

Prof. dr hab. inż. Dionizy Czekaj
Politechnika Gdańska
Wydział Inżynierii Mechanicznej i Okrętownictwa
80-233 Gdańsk, ul. G. Narutowicza 11/12

RECENZJA

rozprawy doktorskiej Pani mgr inż. Karoliny Siedliskiej
„*Otrzymywanie, struktura i właściwości magnetyczne delafosytów na bazie żelaza*”
wykonanej pod kierunkiem Promotora Pani Prof. dr hab. Elżbiety Jartych

1. Ogólna charakterystyka pracy

Przedłożona do recenzji rozprawa doktorska Pani mgr inż. Karoliny Siedliskiej została opublikowana w postaci skryptu w formacie B5, obejmuje 120 stron i składa się ze streszczenia w języku polskim i angielskim, wykazu ważniejszych oznaczeń i skrótów, wstępu, 7 rozdziałów, podsumowania z wnioskami, oraz bibliografii.

W przedłożonej pracy doktorskiej brak jest wyraźnego podziału na część literaturową i eksperymentalną. Do części literaturowej można odnieść rozdziały 2, 3, 4 i 6, w których Autorka przedstawiła przegląd literaturowy dotyczący:

- charakterystyki materiałów multiferroicznych i możliwości ich zastosowania praktycznego,
- opisu struktury krystalicznej i właściwości elektrycznych i magnetycznych materiału badań (związki $MFeO_2$, $M = Ag, Cu$), oraz ich zastosowania,
- prezentacji metod wytwarzania delafosytów, a zwłaszcza metod syntezy wykorzystanych w pracy doktorskiej (metoda współstrącania z roztworów wodnych, metoda hydrotermalna, aktywacja mechaniczna) oraz
- zastosowanych w pracy głównych metod badawczych (dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego, spektroskopii efektu Mössbauera, skaningowej mikroskopii elektronowej oraz badania namagnesowania z wykorzystaniem nadprzewodnikowego interferometru kwantowego SQUID).

W rozdziale 1 Autorka sformułowała tezę i cel pracy. Przedstawiła również pośrednie cele badawcze, których osiągnięcie skierowane było na potwierdzenie słuszności postawionej w pracy doktorskiej tezy.

Oceniając część teoretyczną pracy chciałbym podkreślić poprawność merytoryczną opracowania, którego treść dostosowana została do zamierzeń eksperymentalnych Autorki.

Do części eksperymentalnej pracy doktorskiej należy odnieść rozdział 5, w którym Autorka przedstawiła sposoby wytwarzania materiału badań (związków $AgFeO_2$ i $CuFeO_2$). Z kolei wyniki badań mikrostruktury (SEM), struktury krystalicznej (RTG), rezultaty pomiarów i analizy widm mössbauerowskich rejestrowanych zarówno w temperaturze pokojowej oraz w zakresie temperatury przejść magnetycznych ($T=3,7-16K$ dla $AgFeO_2$ i $T=4-20K$ dla $CuFeO_2$), oraz pomiary namagnesowania w funkcji temperatury (SQUID) zostały zaprezentowane w rozdziale 7.

Spis literatury zawiera 177 pozycji. Cytowane źródła dotyczą tematyki związanej z problemami

poruszonymi w recenzowanej rozprawie. W pracy umieszczono 49 rysunków (schematy diagramy, wykresy fotografie), 7 tabel, i 16 wzorów.

Z formalnego punktu widzenia układ rozprawy doktorskiej jest typowym i odpowiada przyjętym standardom doktorskich prac doświadczalnych z dziedziny nauk technicznych.

