

Prof. dr hab. inż. Tomasz Brylewski  
Katedra Fizykochemii i Modelowania Procesów  
Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki  
Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica  
Al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków

Kraków, 02.09.2022

## RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr inż. Michała Reraka

pt.:

### **"Wpływ jonów samaru i prazeodymu na właściwości ceramiki $\text{BaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ "**

opracowana na zlecenie Rady Wydziału Nauk Ścisłych i Technicznych  
Uniwersytetu Śląskiego

(pismo Dziekana Wydziału Nauk Ścisłych i Technicznych UD-3 z dnia 04.07.2022r.)

### **Wprowadzenie**

Jednym z kierunków rozwojowych współczesnej inżynierii materiałowej są tworzywa ceramiczne zaliczane do grona tzw. materiałów inteligentnych, które wyróżniają się zdolnością łączenia w sobie własności czujnika z własnościami aktywatora w ramach jednej struktury krystalicznej. Takie unikalne właściwości posiadają między innymi materiały ceramiczne o warstwowej strukturze perowskitopodobnej. Najbardziej znanym przykładem tego rodzaju materiałów jest I rodzina warstwowych ferroelektromagnetyków ( $\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$ ) utworzona w wyniku konsolidacji ferroelektryka ( $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ) z ceramiką ( $\text{BiFeO}_3$ ) o właściwościach ferroelektryczno-antyferromagnetycznych.

Spośród szerokiej gamy materiałów, których charakterystyczną cechą ich budowy jest naprzemienne ułożenie warstw perowskitowych oktaedrów z warstwami wielościanów innego typu, na szczególną uwagę zasługują warstwowe tlenki perowskitopodobne zawierające bizmut (BLPO- *bismuth oxide layered perovskites*). Jednym z przykładów takich struktur warstwowych są fazy typu Aurivilliusa, w których siedem dekad temu naukowcy potwierdzili efekt piezoelektryczny oraz stan ferro- i antyferroelektryczny.

Niektóre ze znanych ferroelektryków, należących do rodziny związków bizmutu o tzw. warstwowej strukturze tlenowo-oktaedrycznej, są obiektem zainteresowania nie tylko

"materiałowców", ale także **fizyków**. Wynika to z faktu, że wprowadzanie domieszek do dwóch podsieci kationowych bloków perowskitowych bądź do sieci warstw bizmutowo-tlenowych w sposób istotny modyfikuje nie tylko mikrostrukturę tych materiałów, ale także ich właściwości dielektryczne, elektryczne, magnetyczne, a nawet optyczne.

Rozprawa doktorska Pana mgr inż. Michała Reraka, zatytułowana "*Wpływ jonów samaru i prazeodymu na właściwości ceramiki  $BaBi_2Nb_2O_9$* " poświęcona została w/w materiałom. Tematyka poruszana w pracy dotyczy więc jednej z ważniejszych grup materiałów funkcjonalnych, jakimi są ferroelektryki o warstwowej strukturze perowskitopodobnej, wyróżniające się unikalnymi właściwościami dielektrycznymi oraz piezoelektrycznymi w związku ze stosunkowo wysokimi temperaturami Curie (około 773 K) oraz stabilnością wzdłużnych współczynników piezoelektrycznych w szerokim zakresie temperatur od pokojowej do około 873 K. Z tej przyczyny mogą one znaleźć zastosowanie w konstrukcji wysokotemperaturowych przetworników i sensorów piezoelektrycznych. Badania ostatnich lat dowodzą możliwości wytwarzania z nich relaksorów z charakterystycznym szerokim rozmyciem maksimum stałej dielektrycznej, za sprawą zdolności materiału do lokalnych polaryzacji w obrębie nanoobszarów już w stanie paraelektrycznym. Dzięki takiemu podejściu istnieje szansa na znaczne ograniczenie strat energii podczas reorientacji polaryzacji domen na skutek cyklicznych zmian pola elektrycznego, na przykład w kondensatorach dużej mocy.

