

Dr hab. Elżbieta Jartych  
Zakład Elektroniki i Fizyki Technicznej  
Instytut Elektroniki i Techniki Informatycznych  
Wydział Elektrotechniki i Informatyki  
Politechnika Lubelska  
ul. Nadbystrzycka 38 A  
20-618 Lublin  
e.jartych@pollub.pl

**Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Jolanty Dzik pt:  
” Wytwarzanie ceramiki  $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{FeO}_3$  oraz zbadanie jej struktury  
i właściwości dielektrycznych ”**

Rozprawa została przygotowana w Katedrze Materiałoznawstwa Uniwersytetu Śląskiego pod kierunkiem Prof. dr hab. inż. Dionizego Czekaja. Poświęcona jest badaniu struktury krystalicznej, mikrostruktury i właściwości elektro-fizycznych roztworów stałych żelazianu bizmutu z żelazianem neodymu  $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{FeO}_3$ . Oparta jest o 3 publikacje w czasopismach *Archives of Metallurgy and Materials*, *Materials Science Forum* oraz *Materiały Ceramiczne/Ceramic Materials*. Publikacje te oraz recenzowana rozprawa dotyczą bardzo ciekawej klasy materiałów ceramicznych, tzw. multiferroików łączących w sobie właściwości ferroelektryczne i antyferromagnetyczne. Tematyka badań jest aktualna i prowadzona intensywnie przez wiele naukowych ośrodków krajowych i zagranicznych.

Cele rozprawy były następujące:

- wytworzenie ceramiki układu  $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{NdFeO}_3$  w pełnym zakresie koncentracji z mieszaniny proszków tlenków wyjściowych poprzez spiekanie bezciśnieniowe w atmosferze powietrza z wykorzystaniem metod analizy termicznej,
- określenie wpływu zawartości jonów  $\text{Nd}^{3+}$  na strukturę krystaliczną oraz właściwości dielektryczne ceramiki  $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{FeO}_3$  poprzez badania dyfraktometryczne, mikroskopowe SEM, pomiary przewodnictwa elektrycznego i przy użyciu spektroskopii impedancyjnej.

Rozprawa zawiera: 118 stron, 117 rysunków oraz 15 tabel. Opatrzona jest wykazem literatury zawierającym 102 pozycje opublikowane w latach 1990-2013. Praca napisana jest w sposób jasny i przejrzysty. Rysunki i tabele są bardzo dobrze przygotowane i znakomicie uzupełniają tekst.

Pierwszy rozdział rozprawy pt. „Analiza stanu wiedzy w zakresie tematu pracy” ma charakter obszernego opracowania monograficznego o objętości 40 stron, co stanowi jedną trzecią część pracy. Jest to zwięzłe, kompetentne i przemyślane przedstawienie zagadnień związanych z materiałami multiferroicznymi o strukturze typu perowskitu, tj. technologiami ich wytwarzania, ich właściwościami magnetycznymi i elektrycznymi oraz ich zastosowaniami w elektronice. Opracowanie to będzie bardzo pomocne wszystkim zainteresowanym tymi zagadnieniami, a szczególnie innym doktorantom.

W rozdziale drugim rozprawy sformułowano tezę i cele pracy oraz cele szczegółowe obejmujące zadania zrealizowane w zakresie technologii wytwarzania oraz badań materiałowych otrzymanych próbek proszków ceramicznych.

Badania przeprowadzono kompleksowo. Bardzo starannie dobrano odpowiednie warunki technologiczne w celu zachowania stechiometrii składu chemicznego i otrzymania ceramiki jednofazowej o wysokiej jakości struktury krystalicznej i jednorodności. Wymagało to zastosowania wielu metod analizy termicznej (STA obejmującej DTA, TG/DTG), EDS, SEM, EPMA i XRD po każdym kolejnym etapie technologicznym, co świadczy o wielkim wkładzie pracy Doktorantki. Strukturę krystaliczną badano za pomocą dyfraktometru Philips PW 3710 pracującego w geometrii  $\theta$ - $2\theta$  wyposażonego w lampę Co dla  $x < 0,5$ ) lub lampę Cu (dla  $x \geq 0,5$ ). W oparciu o uzyskane dyfraktogramy starannie przeprowadzono analizę fazową badanych materiałów korzystając z dostępnych w bazach danych wzorców i wyznaczając współczynniki jakości dopasowania FOM. Na podstawie otrzymanych widm rentgenowskich rozróżniono dwa typy sieci krystalograficznej, którymi charakteryzują się badane roztwory stałe, tj. sieć romboedryczną dla koncentracji żelazianu neodymu od 0 do 20 % oraz sieć rombowa dla zawartości żelazianu neodymu od 30 do 100 %. Obliczono i udokładniono parametry komórki elementarnej ceramiki  $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{FeO}_3$  posługując się programem numerycznym i metodą Rietvelda przy założeniu odpowiedniego modelu struktury. Pomiarzy przewodnictwa elektrycznego w funkcji temperatury pozwoliły na wyznaczenie energii aktywacji nośników prądu w badanych ceramikach zaś dzięki spektroskopii impedancyjnej stwierdzono, jaki jest wpływ zawartości neodymu oraz temperatury na wartości modułu impedancji badanych roztworów stałych.

Przeprowadzono staranne opracowanie oraz analizę uzyskanych wyników. Otrzymane wnioski znajdują pełne potwierdzenie w danych doświadczalnych. Do najważniejszych wyników zaliczam:

- pokazanie, że metodą syntezy w fazie stałej z mieszaniny proszków tlenków wyjściowych można wytwarzać czyste, jednorodne i jednofazowe ceramiki poprzez spiekanie bezciśnieniowe w atmosferze powietrza;
- udowodnienie, że przy odpowiednim doborze warunków technologicznych zostaje zachowana założona stechiometria składu chemicznego;

- pokazanie, że zmiana zawartości neodymu w badanych roztworach stałych żelazianu bizmutu z żelazianem neodymu ma znaczący wpływ na mikrostrukturę materiału oraz jego właściwości dielektryczne.

