



Posudek disertační práce

Student doktorského studijního programu/doktorand: Ing. Jan Linhart

Název disertační práce: **Materiálová charakterizace bezolovnatých a olovnatých keramik**

Školící pracoviště: Technická univerzita v Liberci, Fakulta přírodovědně-humanitní a pedagogická

Studijní program: P3901 Aplikované vědy v inženýrství

Studijní obor: 3901V012 Fyzikální inženýrství

Školitel (jméno a příjmení, tituly): Lidmila Burianová, doc. Mgr. CSc.

Oponent (jméno a příjmení, tituly): Jaroslav Nosek, prof. Ing. CSc.

Pracoviště opozenta: Technická univerzita v Liberci,
Fakulta mechatroniky, informatiky a mezioborových studií,
Ústav mechatroniky a technické informatiky

Aktuálnost tématu disertační práce vyplývající z přehledu o současném stavu problematiky, jež je předmětem disertační práce

Komentář

Ve své disertační práci se doktorand věnuje aktuální problematice náhrady klasické olovnaté keramiky s označením PZT ($\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$) vhodnými keramikami, jež neobsahují olovo, nebo se vyznačují nízkým obsahem olova. Hledání takových tuhých roztoků je celosvětově značně intenzivní. Toto úsilí je v EU podporováno i legislativně.

Pracoviště doktoranda získalo vzorky nadějných materiálů ze skupiny ternárních kompozic od kooperujících laboratoří v USA, Indii a Velké Británii. Doktorand tak měl možnost charakterizovat vzorky vybraných tuhých roztoků bezolovnaté keramiky $(\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5})\text{TiO}_3-(\text{Bi}_{0,5}\text{K}_{0,5})\text{TiO}_3-\text{BaTiO}_3$ (zkráceně BNBK) a $\text{Ba}_2\text{NdTi}_2\text{Nb}_3\text{O}_{15}$ (BNTN). Věnoval se též keramice s nízkým obsahem olova $\text{SrPb}_8\text{Ce}_2\text{Ti}_{12}\text{O}_{36}$ (SP8CT). Využíval experimentálních metod, jež byly vyvinuty na katedře fyziky (KFY). Dosažené výsledky srovnával s publikovanými údaji, pokud takové údaje existují. Největší pozornost věnoval kandidát keramikám BNBK79 a zvláště BNBK88, z nichž druhá se svým složením nalézá v blízkosti MPB. Zkoumal *piezoelektrické, dielektrické a elastické vlastnosti* těchto keramik. Tomuto úsilí věnoval značnou pozornost.

Vynikající

X

Nadprůměrný

Průměrný

Podprůměrný

Slabý

Splnění cílů disertační práce

Komentář

Doktorand provedl pečlivou rešerši relevantních publikovaných údajů o keramikách BNBK, BNTN a SP8CT a pro jejich materiálovou charakterizaci plně využil experimentálních metod *Piezoelektrické laboratoře* na katedře fyziky (KFY). Naměřená data využil pro výpočet stěžejních materiálových parametrů uvedených materiálů včetně jejich *elektromechanických vlastností*. Data byla přehledně zpracována a zjištěné materiálové vlastnosti byly diskutovány a v rozsáhlých tabulkách srovnávány s publikovanými údaji.

Významnou složkou studia doktoranda je i podíl na vývoji experimentálních metod (např. LVDT) a osvojení si práce s nimi (vysokotlaká hydrostatická komora, LVDT aparatura, ultrazvukové metody, rezonanční metody).

Cíle disertační práce byly splněny.

Vynikající

Nadprůměrný

X

Průměrný

Podprůměrný

Slabý



Metody a postupy řešení

Komentář

Doktorand zkoumal *piezoelektrické, dielektrické a elastické vlastnosti* ternárních kompozic feroelektrických keramik BNBK79, BNBK88 a SP8CT za různých vnějších fyzikálních podmínek. Pro určení elektromechanických vlastností prováděl měření hydrostatického piezoelektrického koeficientu za různých tlaků, teplot a hodnot elektrického pole, realizoval měření polarizačních a deformačních hysteresních smyček, prováděl ultrazvuková měření rychlosti šíření podélné a příčné ultrazvukové vlny v závislosti na elektrickém poli a teplotě, a rezonanční měření na vzorcích definovaných rozměrů.

Vynikající

Nadprůměrný

X

Průměrný

Podprůměrný

Slabý

Původní výsledky disertace a jejich uplatnění ve veřejně oponentovaných publikacích a projektech – konkrétní přínosy disertanta

Komentář

V předložené práci je řada původních výsledků zvláště v oblasti hydrostatických vlastností materiálů, zkoumaných hydrostatickou metodou, jež byla na pracovišti vyvinuta jako *dynamická* hydrostatická metoda. Další zajímavou oblastí jsou ultrazvuková měření uskutečněná pomocí systému *Matec 7700*. S využitím této aparatury získal autor podklady pro výpočet elastických vlastností SP8CT (s použitím programu *Mathcad*). Rovněž publikované údaje o BNTN byly doplněny o hodnoty elastických modulů, získaných a dopočtených opět z údajů ultrazvukových měření.