Najbardziej znanym i zarazem wszechstronnie przebadanym związkem typu Aurivilliusa o właściwościach ferroelektrycznych, w tym relaksorowych, w postaci mono- oraz polikrystalicznej, jest  $SrBi_2Nb_2O_9$ , zwany w skrócie SBN. Materiał ten zachowuje polaryzację spontaniczną w wysokich temperaturach sięgających 723 K, a w dodatku wyróżnia się znikomym efektem starzenia, który osiąga poziom  $10^{12}$  cykli przełączeń polaryzacji. Zabieg całkowitego podstawienia strontu jonami baru w SBN pozwala na uzyskanie ferroelektrycznego relaksora  $BaBi_2Nb_2O_9$  (BBN) o jeszcze silniejszym rozmyciu przejścia fazowego z powodu redukcji przechyłów oktaedrów. Wyrywkowe doniesienia literaturowe na temat domieszkowania tlenku BBN jonami samaru, prazeodymu, wapnia czy też wanadu w szerokim zakresie stężeń, bez ryzyka spowodowania w nich przemian fazowych, wskazują na możliwość kontrolowanego sterowania właściwościami ferroelektrycznymi takich relaksorów, przy zachowaniu stabilności ich stałej dielektrycznej oraz wytrzymałości mechanicznej w szerokim zakresie temperatur.

Mając na uwadze w/w uwarunkowania mgr inż. Michał Rerak podjął się w ramach swojej pracy doktorskiej przebadać trzy serie materiałów, a mianowicie:

- niobian bizmutowo-barowy domieszkowany samarem o wzorze sumarycznym  $Ba_{1-x}Sm_xBi_2Nb_2O_{(9+x/2)}$  w zakresie składu  $0,01 \leq x \leq 0,1$ ,
- niobian bizmutowo-barowy domieszkowany samarem o wzorze sumarycznym  $BaSm_xBi_{2-x}Nb_2O_9$  w zakresie składu  $0,01 \leq x \leq 0,1$ ,
- niobian bizmutowo-barowy domieszkowany prazeodymem o wzorze sumarycznym  $Ba_{1-x}Pr_xBi_2Nb_2O_{(9+x/2)}$  w zakresie składu  $0,01 \leq x \leq 0,1$ .

W czasie, gdy Doktorant rozpoczął realizację swojej pracy, w literaturze przedmiotu istniało niewiele prac na temat badań struktury krystalicznej oraz wpływu chemicznego domieszkowania na właściwości transportowe tej specyficznej grupy związków. Wobec powyższego wybór tematyki pracy należy uznać za w pełni uzasadniony, zarówno z uwagi na obecne w nim nowe aspekty poznawcze, jak i aplikacyjne. Podkreślić należy, że tematyka ta wpisuje się także w nurt badań realizowanych na Wydziale Nauk Ścisłych i Technicznych Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach. Promotorem pracy doktorskiej jest dr hab. Małgorzata Adamczyk-Habrajska, profesor UŚ, będąca uznanym w środowisku naukowym specjalistą w zakresie badań nad materiałami ferroelektrycznymi, natomiast dr inż. Jolanta Makowska pełni w tym przewodzie doktorskim rolę promotora pomocniczego.

Rozprawa napisana została w języku polskim i posiada typowy układ rozdziałów, kolejno: część literaturową, tezę i cel pracy, metodykę badań, część doświadczalną oraz podsumowanie. Praca liczy 157 stron maszynopisu. Część studialna, licząca 53 strony tekstu, została poprzedzona spisem treści oraz 2-stronicowym wprowadzeniem i podzielona na 4 numerowane rozdziały, z których 2 zawierają kolejne podrozdziały. Ta część pracy zawiera starannie wyselekcjonowane 103 odnośniki literaturowe. W drugiej części rozprawy doktorskiej, liczącej 85 stron, zamieszczone zostały, w postaci graficznej lub tabelarycznej, wyniki badań właściwości termicznych, strukturalnych, mikrostrukturalnych, mechanicznych, dielektrycznych i elektrycznych otrzymanych materiałów. W rozdziale tym dokonano również wnikliwej analizy otrzymanych danych eksperymentalnych. W skład pracy wchodzi także podrozdział 7, w którym Doktorant dokonał podsumowania uzyskanych wyników badań. Na końcu rozprawy zamieszczony został zbiór piśmiennictwa ze 168 pozycjami literaturowymi. Do pracy dołączono jednostronicowe streszczenia, zredagowane w języku polskim i angielskim.

