



UNIWERSYTET  
PEDAGOGICZNY  
IM. KOMISJI EDUKACJI  
NARODOWEJ W KRAKOWIE

dr hab. Dorota Sitko, Prof. UP  
Wydział Nauk Ścisłych i Przyrodniczych  
Uniwersytet Pedagogiczny, w Krakowie  
tel. 12 662 7808, email: dorota.sitko@up.krakow.pl

Kraków, 2 października 2023 r.

## RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr inż. Diany Szalbot, zatytułowanej

**„Wytwarzanie i właściwości ceramiki multiferroicznej  $\text{Bi}_7\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$  modyfikowanej jonami homo- i heterowalencyjnymi”** realizowanej na Wydziale Nauk Ścisłych i Technicznych

wykonana na podstawie uchwały WIINOM.4020.1.2019 Rady Naukowej Instytutu Inżynierii Materiałowej Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach z dnia 12 lipca 2023 roku.

Przedmiotem recenzji jest rozprawa doktorska mgr inż. Diany Szalbot napisana pod kierunkiem Pani dr. hab. Małgorzaty Adamczyk-Habrajskiej, prof. UŚ oraz promotora pomocniczego Pani dr. Joanny Bratkowskiej. Praca została przygotowana w Instytucie Inżynierii Materiałowej Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach.

Doktorantka jest autorką lub współautorką 12 oryginalnych prac prezentujących wyniki badań między innymi struktury krystalicznej, mikrostruktury oraz właściwości dielektrycznych, ferroelektrycznych, magnetycznych, mechanicznych materiałów ferroelektrycznych i ferroicznych, z czego dwie poruszają tematykę prezentowanych w pracy materiałów. Wszystkie artykuły zostały opublikowane w czasopiśmie indeksowanych przez bazy Web of Science i Scopus.

### Ocena celowości problemu podjętego w pracy

Związki multiferroiczne, charakteryzujące się współistnieniem uporządkowania np. ferromagnetycznego i ferroelektrycznego, od lat cieszą się niesłabnącym zainteresowaniem. Jednym z materiałów, wykazującym właściwości multiferroiczne, jest  $\text{BiFeO}_3$ , dla którego

Uniwersytet Pedagogiczny  
im. Komisji Edukacji Narodowej w Krakowie ul.  
Podchorążych 2, 30-084 Kraków  
tel. 12 662 60 14  
info@up.krakow.pl [www.up.krakow.pl](http://www.up.krakow.pl)

odnotowano zarówno ferroelektryczną temperaturę Curie ( $T_C \sim 1103\text{K}$ ), jak i antyferromagnetyczną temperaturę Neela ( $T_N \sim 643\text{K}$ ) znacznie powyżej temperatury pokojowej. Dodatkowo, w niektórych materiałach multiferoicznych, obserwujemy występowanie sprzężenia układu elektrycznego z magnetycznym. Materiały charakteryzujące się takim sprzężeniem nazywamy ferroelektromagnetykami. Materiały magnetoelektryczne cieszą się obecnie dużym zainteresowaniem ze względu na swoje interesujące właściwości i potencjalne zastosowania w urządzeniach do przechowywania danych (RAM), w czujnikach, spintronice i innych urządzeniach elektronicznych. Wśród roztworów stałych wykazujących takie cechy uwagę zwracają bizmutowe tlenki warstwowe o strukturze perowskitu nazywane też fazami Aurivilliusa. Struktura warstwowa w związkach na bazie  $\text{BiFeO}_3$  jest następstwem pojawienia się deformacji struktury krystalicznej w wyniku deficytu tlenu. Struktura warstwowa jest zbudowana z naprzemiennych bloków podobnych do perowskitu i bloków tlenku bizmutu. Budowa może być przedstawiona ogólnym wzorem  $(\text{Bi}_2\text{O}_2)_{2+}(\text{A}_{m-1}\text{B}_m\text{O}_{3m+1})_{2-}$  gdzie A oznacza jedno- dwu- lub trójwartościowy kation, B jest kationem metalu przejściowego, a m jest liczbą warstw podobnych do perowskitu (np. dla  $m = 6$  mamy  $\text{Bi}_7\text{Ti}_3\text{Fe}_3\text{O}_{21}$ ). Taka struktura może być łatwo modyfikowana poprzez częściowe podstawienie kationów w miejscach A i B, co umożliwia projektowanie ich właściwości. Ponadto, związki Aurivillius na bazie bizmutu zwróciły szczególną uwagę ze względu na swoje korzystne właściwości elektryczne i wysokie temperatury Curie. Jednak niewiele faz Aurivilliusa wykazuje zarówno właściwości ferroelektryczne, jak i ferromagnetyczne. Wynika to z charakteru kationu B, który na ogół ma konfigurację elektronową typu  $d^0$  w związkach ferroelektrycznych a  $d^n$  ( $n \neq 0$ ) w związkach magnetycznych. Dlatego w ostatnich latach badania mające na celu poprawę właściwości związków Aurivillius koncentrowały się w szczególności na indukowaniu współwystępowania właściwości ferroelektrycznych i ferromagnetycznych. Znalezienie takiego materiału o pożądanych właściwościach i fazie jest bardzo istotne z punktu widzenia zastosowań aplikacyjnych.