Otrzymane dane eksperymentalne zarówno z pomiarów dyfrakcji rentgenowskiej jak i spektroskopii impedancyjnej dobrze odzwierciedlają modele teoretyczne.

#### Uwagi o charakterze merytorycznym:

– niekonsekwentnie są stosowane lub zapisywane jednostki temperatury i oporności, tj. albo wszędzie temperatura powinna być wyrażana w stopniach Celsjusza, °C, albo w kelwinach, K; prędkość nagrzewania pieca wyrażono w deg/min.; oporność wyrażamy w  $\Omega \cdot \text{cm}$  zamiast w  $\text{Ohm} \cdot \text{cm}$ ;

– stwierdzono, że dodatek niewielkiej ilości domieszki neodymu do żelazianu bizmutu sprawił, że otrzymany materiał jest jednofazowy; dobrze byłoby podać jak duża jest zawartość tej domieszki, która stabilizuje strukturę żelazianu bizmutu, nie powodując powstawania niepożądanych faz oraz zmiany właściwości materiału;

– niewłaściwie użyto pojęcia niepewności, w tabelach 2, 3 i 4 powinna być *względna* niepewność pomiarowa; niepewności bezwzględne wyznaczenia parametrów komórki elementarnej są zaznaczone na Rys. 88; brakuje wyjaśnienia, w jaki sposób bezwymiarowe współczynniki dopasowania dyfraktogramów  $R_p$ ,  $R_{wp}$  i  $R_E$  przekładają się na niepewność bezwzględną wyznaczenia stałej sieci wyrażoną w Å; ponadto brak informacji, jakie jest kryterium uznania, czy dane dopasowanie dyfraktogramu jest wystarczająco dobre.

Na powyższe zastrzeżenia proszę Doktorantkę o odpowiedzi przez e-mail.

Praca jest starannie zredagowana. Na podkreślenie zasługują przemyślane i starannie przygotowane rysunki i tabele, które znakomicie ilustrują oraz podsumowują przedstawiane zagadnienia. Zdarzają się jednak drobne usterki i nieścisłości, głównie o charakterze technicznym lub językowym.

Z recenzenckiego obowiązku przytaczam część z nich:

str. 9, opis Rys. 3: *dwa dipole skierowane „do góry” na jeden dipol „w dół”* – nie zgadza się z rysunkiem, gdzie widzimy dwa wektory skierowane w dół i jeden w górę;

str. 9, podane są dwie wartości temperatury Néela dla  $\text{TbMnO}_3$ : *poniżej  $T_n = 41\text{K}$  strukturę magnetyczną tworzy sinusoidalna fala gęstości spinów i dalej Poniżej  $T_n = 28\text{K}$  spiny Mn „rysują” cykloide;*

str. 11, opis wzoru (1):  *$S_i$ ,  $S_j$  – dwa niekoloidalne momenty spinowe – powinno być niekolinearne;*

str. 13, brakuje imion lub chociaż inicjałów imion wielkich uczonych XIX wieku;

str. 28, Rys. 36 przedstawia dyfraktogramy... – powinien być Rys. 23;  
str. 29, opis Rys. 25: Ziarna ceramiki wzrastają wraz ze wzrostem temperatury spiekania – powinno być: *Rozmiary ziaren wzrastają...*;  
str. 30, Rys. 26: wykres Arrheniusa przedstawia zależność  $\ln(1/R)$  od odwrotności temperatury; w opisie do Rys. 26 na str. 29 czytamy: *Wraz ze wzrostem temperatury oporność maleje..* – powinno być: *przewodnictwo maleje*;  
str. 48, jest: *Wiązka promieni X ... po odbiciu..* powinno być: *po ugięciu*;  
str. 48, jest: *określenie błędu dopasowania* powinno być: *niepewności dopasowania*;  
str. 53, wykresy Nyquista ...w formie półkoli... powinno być: *w formie półokręgów*;  
str. 67, na Rys. 63 błędnie oznaczono w legendzie zawartość  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  kolorem czarnym zamiast kolorem czerwonym;  
str. 77, na Rys. 76 atomy Fe zaznaczono większym czerwonym kółkiem niż atomy tlenu (można było użyć innego koloru), str. 80 Rys. 80, str. 85 Rys.86 atomy Fe zaznaczono zaś mniejszym czerwonym kółkiem niż atomy tlenu;  
str. 89, wzór (24) jest  $I$  – *wartość prądu* powinno być *wartość natężenia prądu*;  
wzór (25) jest  $R$  – *rezystywność* powinno być – *rezystancja*; wzór (27) jest powtórzeniem wzoru (12).

Pomimo drobnych zastrzeżeń natury merytorycznej i redakcyjnej rozprawę doktorską mgr Jolanty Dzik oceniam bardzo wysoko i wnioskuję o dopuszczenie jej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Z uwagi na aktualność i znaczenie badań materiałów multiferroicznych, zarówno pod względem poznawczym jak i aplikacyjnym a także uwzględniając staranność i wielki wkład pracy wniesiony przez Doktorantkę w przygotowanie materiałów, przeprowadzenie badań oraz opracowanie wyników pomiarów wnioskuję o wyróżnienie niniejszej rozprawy.

Lublin, 6.05.2013

*Elżbieta Jarzych*