Dosavadní výsledky doktorand z části publikoval na dvou mezinárodních konferencích oboru (jedna pod IEEE) a v jedné výzkumné zprávě.

Doktorand uvádí jednu práci, přijatou do tisku v impaktovaném časopisu *Phase Transitions* (2013).

Další práce byla přijata do tisku v impaktovaném časopisu *Ferroelectrics* (2013).

Doktorand byl řešitelem dvou projektů SGS, zaměřených na materiálovou charakterizaci piezoelektrických keramik. Dokládá dále 4 ústní vystoupení na mezinárodních konferencích, či workshopech. Absolvoval 3 měsíční stáž na INP ENSEEIHT v Toulouse, Francie.

Doktorand má potenciál připravit, či podílet se na dalších publikacích, a pokud je mi známo, na dalších publikacích pracuje.

Vynikající

Nadprůměrný

X

Průměrný

Podprůměrný

Slabý

Zhodnocení výsledků pro rozvoj vědního oboru nebo pro praxi

Komentář

Práce přináší některé cenné, dosud nepublikované výsledky experimentálního charakteru, včetně *vyčíslení chyb* materiálových parametrů podle zákona o hromadění chyb při nepřímých měřeních (s použitím programu *Mathematica*), resp. vyjádření krajní chyby v případě přímých měření.

Pro výpočet elastických modulů na základě ultrazvukových měření byl použit již zmíněný program *Mathcad*.

Pokračování tohoto výzkumu je do jisté míry vázáno na spolupráci se zahraničními laboratoři v USA (*Material Research Institut na Pennsylvania State University – BNBK79 a BNBK88*), Indii (*Institut of Materials and Minerals Division, National Institute for Interdisciplinary Science and Technology, Trivandrum – SP8CT*) a Velké Británii (*Department of Materials, University of Sheffield – BNTN*), která vzorky připravila. Zdá se, že cenná pro tyto laboratoře je skutečnost, že dostávají informace





o výsledcích svého technologického snažení, případně mohou své výsledky srovnávat s výsledky nezávislé laboratoře. Znalost materiálových, zvláště elektromechanických vlastností originálních keramik BNBK, BNTN a SP8CT je důležitá pro návrh prvků s elektromechanickými vlastnostmi (pokud by takový návrh byl užitečný) a následnou aplikaci těchto konstrukčních prvků v řadě oblastí. V teoretické oblasti jsou cenné přehledné výpočty materiálových vlastností tenké destičky, vycházející z měřených rezonančních kmitočtů piezoelektrického rezonátoru, teoretické úvahy o šíření akustické vlny v piezoelektrickém krystalu, teoretická zdůvodnění hydrostatické metody. Autor tyto informace, mnohdy známé, vložil do kompaktního celku a využil pro krystalografickou symetrii svých vzorků.

Vynikající		Nadprůměrný	X	Průměrný		Podprůměrný		Slabý	
------------	--	-------------	---	----------	--	-------------	--	-------	--

Formální úprava disertační práce a její jazyková úroveň

Komentář

Formální úprava disertační práce se vyznačuje pečlivostí ve zpracování jednotlivých kapitol i příloh, jejich přehledností a výbornou grafickou úpravou. Lze ocenit rozsáhlé srovnávací tabulky vybraných materiálových vlastností bezolovnatých keramik uváděných ve světové literatuře a změřených a vypočtených autorem, což svědčí o péči, kterou doktorand během studia a vypracování disertační práce vynaložil.

Jazyková stránka práce je velmi dobrá. V práci jsem nenalezl gramatických pochybení.

Vynikající	X	Nadprůměrný		Průměrný		Podprůměrný		Slabý	
------------	---	-------------	--	----------	--	-------------	--	-------	--

Připomínky:

Místo připomínek lze formulovat několik dotazů:

-Lze zpřesnit údaje o teplotách depolarizace T_D při měření závislosti permitivity na teplotě? (Vzorky BNBK79 a 88 tvaru tenkého disku vs. hranolek, polarizovaný ve směru osy z , el pole ve směru osy z , obr. 21, 22, 24, 25 na str. 44 až 46).

