



Poznań, 18.01.2021

RECENZJA

rozprawy doktorskiej Pani mgr Kamili Kluczewskiej-Chmielarz

pt. **"Wpływ warunków technologicznych na właściwości
tytanianu sodowo-bizmutowego $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ "**

realizowanej na Wydziale Nauk Ścisłych i Technicznych Uniwersytetu Śląskiego

pod kierunkiem Pani dr hab. Doroty Sitko, prof. UP

oraz promotora pomocniczego Pana dr. inż. Piotra Czai

Podstawa prawna opracowania recenzji

Recenzja została wykonana zgodnie z obowiązującymi przepisami na podstawie uchwały Naukowej Instytutu Inżynierii Materiałowej Wydziału Nauk Ścisłych i Technicznych Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach RN_IIM/1/2020 z dnia 15.12.2020 i oraz rozprawy doktorskiej pt. "Wpływ warunków technologicznych na właściwości tytanianu sodowo-bizmutowego $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ ".

Ogólna charakterystyka rozprawy doktorskiej

Wpływ sposobu wytwarzania materiałów oraz warunków procesów technologicznych na finalne właściwości ceramiki jest zagadnieniem niezwykle ważnym i jednocześnie stanowi aktualną problematykę badawczą w zakresie inżynierii materiałowej realizowaną w wielu ośrodkach badawczych na całym świecie. Zagadnienia te są szczególnie istotne w przypadku materiałów funkcjonalnych o perowskitowej strukturze krystalicznej (czyli m. in. badanego w ramach rozprawy doktorskiej Pani mgr Kamili Kluczewskiej-Chmielarz materiału - tytanianu sodowo-bizmutowego $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$, NBT) gdyż niewielka nawet zmiana stechiometrii lub struktury krystalicznej może decydować o pojawieniu się lub zaniku właściwości użytecznych.

Ze swojej natury ceramika nie jest materiałem jednorodnym (występują w niej różniące się obszary ziaren jak i granice ziaren) i dlatego proces wytwarzania materiałów bezpośrednio wpływa na wielkość i morfologię ziaren oraz pośrednio na jednorodność stechiometryczną, obecność defektów i ich rodzaj czy strukturę krystaliczną co ostatecznie decyduje o właściwościach materiału (szczególnie o właściwościach ferroelektrycznych, piezoelektrycznych czy dielektrycznych).

Z tego powodu Pani mgr Kamila Kluczewska-Chmielarz zdecydowała się dokładniej przeanalizować wpływ warunków spiekania $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ na jego finalne właściwości co zdecydowanie mieści się w światowym nurcie obecnie prowadzonych badań. Na szczególne podkreślenie zasługuje bardzo szerokie spektrum różnych metod pomiarowych wykorzystanych w tej pracy do scharakteryzowania otrzymanych materiałów ceramicznych. Dodatkowym atutem przedstawionej pracy jest fakt, że wyniki pomiarów zostały już w większości opublikowane a artykuły związane z pracą doktorską były kilkakrotnie cytowane.

Na wstępie należy również podkreślić fakt, że jako przedmiot badań został wybrany materiał ceramiczny NBT. Należy on do grupy materiałów elektroceramicznych (piezoelektrycznych i ferroelektrycznych), które nie zawierają toksycznego ołowiu. Takie materiały są niezwykle istotne w perspektywie potrzeby zastąpienia obecnie wykorzystywanej ceramiki na bazie PZT zawierającej szkodliwy ołów, która jest obecnie tylko warunkowo dopuszczona do stosowania (m.in. przez dyrektywę Unii Europejskiej).

Charakterystyka szczegółowa rozprawy doktorskiej

Rozprawa doktorska Pani mgr Kamili Kluczewskiej-Chmielarz jest zredagowana w tradycyjny sposób z podziałem na część teoretyczną, przedstawienie wykorzystanych technik pomiarowych oraz część doświadczalną zawierającą wyniki przeprowadzonych badań. Część badawcza zawiera również wnikliwą analizę badań. Praca jest napisana w sposób przejrzysty - liczy ogółem 140 stron i została podzielona w logiczny sposób na części, rozdziały i podrozdziały. W rozprawie zacytowano 157 pozycji literaturowych, zarówno nieco starszych jak i aktualnych. Autorka rozprawy jest współautorką 5 cytowanych artykułów. Całość została zakończona zestawieniem dorobku publikacyjnego Doktorantki. Ponadto rozprawa zawiera streszczenie w języku polskim i angielskim oraz spis oznaczeń.

