

Wrocław, 12 maja 2019 r.

dr hab. inż. Andrzej Sikora, prof. IEL
Instytut Elektrotechniki,
Oddział Technologii i Materiałoznawstwa Elektrotechnicznego
we Wrocławiu
ul. M. Skłodowskiej-Curie 55/61
50-369 Wrocław

Recenzja rozprawy doktorskiej

mgra inż. Oleksandra Boiko zatytułowanej

„Zmiennoprądowe właściwości elektryczne nanokompozytów $(\text{FeCoZr})_x(\text{PZT})_{(100-x)}$ poddanych obróbkom termicznym”

Podstawą formalną przygotowania niniejszej recenzji było pismo Dziekan Wydziału Elektrotechniki i Informatyki Politechniki Lubelskiej (E/Dr-173-2016/89/2019) z dnia 13.03.2019 r.

1. Zasadność podjęcia tematu oraz ocena oryginalności problematyki

Obserwowany obecnie dynamiczny rozwój technologii pozwala na uzyskiwanie złożonych materiałów, w szczególności zaś nanomateriałów, które charakteryzują się niespotykanymi dotychczas właściwościami mechanicznymi, elektrycznymi, optycznymi czy też termicznymi. Ze względu na duże zainteresowanie przemysłu tymi materiałami wynikające z potencjalnie szerokiego obszaru ich zastosowania, konieczne jest zdobywanie wiedzy w zakresie wytwarzania na ich bazie obiektów o założonych parametrach. Aby to było możliwe, niezbędne jest dysponowanie odpowiednim opisem zjawisk fizycznych zachodzących w tych materiałach i pozwalających na interpretację uzyskiwanych wyników pomiarowych. W konsekwencji zaś, dostęp do odpowiednich modeli otworzyć może drogę do doboru parametrów technologicznych i sterowania procesami wytwarzania. W przypadku materiałów będących w obszarze zainteresowań nanotechnologów wymaga to zrozumienia i uwzględnienia specyficznych zjawisk występujących w nanoskali, w szczególności zaś zjawisk kwantowych, na których przebieg można mieć wpływ poprzez zadawanie parametrów technologicznych.

Obszar tej wiedzy jest stale rozwijany w miarę jak pojawiają się nowe rozwiązania materiałowe, metody diagnostyczne i wiedza dotycząca zjawisk odpowiedzialnych za powstawanie określonych efektów. Dlatego też tematykę badawczą zlokalizowaną w tej domenie należy uznać jako aktualną i ważną.

Przedłożona do recenzji rozprawa autorstwa mgra inż. Oleksandra Boiko dotyczy badania zmiennoprądowych właściwości elektrycznych nanokompozytów o strukturze fazowej stop ferromagnetyczny-dielektryk $(\text{FeCoZr})_x(\text{PZT})_{(100-x)}$, gdzie jako PZT wykorzystano ceramikę ferroelektryczną o składzie chemicznym $(\text{Pb}_{81}\text{Sr}_4(\text{Na}_{50}\text{Bi}_{50})_{15}(\text{Zr}_{57,5}\text{Ti}_{42,5}))\text{O}_3$. Nanokompozyty zostały wytworzone przy pomocy rozpylania jonowego w atmosferze argonu z domieszką tlenu. Autor rozprawy wykonał pomiary spektroskopii impedancyjnej w zakresie częstotliwości 50 Hz – 5 MHz w temperaturach z przedziału 80 – 375 K. Na podstawie uzyskanych wyników wyznaczone zostały: pojemność, rezystancja, kąt przesunięcia fazowego oraz współczynnik strat dielektrycznych $\text{tg}\delta$.

Pomiary wykonano zarówno bezpośrednio po wytworzeniu próbek oraz po ich wygrzewaniu w temperaturach 398–893 K z postępowaniem co 25 K. W wyniku przeprowadzonych pomiarów podjęta została próba określenia wpływu wygrzewania materiału na właściwości zmiennoprądowe nanokompozytów ze szczególnym naciskiem na wykorzystanie modelu przewodnictwa opartego na kwantowo-mechanicznym zjawisku tunelowania elektronów w nanokompozytach typu metal-dielektryk. Autor zaproponował również szeregowo-równoległy zastępczy model opisujący zaobserwowane zjawiska, a zawierający elementy R, L, C, gdzie dokonując dopasowania wartości poszczególnych składowych dyskretnych, uzyskał zadowalającą zbieżność rezultatów obliczeń i wyników pomiarowych.

