

Dr hab. Ryszard Skulski
Uniwersytet Śląski
Wydział Informatyki i Nauki o Materiałach
Instytut Technologii i Mechatroniki
41-200 Sosnowiec, ul. Żytnia 12

Sosnowiec, 01.12.2015

Recenzja

pracy doktorskiej mgr Grażyny Stopa
pt. "Właściwości roztworów stałych
na bazie tytanianu sodowo-bizmutowego
($\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}$) $_{1-x}$ Ba_x $\text{Ti}_{1-y}\text{Zr}_y\text{O}_3$ "

Recenzję opracowano zgodnie ze zleceniem Dziekana Wydziału Informatyki i Nauki o Materiałach, dr hab. Danuty Stróż.

1. Uwagi ogólne.

Przedłożona do opiniowania praca dotyczy zagadnień inżynierii materiałowej oraz pewnych zagadnień z fizyki przemian fazowych i liczy 163 strony. Praca ma charakter eksperymentalny. Praca została podzielona na 4 rozdziały. Cytowana literatura liczy 139 pozycji, z czego doktorantka jest współautorem 4-rech prac. Wszystkie cytowane prace z udziałem doktorantki dotyczą materiału wymienionego w temacie pracy. Należy jednak podkreślić, że w baza danych Scopus pokazuje łącznie 13 prac doktorantki z różnej tematyki (indeks Hirsha 3).

Doktorantka przyjęła koncepcję pisania pracy, która nieco utrudnia przeprowadzenie analizy, co jest pracą własną, a co danymi literaturowymi, bowiem w każdym rozdziale najpierw zostały omówione zagadnienia teoretyczne, a następnie własne wyniki. Biorąc to pod uwagę, analizując pracę własną doktorantki, skupiłem się na następujących rozdziałach:

- Wybór technologii i opracowanie produkcji badanych ceramiek (podrozdział 2.5.).
- Wyniki badań mikrostrukturalnych otrzymanych ceramiek (podrozdział 3.1.1).
- Wyniki pomiarów rentgenowskich otrzymanych ceramiek NBT-BZT (podrozdział 3.2.1).
- Wyznaczenie gęstości względnej otrzymanych ceramiek (podrozdział 3.2.2).
- Wyniki badań ramanowskich roztworów stałych NBT-BZT (podrozdział 3.3.2).
- Wyniki pomiarów właściwości sprężystych roztworów stałych NBT-BZT (podrozdział 4.1.1).
- Wyniki pomiarów rozszerzalności termicznej roztworów stałych NBT-BZT (podrozdział 4.2.1.1).
- Wyniki pomiarów ciepła właściwego roztworów stałych NBT-BZT (podrozdział 4.2.2.1).
- Wyniki pomiarów ϵ i $\text{tg}\delta$ roztworów stałych NBT-BZT (podrozdział 4.3.1.1).
- Wyniki pomiarów polaryzacji z pętli histerezy roztworów stałych NBT-BZT (podrozdział 4.3.2.1).
- Wyniki pomiarów właściwości piroelektrycznych roztworów stałych NBT-BZT (podrozdział 4.3.3.1)

- Wyniki pomiarów właściwości piezoelektrycznych roztworów stałych NBT-BZT (podrozdział 4.3.4.1)
- Wyniki pomiarów przewodnictwa stałoprądowego i zmiennoprądowego roztworów stałych NBT-BZT (podrozdział 4.3.5.1)

