

dr hab. prof. UŚ Jan Ilczuk

Uniwersytet Śląski

Wydział Informatyki I Nauki o Materiałach

Recenzja

pracy doktorskiej mgr Jolanty Dzik

pt. „Wytwarzanie ceramiki $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{FeO}_3$ oraz zbadanie jej struktury
i właściwości dielektrycznych”

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska Pani mgr Jolanty Dzik stanowi kontynuację tematyki badawczej rozwijanej od szeregu lat pod kierunkiem prof. dr. hab. inż. Dionizego Czekaja w Katedrze Materiałoznawstwa Uniwersytetu Śląskiego. Przedmiotem pracy było wytworzenie ceramiki $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{FeO}_3$ dla $x=0, 0,1\dots 1$, określenie wpływu zawartości jonów Nd^{3+} na strukturę krystaliczną oraz zbadanie jej podstawowych właściwości dielektrycznych.

Współczesna technika stawia coraz to wyższe wymagania materiałom, mając na względzie ich praktyczne zastosowanie. Zachodzi zatem konieczność poszukiwania nowych materiałów o unikatowych właściwościach, doskonalenia i optymalizacji warunków technologicznych spełniających zapotrzebowanie współczesnych, nowoczesnych układów elektronicznych, urządzeń i części maszyn. Właściwości piezoelektryczne i mechaniczne materiałów ceramicznych, a także technologiczna możliwość kształtowania wyrobów ceramicznych, czyni ceramikę bardzo atrakcyjnym materiałem. Szerokie zastosowanie praktyczne znajdują obecnie ceramiczne materiały multiferroikowe, które łączą jednocześnie właściwości ferromagnetyczne, ferroelektryczne a także właściwości ferrosprężyste. W nurt tych badań włączyła się rozprawa doktorska Pani mgr Jolanty Dzik. Doktorantka podjęła próbę modyfikacji właściwości multiferroicznego żelazianu bizmutu BiFeO_3 domieszkowanego tlenkiem neodymu Nd_2O_3 .

Praca doktorska jest obszerna, liczy ona 118 stron, z czego część literaturowa zawiera 50 stron, część badawcza 51 stron, wykaz cytowanej literatury 9 stron (102 pozycje). Układ pracy jest prawidłowy i typowy dla prac o charakterze badawczym. Spis literatury zawiera artykuły opublikowane w renomowanych czasopismach krajowych i zagranicznych, monografie, materiały konferencyjne. Wykaz literatury zawiera 4 pozycje, w których współautorem jest Doktorantka. Zestaw pozycji literaturowych został dobrze dostosowany do treści pracy doktorskiej i znajduje on w pełni cytowalność w pracy.

We wstępie Autorka w sposób jasny określiła cel pracy, celowość wyboru materiału badań, a także dokonała krótkiej charakterystyki 7 rozdziałów pracy.

W ramach części literaturowej Autorka dokonała szczegółowej analizy stanu wiedzy w zakresie tematu pracy. Zwróciła szczególną uwagę na charakterystykę materiałów multiferroikowych, prezentując różne mechanizmy odpowiedzialne za zjawiska ferroelektryczne i ferromagnetyczne. W materiałach multiferroikowych istnieje możliwość zmiany nie tylko zwrotu wektora namagnesowania i polaryzacji, ale także możliwość zmiany zwrotu, w jednym materiale obu tych wektorów. Istnieje zatem unikatowa możliwość realizacji 4 stanów logicznych, co obecnie jest wykorzystywane w nowej generacji układów pamięciowych i sensorach pola magnetycznego.

W dalszej części swej pracy Autorka scharakteryzowała na podstawie danych literaturowych budowę i właściwości BiFeO_3 , NdFeO_3 , zaprezentowała także współczesne metody wytwarzania żelazianu bizmutu oraz wpływ domieszkowania jonami Nb, Ti, Nd na właściwości magnetyczne i dielektryczne żelazianu bizmutu. Sterowanie właściwościami fizycznymi BiFeO_3 poprzez domieszkowanie zwiększa możliwości aplikacyjne tego materiału.