Tytuł rozprawy dobrze odzwierciedla prace badawcze składające się na treść rozprawy. Tematyka pracy jest oryginalna, aktualna i naukowo uzasadniona. Jak wspomniano, całość rozprawy podzielona została na 3 zasadnicze części. W pierwszej części zatytułowanej część doświadczalną zostały zawarte wiadomości wstępne, ogólny opis wykorzystanych w pracy metod badawczych oraz podstawowe informacje związane z badanym materiałem. Niestety ten ostatni aspekt, który w rozprawie doktorskiej ma istotne znaczenie, został przedstawiony w

skrótowy i ogólny sposób co stanowi duży mankament części teoretycznej rozprawy. W rozprawie zabrakło szczegółowych informacji związanych z aktualnym stanem wiedzy dotyczącym otrzymywania badanego materiału. Informacje dotyczące materiału NBT z uwzględnieniem technologii i warunków otrzymywania materiałów oraz już określonymi przez inne grupy badawcze relacjami pomiędzy technologią a finalnymi właściwościami ceramiki NBT nie zostały odpowiednio zaprezentowane w rozprawie. Chociaż może to częściowo wynikać z braku pełnych danych zawartych w niektórych artykułach naukowych. Taka analiza literaturowa umożliwiłaby Pani mgr Kamili Kluczewskiej-Chmielarz przedstawienie celu i hipotezy pracy w zdecydowanie szerszym kontekście oraz pozwoliłoby lepiej uzasadnić wybrane warunki technologiczne wykorzystane do przygotowania próbek do badań.

Już na samym początku rozprawy (na str. 12) zostały sformułowane teza i cel pracy jako:

„zbadanie wpływu warunków technologicznych na właściwości tytanianu sodowo-bizmutowego $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$. Postawiona została teza, że warunki technologiczne wytwarzania tego materiału mogą mieć istotny wpływ na jego właściwości m.in. mechaniczne, dielektryczne, elektryczne, ferroelektryczne, termiczne oraz strukturalne. Relacja warunki technologiczne - właściwości może mieć istotne znaczenie dla możliwości zastosowania NBT.”

Zaproponowana teza i cel pracy są poprawne chociaż dość ogólne i oczywiste ale dobrze odzwierciedlają zaplanowaną i wykonaną pracę badawczą.

Przygotowane materiały do badań oraz zaproponowane metody badań są całkowicie adekwatne do zrealizowania celu pracy. Doktorantka przygotowała 4 zestawy próbek ceramicznych NBT otrzymanych w różnych warunkach technologicznych (z czego jedna próbka traktowana była jako próbka referencyjna). Następnie wszystkie próbki były kompleksowo zbadane w celu określenia ich właściwości. Na szczególną uwagę zasługuje bardzo szerokie spektrum wykorzystanych metod badawczych, które dotyczą zarówno scharakteryzowania samego materiału do badań (rentgenowska analiza strukturalna XRD, elektronowa mikroskopia skaningowa SEM i analiza składu chemicznego EDS) jak i finalnych właściwości uzyskanej ceramiki (głównie właściwości dielektrycznych, impedancyjnych, przewodnictwa elektrycznego, ferroelektrycznych, cieplnych czy rozszerzalności cieplnej). Wszystkie te metody zostały zastosowane celowo i nie budzą zastrzeżeń. Zaproponowany sposób postępowania bardzo dobrze odzwierciedla zasady prowadzenia badań typowe dla współczesnej inżynierii materiałowej, której celem jest określenie relacji pomiędzy strukturą materiału, jego właściwościami i możliwościami wykorzystania w urządzeniach.

Przygotowane przez Panią mgr Kamilę Kluczewską-Chmielarz zestawy próbek, różniących się warunkami spiekania, były badane w dwóch wariantach (niespolaryzowane i spolaryzowane). Większość badań została przeprowadzona na wszystkich próbkach i

zaobserwowane zostały różnice mierzonych właściwości, które można powiązać z warunkami preparatyki próbek. W ramach pracy doktorskiej zrealizowano program badań obejmujący:

- wyznaczenie gęstości otrzymanej ceramiki metodą Archimedesesa,
- analizę rentgenowską badanego materiału,
- analizę składu chemicznego i badania mikrostrukturalnych,
- badania metodą spektroskopii ramanowskiej,
- badania dielektryczne,
- badania przewodnictwa stało- i zmiennoprądowego,
- analizę modułu elektrycznego,
- badania właściwości termoelektrycznych,
- wyniki badania charakterystyk prądowo-napięciowych,
- badania prądów polaryzacji i depolaryzacji,
- badania właściwości ferroelektrycznych,
- badania kalorymetryczne,
- badania rozszerzalności cieplnej,
- badania właściwości mechanicznych.

Należy podkreślić, że ten wybór metod badań umożliwił wszechstronną ocenę wytworzonych materiałów. Każda z wykorzystanych metod badawczych miała uzasadnienie merytoryczne i służyła udowodnieniu tezy pracy.

Pani mgr Kamila Kluczewska-Chmielarz w swojej pracy nie tylko przedstawiła i opisała wyniki powyższych pomiarów ale przede wszystkim dokonała wnikliwej analizy zmierzonych właściwości. Taki sposób prowadzenia badań świadczy o tym, że Pani mgr Kamila Kluczewska-Chmielarz nie tylko opanowała typowo techniczne aspekty wykonywania samych pomiarów ale całościowo poznała stosowane metody badań (wraz z ich podstawami teoretycznym) oraz wykazała się umiejętnościami interpretacji uzyskanych wyników. Należy to szczególnie podkreślić biorąc pod uwagę ogromną liczbę wykorzystanych metod badawczych.

