



Poznań, 8.10.2024

RECENZJA

rozprawy doktorskiej **Pan mgr inż. Mateusza Bary**
pt. **"Wpływ jonów Ti^{4+} i W^{6+} na strukturę i właściwości elektryczne
ceramiki $Bi_5Nb_3O_{15}$ "**

realizowanej na Wydziale Nauk Ścisłych i Technicznych Uniwersytetu Śląskiego
pod kierunkiem Pani dr hab. Małgorzaty Adamczyk-Habrajskiej, prof. UŚ
oraz promotora pomocniczego Pani dr Jolanty Makowskiej

Podstawa prawna opracowania recenzji

Recenzja została wykonana zgodnie z obowiązującymi przepisami na podstawie uchwały Rady Naukowej Instytutu Inżynierii Materiałowej Wydziału Nauk Ścisłych i Technicznych Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach WNST/IIIm/BEOI.411.5.2022 z dnia 10.07.2024 i oraz rozprawy doktorskiej pt. "Wpływ jonów Ti^{4+} i W^{6+} na strukturę i właściwości elektryczne ceramiki $Bi_5Nb_3O_{15}$ ".

Ogólna charakterystyka rozprawy doktorskiej

W ramach nowoczesnej inżynierii materiałowej prowadzone są badania, których celem jest poprawa właściwości materiałów użytkowych poprzez zmianę warunków wytwarzania materiałów i odpowiedni dobór składu chemicznego (domieszkowanie, tworzenie roztworów stałych, układów nierównowagowych itp.). Zagadnienia te są szczególnie istotne w przypadku materiałów funkcjonalnych, których właściwości najczęściej są bezpośrednio związane ze strukturą krystalograficzną i jakością materiału (np. defekty, granice i ułożenie ziaren). Z tego powodu odpowiedni dobór parametrów technologicznych jak i nawet niewielka domieszka może mieć ogromny wpływ na zmianę struktury krystalicznej a tym samym modyfikację właściwości

użytecznych. W ten nurt badań prowadzonych w laboratoriach na całym świecie bardzo dobrze wpisuje się tematyka przedstawionej pracy doktorskiej. Pan mgr inż. Mateusz Bara zdecydował się na zbadanie wpływu jonów tytanu i wolframu na strukturę krystaliczną i właściwości elektryczne ceramiki $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$ (BNO). Wybrany materiał bazowy posiada strukturę krystaliczną, która zalicza się do warstwowych struktur perowskitopodobnych, w których bloki perowskitowe są przedzielone warstwami bizmutowymi (BLPO). Materiały z tej grupy są bardzo interesujące z powodu występujących w temperaturze pokojowej właściwości ferroelektrycznych, piezoelektrycznych czy magnetoferroicznych. Ponadto wysoka temperatura przemiany fazowej do fazy paraelektrycznej czyni te materiały bardzo atrakcyjne z punktu widzenia wysokotemperaturowych możliwości aplikacyjnych.

Wobec braku systematycznych badań wpływu domieszki 4- wartościowych jonów tytanu i 6- wartościowych jonów wolframu na właściwości dielektryczne i przewodnictwo elektryczne ceramiki BNO Pan mgr inż. M. Bara zdecydował wybrać to zagadnienie na przedmiot swoich badań w ramach pracy doktorskiej. Taki wybór tematyki badawczej uważam za prawidłowy i dobrze uzasadniony. Również odpowiednio do tematyki doktoratu została wskazana dyscyplina naukowa (inżynieria materiałowa), w której zakresie mieszczą się zrealizowane badania.

Charakterystyka szczegółowa rozprawy doktorskiej

Rozprawa doktorska Pan mgr inż. M. Bary jest zredagowana w tradycyjny sposób z opisem aktualnego stanu wiedzy, przedstawieniem wykorzystanych technik pomiarowych oraz częścią doświadczalną zawierającą wyniki przeprowadzonych badań. Część badawcza zawiera szczegółowy opis badań i ich analizę. Praca jest napisana w sposób przejrzysty - liczy ogółem 185 stron i została podzielona w logiczny sposób na części, rozdziały i podrozdziały. W rozprawie cytowano 220 pozycji literaturowych, zarówno nieco starszych jak i aktualnych, które dotyczą zarówno wykorzystywanych metod badawczych i ich opracowania, jak również aktualnego stanu wiedzy dotyczącego badanych materiałów. Należy zwrócić uwagę na to, że Doktorant zupełnie nie cytuje własnych prac bezpośrednio dotyczących badań materiałów przedstawionych w pracy doktorskiej. Rozprawę doktorską kończy streszczenie w języku polskim i angielskim. Rozprawa doktorska nie zawiera zestawienia dorobku publikacyjnego Doktoranta czy informacji o pozyskanych źródłach finansowania, które zazwyczaj zamieszcza się w takich pracach.

