



Prof. dr hab. inż. Zbigniew Pędzich
AGH w Krakowie
Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki
Katedra Ceramiki i Materiałów Ogniotrwałych
pedzich@agh.edu.pl tel. 693 772 169

Kraków, 12 września 2023r.

RECENZJA

Rozprawy doktorskiej mgr inż. Diany Szalbot

pt. „Wytwarzanie i właściwości ceramiki multiferroicznej $\text{Bi}_7\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$ modyfikowanej jonami homo- i heterowalencyjnymi”

Recenzję sporządzono na podstawie pisma WliNOM.4020.1.209 z 17 lipca 2023r. zastępcy Dyrektora Instytutu Inżynierii Materiałowej Uniwersytetu Śląskiego, dr hab. inż. Grzegorza Dercza, prof. UŚ, działającego na podstawie Uchwały Rady Naukowej Instytutu z 12 lipca 2023r.

Przedstawiona do recenzji rozprawa ma klasyczną formę opracowania monograficznego, podzielonego tradycyjnie na wstęp będący opracowaniem literaturowym poruszanej tematyki, przedstawieniem celu i zakresu badań własnych wyprowadzonych z tegoż wstępu, opisu własnych badań eksperymentalnych z opracowaniem ich wyników oraz przedstawieniem wniosków wypływających z całego przeprowadzanego procesu badawczego.

Tematyka pracy należy do zagadnień ważnych dla współczesnej inżynierii materiałowej. Fazy Aurivilliusa, czyli bizmutowe tlenki warstwowe o strukturze perowskitopodobnej po raz pierwszy zostały zsyntezowane w roku 1949. Zaliczane są do grupy tzw. materiałów funkcjonalnych, czyli takich, których aplikacje wykraczają poza ich właściwości mechaniczne. We wstępie Doktorantka szczegółowo omówiła aplikacje tych materiałów i ich znaczenie dla współczesnej elektrotechniki, elektroniki, spintroniki czy też mechatroniki, czyli dziedzin ciągle domagających się materiałów funkcjonalnych

o właściwościach, które nadążałyby za oczekiwaniami inżynierów projektujących coraz to bardziej zaawansowane elementy aktywne układów.

Opracowanie wstępu oceniam bardzo wysoko, jest napisany zwięźle, zajmuje ok. ¼ pracy i wprowadza czytelnika w tematykę materiałów multiferroicznych w ogólności, a faz Aurivilliusa w szczególności, zachowując odpowiedni poziom szczegółowości, wymagany dla rozprawy doktorskiej.

Klasycznie postawiona teza sprowadza się do stwierdzenia, że podstawienia jonów bizmutu, jonami gadolinu lub strontu powinny poprawiać właściwości elektryczne i magnetyczne materiału $\text{Bi}_7\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$. Zapisanie tego w formalnie poprawnym języku naukowym zajęło aż 4 linijki tekstu, ale to po prostu konsekwencja wymaganej precyzji sformułowania.

Pierwszy rozdział tzw. „części eksperymentalnej” to opis stosowanych technik badawczych. Napisany jest zwięźle, ale gdy go czytałem zastanawiałem się czy opis na poziomie bazowym technik termogravimetrycznych czy mikroskopii elektronowej jest potrzebny, bo te metody są standardem, który opanowuje się w czasie studiów magisterskich. Z kolei miałem pewien niedosyt czytając opis spektroskopii impedancyjnej oraz metod badania właściwości magnetycznych, ale później w opisie konkretnych wyników badań znalazłem dużo więcej komentarza do tego co dane metody dają w charakterystyce właściwości próbek. Lektura całości tekstu daje zdecydowanie pełne pojęcie o tym co Doktorantka badała.

Dominującym elementem rozprawy jest opis działań eksperymentalnych doktorantki, sposobu uzyskania próbek badawczych, a przede wszystkim opis wykonanych badań mikrostruktury i składu fazowego oraz właściwości magnetycznych i elektrycznych.

Opis wyników został dokonany odrębnie dla fazy wyjściowej, tzn. sześciowarstwowej ceramiki $\text{Bi}_7\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$ oraz dla faz domieszkowanych gadolinem i strontem. Ma to swoje logiczne uzasadnienie i powoduje, że łatwiej jest uchwycić różnice w poszczególnych materiałach. Powoduje to jednak dość znaczne rozbudowanie objętości pracy, ale nie jest to zarzutem z mojej strony.