2. Ocena wyboru tematu, zakresu, celu pracy oraz teza pracy.

Sformułowanie tematu pracy uważam za właściwe. Treść rozprawy całkowicie odpowiada jej tematowi. Nie mam żadnych zastrzeżeń w tym zakresie. Zgodnie z tym, co stwierdza doktorantka, celem przedstawionej do recenzji pracy było zbadanie wpływu jonów baru Ba^{2+} oraz cyrkonu Zr^{4+} wprowadzonych odpowiednio w miejsce $(NaBi)^{2+}$ oraz Ti^{4+} na właściwości NBT. Została także postawiona teza, mówiąca że "wprowadzenie do NBT w/w jonów powinno wzmocnić cechy relaksacyjne materiału, a tym samym zwiększyć jego potencjał aplikacyjny". Tematyka pracy jest bardzo interesująca i współczesna, materiały bezołowiowe są bowiem alternatywą do powszechnie stosowanych związków o strukturze typu perowskitu zawierających ołów. Materiały bezołowiowe pomimo nieco gorszych właściwości piezoelektrycznych i elektrostrykcyjnych stanowią mniejsze zagrożenie dla środowiska naturalnego w procesie ich utylizacji.

3. Uwagi szczegółowe.

W podrozdziale 2.5 Doktorantka "uzasadnia wybór technologii i opracowanie produkcji badanych ceramiek". Nie do końca zgadzam się z określeniem "produkcja", które sugeruje masowe wytwarzanie próbek, a tak nie było. Lepiej byłoby chyba użyć określenia "otrzymywanie". Po analizie doktorantka wybrała metodę otrzymywania próbek opartą na dwustopniowej wysokotemperaturowej reakcji w fazie stałej a następnie zagęszczaniu metodą jednoosiowego prasowania na gorąco. Otrzymane próbki wykazywały odpowiednio wysoką gęstość względną 90-93 %. Otrzymane próbki zostały szczegółowo zbadane wieloma różnymi metodami, które zostały wymienione w poprzednim punkcie. Zastosowanie tak wielu metod badawczych jest bardzo mocną stroną przedstawionej pracy. Na początku zbadana została mikrostruktura, skład chemiczny metodą EDS, oraz struktura krystaliczna metodą dyfrakcji promieni X (XRD).

W przypadku metody XRD dla wszystkich próbek wyznaczono parametry sieciowe w temperaturze pokojowej, a dla czterech wybranych próbek również w kilku wyższych temperaturach. W oparciu o otrzymane dyfraktogramy doktorantka przeprowadziła analizę fazową, z której wynika, że badane próbki w temperaturze pokojowej wykazują fazę typu perowskitu o symetrii romboedrycznej z niewielką ilością (~ 2 % obj.) fazy o strukturze pirochloru, co świadczy o dobrze dobranych warunkach otrzymywania próbek i właściwie przeprowadzonym procesie technologicznym.

W przypadku badań ramanowskich nie zaobserwowano znaczącej zmiany w widmach dla NBT-BZT w porównaniu z NBT, z czego wynika, że wprowadzenie jonów Ba i Zr nie spowodowało znaczącej zmiany struktury, co jest zgodne z wynikami badań rentgenowskich.

Do obliczenia wartości modułów sprężystości wykonano pomiary prędkości rozchodzenia się podłużnych i poprzecznych fal dźwiękowych na częstotliwościach ultradźwiękowych, oraz wykorzystano pomiary gęstości próbek, stwierdzając, że wartości modułu Younga, modułu sztywności, oraz liczby Poissona są nieznacznie mniejsze dla

roztworów stałych NBT-BZT w porównaniu z czystym NBT. Doktorantka wyciągnęła z tego wniosek, że siła wiązania między atomami w NBT-BZT jest mniejsza niż w czystym NBT, a wiązania są dłuższe, co zdaniem doktorantki jest jednym z powodów obniżenia wartości przenikalności elektrycznej.

Wśród wniosków z badań przenikalności elektrycznej najistotniejszy wydaje się ten, że w wyniku wprowadzenia do NBT jonów Ba^{+2} i Zr^{+4} pojawia się dodatkowe lokalne maksimum $\epsilon(T)$, którego położenie zależy od częstotliwości pola pomiarowego w sposób charakterystyczny dla relaksorów, to znaczy, że ze wzrostem częstotliwości pola pomiarowego zmniejsza się wartość przenikalności elektrycznej w maksimum i przesuwają się one w stronę temperatur wyższych, co potwierdza bezpośrednio główną tezę pracy.