## Charakterystyka pracy

Przedstawiona praca wpisuje się w krąg prac z zakresu inżynierii materiałowej. Praca zawiera opis materiałów od strony technologii ich otrzymywania oraz właściwości bizmutowych tlenków o warstwowej perowskitopodobnej strukturze. Mimo licznych osiągnięć w poszukiwaniu nowych materiałów do zastosowań w elektronice, tematyka rozprawy jest aktualna i ważna zarówno ze względów poznawczych jak i potencjalnego wykorzystania wytworzonych materiałów w technice.

Praca jest napisana w sposób przejrzysty z użyciem poprawnego języka naukowego, a jej strona merytoryczna nie budzi zastrzeżeń. Tytuł pracy dobrze odzwierciedla jej zawartość a podjęta tematyka oryginalna i naukowo uzasadniona. Rozprawa zawiera 199 stron oraz 115 rysunków i 26 tabel. Spis literatury liczy 202 pozycje, w tym dwie autorstwa/współautorstwa mgr inż. Diany Szalbot opublikowane w czasopismach indeksowanych przez bazy Web of Science i Scopus. Wykaz literatury został dobrze dostosowany do treści pracy doktorskiej.

Budowa pracy jest klasyczna z podziałem na część teoretyczną i eksperymentalną. Część teoretyczna zawiera krótkie wprowadzenie historyczne i studium literaturowe. Natomiast część badawcza, zasadnicza, zawiera rozdział, w którym została zdefiniowana teza i określony cel pracy, opisane metody badawcze oraz przedstawione wyniki badań. W tej części pracy zamieszczona jest też szczegółowa analiza otrzymanych wyników. Całość pracy zakończona jest rozdziałem zawierającym podsumowanie i wnioski wyciągnięte na podstawie wykonanej pracy badawczej. Ponadto praca zawiera streszczenia w języku polskim i angielskim.

Już we Wstępie Doktorantka wskazuje na motywację podjętych i prowadzonych badań, co uzasadnia poszukiwaniem materiałów wykazujących równocześnie właściwości ferroelektryczne i ferromagnetyczne. Następnie szczegółowo opisuje informacje związane z badanym materiałem m.in. właściwości, technologię wytwarzania oraz metody badań materiałów ferromagnetycznych w tym  $\text{Bi}_7\text{Ti}_3\text{Fe}_3\text{O}_{21}$  stanowiącego przedmiot recenzowanej pracy doktorskiej. Przegląd literatury stanowi logiczne wprowadzenie do badań własnych Doktorantki. W tej części pracy Doktorantka wykazała się bardzo dobrą znajomością literatury przedmiotu oraz umiejętnością syntetycznego omawiania zagadnień. Pokazała również, że dostrzega różnicowanie w podejściu do badań wśród naukowców na świecie.

Analiza literaturowa pozwoliła również Doktorantce na określenie celu pracy w tym na wybranie i określenie warunków technologicznych wykorzystanych w celu otrzymania materiału badawczego.

Szczegółowo tezę i cele Autorka przedstawiła w pracy w części badawczej. Teza pracy brzmi następująco: **„Modyfikacja ceramiki bazowej  $\text{Bi}_7\text{Ti}_3\text{Fe}_3\text{O}_{21}$  homo – i hetero-walencyjną domieszką gadolinu  $\text{Ga}^{3+}$  oraz strontu  $\text{Sr}^{2+}$  w podsieci A, w miejsce jonu bizmutu  $\text{Bi}^{3+}$ , prowadzi do uzyskania jednofazowego materiału multiferroicznego o strukturze typu Aurivilliusa, charakteryzującego się ulepszonymi właściwościami elektrycznymi oraz magnetycznymi.”**

