

Prof. dr hab. Jan Suchanicz

Kraków, 20.09.2024.

Uniwersytet Rolniczy

Wydział Inżynierii Produkcji i Energetyki,

ul. Balicka 120, 31-120, Kraków

Recenzja

rozprawy doktorskiej Pana mgr inżyniera Mateusza Bary

pt. „**Wpływ jonów Ti^{4+} i W^{6+} na strukturę i właściwości elektryczne ceramiki $Bi_5Nb_3O_{15}$** ”

w związku z postępowaniem o nadanie stopnia doktora nauk inżynierijno-technicznych z zakresu inżynierii materiałowej.

Niniejsza recenzja została sporządzona na zlecenie Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach (uchwała Rady Instytutu Inżynierii Materiałowej Wydziału Nauk Ścisłych i Technicznych z dnia 9 lipca 2024 roku).

Postępy wiedzy i możliwości technologicznych wytwarzania osiągnięte w ostatnich kilkunastu latach, umożliwiły stworzenie nowej klasy materiałów tj. *materiałów funkcjonalnych*. Materiały te charakteryzują się współistnieniem wielu różnych, pod względem ich natury właściwości, co determinuje szerokie spektrum ich potencjalnego zastosowania.

Recenzowana praca wpisuje się w tematykę aktualnych badań dotyczących poszukiwania nowych materiałów funkcjonalnych, a w szczególności opracowania składu chemicznego i technologii wytwarzania tych materiałów i wskazania ich związku z właściwościami. Rozprawa ta została przygotowana pod merytoryczną opieką naukową Pani dr hab., prof. UŚ Małgorzaty Adamczyk-Habrajskiej, która posiada wieloletnie doświadczenie oraz znaczący dorobek publikacyjny w zakresie badań materiałów funkcjonalnych. Pani dr Jolanta Makowska pełniła natomiast funkcję promotora pomocniczego. Problematykę pracy uważam za trafną, zarówno pod względem poznawczym, jak i z punktu widzenia możliwości praktycznego zastosowania badanych materiałów.

Pan mgr inż. Mateusz Bara podjął się opracowania technologii wytwarzania tlenków bizmutowych o mieszanej warstwowej strukturze perowskitopodobnej (ang. *mixed bismuth layered perovskites oxide*) z $Bi_5Nb_3O_{15}$ jako materiałem bazowym i sformułował tezę pracy w sposób następujący, cyt. „*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*

$Bi_5NbTiWO_{15}$ ". W tym miejscu należy podkreślić, że struktura krystaliczna proponowanych tlenków jest skomplikowana, co już na wstępie stwarza dodatkowe problemy technologiczne. Należy również dodać, że opracowanie nowych składów, metodyki wytwarzania oraz charakterystyka tego typu materiałów o celowanych właściwościach pozostaje sporym wyzwaniem pomimo intensywnych badań trwających od ponad dwóch dekad.

Przedłożona praca ma 185 stron, 99 rysunków, 31 tabel, 220 pozycji bibliograficznych. Zawiera wstęp (wprowadzenie), część teoretyczną, część praktyczną, podsumowanie (wnioski) i bibliografię. Na końcu pracy umieszczono jej streszczenie w języku polskim i angielskim. Dobór literatury dokonany przez Doktoranta uważam za odpowiedni.

We wstępie Autor podkreślił znaczenie materiałów o strukturze perowskitopodobnej, w tym tlenków bizmutowych o mieszanej warstwowej strukturze perowskitopodobnej. Wskazał problem badawczy, którego rozwiązanie stanowiło przedmiot pracy. Sformułował cel pracy, którym było określenie wpływu wprowadzenia jonów tytanu i wolframu do materiału bazowego na właściwości otrzymanych roztworów stałych. Doktorant realizował cel pracy w trzech etapach. W pierwszym z nich opracował warunki optymalne wytwarzania materiałów o skrajnych stężeniach domieszek oraz wykonał badania ich właściwości mikrostrukturalnych, strukturalnych i dielektrycznych, w drugim materiałach o ułamkowych stężeniach domieszek, a w trzecim dokonał analizy wpływu wprowadzonych domieszek na właściwości elektryczne otrzymanych roztworów stałych.

W części teoretycznej zostały scharakteryzowane materiały o strukturach: perowskitu, warstwowej perowskitopodobnej i mieszane warstwowe perowskitopodobne, przedstawiony przekrój wiedzy z zakresu metod wytwarzania ostatnich oraz omówiona metodyka badań. Oceniając wstęp i część teoretyczną pracy stwierdzam, że Doktorant posiada umiejętność krytycznej analizy dotychczasowych danych literaturowych. Równocześnie stwierdzam, że zgromadzone tam informacje stanowią wystarczającą podstawę do realizacji podjętej tematyki.