Teza pracy doktorskiej sprowadzała się do stwierdzenia, iż modyfikacja ceramiki  $BaBi_2Nb_2O_9$  jonami  $Sm^{3+}$  i  $Pr^{3+}$  pozwoli na uzyskanie materiału jednofazowego o odpowiedniej mikrostrukturze oraz wymaganych właściwościach mechanicznych i elektrycznych. W tym

kontekście ważnym aspektem pracy było opracowanie prostej i taniej metody wytwarzania polikrystalicznego materiału BBN, o założonym składzie fazowym i chemicznym i wysokiej jednorodności pod względem strukturalnym.

Aby udowodnić postawioną tezę pracy Autor zaproponował obszerny plan badawczy, którego realizacja wymagała posiadania ogólnej wiedzy z zakresu inżynierii materiałowej, wiedzy szczegółowej o ferroelektrykach oraz umiejętności korzystania z zaawansowanych technik badawczych stosowanych w inżynierii materiałowej i fizyce.

W mojej ocenie przyjęte przez mgr inż. Michała Reraka główne założenia pracy doktorskiej były słuszne, zaś podstawowe cele zostały sformułowane poprawnie.

### **Ocena części studialnej**

W rozdziale zatytułowanym "*Wprowadzenie*" Doktorant przedstawia zarys historii rozwoju elektroceramiki na tle rozwoju ceramiki tradycyjnej, po czym zapoznaje czytelnika z problematyką pracy, wskazując zarazem na konieczność prowadzenia badań w kierunku chemicznej modyfikacji ceramiki ferroelektrycznej  $\text{BaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$  o strukturze typu Auirivilliusa.

W skład pierwszego rozdziału części studialnej pracy wchodzi 3 podrozdziały, w ramach których Autor dokonał krótkiego przeglądu literatury naukowej, obejmującej charakterystykę fizykochemiczną ferroelektryków o warstwowej strukturze perowskitopodobnej, ze szczególnym uwzględnieniem krystalochemii, metod wytwarzania oraz właściwości dielektrycznych szeregu tych związków.

W podrozdziale 2.1, liczącym 4 strony tekstu, Autor w sposób wyczerpujący omówił szczegóły technologii wytwarzania ceramiki  $\text{BaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$  z wykorzystaniem klasycznej metody reakcji w fazie stałej oraz dwóch metod chemii mokrej, bazujących na procesach współstrącania oraz zol-żel. Niniejsze opracowanie, dotyczące metod kształtowania mikrostruktury ceramicznych materiałów ferroelektrycznych, pozwala czytelnikowi wyrobić sobie ogólny pogląd na związki pomiędzy warunkami technologicznymi a temperaturową stabilnością parametrów dielektrycznych i elektrycznych materiałów ferroelektrycznych.

W kolejnych podrozdziałach 2.2 i 2.3 Doktorant zaprezentował aktualny stan wiedzy na temat właściwości fizykochemicznych ceramiki  $\text{BaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ , opierając się przy tym na wynikach prac zespołu badawczego, w którym była realizowana jego praca doktorska i konfrontując je następnie z poglądami innych autorów. Rozdziały te stanowią ważne opracowanie z punktu widzenia realizacji celu pracy, dotyczące struktury krystalicznej, mikrostruktury oraz właściwości dielektrycznych i elektrycznych materiałów o strukturze typu Auirivilliusa. Przedstawiona została również analiza sposobu modyfikowania składu

podstawowego związku  $\text{BaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ , jak i utworzonych na jego bazie roztworów stałych. W tej części pracy znalazł się także wyczerpujący opis metod eksperymentalnych, z których Doktorant korzystał realizując swoją pracę doktorską. W sposób zasadny dokonał doboru ilustracji i wzorów fizycznych odnoszących się do wykorzystywanych w pracy technik badawczych.

Analizując tę część pracy doktorskiej recenzentowi nasunęło się szereg uwag krytycznych:

- 1) Zawarty we wstępie pracy tak szczegółowy opis historii rozwoju ceramiki tradycyjnej oraz elektroceramiki wydaje się przesadzony, gdyż jest on w znacznej mierze nieadekwatny do treści rozprawy. W tym względzie lepszym pomysłem byłoby skupienie się na omówieniu roli, jaką mogą odegrać inteligentne ceramiczne materiały funkcjonalne w cywilizacyjnym rozwoju ludzkości.
- 2) Podrozdział 2, niezmiernie ważny z punktu widzenia tezy pracy, powinien być uzupełniony o szczegółową informację na temat krystalochemicznych kryteriów powstawania i trwałości związków o strukturze typu Aurivilliusa, a także o ogólną charakterystykę morfotropową mieszanych warstwowych perowskitopodobnych tlenków bizmutowych.
- 3) Pewien niedosyt budzi także brak przejrzystej charakterystyki właściwości fizykochemicznych niobianu bizmutowo-barowego, np. poprzez tabelaryczne zestawienie najważniejszych parametrów, z uwzględnieniem wpływu modyfikacji chemicznej, metodyki syntezy materiału i mikrostruktury.
- 4) Brak lub niewłaściwe użycie określeń niektórych zmiennych występujących w równaniach (4), (5), (11), (8), (9) i (10). Ponadto w odniesieniu do równań (11) i (12) zastosowano błędną numerację.
- 5) Brak jest również krytycznego podsumowania części literaturowej, z którego jasno wynikałby cel pracy oraz zakres zaproponowanych badań.
- 6) Opis technik badawczych wykorzystanych w pracy powinien być przedstawiony w części doświadczalnej, a nie studialnej.

### **Ocena części doświadczalnej**

Część doświadczalną Doktorant rozpoczął od rozdziału 5, zatytułowanego "*Proces technologiczny*", w którym szczegółowo opisał procedurę wytwarzania trzech serii materiałów ceramicznych o nominalnych składach:

- seria I -  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Bi}_2\text{Nb}_2\text{O}_{(9+x/2)}$  ( $0,01 \leq x \leq 0,1$ ),

- seria II -  $\text{BaSm}_x\text{Bi}_{2-x}\text{Nb}_2\text{O}_9$  ( $0,01 \leq x \leq 0,1$ ),
- seria III -  $\text{Ba}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Bi}_2\text{Nb}_2\text{O}_{(9+x/2)}$  ( $0,01 \leq x \leq 0,1$ ).

Autor użył powszechnie stosowaną, chociaż niepozbawioną pewnych wad, metodę reakcji w stanie stałym. Zaznaczyć należy, że synteza jednofazowych próbek o założonym składzie chemicznym w/w metodą nie jest łatwa do przeprowadzenia i nieraz, dla uzyskania zadowalających wyników, konieczne jest przeprowadzenie wielu prób, albowiem w trakcie wysokotemperaturowej obróbki termicznej pojawia się niepożądany i trudny do kontrolowania efekt parowania bizmutu. Należy zaznaczyć, że przygotowując materiał badawczy i dobierając odpowiednią metodykę badawczą Doktorant dołożył wszelkich starań, aby dotrzymać przy tym możliwie jak najwyższych standardów. Dla przykładu, zastosowane w pracy materiały wyjściowe były względnie wysokiej czystości (tj. od 99,8 do 99,99%), natomiast wszelkie czynności związane z preparatyką próbek ograniczyły do minimum możliwość niekontrolowanego wprowadzania zanieczyszczeń, które mogłyby niekorzystnie wpływać na właściwości fizykochemiczne badanych materiałów. Realizując przemyślane i dobrze zaplanowane procedury, poprzedzone gruntowną analizą czynników wpływających na przebieg procesu formowania próbek, takich jak ciśnienie zagęszczania, czas i temperatura spiekania, Doktorant otrzymał materiał badawczy o wysokim stopniu jednorodności. Należy dodać, że do ustalenia optymalnej temperatury spiekania proszków wykorzystana została technika DTA/TG, która umożliwiła zarejestrowanie szeregu efektów termicznych związanych z przemianami fizykochemicznymi, zachodzącymi podczas ogrzewania próbek. Spieki otrzymane drogą swobodnego spiekania wyprasek posiadały gęstość pozorną mieszczącą się w zakresie wartości od 6,246 do 7,072 g/cm<sup>3</sup>.

Wytworzone w powyższy sposób spieki ceramiczne zostały następnie poddane charakterystyce strukturalnej i mikrostrukturalnej, do czego wykorzystana została dyfrakcja rentgenowska (XRD) oraz skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM) połączona z analizą dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego (EDS). Wyniki tych badań zostały przedstawione w podrozdziałach 6.1.2, 6.1.3, 6.1.4, 6.2.2, 6.2.3 i 6.2.4.