W obrębie każdej części opisującej dany materiał, w jak najbardziej prawidłowy sposób, po opisie warunków eksperymentalnych, następuje opis mikrostruktury i składu fazowego, a potem konsekwentnie właściwości elektrycznych i magnetycznych.

Opis mikrostruktury już w przypadku ceramiki niedomieszkowanej wzbudził we mnie pewne zastrzeżenia metodyczne. Doktorantka charakteryzuje mikrostrukturę poprzez porównywanie wielkości ziaren w spieczonych próbkach. Robi to oglądając i oczywiście rejestrując te obserwacje na powierzchniach przełamów. Nie jestem przekonany czy to jest prawidłowe podejście do problemu. Konkretyzując zastrzeżenie muszę zapytać czy podane w pracy rozmiary ziaren są efektem użycia jakiejś metody stereologicznej do obliczenia tych wartości, czy są jedynie wskazówką podającą szacunkowe wartości sugerowane przez obserwacje? Zwykle metody stereologiczne odnoszą się do przekrojów płaskich. Mamy wtedy pewność, że obserwujemy „przecięcie” polikryształu płaszczyzną i z tego wynika możliwość użycia pewnych zależności geometrycznych i wykonania określonych obliczeń. A jeśli obserwujemy przełam, to mamy tylko „wrażenie”, że coś wygląda tak jak chcemy to widzieć. Jak rozpoznać czy pękanie materiału nie zachodzi w sposób, nazwijmy go „anizotropowy”, tzn. czy materiał nie pęka chętniej po granicach niż na wskroś ziaren? Czy mamy pewność, że sposób pęknięcia nie jest również zależny od wielkości ziaren? Potem to co obserwujemy nie może być utożsamiane z przypadkowym przecięciem polikryształu płaszczyzną. To uwaga metodyczna, mam też uwagi interpretacyjne. Bardzo zależy mi na rozwinięciu przez Doktorantkę, Jej własnej myśli: „Wraz z wydłużaniem czasu spiekania mikrostruktura badanej ceramiki zmienia się. Ziarna płytko-podobne stopniowo zanikają, natomiast rozwijają się mniejsze, bardziej owalne ziarna, co jest konsekwencją zmniejszającej się anizotropii sił wymuszających wzrost krystalitów”.

Obserwacja jest niewątpliwie interesująca, bo zmniejszanie się wielkości ziarna z czasem spiekania, to nie jest typowe zachowanie w ewolucji mikrostruktury spiekane go polikryształu. Ale tłumaczenie tego „zmniejszającą się anizotropią sił wymuszających wzrost krystalitów” jest dość, powiedziałbym, brawurowe. Proszę o precyzyjne wytłumaczenie tego zdania.

Nie potrafię też przejść do porządku dziennego nad zdaniem „Na zaprezentowanej mikrografii można dostrzec, że granice między poszczególnymi ziarnami zatarty się, a niektóre ziarna uległy wręcz zespoleniu przez stopienie”. Czy to znaczy, że spiekanie przebiegało z udziałem fazy ciekłej? Co się właściwie stopiło?

W opisie wyników badań dla fazy $\text{Bi}_7\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$ znalazło się finalnie następujące zdanie: „Analiza uzyskanych wyników pokazała, że wydłużanie czasu spiekania do $t = 20\text{h}$, prowadzi do gwałtownego pogorszenia własności dielektrycznych ceramiki, objawiającym (przyp. DSz)

się dużym spadkiem wartości przenikalności elektrycznej w całym rozpatrywanym zakresie temperatur (tabela 7). Omawiana próbka została wykluczona z dalszej części badań.” To pragmatyczne podejście. Rozumiem, że jak próbka nie rokuje na przyszłość to się nią nie zajmujemy. Ale jak przyrzeć się całościowo wynikom badań w tej części rozprawy, to widać na przykład, że w tej odrzuconej próbce, najdłużej spiekanej dochodzi do, według mnie istotnego zmniejszenia objętości komórki elementarnej (Tabela 6). Nie zgadzam się ze zdaniem „Zaprezentowane wyniki jasno wskazują, że wydłużenie czasu spiekania w niewielkim stopniu wpływa na parametry krystalograficzne, które wraz z wydłużającym się czasem spiekania wykazują jedynie nieznaczną tendencję malejącą.” Jeśli w zakresie zmienności od 4 do 16 godzin spiekania objętość komórki elementarnej zmienia się o niecałe 5 angstromów sześciennych, a od 16 do 20 godzin o ponad 28, to to nie jest niewielki wpływ. Czy Doktorantka zastanawiała się co się właściwie mogło stać ze strukturą tego materiału, że w pewnym momencie zaznaczonym np. wyraźną zmianą objętości komórki elementarnej, materiał stracił w istotny sposób swoją przenikalność dielektryczną?