W części praktycznej przedstawiono warunki technologiczne wytwarzania badanych materiałów, sposoby ich optymalizacji oraz wyniki badań mikrostruktury, struktury krystalicznej, właściwości dielektrycznych i elektrycznych.

W części tej:

- na początku rozdziału czwartego, Doktorant opisuje szczegółowo proces technologiczny oraz warunki jego optymalizacji. Należy w tym miejscu podkreślić, że w trakcie przygotowywania materiału badawczego, Autor dołożył wszelkich starań aby dotrzymać najwyższych standardów w tym zakresie, a dążność do osiągnięcia optymalnych parametrów

wytwarzania jest widoczna na każdym etapie, nie tylko tej części rozdziału, ale całej rozprawy. **Tę część pracy uważam za jedno z najważniejszych osiągnięć Doktoranta.**

- w dalszej części tego rozdziału, Autor przedstawia wyniki szczegółowych badań mikrostrukturalnych, strukturalnych, właściwości dielektrycznych materiału macierzystego, domieszkowanego jonami tytanu i wolframu o maksymalnym i ułamkowych ich stężeniach otrzymanych w drodze jedno- i dwuetapowego spiekania. Wyniki tych badań, oprócz celu poznawczego, posłużyły do dalszej modyfikacji warunków wytwarzania,

- w kolejnym kroku tego rozdziału, Doktorant prezentuje wyniki szczegółowych badań właściwości dielektrycznych wymienionych materiałów. Badania te również, oprócz walorów poznawczych były pomocne przy modyfikacji warunków wytwarzania,

- przy końcu rozdziału, Pan magister inżynier Mateusz Bara pokazuje efekt wprowadzenia do materiału bazowego jonów tytanu i wolframu na jego właściwości elektryczne, posługując się metodą impedancyjną oraz pomiarem przewodnictwa stałoprądowego. Przedstawione wyniki ujawniają w sposób oczywisty wpływ warunków technologicznych na te właściwości. Po ich analizie, Autor zaproponował mechanizm przewodnictwa elektrycznego bazujący na procesie tunelowania dużych polaronów (ang. *Overlapping-Large Polaron Tunneling*) oraz pokazał, że za procesy przewodnictwa elektrycznego w testowanych materiałach odpowiadają elektrony uwolnione z podwójnie zjonizowanych wakansji tlenowych. Pokazał również, że skład o ułamkowym stężeniu domieszek posiadają niższe przewodnictwo elektryczne w stosunku do składów o maksymalnym stężeniu domieszek, co jest korzystne dla zastosowań w elektronice. W rozdziale tym, Doktorant weryfikuje słuszność postawionej tezy pracy pokazując, że wprowadzenie do materiału macierzystego $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$ jonów tytanu i wolframu pozwala otrzymać roztwór stały o interesujących właściwościach, w tym o wzmocnionych właściwościach dielektrycznych oraz obniżonej wartości przewodnictwa elektrycznego. Warto podkreślić, że Autor w sposób dojrzały, można powiedzieć profesjonalny, wykonuje pomiar metodą impedancyjną, prowadzi dyskusję uzyskanych wyników i formułuje trafne wnioski. **Tę część pracy uważam za kolejne Jego najważniejsze osiągnięcie.**

Zwraca uwagę zadowalająca zgodność rezultatów uzyskanych różnymi technikami pomiarowymi. Należy również podkreślić, że wytworzone materiały mają nie tylko znaczny potencjał aplikacyjny, ale są również interesujące w zakresie badań naukowych o charakterze podstawowym.

Praca jest napisana w sposób przejrzysty, aczkolwiek zawiera drobne pomyłki, literówki, błędy gramatyczne i interpunkcyjne, które nie obniżają jej wartości merytorycznej:

- Autor zamiennie używa rzeczownika „właściwości” i „własności” (w kilku miejscach pracy), powinno być „właściwości”,
- str. 4, jest „Z tego względu..... ich manipulacji”, powinno być „Z tego względu..... ich modyfikacji”,
- str. 4, jest „Brak stechiometrii.....”, powinno być „Odstępstwo od stechiometrii.....”,
- str. 4, jest „Szerokie możliwości..... idzie własnościamisprawiają, że tak wiele pracy.....”, powinno być „Szerokie możliwości..... idzie właściwościamisprawiają, że wiele pracy.....”,
- str. 5, jest „Pracę kończą części zawierające najważniejsze..... jak również część stanowiąca zestawienie cytowanej literatury w niniejszej pracy.”, powinno być „Pracę kończą najważniejsze konkluzje..... oraz zestawienie literatury w niej cytowanej.”,
- str. 6, jest „Jak wspomniano we wprowadzeniu..... ze względu na ogromne możliwości aplikacyjne.”, powinno być „Jak wspomniano we wprowadzeniu..... ze względu na ich ogromne możliwości aplikacyjne.”,
- str. 7, jest „Jednym z czynników opisujących strukturę ułożenia.....”, powinno być „Jednym z czynników opisujących sposób ułożenia.....”,
- Str. 8, jest „Do powstania nowych właściwości.....składu chemicznego, co wpływa na zdolność.....w strukturze.”, powinno być „Do powstania nowych właściwości.....składu chemicznego, na co wpływa zdolność.....w strukturze.”,
- str. 10, zdanie „Obecne badania..... ekonomicznych i ekologicznych” nie jest zapisane w języku naukowym,
- str. 10, wydzwięk zdania „Manipulacja składem chemicznymmateriałów, są głównymi przyczynami powstawania struktur.....właściwościami.” jest kontrowersyjny, bezpieczniej byłoby zamiast „powstawania struktur” dać „sposobami otrzymywania”?,
- str. 11, zdanie „Nazwa tych materiałów.....ich struktury.” znajduje się w innej formie na stronie 10,
- str. 12, jest „Biorąc pod uwagę....., że nieskończenie wielkie możliwości podstawień.....”, należy usunąć „nieskończenie” bowiem „tak dobrze nie jest”,
- str. 15, jest „Materiał ten posiada..... strukturę z deformacją komórki elementarnej o wartości.....”, powinno być „Materiał ten posiada..... strukturę o parametrach komórki elementarnej”,

- str. 15, jest „Jak większość materiałów BLPO, powyżej.....”, powinno być „BLPO, jak większość materiałów.....”;
- str. 24, jest „Strukturę tego związku wzajemnie się przeplatające.....”, powinno być „Strukturę tego związku przeplatające się wzajemnie.....”;
- str. 31, jest „Nieskończona dowolność domieszkowania.....rodzaju tlenkami, skutkujące szerokimi.....”, należy usunąć „Nieskończona” z tego samego powodu jak na stronie 12, ponadto zamiast „skutkujące” powinno być „skutkująca”;
- str. 46, jest „Z definicji materiałów dielektrycznych..... elektrycznych pełnią, wykonujące ograniczone ruch względem położenia równowagi, ładunki związane.”, powinno być „Z definicji materiałów dielektrycznych..... elektrycznych pełnią ładunki związane, wykonujące ograniczone ruch względem położenia równowagi.”;
- str. 59, jest „Wyróżnić można.....na zimno (ang. CUP-cold uniaxial pressing),”, powinno być „Wyróżnić można.....na zimno (ang. Cold Uniaxial Pressing, CUP),”;
- str. 67, jest „*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 $Bi_5NbTiWO_{15}$* ”, powinno być „*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 $Bi_5Nb_3O_{15}$* ”?
- str.88, jest „Niemniej stwierdzono, iż nie ma to wpływu na właściwości materiału.”, zamiast „nie ma to wpływu” należy dać „ma znikomy wpływ”, lub „wpływ jest zaniedbywalny”;
- str. 96, jest „Nasilenie dyspersji.....”, zamiast „nasilenie” powinno być „wzmocnienie”;
- str. 110, jest „Pozostałe warunki technologiczne, proces.....pozostały niezmienione i zostały opisane w rozdziale (4.1).”, powinno być „Pozostałe warunki technologiczne, proces.....pozostały niezmienione w stosunku do przedstawionych w rozdziale (4.1).”;
- str. 121, jest „Co ciekawe, materiał BNTW tylko częściowo dopasowuje się w powyższą zależność.”, powinno być „Co ciekawe, materiał BNTW tylko częściowo dopasowuje się w powyższą tendencję.”;
- str. 133, jest „Następnym krokiem.....porównanie nasilenia wspomnianej.....w stosunku do tej obserwowanej.....”, powinno być „Następnym krokiem.....porównanie wzmocnienia wspomnianej.....w stosunku do obserwowanej.....”;