Jako kluczowy, autorski wkład, Doktorant zdefiniował opracowanie modelu impedancji zmiennoprądowej w nanokompozytach typu metal-dielektryk, uwzględniającego kwantowo-mechaniczne zjawisko tunelowania elektronów. Na podstawie założeń modelu wyprowadzone zostały wzory na kąt przesunięcia fazowego oraz składową urojoną gęstość prądu. Przeprowadzono weryfikację doświadczalną modelu dla zależności częstotliwościowych kąta przesunięcia fazowego, tangensa kąta strat oraz pojemności dla nanokompozytów $(\text{FeCoZr})_x(\text{PZT})_{(100-x)}$ wytworzonych rozpylaniem wiązką jonów argonu z dużą zawartością tlenu. Tłem do zaprezentowanych w rozprawie wyników jest dość bogaty dorobek publikacyjny Doktoranta, w którym została zawarta część opisanych rezultatów.

2. Ogólna charakterystyka i ocena rozprawy doktorskiej

Rozprawa zawiera 132 strony, składa się z ośmiu rozdziałów oraz spisu literatury obejmującego 163 pozycje. W pierwszym rozdziale Autor zawarł wstęp w którym również definiuje cel i tezę pracy, która została sformułowana następująco: „*Badania zmiennoprądowych właściwości elektrycznych nanokompozytów $(\text{FeCoZr})_x(\text{PZT})_{(100-x)}$ oraz określenie wpływu procesów syntezy i wysokotemperaturowego wygrzewania pozwolą na opracowanie modelu impedancji zmiennoprądowej i wyznaczenie schematów zastępczych nanokompozytów oraz ich doświadczalną weryfikację*”. Rozdział drugi zawiera ogólne informacje o materiałach nanorozmiarowych ze szczególnym uwzględnieniem nanokompozytów, oraz opis modelu przewodnictwa opartym na kwantowo-mechanicznym zjawisku tunelowania elektronów w nanokompozytach typu metal-dielektryk. Model ten był podstawą dalszych analiz zachowania wytworzonych i badanych przez Autora próbek. W rozdziale trzecim czytelnik został zapoznany ze sposobem wytworzenia próbek, w tym także z budową stanowiska technologicznego, budową stanowiska pomiarowego, ze szczególnym uwzględnieniem szacowania niepewności pomiarowej przy wyznaczaniu wybranych wartości niezbędnych do opisu parametrów elektrycznych materiałów. Rozdział czwarty zawiera wyniki pomiarów konduktywności wytworzonych przez Doktoranta próbek nanokompozytów, a także wyniki symulacji przeprowadzonych w oparciu o model opisany w rozdziale 2. W rozdziale piątym Autor zawarł opis modelu impedancji zmiennoprądowej, wyników uzyskanych na podstawie tego modelu oraz porównania obliczeń z danymi eksperymentalnymi. Rezultatem tego działania jest interpretacja zjawisk fizycznych zachodzących w próbkach, w szczególności opisanie wpływu poszczególnych czynników takich jak: skład, struktura, parametry technologiczne oraz temperatura próbki, na jej parametry. Rozdział szósty poświęcony jest badaniu takich właściwości jak stratność, pojemność oraz kąt przesunięcia fazowego w funkcji częstotliwości. W rozdziale tym Autor zaproponował wykorzystanie modelu zastępczego opartego na szeregowo-równoległym układzie elementów R, L, C. Porównując uzyskane wyniki obliczeń z wybranymi danymi eksperymentalnymi, wykazana została skuteczność zastosowanego podejścia. Poświęcony ocenie wpływu obróbki

termicznej na właściwości elektryczne badanych próbek rozdział siódmy jest de facto powtórzeniem i rozszerzeniem analiz, które czytelnik napotykał w rozprawie już od rozdziału trzeciego do szóstego. Wreszcie w rozdziale ósmym Autor zawarł podsumowanie przeprowadzonych badań oraz wnioski wypływające z wykonanych analiz uzyskanych wyników.

Spis bibliografii, zamieszczony został w pracy jako rozdział 9. Zawiera on 163 pozycje, z których zdecydowana większość, bo 127 prac, pochodzi z ostatnich 5. lat. Niestety czytelnik zmuszony jest do wyszukiwania dorobku Autora wśród innych pozycji, jako że te nie zostały w żaden sposób wyróżnione.

Każdy z rozdziałów zawiera krótkie podsumowanie informacji w nim zawartych. Jednak, co będzie ukazane w uwagach krytycznych, pojawiały się od tej reguły pewne odstępstwa, wywołujące u czytelnika uczucie dezorientacji.

Strona graficzna pracy jest bez zarzutu. Ilustracje są wyraźne i czytelne, dobrze opisane. Zastosowana numeracja oraz opisy rysunków i tabel nie budzą większych zastrzeżeń. Cytowania źródeł są stosowane właściwie.

Układ pracy jest poprawny, aczkolwiek tytuły rozdziałów 4-7 nie do końca oddają ich zawartość, jako że na poszczególne wyniki i wnioski ich interpretacji, czytelnik natrafia również poza tymi rozdziałami.