Tytuł rozprawy dobrze odzwierciedla podjęte w ramach doktoratu prace badawcze. Tematyka pracy jest oryginalna, aktualna i naukowo uzasadniona. Jak wspomniano, całość rozprawy została podzielona na 3 zasadnicze części. W pierwszej części zatytułowanej „Część teoretyczna” zostały zebrane informacje dotyczące struktury krystalicznej i właściwości fizycznych materiałów ceramicznych o strukturze perowskitopodobnej. Pan mgr inż. M. Bara

zgrupował przede wszystkim informacje dotyczące materiałów BNO i BNTW, które były materiałami referencyjnymi w prowadzonych badaniach. Następnie opisane zostały wykorzystywane w pracy metody pomiarowe wraz z opisem przygotowania próbek do konkretnych badań oraz informacjami dotyczącymi sposobu analizy uzyskanych wyników pomiarów. Na zakończenie tej części Doktorant przeanalizował informacje dotyczące metod otrzymywania ceramiki o strukturze M-BLPO wykorzystywane przez różne grupy badawcze. Według mojej opinii nazwanie tej części pracy jako „Część teoretyczna” nie jest poprawne, ponieważ Autor nie przedstawia żadnego podejścia teoretycznego, nie rozwija teorii, ani nie wyciąga wniosków z żadnej teorii a jedynie analizuje aktualny stan wiedzy i przedstawia wykorzystywaną metodykę.

Po analizie aktualnego stanu wiedzy Pan mgr inż. Mateusz Bara sformułował tezę pracy jako: „Wprowadzenie w sieć krystaliczną jonów tytanu Ti^{4+} i wolframu W^{6+} w ilościach ułamkowych prowadzi do uzyskania materiałów o lepszych właściwościach dielektrycznych i zmniejszonym przewodnictwie elektrycznym w porównaniu do materiału ceramiki $Bi_5Nb_3O_{15}$ ”. Zaproponowana teza pracy jest poprawna i dobrze odzwierciedlają zaplanowaną i wykonaną pracę badawczą. Z kolei cel pracy, a właściwie jego pierwsza część, opisana jako „zaprojektowanie warunków technologicznych umożliwiających wytworzenie materiałów ceramicznych” jest nieprawidłowo sformułowany – Doktorant nie wykonał żadnych prac projektowych a jedynie dobrał parametry procesu spiekania i syntezy na podstawie wykonanej analizy termicznej, badań SEM i dyfrakcji rentgenowskiej. Podobny błąd pojawia się podczas omawiania zakresu prac, które obejmują „opracowanie technologii i optymalizacja warunków technologicznych” – w ramach realizowanych badań materiał ceramiczny został otrzymany w oparciu o tradycyjną metodę wysokotemperaturowej syntezy w fazie stałej.

Pan mgr inż. M. Bara w pierwszym etapie swojej pracy eksperymentalnej wykonał analizę termiczną (TG i DTA) mieszaniny tlenków wykorzystywanych do otrzymania ceramiki w celu odpowiedniego doboru parametrów technologicznych (temperatura syntezy i spiekania, szybkość grzania, jedno- lub dwustopniowe spiekanie). Badania te zostały wykonane dla dwóch materiałów, tj. BNO i BNTW, które były traktowane jako materiały referencyjne. Na podstawie badań termicznych wyznaczona została temperatura syntezy materiału (1123K). W kolejnym etapie proszki formowano i spiekano w celu uzyskania próbek ceramicznych. Zdecydowano się przeprowadzić spiekanie w dwóch różnych temperaturach (1323K i 1373K). Dodatkowo sprawdzono efekt dodatkowego spiekania w temperaturze 1273K. Odpowiednio przygotowane próbki ceramiczne materiałów referencyjnych poddano dokładnej analizie. W tym celu Pan mgr inż. M. Bara przeprowadził szereg badań, aby ustalić warunki uzyskania materiałów ceramicznych o jak najbardziej pożądanym właściwościach. Na podstawie badań mikrostruktury wykonanych za pomocą SEM Pan M. Bara stwierdził występowanie niewielkich różnic w morfologii ziaren ceramiki BNO otrzymanych w różnych warunkach obróbki cieplej. Co ciekawe, nie są