-Mohl by kandidát vysvětlit experimentální uspořádání ultrazvukových měření se vzorkem tvaru tenkého disku, polarizovaným ve směru tloušťky, pro měření podélné a příčné akustické vlny? (Kap.4.5.2, str. 51, 5.řádek od dolního okraje)

-Mohl by kandidát blíže osvětlit problematiku akustického přizpůsobení při měření podélné a příčné akustické vlny na vzorku tvaru hranolku, polarizovaného ve směru osy z a namáhaného polem ve směru osy y , obr.30, str.53?

-Výpočet elastických modulů podle vztahů (53) až (58) na str.49-50 platí pro krystalografickou symetrii $6mm$. Bylo možné těchto vztahů použít pro všechny autorem zkoumané materiály?

-Rezonanční měření vzorku BNBK79 ve tvaru disku: jak lze vysvětlit, že hovoříme o rezonanci, ale nebylo dosaženo nulové hodnoty fáze (obr.18, str.40), na rozdíl od obr. 19, str.41, kde pro BNBK88 je fáze a její průchod nulou průkazný a rezonanční kmitočty jsou přesně definovány?

-Totéž pro vzorky SP8CT a BNTN v kap. 5, str.82.

-Autor prováděl rezonanční měření při budící úrovni 1V. Jsou rezonanční kmitočty ovlivněny úrovní buzení (některé ultrazvukové měniče pro lékařskou terapii jsou buzeny až $100V_{eff}$)? Není již úroveň 1V případem buzení s nelineární odezvou? Lze připomenout, že vztahy (26), (27) a (31) platí přesně jen pro lineární případ, to je stav, kdy vzorek není namáhan vnějším elektrickým polem nebo mechanickým předpětím (prestressing).

-Jak lze vysvětlit nesymetrie hysteresních smyček na obr. 71 na str.84?

Co se děje s doménami při celém oběhu hysteresní smyčkou feroelektrické látky?

Poznámka: Vliv elektrického pole na rychlost šíření povrchové akustické vlny (SAW) byl v nedávné





minulosti na našem pracovišti vyjádřen (a na jiném experimentálně ověřen) pomocí nelineárních elastických modulů a nelineárních piezoelektrických koeficientů krystalu, ovšem jiné krystalografické symetrie, než je $6mm$. Není vyloučeno, že by byl možný obdobný popis pro vzorky zkoumané doktorandem.

Závěrečné zhodnocení disertace:

Práce je pozoruhodná nejen svým zaměřením na aktuální tematiku bezolovnatých tuhých roztoků, případně roztoků s malým obsahem olova, ale zvláště uvedením velkého množství časově náročných experimentálních výsledků. Mnohé z těchto výsledků lze bezprostředně publikovat. Práce též dokládá mezinárodní spolupráci pracoviště doktoranda s předními technologickými laboratořemi v USA, Indii a Velké Británii.

Doktorand svou prací prokázal schopnost a připravenost k samostatné činnosti v oblasti výzkumu a vývoje, již demonstroval v předložené disertační práci, a proto jeho disertaci doporučuji k obhajobě (v oboru 3901V012 Fyzikální inženýrství).

Udělení titulu Ph.D. doporučuji	Ano	
---------------------------------	-----	--

V Liberci dne 23.1.2013

.....
podpis oponenta



Oponentský posudek

disertační práce Ing. Jana Linhartu na téma: Materiálová charakterizace bezolovnatých a olovnatých keramik.

Předložená disertační práce je vysoce aktuální. Zabývá se materiálovou charakterizací, zejména piezoelektrickými, dielektrickými a elastickými vlastnostmi bezolovnaté keramiky $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3 - (\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{TiO}_3 - \text{BaTiO}_3$ (BNBK) a dále též bezolovnaté keramiky $\text{Ba}_2\text{NdTi}_2\text{Nb}_3\text{O}_{15}$ (BNTN) a keramiky s nízkým obsahem olova $\text{SrPb}_8\text{Ce}_2\text{Ti}_{12}\text{O}_{36}$ (SP8CT). Práce přispívá k celosvětové snaze nahradit olovnatou piezoelektrickou a feroelektrickou keramikou $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ (PZT) bezolovnatou keramikou a snížit tak kontaminaci životního prostředí olovem.

Práce si stanovuje náročné cíle vyžadující nejen experimentální zdatnost, ale i hluboké teoretické znalosti a důkladnou znalost světové literatury ve studovaném oboru. V úvodu je zmíněna motivace práce – náhrada olovnatých piezoelektrických keramik bezolovnatými. Je shrnut současný stav řešené problematiky, popsány měřicí metody včetně jejich teorie a podrobně jsou uvedeny výsledky charakterizace výše zmíněných keramik. Výsledky jsou porovnány s výsledky z jiných světových pracovišť (pokud existují) a diskutovány. Cíle práce jsou řešeny systematicky krok za krokem, kromě standardních experimentálních metod byly použity i unikátní metody jako měření hydrostatického piezoelektrického koeficientu. Cíle práce byly beze zbytku splněny.