3. Uwagi krytyczne, uwagi redakcyjne oraz pytania do Doktoranta

Lektura pracy nasuwa szereg uwag krytycznych i pytań, które sformułowane zostały poniżej:

- teza pracy została sformułowana w sposób dość ogólny, dający czytelnikowi wrażenie że postawiony problem może zostać rozwiązany w sposób znany od wielu lat. Dopiero w trakcie lektury dowiadujemy się, że Autor sięga po własne rozwiązania, opracowane na potrzeby interpretacji zjawisk fizycznych zachodzących w nanokompozytach metal-dielektryk,
- za poważną wadę rozprawy należy uznać brak przeglądu aktualnego stanu wiedzy o metodach badania właściwości elektrycznych materiałów. Zagadnienie to stanowi meritum rozprawy i zawarte w rozdziale drugim zwięzłe wprowadzenie w materię nanokompozytów i modeli przewodnictwa w nich zachodzących, jest niewystarczające jako tło mające wyraźnie podkreślić osiągnięcia Doktoranta,
- w pracy Autor operuje danymi uzyskanymi z pomiarów 23. próbek, jednak w poszczególnych rozdziałach czytelnik zapoznawany jest jedynie z wybranymi wynikami pomiarów oraz odpowiadających im efektom modelowania. Razi selektywne prezentowanie rezultatów, których w odniesieniu do liczebności przygotowanego materiału i zadeklarowanych procesów oraz pomiarów, widzimy zaledwie wąski wycinek. Nie znajdujemy też uzasadnienia takiego postępowania,
- niestety Autor nie zademonstrował skuteczności wprowadzonego rozwiązania będącego kluczowym elementem tezy badawczej, nawet w formie syntetycznej, w odniesieniu do wszystkich przygotowanych i badanych próbek. Należy zatem w tym miejscu zadać pytanie o jakość dopasowania charakterystyk obliczonych na podstawie zaproponowanych modeli do wyników eksperymentalnych które nie zostały opisane w rozprawie. Odpowiedź na to pytanie może mieć kluczowe znaczenie w ocenie praktycznej przydatności wyników pracy w dalszych badaniach naukowych i pracach technologicznych,

- w opisie wytworzenia próbek zabrakło informacji o sposobie nanoszenia srebrnych kontaktów. Kwestia ta pozostawiona domysłowi czytelnika budzi wątpliwości co do wpływu tego procesu na właściwości materiału,
- brak jest opisu procedury doboru wartości i ich optymalizacji w modelu szeregowo-równoległym R, L, C (rozdział 6.4) w procesie dopasowania efektów symulacji do wyników pomiarowych uzyskanych dla badanych próbek,
- brak jest również dyskusji odnośnie porównania zaproponowanego rozdziale 6.4 przez Autora modelu szeregowo-równoległego R, L, C z możliwością wykorzystania istniejących od lat rozwiązań programowych, które na podstawie charakterystyk spektroskopii impedancyjnej dopasowują modele zastępcze obiektów badanych,
- w podrozdziale 3.4 Autor zawarł szacowanie niepewności pomiarowej typu A i B dla pomiaru właściwości elektrycznych badanych próbek oraz pomiaru temperatury. Dyskusyjny jest sposób wyznaczenia niepewności typu A dla pomiaru temperatury, ponieważ Doktorant nie wykazał, że mierzona temperatura była stabilna na poziomie pozwalającym przyjąć, że zarejestrowane fluktuacje wynikają jedynie z właściwości układu pomiarowego. Analizując dane zawarte w tab. 3.4 można zauważyć, że temperatura zmienia się stopniowo w kolejnych kolumnach porządkujących zarejestrowane wyniki, poruszając się od góry do dołu, od wartości 296,11 °C do wartości 296,00 °C. Prawdopodobnie więc dryf termiczny stanowiska pomiarowego stał się źródłem zmian które zostały użyte do oceny parametrów metrologicznych układu. Niezależnie od tego faktu, oprócz podrozdziału 3.4, do zagadnienia niepewności pomiarowej (z wyjątkiem dwóch zdań zawartych na stronach 73 i 98) Autor nie nawiązuje w odniesieniu do uzyskanych wyników pomiarów,
- Autor dobrał temperatury wygrzewania wykonanych próbek nie uzasadniając w treści rozprawy tych konkretnych wartości. Również temperatury w których rejestrowane były charakterystyki impedancyjne próbek, choć różne w poszczególnych przypadkach (np. wyniki uzyskane dla trzech próbek a przedstawione na rysunkach 4.1 i 4.2), nie były skomentowane,
- na ile uzyskane wyniki prawdopodobieństwa przeskoku (s. 62-63) są wiarygodne, jeśli wartości konduktancji w wyznaczonym punkcie f_w nie weszły w zakres *plateau*?,
- podsumowania rozdziałów nie zawsze odnoszą się do treści tam zawartych. Na przykład podsumowanie rozdziału 3. zawiera zdanie: „Po każdej obróbce termicznej nanokompozytów przeprowadzono powtórne pomiary ich właściwości elektrycznych w celu określenia wpływu wygrzewania na nie.” Nie przedstawiono jednak wyników tych pomiarów,
- na stronie 23. niezbyt szczęśliwie została przywołana pozycja bibliograficzna nr 140, jako przykład wykorzystania spektroskopii impedancyjnej w badaniach konduktywności nanomateriałów Autor wskazał pracę z obszaru biochemii (Tran A.K., Sapkota A., Wen J.M., Li J.P., Takei M., *Linear relationship between cytoplasm resistance and hemoglobin in red blood cell hemolysis by electrical impedance spectroscopy & eight-parameter equivalent circuit*, Biosensors & Bioelectronics, 2018, vol. 119, p. 103-109),
- nie został wyraźnie zdefiniowany udział Doktoranta w budowie stanowiska do wytwarzania próbek czy też stanowiska pomiarowego,
- w treści rozprawy słabo wyróżniono dorobek publikacyjny Autora.

