



Dr hab. Włodzimierz Zapart

Częstochowa, 11.05.2016

Recenzja rozprawy doktorskiej

mgr Przemysława Niemca

pt. „Ferroelektryczno-ferrimagnetyczne materiały ceramiczne na bazie wieloskładnikowego proszku typu PZT i proszku ferrytowego”.

Koniec XIX i początek XX wieku to okres kiedy zostały wprowadzone podstawowe pojęcia związane z materiałami ferromagnetycznymi i ferroelektrycznymi; w tym okresie wprowadzona została też koncepcja rozbicia kryształów poniżej pewnej temperatury na domeny, ferromagnetyczne lub ferroelektryczne. Przedrostek „ferro” nawiązujący początkowo do obecności żelaza w materiałach wykazujących właściwości ferromagnetyczne szybko został w literaturze naukowej zarezerwowany dla podkreślenia specyficznych właściwości elektrycznych, bądź magnetycznych w materiałach wykazujących budowę domenową, dającą się przebudowywać odpowiednio przyłożonym polem elektrycznym lub magnetycznym. Kiedy w latach sześćdziesiątych ubiegłego wieku zauważono, że w niektórych kryształach obserwowaną w świetle spolaryzowanym strukturę domenową można przebudowywać odpowiednio przyłożonym naprężeniem mechanicznym, przedrostek „ferro” został zachowany dla nowej grupy materiałów- ferroelastyków. Dla wspomnianych trzech grup materiałów, ferromagnetyków, ferroelektryków i ferroelastyków została zaproponowana przez Aizu ogólna nazwa „ferroik”. Również Aizu w swoich pionierskich pracach z lat siedemdziesiątych dopuścił możliwość łączenia przez niektóre ferroiki swoich specyficznych właściwości, np. ferroelektryczności i ferroelastyczności w ten sposób, że ferroelektryczne domeny można przełączać naprężeniem mechanicznym, a domeny ferroelastyczne polem elektrycznym. Koncepcja ta w latach dziewięćdziesiątych ubiegłego wieku pozwoliła Schmidowi zapoczątkować naukę o materiałach multiferroicznych. Aktualnie poszukiwania materiałów multiferroicznych oraz badanie ich właściwości jest w awangardzie nauki o ferroikach.

W nurt tych badań włączył się zespół kierowany przez dr hab. Dariusza Bochenka, pod kierunkiem którego mgr Przemysław Niemiec realizował swoją pracę doktorską.

Doktorant postawił w swojej pracy następującą tezę: „Stosując konwencjonalną metodę otrzymywania materiałów ceramicznych na bazie ferroelektrycznych i ferrimagnetycznych proszków ceramicznych można otrzymać ferromagnetyczne materiały ceramiczne wykazujące niezerowy napięciowy współczynnik magnetoelektryczny w temperaturze pokojowej”. Słuszność postawionej tezy starał się wykazać poprzez opracowanie technologii otrzymywania ferroelektryczno-ferrimagnetycznych materiałów ceramicznych oraz poprzez przeprowadzenie kompleksowych badań właściwości otrzymanych przez niego materiałów.

Rozprawa doktorska składa się z sześciu rozdziałów, w tym dwóch obszernych: rozdziału trzeciego, zawierającego teoretyczne wprowadzenie do pracy własnej doktoranta oraz rozdziału czwartego zawierającego część doświadczalną.

W rozdziale trzecim doktorant wprowadza podstawowe pojęcia dotyczące materiałów multiferroicznych, zwracając uwagę na współczesne nurty tej gałęzi nauki o materiałach ferroicznych. Jednocześnie omawia w tym rozdziale takie zjawiska, jak piezoelektryczność, elektrostrykcję i magnetostrykcję oraz zjawisko magnetoelektryczne. Po tym wprowadzeniu omawia materiały ferroiczne o strukturze perowskitu oraz ceramiki typu PZT, a także analizuje sposoby modyfikowania składu podstawowego takich ceramik. Kolejne strony są poświęcone kompozytom magnetoelektrycznym oraz metodom badawczym stosowanym w charakteryzowaniu materiałów ceramicznych. Cały ten rozdział to konsekwentny opis pojęć i zjawisk będących przedmiotem zasadniczej pracy własnej doktoranta. Nazwa tego rozdziału „Część teoretyczna” wydaje się być trochę niefortunna i należy ją traktować raczej umownie, gdyż rozdział ten jest zbudowany na solidnych studiach literaturowych zarówno książek, jak i publikacji naukowych i stanowi raczej wprowadzenie do zasadniczej tematyki realizowanej przez doktoranta. Studia literaturowe, należy podkreślić rzetelne, pozwoliły doktorantowi sformułować tezę pracy doktorskiej oraz ambitne cele prowadzące do uzasadnienia tej tezy. Niemniej analiza metod badawczych przedstawiana w podrozdziałach 3.12 mieści się raczej w kategorii opisu metod „doświadczalnych”, a nie ich teoretycznej analizy. Tytuł np. „materiały ferroiczne i przegląd metod badawczych stosowanych w opisie ich właściwości” lepiej oddawałby zawartość tej części pracy.

Zasadnicza praca własna doktoranta jest zawarta w rozdziałach czwartym (4. „Część doświadczalna”) i piątym (5. „Wnioski”).