W związku z określeniem tezy pracy mgr inż. Diana Szalbot podjęła się opracowania technologii otrzymywania jednofazowego materiału bazowego  $\text{Bi}_7\text{Ti}_3\text{Fe}_3\text{O}_{21}$  oraz jednofazowych materiałów na bazie  $\text{Bi}_7\text{Ti}_3\text{Fe}_3\text{O}_{21}$  modyfikowanych jonami homo- i heterowalencyjnymi i sformułowała cele pracy w sposób następujący:

1. Opracowanie technologii oraz wytworzenie bazowej ceramiki  $\text{Bi}_7\text{Ti}_3\text{Fe}_3\text{O}_{21}$  i materiałów ceramicznych domieszkowanych jonami strontu ( $\text{Sr}^{2+}$ )  $\text{Bi}_{7-x}\text{Sr}_x\text{Ti}_3\text{Fe}_3\text{O}_{21-0,5x}$  a także jonami gadolinu ( $\text{Gd}^{3+}$ )  $\text{Bi}_{7-x}\text{Gd}_x\text{Ti}_3\text{Fe}_3\text{O}_{21}$  dla ( $x=0,2, 0,4, 0,6$ )
2. Badanie właściwości fizykochemicznych wytworzonych materiałów multiferroicznych poprzez:
  - a. Analizę wpływu temperatury na efekty zachodzące w materiale przed i po syntezie,
  - b. Wykonanie rentgenowskiej analizy fazowej i strukturalnej
  - c. Analizę mikrostruktury przełamów próbek za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego
  - d. Analizę składu chemicznego w mikroobszarach metodą EDS

3. Zbadanie wpływu wprowadzonych domieszek na właściwości dielektryczne ceramiki  $\text{Bi}_7\text{Ti}_3\text{Fe}_3\text{O}_2$
4. Przeprowadzenie badań zależności temperaturowych przewodnictwa stałego i zmiennoprądowego oraz ich analiza.
5. Przeprowadzenie badań impedancyjnych oraz ich analiza w oparciu o wybór odpowiedniego modelu zastępczego.
6. Wykonanie pomiarów właściwości magnetycznych oraz analiza ich wyników

W części badawczej, Doktorantka zaprezentowała opis procedury wytwarzania materiałów ceramicznych użytych do badań. Uzupełnieniem treści w tej części jest krótki opis technik badawczych stosowanych, przy opisywaniu/badaniu właściwości materiałów ceramicznych przez Autorkę.

Opracowanie technologii otrzymywania jednofazowej ceramiki  $\text{Bi}_7\text{Ti}_3\text{Fe}_3\text{O}_{21}$  oraz pokazanie wpływu wprowadzenia do bazowego materiału modyfikatora, w postaci jonów strontu i gadolinu, na właściwości fizyko-chemiczne badanych układów moim zdaniem należy do najważniejszych i w pełni oryginalnych badań przedstawionych w pracy. Widać, że Doktorantka dołożyła wszelkich starań i zadbała o najwyższej jakości materiały wyjściowe. Autorka syntezowała wymienione materiały w wyniku reakcji w fazie stałej z zagęszczaniem metodami spiekania swobodnego w atmosferze powietrza. Ponadto starannie zdefiniowała warunki technologiczne otrzymywania ceramiki, przeprowadzając syntezę przy różnych czasach finalnego spiekania. Okazało się, że najlepsze parametry mikrostrukturalne posiada próbka, którą spiekano w czasie 4h. Otrzymany materiał bazowy charakteryzował się także bardzo dobrymi właściwościami dielektrycznymi, wykazującymi również w niskich temperaturach słabe własności magnetyczne. Ten materiał został wybrany jako bazowy w dalszym toku badań.

Doktorantka, uzyskała także, jednofazowy materiał bazowy modyfikowany jonami gadolinu ( $\text{Gd}^{3+}$ ),  $\text{Bi}_{7-x}\text{Gd}_x\text{Ti}_3\text{Fe}_3\text{O}_{21}$  dla ( $x=0,2, 0,4, 0,6$ ) wykazujący właściwości multiferroiczne nawet w temperaturze pokojowej (dla  $x=0,6$ ). Niestety, próby otrzymania jednofazowego domieszkowanego jonami  $\text{Sr}^{2+}$  roztworu stałego nie powiodły się.

Oprócz przeprowadzenia żmudnych i czasochłonnych prac technologicznych, Doktorantka stosowała całą gamę metod badawczych, umożliwiających uzyskanie kompleksowych informacji o właściwościach fizyko-chemicznych badanych materiałów. Podstawę analizy przeprowadzonej przez Doktorantkę stanowią liczne badania eksperymentalne jak pomiary termiczne/ciepne (TG, DTG, DTA), skaningowa mikroskopia elektronowa połączona ze spektroskopią dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego, dyfraktometria rentgenowska. Część technologiczna i procedura sprawdzenia jakości badanych próbek są dobrze udokumentowane, a co warto podkreślić, niektóre z uzyskanych przez Doktorantkę rezultatów były przedmiotem publikacji.