- str. 143, jest „Kramersa-Kroninga”, powinno być „Kramersa-Kröniga”, podobnie strona 168,
- str. 155, jest „Przyjmuje ono postać (59):”, powinno być „Przyjmuje ono postać:”,
- str. 160, jest „Uzyskane energie aktywacji.....uwolnione z podwójnie zjonizowane luki tlenowe.”, powinno być „Uzyskane energie aktywacji.....uwolnione z podwójnie zjonizowanych wakansji tlenowych.”,
- Str. 168, jest „Znajomość morfologii oraz.....mikrostruktury w szerokim zakresie temperatur.”, powinno być „Znajomość morfologii oraz.....mikrostruktury w szerokim zakresie temperatur.”
- sposób zapisu niektórych pozycji w *Bibliografii* odbiega od przyjętego w rozprawie, np. pozycje [25], [32], [43] (w ostatniej brak również tytułu),
- w pozycjach [41], [42], [46], [47], [48], [49] *Bibliografii* brak tytułu,
- elementy literaturowe [148] i [171] dotyczą tej samej pozycji wydawniczej- różnią się sposobem zapisu,
- nazwisko pierwszego autora pozycji [213] *Bibliografii* jest niewłaściwie zapisane, podobnie w tytule pozycji [142] oraz [156].

Po analizie rozprawy, recenzent czuje się zobligowany do zasygnalizowania kilku kwestii polemicznych oraz zadania pytań:

1. Autor jako jedną z przyczyn wyboru materiału badawczego wymienia, cyt. „niepełny stan wiedzy literaturowej na temat wpływu wprowadzonych modyfikatorów”, co znalazło uzasadnienie w części literaturowej pracy. Równocześnie w tej części pracy wskazano na pewne rozbieżności w dotychczas opublikowanych wynikach badań, co jest dodatkowym powodem wyboru materiału badawczego.
2. Opis metodyki badań wykorzystanej w pracy powinien być przedstawiony w części eksperymentalnej (praktycznej), a nie teoretycznej.
3. Brak wyczerpujących informacji na temat metody pomiaru przewodnictwa stałoprądowego (jedno- czy czteropunktowa?) wraz z komentarzem.
4. Na stronie 52 jest informacja, że przy pomiarze przewodnictwa stałoprądowego do próbek przykładano napięcie $U=0,2$ V. Niezbędnym jest podanie również grubości próbek, czy pomiary były wykonywane w zakresie stosowalności prawa Ohma?
5. Na stronie 73 jest zdanie dotyczące zabiegu cieplnego, polegającego na wygrzewaniu próbki po jej szlifowaniu cyt. „Taki proces miał na celu pozbycie się naprężeń mechanicznych i defektów powstałych podczas szlifowania.”. Zabieg ten będzie

powodował niwelowanie naprężeń mechanicznych, natomiast w ocenie recenzenta pozbycie się defektów powstałych podczas obróbki mechanicznej, a taką jest szlifowanie, należy uznać za problematyczne (mało prawdopodobne).

6. Doktorant używa określenia „luka tlenowa”. Prawidłowe jest określenie „wakans” lub „wakancja”. Określenie „luka” jest obecnie stosowane w innym znaczeniu, np. „luka oktaedryczna”.
7. Czy wśród wytworzonych i przebadanych materiałów, Autor może wskazać skład/składy optymalne, potencjalnie promujące je do określonych zastosowań?

Podsumowanie

Przedłożona do recenzji praca mgra inżyniera Mateusza Bara spełnia wymagania formalne i zwyczajowe stawiane rozprawom doktorskim i wnosi wartościowy wkład w rozwój materiałów o mieszanej warstwowej strukturze perowskitopodobnej. Generalnie została ona napisana poprawną polszczyzną, lecz standardy edytorskie nie są jej najmocniejszą stroną, gdyż zawiera liczne błędy stylistyczne i redakcyjne. Zakres merytoryczny pracy został zrealizowany. Doktorant wykazał się wiedzą i umiejętnością wykorzystania nowoczesnych metod badawczych i prowadzenia eksperymentów oraz opracowania i dyskusji wyników. Z pełnym przekonaniem stwierdzam, że postawiony cel pracy został osiągnięty. Należy również podkreślić, że wytworzenie dobrej jakości materiału badawczego jest niewątpliwym walorem pracy.

Stwierdzam, że przedłożona do recenzji rozprawa doktorska Pana magistra inżyniera Mateusza Bary spełnia wymagania Ustawy o Stopniach Naukowych i Tytule Naukowym oraz Stopniach i Tytule w zakresie sztuki z dnia 14.03.2003 r. w związku z §179 ust. 1 Ustawy z dnia 3.07.2018 r. Przepisy wprowadzające ustawę - Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2017 r. poz. 1789) i wnoszę do Szanownej Rady Instytutu Inżynierii Materiałowej Uniwersytetu Śląskiego o dopuszczenie Go do jej publicznej obrony.

Jan Suchanicz