Zagadnienia przedstawione w części literaturowej pracy charakteryzują się wysokim poziomem merytorycznym i aktualnością, co powoduje, że są doskonałym wstępem do części eksperymentalnej. Na podkreślenie zasługuje szczegółowa analiza zjawisk odpowiedzialnych za obecność efektów ferroelektrycznych i ferromagnetycznych w materiałach multiferroikowych. Autorka wykazała bardzo wysoki poziom wiedzy w zastosowaniu do rozwiązywania konkretnych problemów natury fizycznej, co świadczy o całkowitym zrozumieniu trudnych problemów badawczych z zakresu technologii i właściwości materiałów ceramicznych.

Dokonany przegląd literatury (85 pozycji literaturowych) pozwolił na sformułowanie następującej tezy pracy:

„Zastosowanie metody reakcji w fazie stałej ze stechiometrycznej mieszaniny tlenków (Bi_2O_3 , Fe_2O_3 , Nd_2O_3) oraz spiekania bezciśnieniowego w atmosferze powietrza, pozwala uzyskać roztwór stały układu $(1-x) \text{Bi FeO}_3 - x \text{Nd FeO}_3$ (BF – NF).

Domieszkowanie jonami metali ziarn rzadkich (Nd^{3+}) sprzyja uzyskaniu jednofazowej ceramiki BiFeO_3 . Struktura krystaliczna oraz właściwości dielektryczne roztworu BF – NF wykazują silną zależność od koncentracji domieszki Nd^{3+} .

W kolejnym rozdziale Doktorantka przedstawiła szczegółowo metody pomiarowe i aparaturę badawczą wykorzystywaną podczas wykonywania pracy doktorskiej. Wśród stosowanych metod badawczych Autorka omówiła metody analizy termicznej, takie jak:

- różnicową analizę termiczną (DTA),
- analizę termogravimetryczną (TG) i termogravimetrię różnicową (DTG),

- różnicową kalorymetrię skaningową (DSC).

Szczególną uwagę zwróciła na metodę skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM), metodę dyfraktometrii rentgenowskiej (XRD), stosowane do badania właściwości strukturalnych materiałów. Do określenia właściwości dielektrycznych ceramiki scharakteryzowała aparaturę wykorzystywaną do pomiaru przewodności elektrycznej oraz aparaturę do pomiaru temperaturowych zmian przenikalności elektrycznej i spektroskopii impedancyjnej. Sposób opracowania tego rozdziału świadczy o dobrej znajomości podstaw inżynierii materiałowej i fizyki ciała stałego.

W ramach części eksperymentalnej pracy Autorka przedstawiła szczegółowy opis opracowanego procesu technologicznego ceramiki $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{FeO}_3$, oryginalne wyniki badań oraz ich wnikliwą analizę. Proces doskonalenia technologii wytwarzania materiałów ceramicznych obejmuje zarówno proces syntezy roztworu stałego, jak i proces zagęszczania proszków ceramicznych w wyniku ich spiekania. W tym to nowoczesnym nurcie badań mieszczą się prace technologiczne prowadzone przez mgr Jolantę Dzik. Proszek ceramiczny $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{FeO}_3$, dla $x=0, 0,1 \dots 1$, otrzymała metodą syntezy w fazie stałej z mieszaniny prostych tlenków: tlenku bizmutu (III) Bi_2O_3 , tlenku żelaza (III) Fe_2O_3 i tlenku neodymu (III) Nd_2O_3 . Otrzymane proszki były następnie prasowane z wykorzystaniem prasy hydraulicznej pod ciśnieniem 30 MPa, po czym zostały poddane procesowi syntezy w temperaturze $T=750^\circ\text{C}$ przez 10 godzin. Po syntezie wypraski rozdrobniono, następnie mieszano na mokro, by po wysuszeniu proszek ceramiczny poddać procesowi zagęszczania metodą bezciśnieniowego spiekania swobodnego w atmosferze powietrza. Spiekanie to przeprowadzono w temperaturze $T=1000^\circ\text{C}$ przez 24 godziny. Doktorantka otrzymała w ten sposób ceramikę $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{FeO}_3$ o 11 różnych składach chemicznych.

Do optymalizacji warunków technologicznych Doktorantka stosowała różnorodne, nowoczesne metody i urządzenia badawcze, takie jak:

- jednoczesną analizę termiczną (STA), obejmującą rejestrację efektów termicznych DTA i rejestrację zmiany masy – analizę termograwimetryczną (TG/DTA),
- skaningową mikroskopię elektronową umożliwiającą pomiar wielkości ziarna, ich orientację w całej objętości próbki, a także zawartości procentowe pierwiastków dla badanej ceramiki, z wykorzystaniem mikroskopu skaningowego HITACHI S – 4700 z systemem do mikroanalizy EDS NORAN Vantage,
- rentgenowską analizę proszku ceramicznego z wykorzystaniem dyfraktometru rentgenowskiego X'Pert Philips PW 3710 z monochromatorem grafitowym.