Za szczególnie wartościowe należy uznać wyniki badań strukturalnych, które uzyskano wykorzystując jakościową oraz ilościową analizę składu fazowego przy użyciu XRD. Dzięki poprawnie przeprowadzonej syntezie proszków oraz właściwie obranym warunkom obróbki termicznej wyprasek, Doktorant uzyskał szereg jednofazowych preparatów serii I, II i III o strukturze tetragonalnej z grupą przestrzenną *I4/mmm*. W podsumowaniu tej części badań Autor stwierdził, że parametr sieciowy jednofazowych spieków maleje wraz ze wzrostem koncentracji samaru i prazeodymu zarówno w podsieci oktaedru Ba i Bi, jak i w warstwach

bizmutowo-tlenowych. Ponadto zauważył On, że trend tej zmiany jest niemonotoniczny, zwłaszcza w zakresie wysokich stężeń obu rodzajów domieszek, z czym, jak słusznie zauważył, wiąże się elastyczność sieci przestrzennej perowskitów warstwowych.

Obserwacje morfologiczne poprzecznych przełamów badanych spieków pozwoliły na wyciągnięcie dwóch wniosków. Pierwszy z nich, to występowanie licznych porów międzyaglomeratowych o znacznych rozmiarach, które w sposób oczywisty wpływały na obniżenie gęstości pozornej próbek. Drugi wniosek dotyczył wpływu stężenia domieszek, a zwłaszcza prazeodymu na wielkość ziaren w spiekach. Stwierdzono, że ziarna te ulegały zmniejszeniu. Analiza składu chemicznego metodą punktowej analizy EDS w wybranych obszarach badanych spieków potwierdziła ich chemiczną czystość, zaś uzyskane mapy pierwiastkowe wskazują na ich równomierne rozmieszczenie.

O możliwościach praktycznego wykorzystania wyników badań przeprowadzonych w niniejszej pracy można mówić w przypadku pomiarów właściwości mechanicznych materiałów metodą ultradźwiękową, które zostały opisane w podrozdziałach 6.1.5 i 6.2.5. Okazało się bowiem, że wartości modułu Younga, modułu sztywności, a także współczynnika Poissona dla wszystkich badanych materiałów były na tyle wysokie, że z powodzeniem można zakwalifikować je do grupy tzw. materiałów sztywnych. Co więcej, Autor doszedł do ciekawej konkluzji, że wraz ze wzrostem stężenia domieszek samaru i prazeodymu w sieci krystalicznej w/w parametry wytrzymałościowe uległy znacznej poprawie w stosunku do materiału niemodyfikowanego chemicznie.

W dalszej części pracy Doktorant przystąpił do oceny właściwości dielektrycznych otrzymanych spieków ceramicznych, które są jednym z ważnych parametrów determinujących ich potencjalne zastosowanie w elektroakustyce. Przedstawione w podrozdziałach 6.1.6 i 6.2.6 temperaturowo ( $T$ ) - częstotliwościowe ( $f$ ) zależności przenikalności dielektrycznej ( $\epsilon$ ) wytworzonych spieków ujawniają wpływ domieszkowania chemicznego na ich właściwości dielektryczne. Autor stwierdził, że wprowadzenie domieszek samaru w ilości do  $x=0,02$ , zarówno do podsieci oktaedru jak i warstw bizmutowo-tlenowych, powoduje wzrost przenikalności elektrycznej tlenku BBN, przy czym ich maksima ulegają przesunięciu się w stronę wyższych temperatur. Opierając się na przytoczonych w pracy poglądach innych autorów, Doktorant powiązał zaobserwowany wzrost polaryzowalności próbek ze wzrostem wielkości komórki elementarnej BBN, wskutek podstawienia samaru w miejsce jonów sieci macierzystej Ba i Bi, które posiadają, w porównaniu ze samarem, mniejsze promienie jonowe. Przy dalszym wroście koncentracji tej domieszki zauważono natomiast spadek przenikalności elektrycznej. Efekt ten powiązany został z naprężeniami rozciągającymi w warstwach