obserwowane typowe dla materiałów o strukturze Auriviliusa ziarna o kształcie blaszkowym, igłowym lub płytkowym. Z kolei skład chemiczny (obecność domieszek tytanu i wolframu) ma znaczny wpływ na morfologię otrzymanego materiału. W ceramice BNTW obserwowane są typowe ziarna płytkowe. Dodatkowo wykazano, że temperatura i sposób spiekania tylko nieznacznie modyfikuje kształt i rozmiar ziaren.

Prawidłowo dobrane warunki procesu otrzymania materiałów ceramicznych BNO i BNTW zostały potwierdzone wykonanymi badaniami EDS (zarówno analizą punktowa jak i mapami rozkładu pierwiastków) oraz badaniami dyfrakcji rentgenowskiej. Szczegółowa analiza wyników dyfrakcji rentgenowskiej ujawniła, że w przypadku BNTW odpowiedni dobór obróbki cieplnej decyduje o tym, czy uzyskany materiał jest jedno- czy wielofazowy. Z tego powodu Pan mgr inż. Mateusz Bara zdecydował się, aby dalsze analizy wykonać tylko dla próbek BNO i BNTW uzyskanych w temperaturze 1373K. W kolejnym etapie porównano materiały spiekane jedno- lub dwuetapowo. Wykonane badania dielektryczne nie wykazały drastycznych zmian przenikalności dielektrycznej, tangensa strat dielektrycznych czy wpływu temperatury na te parametry. Jednak nieco lepsze właściwości dielektryczne uzyskane zostały dla materiałów spiekanych jednoetapowo i taką procedurę wytwarzania materiałów o pośrednim składzie chemicznym wybrał Pan mgr inż. M. Bara do swoich dalszych badań. Takie warunki gwarantowały otrzymanie materiału jednofazowego. Warto zauważyć, że jest to również korzystniejsze ze względów ekonomicznych, ponieważ jednoetapowe spiekania ogranicza etapy (czas) i koszty wytworzenia ceramiki.

Dla próbek o pośrednim składzie chemicznym Pan mgr inż. M. Bara wykonał serię analogicznych badań jak dla próbek referencyjnych tj. BNO i BNTW. Na podstawie badań morfologii stwierdził, że ziarna zmieniają kształt od obłych (o małych zawartości domieszek) do płytkowych. Z kolei wykonane badania rentgenowskie ujawniły, że nie dla wszystkich stężeń domieszki udało się otrzymać materiały jednofazowe (m.in. pojawia się domieszka tlenku bizmutu widoczna na dyfraktogramach rentgenowskich).

W dalszej części rozprawy Pan mgr inż. Bara szczegółowo opisał wyniki badań dielektrycznych i przewodnictwa elektrycznego otrzymane dla materiałów o różnym stopniu domieszkowania. Dla wszystkich badanych próbek uzyskano dość zbliżone wyniki badań dielektrycznych (temperaturowa zależność przenikalności dielektrycznej i strat dielektrycznych lub dyspersji częstotliwościowej). Jednak materiały o pośrednim stężeniu charakteryzują się nieco lepszymi właściwościami dielektrycznymi. Z kolei analiza badań spektroskopii impedancyjnej pozwoliła stwierdzić, że procesy przewodnictwa elektrycznego, obecne wewnątrz ziaren i w granicach międzyziarnowych, są ściśle związane z morfologią ceramiki, która zależy bezpośrednio od składu chemicznego (ilości domieszek). Analiza wykonanych badań pozwoliła potwierdzić tezę pracy dotyczącą obniżenie przewodnictwa elektrycznego w materiałach ceramicznych BNO domieszkowanych jonami tytanu i wolframu.

Praca doktorska Pana mgr inż. Mateusza Bary kończy się podsumowaniem, które jest właściwie tylko obszernym streszczeniem całej pracy. Szkoda, że praca ogranicza się przede wszystkim do drobiazgowego opisu badań a Doktorant nie spróbował spojrzeć na badany temat nieco szerzej np. w kontekście wpływu badanych domieszek na strukturę i właściwości innych materiałów ceramicznych. W pracy nie zostało również podkreślone najważniejsze osiągnięcie wykonanych badań czy nie został przedstawiony najważniejszy wniosek/wnioski. Nie wskazano również możliwości wykorzystanie wyników badań np. przy wytwarzaniu urządzeń elektronicznych.