W kolejnych rozdziałach Doktorantka przedstawia swoje badania własności dielektrycznych (przenikalność i stratność w funkcji temperatury i częstotliwości) i impedancyjnych (część rzeczywista i urojona w funkcji temperatury i częstotliwości) poszczególnych materiałów. Należy podkreślić, że analizę danych uzyskanych w badaniach impedancyjnych poprzedziła

weryfikacją zebranego materiału badawczego z wykorzystaniem testu spójności danych Kramersa- Kroninga. Następnie, dla danych które przeszły pozytywnie test spójności, zostały wykreślone zależności Nyquista  $Z''(Z')$ . Na ich podstawie Doktorantka, w oparciu o dopasowanie układu/obwodu zastępczego określiła pojemność i opór elementów mikrostrukturalnych badanych materiałów polikrystalicznych. Wyznaczone wartości pozwoliły na znalezienie energii aktywacji  $E_a$  przewodnictwa. W tej części pracy, zwraca uwagę szczegółowo opisana procedura wyboru układu zastępczego, oparta o analizę parametru  $\chi^2$ . Niestety, nie w pełni została wyjaśniona fizyczna strona elementów układu zastępczego (wprowadzenie dodatkowej pojemności C).

Autorka, opierając się na uzyskanych danych, wyznacza częstotliwościowe zależności przewodności  $\sigma(f)$  w wybranym zakresie temperatur. Bazując na kształcie krzywych  $\sigma(f)$  z sukcesem opisuje je wykładniczym prawem Jonschera. To podejście pozwoliło na określenie mechanizmu przewodnictwa i wyznaczenie energii aktywacji przewodnictwa stałoprądowego. Kolejnym krokiem, w przemyślanej i dobrze zaplanowanej procedurze, były badania magnetyczne. Pomiary namagnesowania zostały wykonane w zakresie temperatur od -10K do 300K. Zastosowana przez Autorkę procedura analizy wyników pozwoliła wyznaczyć wartości stałej Curie oraz %molowy jonów magnetycznych biorących udział w procesach magnetycznych oraz naturę właściwości magnetycznych. Z kolei, pomiary magnetyczne w funkcji przyłożonego pola magnetycznego H, wykonane dla wybranych temperatur, pozwoliły ustalić zakres występowania właściwości ferromagnetycznych oraz wyznaczyć takie wielkości jak pole koercji  $H_c$  oraz exchange bias  $H_{ex}$ .

Niezmiernie ważnym wnioskiem wypływającym z badań przeprowadzonych przez Doktorantkę, jest stwierdzenie występowania właściwości ferromagnetycznych w temperaturze pokojowej dla próbki domieszkowanej jonami gadolinu w ilości  $x=0,6$ . Dodatkowo dla tej próbki zaobserwowano również duży wzrost wartości  $\epsilon_{max}$  w odniesieniu do  $Bi_7Ti_3Fe_3O_{21}$  przy czy temperatura  $T_{max}$ , dla  $x=0,6$ , jest zbliżona do tej temperatury dla próbki bazowej.

Sposób prezentowania danych ich analizy i formułowania wniosków wskazuje, że Doktorantka swobodnie porusza się w obszarze tematyki pracy doktorskiej.

Pracę kończy rozdział Podsumowanie. Autorka podsumowuje w nim badania i prezentuje wnioski z nich wypływające potwierdzając, że określony na wstępie cel pracy został osiągnięty.

Multiferoiczna jednofazowa ceramika  $Bi_7Ti_3Fe_3O_{21}$  jest obiecującym materiałem do zastosowań aplikacyjnych, a tworzenie roztworów stałych z gadolinem i daje możliwość wzmocnienia jego właściwości.

Poniżej przedstawiam kilka szczegółowych uwag do pracy, które z obowiązku recenzenta jestem zobligowana wymienić.