W rozprawie doktorskiej różnice temperaturowych zależności właściwości ceramiki są jednoznacznie powiązane z procesami technologicznymi i jakością uzyskanych materiałów (m.in. niestechiometrycznym składem chemicznym czy rodzajem występujących defektów). Ponadto na podstawie badań dielektrycznych przeprowadzona została analiza mechanizmu przemian fazowych występujących w ceramice NBT. Badania przewodnictwa elektrycznego pozwoliły zidentyfikować jego rodzaje oraz zmiany ich charakterystycznych parametrów (energii aktywacji) w poszczególnych zakresach temperatury w zależności od sposobu przygotowania próbek.

Całość pracy zakończona jest rozdziałem zawierającym podsumowanie i wnioski wyciągnięte na podstawie wykonanej pracy badawczej. Wnioski w sposób jasny i jednoznaczny

wskazują, że przedstawiona przez Panią mgr Kamilę Kluczewską-Chmielarz teza rozprawy doktorskiej została w pełni osiągnięta.

Ocena rozprawy doktorskiej:

Za największe zalety pracy uważam:

1. otrzymanie ceramiki NBT w różnych warunkach technologicznych,
2. kompleksowe określenie właściwości próbek ceramicznych i ich wnikliwą analizę,
3. znalezienie zależności pomiędzy aspektami technologicznymi i finalnymi właściwościami ceramiki NBT.

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

1. Wyjaśnienie wpływu stanu spolaryzowania próbek na pętle histerezy ferroelektrycznej. (jeżeli wykorzystywane w trakcie pomiarów pętli pole elektryczne jest zdecydowanie wyższe –do 60kV/cm niż pole wykorzystywane podczas spolaryzowania -25 kV/cm (20 kV/cm) to czy ujawnione różnice nie są raczej związane z jakością próbek?)
2. Wyjaśnienie w jaki sposób spolaryzowanie próbki może wpłynąć na wielkość stałej sieci (a_R) (str. 119)
3. Jak należy interpretować wyniki analizy składu chemicznego przedstawione w rozdziale 2.5? (dlaczego zawarte w tab. 2.4 wyniki odnoszą się do tlenków? oraz dlaczego przy próbce S3 zawartość tlenu wynosi 0?)
4. Przedstawienie wyników badań w szerszym kontekście (np. na tle badań innych grup albo w perspektywie konkretnych możliwości aplikacyjnych).

W posumowaniu recenzji stwierdzam, że pod względem edytorskim praca jest wykonana poprawnie, napisana jest zrozumiałym językiem. Wyniki badań zostały na ogół dobrze opracowane i zinterpretowane. Niestety pojawiły się pojedyncze błędne sformułowania

Str. 20 W przemianach fazowych struktur perowskitowych może dochodzi nie tylko do skręcenia oktaedru ale również jego rozciągnięcia/spłaszczenia wzdłuż różnych osi symetrii – bardziej poprawne stwierdzenie byłoby „deformacje oktaedru”

Str. 22 (podpis pod rys. 1.8) Rysunek przedstawia „temperaturowe zależności typowych właściwości...” a nie „cechy charakterystyczne...”

Str. 31 zamiast „relaksacja jonów i dipoli” powinno zostać użyte „proces relaksacji dielektrycznej jonów i dipoli”.

Str. 62 skala na zdjęciach SEM (rys. 2.9) nie jest widoczna

Str. 77 zamiast „prędkość grzania” powinna być „szybkość grzania”

Str. 94 rys. 2.35 d – brakuje jasnego opisu/wyjaśnienia

Ocena końcowa

W ogólnej ocenie stwierdzam, że Pani mgr Kamila Kluczewska-Chmielarz zrealizowała zadanie badawcze będące przedmiotem rozprawy doktorskiej, którą zaprezentowała w postaci tradycyjnej pracy doktorskiej. Postawiona na początku teza rozprawy została w pełni osiągnięta w oparciu o wykonane i na ogół prawidłowo zinterpretowane wyniki badań własnych. Sposób przedstawienia i opracowania wyników badań wskazuje, że Autorka rozprawy opanowała w stopniu zaawansowanym warsztat badawczy niezbędny od realizacji pracy i wykazała niezbędną wiedzę z zakresu inżynierii materiałowej, planowania badań i opracowania wyników oraz sformułowała szereg wniosków o znaczeniu poznawczym.

Na podstawie przedstawionej opinii stwierdzam, że rozprawa doktorska przedstawiona przez Panią mgr Kamilę Kluczewską-Chmielarz pt. "Wpływ warunków technologicznych na właściwości tytanianu sodowo-bizmutowego $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ " zawierająca wprowadzenie w tematykę badawczą, jasno określoną tezę i cel prowadzonych badań oraz wyniki pomiarów wraz z ich wnikliwą interpretacją, podsumowana wnioskami w pełni spełnia wymagania Ustawy o Stopniach i Tytułach Naukowych stawiane pracom doktorskim i wnoszę o dopuszczenie Pani mgr Kamili Kluczewskiej-Chmielarz do dalszych etapów przewodu doktorskiego.



Wpłynęło 04.02.2021r.