bizmutowo-tlenowych, które z kolei generując naprężenia ściskające w warstwach pseudoperowskitowych, sprzyjały redukcji dystorsji oktaedrów  $\text{NbO}_5$ . Inna tendencja zmian zależności  $\epsilon=f(T)$  dla analogicznej częstotliwości pola pomiarowego zaobserwowana została w przypadku chemicznego domieszkowania ferroelektryka BBN prazeodymem. W tym przypadku uwidocznił się systematyczny wzrost przenikalności elektrycznej wraz ze wzrostem koncentracji domieszki, z równoczesnym przesunięciem ich maksimów w stronę niższych temperatur. W oparciu o odnotowane w rozprawie silne dyspersje częstotliwościowe przenikalności elektrycznej, w których występujące maksima przesuwały się w stronę wyższych temperatur wraz ze wzrostem częstotliwości pola pomiarowego, Autor zakwalifikował badane materiały do rodziny ferroelektrycznych relaksorów. Badane relaksory wyróżniały się znacznym rozmyciem przejścia fazowego. Doktorant oszacował parametr tego rozmycia  $\gamma$  oraz wskazał kilka przyczyn występowania tego efektu. W oparciu o zgodność przebiegu danych eksperymentalnych z zależnością Vogela-Fulchera wyznaczył On temperaturę zamrażania związaną z zanikiem fluktuacji rozrastających się obszarów polarnych, a także energię aktywacji reorientacji momentów dipolowych. Na podstawie tych obliczeń Autor wykazał, że wraz ze wzrostem temperatury zamrażania oraz stężenia dodatku Sm i Pr ma miejsce systematyczne zawężanie obszarów występowania właściwości typowych dla ferroelektrycznych relaksorów.

Ostatni obszar badań trzech serii próbek dotyczył ich przewodnictwa elektrycznego, które polegały na określeniu modułu zespolonego w różnych temperaturach przy użyciu elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej. Zdaniem recenzenta był to najciekawszy wątek badawczy podjęty przez Doktoranta w pracy, dostarczający wartościowych danych w aspekcie poznania subtelności wpływu struktury i mikrostruktury badanych ceramiek BBN na ich właściwości elektryczne w szerokim zakresie temperatury i częstotliwości pola pomiarowego. Wyniki tych badań zamieszczono w podrozdziałach 6.1.6.2 i 6.2.6.2. Na podstawie uzyskanych widm impedancyjnych, w oparciu o dopasowanie modelowego układu połączeń elektrycznych (obwodu zastępczego), Doktorant określił pojemność oraz opór elektryczny elementów mikrostruktury materiałów polikrystalicznych, obejmujących granice międzyziarnowe (w zakresie niskich częstotliwości) oraz wewnątrz ziaren (w zakresie wysokich częstotliwości). Ponadto do weryfikacji spójności danych eksperymentalnych wykorzystał On test Kramersa-Kroninga. W oparciu o uzyskane wyniki badań temperaturowej zależności oporności elektrycznej wewnątrz ziaren oraz granic międzyziarnowych Autor sformułował wniosek, że wszystkie badane spieki wykazują charakter przewodnictwa elektrycznego aktywowanego termicznie. Wyznaczone energie aktywacji przewodnictwa elektrycznego obu



składowych elementów mikrostruktury w odniesieniu do spieków z dodatkiem samaru (Seria I i II) były na tyle zróżnicowane, że jednoznaczna ocena wpływu wielkości koncentracji domieszki oraz sposobu jej wbudowania się na właściwości transportowe ceramiek BBN okazały się trudne do przeprowadzenia. W pewnych zakresach temperatur pola pomiarowego opór elektryczny wnętrza ziaren okazał się wyraźnie wyższy od oporu granic międzyziarnowych. Bardziej klarowne, patrząc z tego punktu widzenia, wydają się wyniki domieszkowania ceramiki BBN prazeodymem. W tym przypadku wraz ze wzrostem stężenia prazeodymu energia aktywacji wnętrza ziaren wzrastała, zaś granic międzyziarnowych - malała. Biorąc pod uwagę fakt, że rezystancja elektryczna wnętrza ziaren we wszystkich badanych spiekach serii III przewyższała rezystancję granic międzyziarnowych, istniało uzasadnione przypuszczenie, że przewodzenie nośników elektrycznych w badanym materiale jest determinowane oporem elektrycznym ziaren. Z badań tych - nasuwały się także kolejne interesujące wnioski. O ile w zakresie niskich częstotliwości pola pomiarowego w badanych próbkach dominowało stałoprądowe przewodnictwo elektryczne, to po przekroczeniu częstotliwości granicznej dominowało już przewodnictwo zmiennoprądowe. Korzystając z uniwersalnego prawa Jonschera, Doktorant wyznaczył dla wszystkich serii próbek wartość charakterystycznego wykładnika  $n$ , opisującego stopień interakcji pomiędzy nośnikami ładunku a siecią krystaliczną, a także stwierdził, że jego wartość malała wraz z temperaturą. Opierając się na kwantowo-mechanicznej teorii przewodnictwa elektrycznego Autor stwierdził, że powyższa zależność wskazuje na występowanie w badanych materiałach mechanizmu przewodzenia typu CBH (ang. *correlated barrier hopping* - termicznie aktywowany przeskok elektronu przez barierę potencjału). Jedynie w materiałach  $Ba_{1-x}Pr_xBi_2Nb_2O_{(9+x/2)}$  domieszkowanych prazeodymem w ilości  $x=0,02$  i  $0,1$  nie potwierdzono takiego mechanizmu przewodnictwa elektrycznego.