1. brak analizy rentgenowskiej materiału po syntezie
2. w pracy widoczny jest brak map rozkładów pierwiastków dla przekrojów poprzecznych badanych materiałów
3. w pracy nie zamieszczono informacji w jaki sposób oszacowano średnią wielkość ziarna badanych materiałów polikrystalicznych

4. w analizie impedancyjnej nie przedstawiono interpretacji fizycznej dodatkowego elementu pojemnościowego wprowadzonego w układzie zastępczym (C)

W pracy pojawiają się również pewne braki natury terminologicznej i edytorskiej niektóre z nich zamieszczono poniżej:

1. Str.17 równanie 2 we wzorze pojawia się symbol  $s$  zamiast  $S$  dalej w opisie elementów tego wzoru Autorka dla symbolu  $E_i$  używa określenia „wektor przyłożonego pola elektrycznego” bardziej poprawnie byłoby użyć sformułowania „składowa wektora przyłożonego pola elektrycznego” Podobna sytuacja ma miejsce w przypadku opisu symbolu  $H_i$
2. Str. 17-18 przy opisie własności magnetycznych Autorka posługuje się w taki sposób pojęciami: wektor polaryzacji magnetycznej  $M$ , magnetyzacja i namagnesowanie, że czytelnik odnosi wrażenie iż są to odrębne wielkości
3. Str. 17-20 brak wyraźnego rozróżnienia wielkości skalarnych i wektorowych
4. Strony np. 33, 40, 41, 80 – 81, 84 prezentowane rysunki z uwagi na rozmiar i/lub ilość informacji są mało czytelne.
5. Str. 57 - zaznaczone na Rys. 46 kąty są błędnie opisane. Ponadto, kąt  $2\theta$  to kąt zawarty między wektorem falowy promieniowania padającego a wektorem falowym wiązki rozproszonej a nie wektorem dyfrakcji. Kąt ten nazywany też kątem ugięcia.
6. Autorka w niejednolity sposób opisuje zależności funkcyjne w tekście np.: str. 99 ( $\ln R_{GB}(\frac{1}{T})$ ), str. 162 ( $\ln \sigma_{DC}(T^{-1})$ ), str. 179 ( $\ln R_G(1/T)$ )
7. Autorka w niejednolity sposób opisuje osie na wykresach Rys. 58, 69, 100; 56, 57
8. Autorka równolegle stosuje w tekście skalę temperatur Kalwina i Celsjusza (np. str. 61, 62)
9. Autorka nie stosuje takich samych ilości cyfr znaczących dla wyników w tabelach np. Tabela 6., Tabela 20.,
10. Autorka nie podaje wszędzie dokładności z jaką wyznaczyła dane wielkości np.  $E_a$  (np. Tabela 8, str.89) %molo (np. str. 106, 112)

Niektóre pozycje literaturowe odnoszące się do stron internetowych w chwili czytania pracy były już niedostępne (np. 114)

Powyższe uwagi, nie pomniejszają wartości pracy zarówno pod względem zastosowanych metod badawczych, uzyskanych wyników, osiągniętych celów jak i nowości rezultatów.

## Ocena końcowa

Na podstawie przedstawionej opinii stwierdzam, że rozprawa doktorska przedstawiona przez Panią mgr inż. Dianę Szalbot, i zatytułowana „**Wytwarzanie i właściwości ceramiki multiferroicznej  $\text{Bi}_7\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$  modyfikowanej jonami homo- i heterowalencyjnymi**” zrealizowana na Wydziale Nauk Ścisłych i Technicznych Uniwersytetu Śląskiego zawierająca wprowadzenie w tematykę badawczą będącą przedmiotem rozprawy doktorskiej, którą zaprezentowała w postaci tradycyjnej pracy spełnia formalne wymogi stawiane pracom

doktorskim.

Przedstawiona na początku teza została osiągnięta w oparciu o wykonane i prawidłowo zinterpretowane wyniki badań własnych. Sposób przedstawienia i opracowania wyników oraz sformułowania wniosków wskazuje, że Autorka rozprawy w stopniu zaawansowanym opanowała warsztat badawczy, niezbędny do realizacji procesu badawczego i wykazała wiedzę zarówno z metodologii i technologii otrzymywania złożonych materiałów ceramicznych jak i planowania badań i sformułowania problemu badawczego, opracowania wyników badań i wnikliwą ich interpretację.

Reasumując, przedstawiona do oceny rozprawa doktorska jest wartościowym opracowaniem, spełniającym warunki określone w art. 13.1 Ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz.U. z 2017 r. poz. 1789 z późn. zmianami), jak również stosowne zapisy Ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. (Dz.U. z 2018 r. poz. 1668 z późn. Zmianami) i wnioskuję do Rady Naukowej Instytutu Inżynierii Materiałowej Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach o dopuszczenie Pani Diany Szalbot o dopuszczenie Doktorantki do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Donata Sitko

Kraków

3.10.23

Wpłynęło

5.10.2023r. pds