V disertační práci je několikrát správně zmíněno, že výsledné piezoelektrické vlastnosti jsou významně ovlivněny poměrem hustoty keramiky k teoretické hustotě, porozitou, způsobem přípravy apod. Všechny tři studované keramiky byly dodány kooperujícími pracovišti, v disertační práci však nejsou z hlediska hustoty, porozity, velikosti zrn či fázové čistoty charakterizovány. Bylo by to vhodné, i když to nebylo přímo cílem práce.

Výsledky práce lze rozdělit do dvou skupin. V první skupině se jedná o měření, která byla již ve světě prováděna a autor s nimi porovnává svoje výsledky. Vzhledem k tomu, že materiálové parametry keramik závisí na způsobu (technologii) přípravy, jsou tyto výsledky cenné, neboť ukazují, nakolik jsou tyto parametry stabilní a reprodukovatelné. V druhé skupině se jedná o unikátní, dosud ve světě nepublikované výsledky. Jedná se zejména o měření hydrostatického piezoelektrického koeficientu keramiky BNBK a charakterizaci keramiky SP8CT. U keramiky BNTN autor určil rychlost ultrazvuku a stanovil elastické moduly. Autor se významně podílel na vylepšení metody LVDT umožňující současné měření hysterezních křivek $D(E)$ a $S(E)$. Oceňuji, že autor odhadoval velikost experimentálních chyb pomocí lineárního zákona hromadění chyb.

Disertační práce je přehledná a čtivá, psaná dobrou češtinou. Oceňuji, že práce je bez gramatických chyb, což bohužel v současné době není obvyklé ani u novinářů.

Autor byl či je řešitelem tří studentských projektů SGS. Zkušenosti získal i během tříměsíční stáže v Laplace Laboratory, Toulouse. Autor publikoval teoretický článek ve Phase Transitions (2013, v tisku) a odeslal článek o měření hydrostatického piezoelektrického koeficientu do J. Appl. Phys. Dále publikoval dva články v Proceedings mezinárodních konferencí a výzkumnou zprávu v TU v Liberci. Autor dále přednesl dvě přednášky na mezinárodních Workshopech, prezentoval poster na mezinárodním symposiu a přednesl přednášku na konferenci TU v Liberci. Publikace svědčí o

experimentální i teoretické zdatnosti autora. Nebylo by na škodu, kdyby publikované práce byly přílohou dizertační práce.

Detailnější poznámky či dotazy k práci jsou uvedeny v příloze, mohou být podkladem pro diskusi při obhajobě.

Doporučuji disertační práci k obhajobě.

V Praze 22.10.2013



Přemysl Vaněk

Příloha: poznámky a dotazy k práci – podklad pro diskusi při obhajobě

Příloha: připomínky a dotazy k práci – podklad pro diskusi při obhajobě

Získané výsledky disertační práce i citovaná literatura nasvědčují, že v případě keramik BNBK a BNTN se jedná o ferroelektrické relaxory. Jaký je názor autora?

Str. 1: Wolframové bronzé nejsou kombinací wolframu a bronzu (slitiny Cu a Sn, příp. jiného kovu), jedná se o sloučeniny s obecným vzorcem A_xMO_{3-y} , $M = W, Mo, Nb$, mající pro některá složení vzhled bronzu.

Str. 7: Nb_2O_3 – není to překlep, nemá být Nd_2O_3 ?

Str. 9: U baterií z BT se jedná o superkapacitory, bohužel do dneška zmíněná firma nevyrobila funkční vzorek. Problém je se snížením dielektrické permitivity při vyšších elektrických polích.

Str. 9: zkratka AFE se používá pro anti ferroelektrickou fázi

Str. 9: Jedná se o stejnosměrné nebo střídavé pole? Výraz amplituda se používá pro střídavé pole.

Str. 12: $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ (KNN) nemůže být kompozicí $Bi_{0.5}K_{0.5}TiO_3$ (BKT) a $Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$ (BNT).

Str. 14: $BiFeO_3$ je antiferomagnetický (dále je to správně uvedeno).

Str. 25: Nepolarizovaný keramický vzorek je izotropní – ano, z makroskopického hlediska.

Str. 39: Jak se poznalo, že vzorky byly dobře zpolarizovány? Dle dalších výsledků bylo polarizační napětí omezeno možným průrazem.

Str. 44: Jakého typu bylo teplotní čidlo?

Str. 44: Jak byla stanovena teplota depolarizace? Z obr. 21 plyne, že se jedná o inflexní bod. Souvisí to nějak s případným relaxorovým chováním keramiky BNBK?

Str. 81: Podařilo se již u vzorků SP8CT stanovit poměr hustoty k teoretické hustotě, případně porozitu?