Badania pętli histerezy $P(E)$ pokazały bardzo istotną różnicę w kształcie pętli histerezy pomiędzy roztworami stałymi NBT-BZT, czystym NBT. O ile NBT wykazuje pętlę histerezy typową dla ferroelektryków, to badane przez Doktorantkę roztwory stałe wykazywały pętle typowe dla relaksorów, co jest również jednoznacznym potwierdzeniem tezy pracy. Inne potwierdzenia głównej tezy pracy, ale już mniej jednoznaczne, wynikają również z analizy wyników w pozostałych zastosowanych metodach tj, badań piroelektrycznych, piezoelektrycznych i przewodnictwa elektrycznego.

4. Uwagi krytyczne i zauważone błędy stylistyczne.

Co najmniej dyskusyjny wydaje się sposób wyznaczenia gęstości eksperymentalnej. Zdaniem recenzenta wyznaczenie tej gęstości metodą Archimedesusa zaniża w sposób niekontrolowany porowatość, bo woda częściowo wnika w pory otwarte. Bardziej jednoznaczne byłoby wyznaczenie gęstości pozornej poprzez wyznaczenie wymiarów próbek. Wydaje się również, że potrzebne by było dokładniejsze wyjaśnienie, jak obliczano masę molową, potrzebną do wzoru (3.20).

Na str.43 doktorantka pisze "na rys. 3.4 pokazano przykładowy dyfraktogram dla próbki NBTB9Z3". Na rysunku tym pokazana jest zależność intensywności zliczeń w funkcji energii w metodzie EDS, chodzi więc o widmo (spektrum), a nie o dyfraktogram.

W opisie rysunków, na których pokazane są dyfraktogramy brak jest jednoznacznej informacji, czy przedstawiają dyfraktogramy otrzymane w temperaturze pokojowej, czy w wyższej. Pewnym mankamentem jest również to, że maksima dyfrakcyjne nie zostały przewskazywane.

Nie zostało jednoznacznie zdefiniowane pojęcie "pseudoperowskitowej komórki elementarnej" używane na stronie 53 i następnych. Jest to o tyle istotne, że skład badanych materiałów jest dość złożony.

Na stronie 53 doktorantka stwierdza, że "z przeprowadzonych pomiarów rentgenowskich wyznaczono ciepłe współczynniki rozszerzalności objętościowej komórek elementarnych dla czterech badanych ceramiek przy temperaturze 973 K (Tabela 3.V)". Jest to trochę niejednoznaczne, gdyż wydaje się, że do wyznaczenia tych współczynników potrzebne są co najmniej dwie temperatury, należało więc chyba podać o jaki zakres temperatur chodzi.

Powyższe krytyczne uwagi nie wpływają w sposób istotny na pozytywną ocenę pracy. Uwagi te należy traktować raczej, jako sugestie, których uwzględnienie może być pomocne Doktorantce w ewentualnej dalszej pracy naukowej.

5. Wniosek końcowy

Mimo pewnych krytycznych uwag przedstawionych powyżej ogólnie oceniam pozytywnie wartość merytoryczną pracy, prawidłowość badań i zastosowanych technik badawczych. Podsumowując można stwierdzić, że mgr Grażyna Stopa w swojej pracy, dała dowód umiejętności planowania eksperymentu a także stosowania odpowiednich technik badawczych, oraz analizy uzyskanych wyników. W związku z powyższym stwierdzam, że recenzowana praca spełnia wszystkie wymagania stawiane rozprawom doktorskim, określone ustawą o stopniach i tytułach naukowych. Wnioskuje, zatem o dopuszczenie Pani mgr Grażyny Stopy do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Ryszard Skulski