2. Ocena merytoryczna pracy

Rozprawa doktorska Pani mgr inż. Karoliny Siedliskiej dotyczy materiałów funkcjonalnych o właściwościach multiferroicznych. Materiały multiferroiczne stwarzają możliwości szerokiego potencjalnego zastosowania w automatyce, elektronice i elektrotechnice jako np. elementy aktywne w czujnikach pól magnetycznych, układach pozyskiwania energii ze źródeł alternatywnych, przekładnikach prądowych, filtrach i rezonatorach. Te szerokie możliwości aplikacyjne materiałów uzasadniają w pełni **celowość** prowadzenia badań naukowych w zakresie doskonalenia technologii multiferroików i charakterystyki ich właściwości. Jednakże perspektywy aplikacji multiferroików należy wiązać z możliwością wykorzystania zewnętrznego pola elektrycznego do sterowania magnetyzacją oraz sterowania polaryzacją pola elektrycznego za pomocą zewnętrznego pola magnetycznego. Warunkiem jest istnienie w badanym materiale sprzężenia magnetoelektrycznego, czyli wewnętrznego powiązania podukładu elektrycznego i magnetycznego. Stopień tego sprzężenia jest wyraźnie zależny od składu chemicznego i struktury krystalicznej próbek. Dlatego też niezwykle **aktualnym** zadaniem jest poszukiwania nowych materiałów przejawiających właściwości multiferroiczne.

Przedmiotem badań prezentowanych w rozprawie były związki o strukturze typu delafosytu $MFeO_2$ (gdzie $M = Ag, Cu$). Serię próbek delafosytu $AgFeO_2$ wytworzono metodą współstrącania tlenków w roztworze wodnym oraz metodą hydrotermalną, natomiast próbki $CuFeO_2$ wytworzono metodą aktywacji mechanicznej z następującą po niej obróbką termiczną i metodą hydrotermalną. Niewątpliwą zaletą metody aktywacji mechanicznej była możliwość wytworzenia materiału silnie ujednorodnionego i rozdrobnionego. Natomiast metody hydrotermalna i współstrącania tlenków z roztworu zapewniały warunki niskotemperaturowej syntezy. Po etapie syntezy próbki poddawane były badaniom mikroskopowym, strukturalnym, mossbauerowskim i badaniom namagnesowania.

Na podstawie przeglądu literatury oraz badań własnych Autorka trafnie dokonała wyboru tematyki badawczej. Niskotemperaturowa synteza związków $AgFeO_2$ oraz $CuFeO_2$ stanowi poważne wyzwanie technologiczne, natomiast wykorzystanie aktywacji mechanicznej w procesie technologicznym $CuFeO_2$ zostało zastosowane po raz pierwszy. Ponadto, badanie właściwości nadsztylnych w materiałach o strukturze delafosytu ma charakter poznawczy o dużej wartości naukowej.

Autorka sformułowała tezę rozprawy doktorskiej, w sposób następujący:

„Poznanie oddziaływań nadsztylnych oraz lokalnego otoczenia jonów żelaza w sieci krystalicznej związków $MFeO_2$ ($M=Ag, Cu$) przyczyni się do wyjaśnienia właściwości multiferroicznych żelazianów o strukturze delafosytu. Dobór odpowiednich warunków syntezy oraz optymalizacja parametrów procesu pozwoli opracować wydajną metodę otrzymywania nowych materiałów multiferroicznych”.

Cel pracy określony został jako „charakterystyka struktury (krystalicznej) i właściwości magnetycznych związków $AgFeO_2$ i $CuFeO_2$ otrzymanych za pomocą metod niskotemperaturowych”. Natomiast 4 zadania badawcze, potwierdzające słuszność postawionej tezy obejmowały:

1. Określenie składu fazowego i struktury krystalicznej otrzymanych próbek.
2. Rozpoznanie oddziaływań nadsztylnych w wytworzonych materiałach.
3. Porównanie właściwości strukturalnych i magnetycznych wytworzonych uzyskanych związków w zależności od wybranej metody syntezy.

4. Ocena zasadności wybranych metod syntezy do wytwarzania związków $MFeO_3$ ($M=Ag, Cu$).

Powyższe prace wzbogacono o badania mikrostruktury za pomocą skaningowej mikroskopii elektronowej SEM i badania makroskopowych właściwości magnetycznych przy użyciu nadprzewodnikowego interferometru kwantowego.