Przeprowadzone tymi metodami badania wykazały, że otrzymana ceramika $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{FeO}_3$ wykazuje założoną stechiometrię składu chemicznego, posiada jednorodne pod względem wielkości i upakowania ziarna. Domieszka Nd powoduje wzrost wielkości ziarna w stosunku do ceramiki żelazianu bizmutu niedomieszkowanego. Wraz ze wzrostem ilości

domieszki Nd wielkość ziarna ulega stopniowemu zmniejszeniu; największe ziarna posiada ceramika o składzie $\text{Bi}_{0,9}\text{Nd}_{0,1}\text{FeO}_3$. Na zdjęciach mikrostruktury przełamu ceramiki niezależnie od składu chemicznego, obserwuje się graniaste ziarna o wyrazistych granicach międzyziarniowych. Ziarna tworzą zwartą strukturę, bez por i fazy międzyziarniowej. Te jakościowe obserwacje pozwalają stwierdzić, że próbki ceramiczne otrzymane zostały w optymalnych warunkach technologicznych.

Rentgenowska analiza fazowa pozwoliła na określenie struktury krystalicznej, a także na określenie parametrów komórki elementarnej badanych składów ceramiki. Autorka wykazała, że dla domieszki Nd $\leq 0,2$ ceramika przyjmuje strukturę romboedryczną typową dla żelazianu bizmutu. Natomiast dla $x \geq 3$ otrzymana ceramika krystalizuje w symetrii rombowej typowej dla żelazianu neodymu.

W ramach badań właściwości dielektrycznych Autorka przeprowadziła pomiary temperaturowych zależności przewodnictwa elektrycznego i badania metodą spektroskopii impedancyjnej. Pomiary przewodnictwa elektrycznego, przeprowadzone w zakresie temperatur od 20°C do 400°C , pozwoliły na wyznaczenie energii aktywacji procesów odpowiedzialnych za przewodnictwo elektryczne. Na podstawie przeprowadzonej analizy krzywych $\ln \sigma T = f\left(\frac{1}{T}\right)$ Autorka określiła dwa charakterystyczne przedziały temperatur, w których charakter zjawiska przewodnictwa elektrycznego jest odmienny; obszar niskotemperaturowy w zakresie temperatur $34^\circ\text{C} - 171^\circ\text{C}$, oraz obszar wysokotemperaturowy $253^\circ\text{C} - 393^\circ\text{C}$. Wyznaczone wartości energii aktywacji świadczą o złożonym typie elektronowo - jonowym przewodnictwa w badanej ceramice.

Przed przystąpieniem do analizy danych eksperymentalnych uzyskanych metodą spektroskopii impedancyjnej Autorka dokonała porównania tych danych z krzywymi opisywanymi modelem Kramersa – Kroninga. Wyniki analizy Kramersa – Kroninga (test K – K) dla danych doświadczalnych uzyskanych dla ceramiki $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{FeO}_3$ pozwalają stwierdzić, że względna różnica pomiędzy danymi eksperymentalnymi i danymi otrzymanymi w wyniku testu K – K w całym zakresie pomiarowym nie przekracza 2%, co świadczy o bardzo dobrej spójności danych eksperymentalnych.

Doktorantka, badając wpływ temperatury na moduł impedancji zespolonej IZI wykazała, że wraz ze wzrostem temperatury moduł impedancji IZI maleje. Zaobserwowano również zmniejszenie modułu IZI ze wzrostem zawartości neodymu.

Mgr Jolanta Dzik zaproponowała również model układu elektrycznego do symulacji widm impedancyjnych ceramiki $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{FeO}_3$. Model ten składa się z szeregowo-równoległego połączenia rezystorów i elementów pojemnościowych o stałej fazie. Jako parametr jakości dopasowania widma modelu do doświadczalnego widma impedancyjnego wykorzystano wartość sumy kwadratów oraz χ^2 – (chi kwadrat). Uzyskana niepewność pomiarowa określenia parametrów obwodu elektrycznego nie przekracza 2,3 %. Wynik ten świadczy o bardzo dobrym dopasowaniu zaproponowanego modelu obwodu elektrycznego

do danych pomiarowych dla wszystkich składów badanej ceramiki. Świadczy on również o tym, że model ten jest adekwatny do właściwości elektrycznych wytworzonych próbek ceramicznych.