Praca zawiera również szereg usterek o charakterze edytorskim. Do najważniejszych należy zaliczyć następujące:

- charakter omawianych zależności nazywany jest eksponentyjnym zamiast eksponencjalnym (str. 51, 59 oraz 89), rezonans plazmowy nazwany został rezonansem plazmowym (str. 22), metoda zol-gel (zol-żel) nazwana została „sol-żel” (str. 20),
- zakres częstotliwości w jakim dokonywano pomiarów przedstawiony w sposób mogący zmylić czytelnika: „50 - 5 MHz”, zamiast „50 Hz - 5 MHz”. Tu Autor stosował zapis konsekwentnie z wyjątkiem rozdziału pierwszego, gdzie podał zakres „50 - 10⁵ Hz”,
- na stronie 63. przywołano wzór 2.16 (takowy nie istnieje), prawdopodobnie z intencją przywołania zależności 2.15,
- zdarzają się również kolokwializmy takie jak „analiza graficzna”, „napięcie na pojemności” czy „obróbka uzyskanych widm”, oraz lapsusy językowe takie jak „zjawiska fizykalne”, „wytwarzanie niewiarygodnie małych [...] obiektów”, „dokonano weryfikacji doświadczalnej przy użyciu symulacji komputerowej”, „stosunek powierzchni do ich wagi”, „prawidłowość pomiaru”, „w pochłaniaczach energii słonecznej”,
- błędy interpunkcyjne istotnie utrudniają lekturę i zmuszają czytelnika do kilkukrotnego przeczytania zdania aby odkryć jego znaczenie. Na przykład na stronie 41. czytamy: „Ze względu na dużą liczbę punktów pomiarowych przy użyciu prądu przemiennego został opracowany program komputerowy, pozwalający na sterowanie stanowiskiem i jednocześnie rejestrowanie wszystkich parametrów elektrycznych badanych materiałów oraz temperatury.”,
- czytelnik napotyka również na błędy fleksyjne i literowe wynikające prawdopodobnie z wielu zmian wprowadzanych do tekstu. Uwagi w tym zakresie zostały przekazane Autorowi bezpośrednio.

4. Wnioski końcowe

Pomimo usterek edytorskich i językowych, jak również pewnych potknięć merytorycznych, należy uznać wyniki badań przedstawione w recenzowanej pracy jako spełniające wymagania stawiane rozprawom doktorskim. Doktorant w ramach zrealizowanych badań opanował technologię niezbędną do wytworzenia serii próbek, wykonał niezbędne pomiary oraz dokonał krytycznej oceny i interpretacji uzyskanych wyników. Analizując zjawiska fizyczne zachodzące w tak specyficznym nanomateriale, zaproponował opis teoretyczny i skonfrontował go z danymi eksperymentalnymi. Można więc stwierdzić, że Autor wykazał się samodzielnością, niezbędną wiedzą teoretyczną a także umiejętnościami praktycznymi w rozwiązaniu problemu naukowego w dyscyplinie elektrotechnika.

Reasumując stwierdzam, że przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska Pana mgr inż. Oleksandra Boiko spełnia kryteria sformułowane w Ustawie o Stopniach Naukowych i Tytule Naukowym oraz o Stopniach i Tytule w zakresie Sztuki (Dz. U. nr 65 poz. 595 z 14 marca 2003 r. z późn. zmianami). Wobec powyższego zwracam się z wnioskiem do Rady Naukowej Wydziału Elektrotechniki i Informatyki Politechniki Lubelskiej o przyjęcie rozprawy i dopuszczenie jej do publicznej obrony.