Ocena rozprawy doktorskiej

Za największą zaletę pracy uważam wykonanie systematycznych badań wpływu domieszek tytanu i wolframu na właściwości dielektryczne i przewodnictwo elektryczne ceramiki BNO. Należy podkreślić, że Pan mgr inż. Mateusz Bara w ramach swojej pracy nie tylko wykonywał i analizował badania materiałów ale również przygotował materiały ceramiczne badane w pracy. Z tego powodu duża część pracy związana była z aspektami technologicznymi i opanowaniem odpowiedniego warsztatu.

Oceniając pozytywnie rozprawę doktorską, pozwolę sobie na kilka uwag, które należałoby uwzględnić w dalszej dyskusji, a w szczególności:

- 1) Nie jest jasne dlaczego anomalię związaną z ubytkiem masy obserwowaną w temperaturze ok. 658K Autor wiąże z przemianą fazową $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ - $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$? Zachodzące przemiany fazowe nie są związane z ubytkiem masy a tylko z anomaliami widocznymi podczas analizy termicznej (DTA czy DSC). (str. 70)
- 2) Nie jest też jasne dlaczego analiza składu chemicznego EDS została odniesiona do zawartości tlenów. Badania EDS odnosi się przede wszystkim do pierwiastków ciężkich – to ich zawartość jest wyznaczana. Wyznaczenie zawartości tlenu tą metodą jest zazwyczaj obarczone dużą niepewnością pomiarową. Dodatkowo warstwy tlenkowe mogą pojawiać się na powierzchni próbek. (str. 79-80 i 112-115)
- 3) Autor zauważył dość duże różnice pomiędzy wzorcowymi i uzyskanymi w wytworzonej ceramice BNO stałymi sieci krystalicznej, które należałoby wyjaśnić. Autor zwraca uwagę na obecność fazy Bi_2O_3 – czy analizowany był układ dwufazowy (BNO i tlenek bizmutu)? Szkoda, że obecność fazy Bi_2O_3 nie została zaznaczona na dyfraktogramach (rys. 52).

W podsumowaniu recenzji stwierdzam, że pod względem edytorskim praca jest na ogół wykonana poprawnie (jednak razi np. stosowanie dużej litery „Rys.” zamiast „rys.”). Niestety Pan mgr inż. Mateusz Bara używa często bardzo skomplikowanego języka z dużą ilością żargonowych sformułowań (np. „przejście” zamiast przemiana fazowa, „zaprojektowanie warunków technologicznych”, „charakterystyki temperaturowe”, „przebiegi temperaturowe”) czy

stosuje zamiennie wyrażenia, które mają nieco inne znaczenie (np. „domieszka” i „modyfikator”). Dużym mankamentem jest brak spisu skrótów używanych w rozprawie.

Ocena końcowa

W ogólnej ocenie stwierdzam, że Pan mgr inż. Mateusz Bara zrealizował zadanie badawcze będące przedmiotem pracy doktorskiej, którą zaprezentował w postaci tradycyjnej rozprawy doktorskiej. Postawiona na początku teza rozprawy została w osiągnięta w oparciu o wykonane i na ogół prawidłowo zinterpretowane wyniki badań własnych. Sposób przedstawienia i opracowania wyników badań wskazuje, że Autor rozprawy opanował warsztat badawczy niezbędny od realizacji pracy i wykazał się niezbędną wiedzę z zakresu inżynierii materiałowej, planowania badań i opracowania wyników.

Na podstawie przedstawionej opinii stwierdzam, że rozprawa doktorska przedstawiona przez Pana mgr inż. Mateusza Bary pt. „ Wpływ jonów Ti^{4+} i W^{6+} na strukturę i właściwości elektryczne ceramiki $Bi_5Nb_3O_{15}$ ” zawierająca wprowadzenie w tematykę badawczą, jasno określoną tezę i cel prowadzonych badań oraz wyniki pomiarów, podsumowana wnioskami, spełnia wymagania Ustawy o Stopniach i Tytułach Naukowych stawiane pracom doktorskim i wnoszę o dopuszczenie Pana mgr inż. Mateusza Bary do dalszych etapów przewodu doktorskiego.