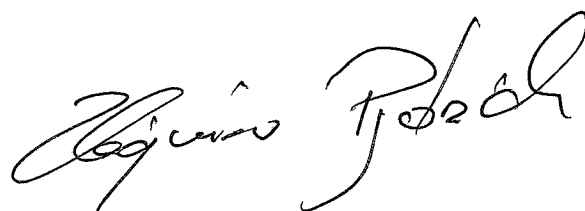
Za mocną stroną rozprawy uważam jej szeroki zakres badań oraz ich systematyczność. Uzyskane dane eksperymentalne stanowią rzetelną bazę do analizy i pozwalają na wyciągnięcie dobrze uzasadnionych wniosków, co też Doktorantka zrobiła w części podsumowującej wyniki. W pracy zrealizowane zostało pierwotne założenie o możliwości uzyskania jednofazowej fazy podstawowej poprzez stosunkowo prosty proces technologiczny, syntezy w stanie stałym i spiekania swobodnego. Sukces, to znaczy jednofazowość i poprawę właściwości, uzyskano w przypadku fazy podstawowej i materiału domieszkowanego gadolinem. Domieszkowanie strontem nie powiodło się, gdyż nie udało się uzyskać materiału jednofazowego. Gdybym był złośliwy, mógłbym wytknąć Doktorantce, że tezę postawioną w pracy potwierdziła jedynie częściowo, ale wspominam o tym, żeby uświadomić wszystkim czytającym ten tekst, że takie klasyczne podejście do formułowania tezy w sposób kategoriyczny, może stanowić pułapkę.

Uważam, że gdyby w rozprawie pominąć część dotyczącą domieszkowania strontem, to też mogłaby ona stanowić podstawę do ubiegania się o tytuł doktora. A fakt, że w pracy przedstawiono również część, która nie spełniła wymagań postawionych w tezie, daje jednak czytelnikom konkretną wiedzę z zakresu inżynierii materiałowej faz Aurivilliusa, co należy uznać za wartościowe. Najkrócej, dokonania Doktorantki podsumować można stwierdzeniem, że wyniku zaplanowanych i przeprowadzonych eksperymentów potwierdziła

możliwość stosowania prostych metod technologicznych do uzyskania gęsto spieczonych jednofazowych materiałów $\text{Bi}_7\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$ oraz tychże materiałów domieszkowanych gadolinem, co spowodowało przesunięcie występowania właściwości multiferroicznych w obszar temperatur dodatnich w skali Celsjusza. Daje to możliwość konstruowania elementów aktywnych, które mogą być łatwiej wykorzystywane w praktyce.

Od strony edycyjnej nie mam do pracy zastrzeżeń. Język jakim posługuje się Doktorantka jest poprawny i zrozumiały. Pracę czyta się bardzo dobrze uwzględniając oczywiście fakt, że zawiera ona dużą dawkę szczegółowych danych eksperymentalnych, co zawsze wpływa na czytelność. Widać jest, że praca poddana była starannej korekcie, błędy edycyjne zostały praktycznie wyeliminowane.

Podsumowując stwierdzam, że rozprawa doktorska mgr inż. Diany Szalbot pt. „Wytwarzanie i właściwości ceramiki multiferroicznej $\text{Bi}_7\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$ modyfikowanej jonami homo- i heterowalencyjnymi” zdecydowanie spełnia wymogi aktualnych przepisów (art. 187 ust. 1-3 ustawy z 20 lipca 2018r. – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce, tekst jednolity (Dz.U. z 2023r. poz. 742). W związku z powyższym wnoszę do Rady Naukowej Instytutu Inżynierii Materiałowej Uniwersytetu Śląskiego o dopuszczenie Pani mgr inż. Diany Szalbot do dalszych etapów postępowania o nadanie stopnia doktora w dziedzinie nauk inżynieryjno-technicznych w dyscyplinie inżynieria materiałowa.



Wpłynęło
20.08.2023r.
Jedr