Analizę opracowanych przez Autorkę wyników badań oceniam pozytywnie. Podjęte w rozprawie doktorskiej badania miały charakter podstawowy. W ocenie recenzenta przedstawiona rozprawa wnosi istotny wkład w rozwój wiedzy na temat struktury i właściwości magnetycznych multiferroicznych delafosytów na bazie żelaza. Rozprawa stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego, dowodzi szerokiej wiedzy teoretycznej Autorki w zakresie wytwarzania i charakterystyki nowoczesnych materiałów magnetycznych, warunkujących rozwój dyscypliny Automatyka, Elektronika i Elektrotechnika.

3. Uwagi szczegółowe:

Lektura pracy nasuwa mi kilka szczegółowych uwag polemicznych i krytycznych. Oto niektóre z nich, które podzieliłem na kategorie: (i) uwagi techniczne dotyczące języka, odnośników literaturowych oraz (ii) uwagi merytoryczne dotyczące prezentowanych wyników badań.

A. Uwagi techniczne

1. Praca napisana jest poprawnym językiem naukowym charakteryzującym się bogatym słownictwem i jasnością użytych określeń. Można jednak zauważyć drobne błędy językowe obejmujące terminologię. Doktorantka wprowadza własne określenia/pojęcia wynikające z błędnego tłumaczenia z języka oryginału (j. angielskiego). Np. „*warstwa przekładkowa*” – str.21, „*manifestacja polaryzacji*” – str. 24, „*w cienkich filmach*” – str. 25, 31, „*układ zbierania energii*” – str. 25, „*metoda...cienkiego filmu*” – str. 31. Na str. 35 można przeczytać „*napylenie jonowe w polu magnetycznym wspomagane prądami o wysokiej częstotliwości (RF – sputtering)*” – takie tłumaczenie jest całkowicie błędne, ponieważ *RF – sputtering* to rozpylenie (jonowe) zachodzące w polu wysokiej częstotliwości (stąd *RF – radio frequency*). Obecność pola magnetycznego podkreśla słowo „*magnetron*” – którego tutaj brak. Na str. 38 wprowadzono wyjaśnienie pojęcia TFT-LCD (*Thin Film Transistor Liquid Crystal Display*) jako „*cienkich warstw wyświetlaczy ciekłokrystalicznych*” – co również jest błędne. Chciałbym tutaj podkreślić, jak ważne jest korzystanie z literatury naukowej w języku ojczystym, gdzie wszystkie te (i inne) pojęcia zostały dobrze opisane i mają swoje określenia w języku polskim. Tłumaczenia „internetowe” jeszcze nie są na poziomie, który można bezkrytycznie wykorzystywać w publikacji naukowej. Wspomniane wyżej nieścisłości językowe wystąpiły w części pracy poświęconej przeglądowi literatury. W celu wyjaśnienia wskazanych nieścisłości, poproszę Autorkę o przedstawienie krótkiej informacji na temat technologii: (i) RF-sputtering, (ii) RF magnetron sputtering oraz (iii) TFT-LCD.
2. Należy pamiętać, że zgodnie z zasadami polskiej pisowni, po kropce pisze się dużą literą. Autorka, np. na str. 13, korzystając z automatycznego numerowania, po kropce zaczyna zdanie od małej litery.
3. Dobrym nawykiem jest korzystanie ze słowników naukowo-technicznych. Jako przykład wskażę tutaj „*Słownik terminów krystalograficznych*”, który od lat pomaga rozwiązywać problemy z nazewnictwem krystalograficznym. Pojawiające się nowe polskie terminy, często są zróżnicowane w zależności od regionu lub ośrodka naukowego. W związku z tym mam następujące pytania:
 1. Dlaczego Autorka przy opisie dyfraktogramów używa pojęcia „*wierzchołek dyfrakcyjny*” i co to pojęcie oznacza?