W części doświadczalnej doktorant opisuje sposoby projektowania składów ferroelektryczno-ferrimagnetycznych oraz proces technologiczny dotyczący preparatyki wykorzystywanych przez niego w badaniach próbek ceramicznych. Podstawą fazy ferroelektrycznej ceramik typu PZT stanowił związek $Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$ przy zawartości cyrkonu z przedziału 0,46-0,54. Aby

zmieniać właściwości tej ceramiki wprowadzano do niej w postaci odpowiednich tlenków różne pierwiastki modyfikujące, takie jak stront, chrom, bizmut, bar, mangan bądź niob. Natomiast faza magnetyczna ceramiki była realizowana poprzez otrzymanie i wprowadzenie do kolejnych etapów procesu technologicznego ceramiki PZT ferrytu nikłowo-cynkowego.

Próby otrzymywania materiałów o nowych, bądź zmodyfikowanych właściwościach zawsze wymagają sporego nakładu czasu i są zwykle sporym wyzwaniem technologicznym. Dlatego bardzo wysoko oceniam tą część pracy doktorskiej mgr Niemca.

Otrzymane próbki doktorant poddał badaniom mającym na celu weryfikację oraz ocenę ich jakości. Badania te są opisane w rozdziale 4.3.1. W tym celu doktorant przeprowadził badania termiczne oraz termograwimetryczne próbek, wykonał badania ich struktury krystalicznej. Ponadto próbki zostały poddane badaniom mikrostrukturalnym, badaniom pod kątem ich składu chemicznego (EDS) oraz rozkładu pierwiastków (EPMA). Badania te pokazały, że otrzymane cztery rodzaje próbek cechują się dobrze wykrytymi, gęsto upakowanymi ziarnami oraz dużą jednorodnością, w których ziarna fazy magnetycznej, bliskie równomiernego rozmieszczenia, są otoczone przez większe ziarna ferroelektryczne. O właściwie dobranym procesie technologicznym i staranności jego prowadzenia świadczą wyniki analizy EDS potwierdzające oczekiwany skład chemiczny otrzymanych ceramik.

Badania właściwości elektrycznych oraz magnetycznych otrzymanych próbek zostały opisane w kolejnych podrozdziałach pracy doktorskiej (4.3.2-4.3.5). Badania przenikalności elektrycznej oraz przewodnictwa stałoprądowego doktorant uzupełnił obserwacjami ferroelektrycznej pętli histerezy, co pozwoliło określić temperatury przejść do fazy ferroelektrycznej oraz scharakteryzować te przejścia. Doktorant zmierzył również takie parametry, jak pole koercji, polaryzacja resztkowa oraz maksymalna wartość polaryzacji.

W oparciu o przeprowadzone badania piezoelektryczne doktorant stwierdził, że otrzymane próbki charakteryzują się wysokimi wartościami zarówno współczynnika sprzężenia elektro-mechanicznego, modułów piezoelektrycznych, jak i dobroci mechanicznej. Dodatek ferrytu obniżał jednak wszystkie te wartości w badanych przez doktoranta próbkach.

Badania magnetyczne polegały na pomiarach namagnesowania oraz obserwacji pętli histerezy magnetycznej. Jednakże ich finałem było poszukiwanie i badanie efektu magnetoelektrycznego w otrzymanych przez doktoranta próbkach. Te ostatnie badania są przedstawione w rozdziale 4.3.5. Doktorant stwierdził istnienie tego rodzaju sprzężenia we wszystkich swoich próbkach zawierających fazę magnetyczną, wskazując jednocześnie, że otrzymane przez niego materiały mogą w dalszej perspektywie znaleźć zastosowanie jako czujniki magnetyczne oraz przetworniki magnetoelektryczne.

Do zauważonych przez recenzenta potknięć „literowych” chciałbym zwrócić uwagę na wykorzystywanie w różnych miejscach rozprawy doktorskiej symbolu ϵ do oznaczenia zarówno przenikalności elektrycznej, jak i względnej przenikalności elektrycznej. Niezbyt jasno został w pracy doktorskiej przedstawiony wątek dotyczący strat elektrycznych. Dlaczego doktorant nazywa je dielektrycznymi? Jakie jest ich pochodzenie? Prezentację wyników badań przenikalności elektrycznej należało poszerzyć o prezentację zależności temperaturowych i częstotliwościowych dla ϵ' i ϵ'' .

Standardy stawiane pracom doktorskim wymagają, aby prezentowane wyniki wielkości fizycznych podawać w jednostkach układu SI; tego wymogu nie spełnia prezentacja wyników badań magnetycznych.

Wyniki doktoranta przedstawione w jego pracy doktorskiej są efektem starannie przemyślanego procesu technologicznego, który zaowocował otrzymaniem ceramiki o poszukiwanych właściwościach magnetoelektrycznych. Pozytywny wynik, zweryfikowany przeprowadzonymi badaniami, świadczy o bardzo dobrym przygotowaniu mgr Niemca do prowadzenia prac naukowych. Wysokie walory naukowe są ponadto potwierdzone opublikowaniem części swoich, przedstawionych w pracy doktorskiej wyników, w postaci kilku prac w różnych czasopismach naukowych.

Recenzowana praca spełnia wszystkie ustawowe wymogi stawiane rozprawom doktorskim i dlatego sugeruję postawienie wniosku o dopuszczenie mgr Przemysława Niemca do publicznej obrony jego pracy doktorskiej.

Bardzo wysoko oceniam osiągnięcia naukowe doktoranta przedstawione w jego pracy doktorskiej, jego wkład w opracowanie procesu technologicznego zakończonego otrzymaniem nowych materiałów ceramicznych o właściwościach elektromagnetycznych. Jego rozwój naukowy znajduje swoje potwierdzenie w wielu publikacjach naukowych, z których kilka to efekt realizowanej przez doktoranta pracy doktorskiej.

Dlatego stawiam wniosek o wyróżnienie przygotowanej przez mgr Przemysława Niemca rozprawy doktorskiej.

