstw fluoroalkilosilanowych w wytworzonych układach powierzchnia/modyfikator.*

Doktorantka zastosowała najnowsze metody inżynierii powierzchni. Część eksperymentalną pracy Doktorantka przeprowadziła po odpowiednim, przemyślanym doborze aparatury.

Wytworzone struktury Doktorantka scharakteryzowała za pomocą metod spektroskopowych (FTIR, elipsometria), mikroskopowych (SEM, AFM) oraz badań tribologicznych prowadzonych w trzech skalach pomiarowych (nano-, mikro- i makroskali). W oparciu o badania w podczzerwieni Pani Ewelina Borkowska wykonała szczegółową charakterystykę jakości wytworzonych struktur fluoroalkilosilanowych.

W pracy doktorskiej zostały scharakteryzowane powłoki Si-DLC (o zawartości krzemu od 0% do 32%) wytwarzane na różnych podłożach (Si i stopie Ti-6Al-4V), za pomocą metody RF PACVD, z użyciem metanu jako prekursora atomów węgla i TMS jako prekursora atomów krzemu.

W celu wytworzenia warstw samoorganizujących Doktorantka zastosowała dwie metody modyfikacji. Modyfikację powierzchni diamentopodobnych i krzemu przeprowadzono z fazy ciekłej (LPD) i z fazy gazowej (VPD), za pomocą związków fluoroalkilosilanowych, różniących się długością łańcucha węglowego (FPTS i FDTS).

Doktorantka zrealizowała cały, niezwykle obszerny zakres postulowanych badań. Cele zostały osiągnięte. Postawiona w pracy teza została dowiedziona: zawartość krzemu oraz dobór odpowiedniej metody modyfikacji umożliwił otrzymywanie układu typu powierzchnia/modyfikator, poprawiającego właściwości tarciove powłok diamentopodobnych. Wykazano, że depozycja warstw fluoroalkilosilanowych o nanometrowych grubościach i zastosowanie ich jako środków smarowych przyczynia się do zmniejszenia tarcia i zużycia w badanych układach tarciowych.

Wnioski zostały sformułowane poprawnie.

Poziom naukowy opracowania jest bardzo dobry.

### Uwagi ogólne.

- „**Diamentopodobność**” nie jest właściwością materiału! Proszę o poprawne sformułowanie wniosku: „*Wraz ze wzrostem stężenia krzemu w powłokach DLC rośnie liczba atomów węgla o hybrydyzacji  $sp^3$  oraz maleje stosunek ID/IG, co skutkuje tym, że powłoka 32% Si-DLC jest **najbardziej diamentopodobna.***”
- Hybrydyzacja **sigma**  $sp^3$  itd. (str. 11).
- Proszę wyjaśnić: „*Ilość węgla o hybrydyzacji  $sp^3$  oraz zawartość wodoru są podstawą klasyfikacji amorficznych form węglowych, co wiąże się także z ich **niejednoznacznym** nazewnictwem (DLC, a-DLC, a-C, a-C:H, ta-C, a-D, i-C, itd.)*”.
- Proszę wyjaśnić: „*Oprócz wodoru możliwe także jest uzyskanie domieszki pierwiastków, takich jak Si, F, N, O, W, Nb, Cr, V, Co, Mo, Ti oraz ich kombinacji, co pozwala na zachowanie **amorficznego** charakteru.*” (str.19)
- Co to są „*procesy tribologiczne*” (w kontekście uwagi na stronie 8)
- Proszę porównać pojęcia powłoki i warstwy.
- W pracy zabrakło, moim zdaniem, końcowego schematu wytwarzania struktur typu Si-DLC + FDTS HVPD.

Szczegółowa analiza pracy doktorskiej pozwala docenić wyniki badań, uzyskane przez Doktorantkę. Pomimo powyższych i innych niedociągnięć pracę można ocenić zdecydowanie pozytywnie. Rozważania interdyscyplinarne z dziedziny inżynierii powierzchni oraz inżynierii nanomateriałów prowadzone są z dużym rozeznaniem i krytycyzmem, co świadczy o umiejętności Doktorantki do syntetyzowania wiedzy i jego dojrzałości naukowej. Na podkreślenie zasługuje użyteczny aspekt zrealizowanej pracy. Praca zasługuje na wyróżnienie.

### 3. Wniosek końcowy.

Pani mgr Ewelina Borkowska wykazała dobrą znajomość tematu i formułowania tez naukowych. Wykonane przez Doktorantkę badania doświadczalne nie budzą wątpliwości oraz zastrzeżeń merytorycznych a ich interpretacja świadczy o dojrzałości naukowej Doktorantki.

Biorąc powyższe pod uwagę, wyrażam opinię, że praca Pani mgr Eweliny Borkowskiej: „Fluoroalkilosilany jako modyfikatory powłok diametopodobnych” odpowiada warunkom Ustawy.

**Uważam, że spełnione są wszystkie wymagania stawiane w Ustawie o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki (z 14 marca 2003 roku .Dz. U. 65, poz. 595 ze zmianami w Dz. U. z 2005 r., nr 164 poz. 1365) w zakresie przyznawania tytułu doktora nauk chemicznych w dziedzinie nauk ścisłych i przyrodniczych, dyscyplinie nauki chemiczne.**

Na tej podstawie, stawiam wniosek o dopuszczenie pracy doktorskiej mgr Eweliny Borkowskiej do jej publicznej obrony.

*Janina Mitura*