Pracę kończy krótki, bo liczący 6 stron rozdział, pt. "Podsumowanie", który zawiera syntetyczny opis najważniejszych osiągnięć rozprawy.

Uważna lektura pracy doktorskiej obliguje recenzenta do zadania pewnych pytań, przedstawienia uwag i wskazania na występowanie pewnych niezgodności w tekście, do których ustosunkowanie się przez Autora powinno przyczynić się także do głębszej analizy uzyskanych wyników badań:

- 1) Omawiając podstawy analizy termicznej w odniesieniu do techniki termogravimetrycznej, właściwym będzie użycie określenia "zmiana masy" zamiast "ubytek masy", gdyż efektem termicznym może towarzyszyć także wzrost masy próbki.

- 2) Omawiając preparatykę próbek w podrozdziale pt. "*Proces technologiczny*" należy dokładnie wyszczególnić ilości wprowadzanych dodatków samaru i prazeodymu do ceramiki BBN, a nie ograniczać do podania zakresu stężeń.
- 3) Dużym utrudnieniem przy interpretacji wyników badań właściwości fizykochemicznych materiałów BBN poddanych domieszkowaniu był brak próbki referencyjnej, którą choć Autor otrzymał, to jednak wykorzystywał jako punkt odniesienia dane wcześniej otrzymane przez zespół badawczy, w którym była realizowana praca doktorska.
- 4) Treść pierwszego akapitu w podrozdziale 6.1.1 jest powtórzeniem informacji zawartych w podrozdziale 4.1 części studyjnej rozprawy.
- 5) Zarejestrowany w temperaturze ok. 820°C pik egzotermiczny na krzywej DTA podczas ogrzewania mieszaniny wyjściowych proszków należy przypisać przemianie polimorficznej węglanu baru z postaci ortorombowej fazy  $\gamma$  do heksagonalnej fazy  $\beta$ , a nie jak twierdzi Autor zarodkowaniu fazy BBN.
- 6) W celu określenia gęstości względnej spieków, a co za tym idzie ich porowatości, należało wykorzystać dostępne dane rentgenograficzne do obliczenia gęstości teoretycznej badanych próbek. Powinno zostać także jasno podane, jak zdefiniowane zostało na potrzeby tej pracy pojęcie "gęstość próbek", którą przyjęto określać terminem "gęstość pozorna". Wręcz nieocenioną wartość przy interpretacji otrzymanych wyników oraz zrozumieniu natury obserwowanych zjawisk fizykochemicznych miałyby znajomość gęstości piknometrycznej, a co za tym idzie porowatości otwartej i zamkniętej.
- 7) Recenzent pragnie zwrócić uwagę, że dogłębna analiza wpływu domieszkowania ceramiki BBN na jej mikrostrukturę, a co za tym idzie właściwości fizykochemiczne, jest możliwa na podstawie znajomości rozkładu wielkości ziaren w otrzymanych spiekach.
- 8) Wyniki półilościowych analiz EDS próbek zawarte w tabeli 10 i 11 oraz 25 wyraźnie wskazują na odstępstwo ich składu chemicznego od założonego składu nominalnego, głównie za sprawą ubytku bizmutu.
- 9) Podane w podrozdziale 6.1.5 określenie, cyt. "*zwiększenie stężenia jonów domieszki  $Sm^{3+}$  powoduje zmniejszanie się wymiarów ziaren, a taka mikrostruktura lepiej "znosi" odkształcenia*" zostało sformułowane w sposób niezrozumiały.
- 10) W związku z obecnością w badanych spiekach porów międzyaglomeratowych o znacznych rozmiarach, które w sposób oczywisty wpływają na obniżenie gęstości względnej próbek, nasuwa się pytanie, czy porowatość spieków będzie wpływać tylko na ich właściwości mechaniczne, czy także na właściwości elektryczne?