2. Co to jest „*podtyp sieci krystalicznej*”? Proszę wyjaśnić pojęcia: *polimorfizm*, *politypia* i *alotropia*.
4. Opisując w rozdziale 6 techniki eksperymentalne, na str. 46 Autorka zamieszcza następującą informację: „...*warunek ten spełnia promieniowanie rentgenowskie o długości fali $\lambda=0,2-2,5 \times 10^{-10}$ nm (przy napięciu na lampie wynoszącym 6-60 keV) [137]*”. Skąd tyle błędów w jednym zdaniu!
5. W pracy kilkakrotnie pojawia się sformułowanie „*otrzymanie*” zamiast „*wytwarzanie*”. Użycie słowa „*otrzymanie*” jest dwuznaczne i może sugerować, że próbki zostały otrzymane od „*kogoś*”, a nie wytworzone samodzielnie.
6. Doktorantka użyła jednostek utrudniających łatwe i szybkie porównanie wartości. Np. Autorka na str.30 podaje, że „...*polaryzacja elektryczna o wartości $P=300 \mu\text{C}/\text{m}^2$* ”. Zwykle wartość polaryzacji podawana jest w $\mu\text{C}/\text{cm}^2$. Wartość polaryzacji elektrycznej (delafosytu AgFeO_2) wynosząca $P=0,03\mu\text{C}/\text{cm}^2$ to wartość znikoma w porównaniu wartościami polaryzacji dla materiałów ferroelektrycznych.
7. W rozdziale 2.2. recenzowanej pracy zamieszczono dwa rysunki o tym samym numerze – Rys.6. Wprowadza to początkowo pewne zamieszanie.
8. Spis literatury zawiera 177 pozycji z czego 154 pojawiły się, na 47 stronach przeglądu literatury. Dysertacja doktorska nie ma charakteru pracy przeglądowej i cytowane prace powinny być poddane szczegółowej selekcji pod kątem ich stosowności do ilustracji zagadnień podjętych w pracy.
W dziewięciu cytowanych pracach (pozycje 1 – 9) współautorem jest Autorka recenzowanej rozprawy. Jednakże zastanawiający jest fakt, dlaczego w prezentowanej pracy doktorskiej Autorka nie zsyła się na wyniki uzyskane w publikacjach, których jest współautorem? Sądząc po tytułach tych publikacji – dotyczą one tematyki prezentowanej w dysertacji – więc dlaczego zostały pominięte? A jeśli zostały pominięte celowo- to dlaczego znajdują się w spisie bibliograficznym pracy doktorskiej?
9. Można zauważyć, że rysunki zamieszczone w pracy i odnoszące się do wyników badań nie zostały opatrzone zsyłkami na publikacje, w których się ukazały. Np. Rys.21, 23, 25 i 26 opublikowane zostały w pracy [1], natomiast Rys. 38, 39, 40, 42a i 43 opublikowane zostały w pracy [2].

B. Uwagi merytoryczne

1. Z opisu preparatyki wynika, że Doktorantka uzyskała próbki w postaci proszku o zadanym składzie chemicznym. Jedynie w przypadku związku CuFeO_2 , po aktywacji mechanicznej mieszaniny tlenków Cu_2O i Fe_2O_3 przeprowadzono proces spiekania. Niestety, Autorka nie podaje dokładnego opisu procesu technologicznego, a ogranicza się jedynie do podania temperatury, czasu spiekania i atmosfery. Na str. 88 zamieszczono Rys. 41 oraz informację: „...*materiał charakteryzuje się dużą ilością defektów struktury i naprężeń sieciowych, co jest typowe dla procesu aktywacji mechanicznej*”. W jaki sposób Autorka doszła do takiego wniosku? W jaki sposób przeprowadzono proces spiekania, że po 50h w temperaturze $T=1173\text{K}$ (Tabela 4, str.88) w uzyskanym spieku CuFeO_2 przeważały efekty wynikające z aktywacji mechanicznej mieszaniny tlenków?
2. Autorka wnioskuje, że „...*morfologia i właściwości magnetyczne delafosytów są zależne od warunków syntezy*.” Tymczasem wspomniana „*morfologia*” dotyczy tylko próbek w postaci zsyntezowanego proszku, który najprawdopodobniej będzie podlegał dalszemu przetworzeniu przed zastosowaniem praktycznym. Dlaczego nie wytworzono ceramiki na bazie proszków wytworzonych (syntezowanych) metodami stosowanymi w pracy i nie zbadano np. właściwości dielektrycznych / ferroelektrycznych wszystkich uzyskanych (lub wybranych) składów?
3. W pracy nie przedstawiono wyników badań składu chemicznego próbek (np. EDS, które zwykle wykonywane są razem z SEM), nie przeprowadzono analizy termicznej proszków (np.