W zakończeniu rozprawy doktorskiej mgr Jolanta Dzik sformułowała 7 wniosków potwierdzających tezę pracy.

Uwagi krytyczne

Recenzowana rozprawa doktorska mgr Jolanty Dzik została zredagowana bardzo starannie, charakteryzuje ją poprawność językowa, stylistyczna oraz ścisłość naukowa. Prezentowane wyniki badań zostały udokumentowane i poprawnie zanalizowane. Mgr Jolanta Dzik wykazała, że jest w pełni dojrzałym pracownikiem naukowo – badawczym, posiadającym umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej. W czasie czytania pracy, dostrzeżono pewne usterki natury redakcyjnej i niejasności, a mianowicie:

- Autorka wymiennie używa określenia: przenikalność elektryczna, przenikalność dielektryczna; str. 31, 40,
- w pracy stosowane są dwie skale temperatur: skala Celsjusza i Kelwina; np. str. 32, 40,
- proponuję, aby używać słowa „liczba” dla rzeczy policzalnych, np. liczba atomów w komórce elementarnej, liczba atomów w jednostce asymetrycznej (tabela 6, str.77, tabela 10, str. 85),
- proponuję, aby stosować nazewnictwo: proces nagrzewania, a nie proces grzania, szybkość zmian temperatury, a nie prędkość – str. 57,
- należy ujednolicić opis bibliograficzny; pisownia inicjałów imion autorów, pisownia oznaczenia tomów czasopism, np. str. 114, str.117,
- w części literaturowej należało stosować przy opisie właściwości magnetycznych ceramiki BiFeO_3 układ jednostek SI; str. 32, rys. 31, str. 37,
- uważam, że Doktorantka powinna szerzej omówić sposób określenia temperatury spiekania w opracowanym procesie technologicznym, aniżeli ograniczać się tylko do stwierdzenia „na podstawie analiz derywatograficznych ustalono temperaturę spiekania” – str. 107 – podsumowanie.

Wymienione usterki i uwagi mają często charakter dyskusyjny i nie mają wpływu na moja wysoką końcową ocenę pracy.

Do oryginalnych osiągnięć mgr Jolanty Dzik zaliczam:

- opracowanie procesu technologicznego umożliwiającego otrzymanie multiferroikowej ceramiki $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{FeO}_3$,
- przeprowadzenie kompleksowych i obszernych badań właściwości strukturalnych i dielektrycznych ceramiki $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{FeO}_3$,
- opracowanie modelu układu elektrycznego umożliwiającego analizę danych doświadczalnych uzyskiwanych metodą spektroskopii impedancyjnej,
- opanowanie podstawowych metod badawczych niezbędnych w prowadzeniu samodzielnej działalności naukowej w zakresie materiałów elektroceramicznych.

Reasumując, pragnę podkreślić, że praca doktorska mgr Jolanty Dzik w znaczny sposób przyczyniła się do unowocześnienia procesu technologicznego wytwarzania multiferroikowej ceramiki $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{FeO}_3$ i do poznania podstawowych jej właściwości strukturalnych i dielektrycznych, co stanowi oryginalny wkład w rozwój zagadnień poznawczych i aplikacyjnych w zakresie inżynierii materiałowej. Z uwagi na oryginalność i kompleksowość zaprezentowanych wyników badań, **uwazam rozprawę doktorską mgr Jolanty Dzik za wyróżniającą.**

Wniosek końcowy

Biorąc pod uwagę zaprezentowane osiągnięcia naukowe i ich wkład w rozwój i zastosowanie multiferroikowych materiałów elektroceramicznych we współczesnej technice stwierdzam, że recenzowana rozprawa doktorska spełnia wymagania stawiane przez Ustawę o stopniach naukowych i tytułach naukowych z zakresu inżynierii materiałowej i **wnioskuje o dopuszczenie mgr Jolanty Dzik do dalszych etapów przewodu doktorskiego.**



Sosnowiec, 6.V.2013 r.