- 11) Zamieszczone w tabeli 19, 20 i 30 nazwy parametrów odnoszące się do elementów obwodu zastępczego powinny być podane w języku polskim a nie angielskim.
- 12) Wyniki gęstości pozornej spieków z domieszką praeodymu (Tabela 23) powinny być przeniesione do podrozdziału 5.
- 13) Interpretacja wyników pomiarów oporu elektrycznego wnętrza ziaren oraz granic międzyziarnowych wyznaczona metodą EIS, w kontekście roli obu składowych elementów mikrostruktury w przewodnictwie nośników prądu elektrycznego, nie jest w pełni poprawna. W tym kontekście dużym ułatwieniem w przeprowadzeniu właściwej analizy danych byłoby sporządzenie zbiorczych wykresów ilustrujących zależność przewodnictwa elektrycznego, zarówno dla wnętrza ziaren jak i granic międzyziarnowych dla każdej serii próbek.
- 14) Stosownie do wyznaczonego w pracy wykładnika  $n$  z równania Jonschera dla trzech serii spieków, należałoby uwzględnić nie jeden lecz dwa mechanizmy przewodzenia: (1) - termicznie aktywowany przeskok elektronu przez barierę potencjału - CBH, (2) - przeskok dużych polaronów.
- 15) Na drugiej stronie rozdziału, pt. "Podsumowanie", Autor użył niefortunnego sformułowania, cyt. "*metodą wolnego spiekania*", które powinno brzmieć "*metodą swobodnego spiekania*".
- 16) W rozprawie nie zamieszczono wniosków, które powinny zawierać wszystkie interesujące rezultaty osiągnięte w pracy. Zdaniem recenzenta jest to istotne niedociągnięcie rozprawy.

## **Podsumowanie**

Strona edytorska pracy doktorskiej budzi szereg zastrzeżeń, gdyż znalezione w niej błędy stylistyczne i redakcyjne były liczne. Ponadto rzuca się w oczy zbyt częste powtarzanie przez Autora niektórych fragmentów tekstu, które umieszczone zostały także we wcześniejszych rozdziałach czy podrozdziałach.

Podsumowując niniejszą ocenę rozprawy doktorskiej uważam, że zarówno struktura pracy jak i jej treść nie budzą większych zastrzeżeń, a poruszane w niej zagadnienia stanowią oryginalne podejście do problemu badawczego. Liczba przeprowadzonych eksperymentów oraz szerokie spektrum zastosowanych technik badawczych potwierdzają wiedzę teoretyczną jak i umiejętności praktyczne Doktoranta, które są niezbędne do samodzielnego prowadzenia badań naukowych. Jestem przekonany, że założone cele pracy doktorskiej zostały osiągnięte, zaś spora liczba uwag o charakterze krytycznym i polemicznym, nie zmieniają mojej

pozytywnej opinii o recenzowanej pracy. W tym świetle wyrażam głęboką nadzieję, że Doktorant w sposób przekonujący udzieli wyczerpujących odpowiedzi na wszystkie zawarte w pracy wątpliwości podczas obrony rozprawy doktorskiej.

Warty podkreślenia jest duży dorobek publikacyjny Pana Michała Reraka, obejmujący 5 publikacji z Journal Citation Reports. Do tego dorobku naukowego Autora pracy należy zaliczyć także 3 publikacje spoza listy JCR, 4 wystąpienia na krajowych i międzynarodowych konferencjach, a także uczestnictwo w projekcie "Inkubator innowacyjności+".

Niniejszym stwierdzam, że recenzowana rozprawa doktorska spełnia warunki ujęte w art. 13 ust. 1 ustawy o stopniach naukowych i tytule i naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki z dnia 14 marca 2003 roku (Dz. U. z 2017 r., poz. 1789) oraz art. 179 ustawy z dnia 3 lipca 2018 r. przepisy wprowadzające ustawę Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz.U. z 2018 r. poz. 1669), a także zwyczajowe kryteria stawiane rozprawom doktorskim. Tym samym wnioskuję do Rady Naukowej Instytutu Inżynierii Materiałowej Uniwersytetu Śląskiego o dopuszczenie mgra inż. Michała Reraka do dalszych etapów przewodu doktorskiego.