badania DTA/TG/DTG czy też DSC) mimo, iż Autorka wspomina o wykorzystaniu kalorymetru (str. 44, rozdział 5 – Preparatyka AgFeO_2 i CuFeO_2).

4. Niestety, nie można znaleźć w pracy żadnej informacji na temat „*optymalizacji parametrów procesu*” technologicznego delafosytów na bazie żelaza. Ponieważ fakt prowadzenia optymalizacji zamieszczony został w tezie pracy, proszę Autorkę o przedstawienie stosownych uzupełnień/wyjaśnień dotyczących procesu optymalizacji.

Powyższe uwagi mają charakter dyskusyjny i nie wpływają znacząco na jakość pracy wykonanej przez Doktorantkę. Autorka w rozprawie doktorskiej udowodniła, że:

- dobrze orientuje się w problematyce dotyczącej struktury i właściwości magnetycznych materiałów multiferroicznych o strukturze delafosytów;
- umiejętnie sformułowała tezę i cel pracy, zadania badawcze i trafnie dobrała metody ich realizacji;
- uzyskane wyniki opracowała w sposób czytelny i wykazała, że wytworzone materiały mają szerokie znaczenie aplikacyjne zwłaszcza w dyscyplinie naukowej Automatyka, Elektronika i Elektrotechnika.

4. Ocena pracy i wniosek końcowy

Przedstawioną rozprawę doktorską pt. „*Otrzymywanie, struktura i właściwości magnetyczne delafosytów na bazie żelaza*” oceniam bardzo pozytywnie. Autorka wykazała się gruntowną wiedzą teoretyczną i praktyczną w zakresie planowania eksperymentu naukowego, technologii delafosytów oraz charakteryzowania ich właściwości. Dyskusja wyników, jaką Autorka przeprowadziła świadczy o jej umiejętności rozwiązywania trudnych problemów naukowych. Stwierdzam, że założone cele pracy zostały zrealizowane, stwierdzenia i wnioski zostały sformułowane prawidłowo i w pełni wynikają z uzyskanych wyników badań własnych.

Mało znaczące błędy i uchybienia przedstawione w recenzji mają raczej charakter formalny i w niczym nie umniejszają wartości rozprawy, którą oceniam bardzo wysoko. Stwierdzam więc, że rozprawa doktorska mgr inż. Karoliny Siedliskiej pod tytułem „*Otrzymywanie, struktura i właściwości magnetyczne delafosytów na bazie żelaza*” wykonanej pod kierownictwem Promotora Pani Prof. dr hab. Elżbiety Jartych, spełnia wymagania ustawy o tytule i stopniach naukowych i kieruję wniosek do Rady **Dyscypliny Naukowej Automatyka, Elektronika i Elektrotechnika Politechniki Lubelskiej w Lublinie** o dopuszczenie Pani mgr inż. Karoliny Siedliskiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Biorąc pod uwagę **aktualność** tematyki, jej **znaczenie** dla praktycznego zastosowania, **zakres** przeprowadzonych prac technologicznych, badawczych i analitycznych, **uzyskane wyniki**, które już zostały poddane naukowej weryfikacji poprzez publikacje w czasopiśmie o wysokiej randze naukowej, oraz **potencjał publikacyjny** wyników jeszcze nie opublikowanych a dotyczących struktury nadsubtelnej delafosytów na bazie żelaza, **wnoszę do Rady Dyscypliny Naukowej o przyznanie wyróżnienia za pracę doktorską.**