

dr hab. inż. Tomasz Brylewski, prof. AGH
Katedra Fizykochemii i Modelowania Procesów
Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki
Akademia Górniczo-Hutnicza im Stanisława Staszica
Al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków

Kraków, 24.03.2016

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr Grzegorza Klimkowskiego

pt:

"Technologia otrzymywania, właściwości elektryczne i elektromechaniczne materiałów opartych na $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ "

opracowana na zlecenie Rady Wydziału Informatyki i Nauki o Materiałach

Uniwersytetu Śląskiego

(pismo Dziekana Wydziału Informatyki i Nauki o Materiałach UD-3 z dnia 01.03.2016r.)

Jednym z ważniejszych obszarów wykorzystania unikalnych właściwości elektrycznych i magnetycznych materiałów ceramicznych jest szeroko pojęta współczesna elektronika i elektrotechnika. Tworzywa ceramiczne w zdecydowanej większości są dielektrykami, w których specyficzną podgrupę stanowią ferroelektryki, czyli materiały, w których występują trwałe dipole i zachodzi samorzutna polaryzacja. Ferroelektryki zaliczane są do tzw. grupy materiałów inteligentnych, czyli wykazujących zdolność do zmiany swoich właściwości w kontrolowany sposób w reakcji na bodźce zewnętrzne. Dzięki tym własnościom możliwe jest między innymi uzyskanie struktury, która jednocześnie posiada cechy czujnika i aktywatora.

Do typowych ferroelektryków należą związki o strukturze perowskitu, takie jak: PbZrO_3 , KNbO_3 , BaTiO_3 , $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ i PbTiO_3 . Materiały te stały się w ostatnich dekadach przedmiotem zainteresowania fizyków i chemików, zajmujących się badaniami podstawowymi. Z uwagi na występowanie w tych związkach dwóch podsieci kationowych istnieją szerokie możliwości w zakresie modyfikacji ich właściwości elektrycznych i magnetycznych na drodze domieszkowania. Ze względu na podobieństwo struktury krystalograficznej większość materiałów z tej grupy tworzy ze sobą substytucyjne roztwory stałe w bardzo szerokim zakresie stężeń poszczególnych składników.

Ze względu na fakt, że materiały te zachowują swoje właściwości ferroelektryczne w temperaturach znacznie wyższych od temperatury pokojowej, a jednocześnie cechują się wysoką odpornością na chemicznie działające agresywne środowiska, stanowią one przedmiot zainteresowania technologów, skupiających się głównie nad ich praktycznym zastosowaniem w technice. Materiały te wykorzystane zostały między innymi do wytwarzania elementów piezoelektrycznych, kondensatorów, sensorów, termistorów, elektrooptycznych wyłączników światła a także generatorów z modulowaną częstotliwością.

Obecnie najszersze stosowana jest ceramika ferroelektryczna typu $\text{PbTiO}_3\text{-PbZrO}_3$ zwana w skrócie PZT. Zawiera ona jednak szkodliwe dla zdrowia i środowiska związki ołowiu. Zatem, podstawowym kierunkiem poszukiwań w obszarze nowych materiałów ferroelektrycznych stała się ceramika bezołowiowa o właściwościach porównywalnych z PZT. Jednym z najbardziej obiecujących kandydatów wydaje się być tytanian sodowo-bismutowy o wzorze $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ (NBT), stanowiący przedmiot pracy doktorskiej Pana mgr Grzegorza Klimkowskiego.

Doktorant w swojej pracy skoncentrował się na wytworzeniu ferroelektrycznej ceramiki funkcjonalnej na osnowie $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ modyfikowanej chemicznie strontem i praeodymem oraz na zbadaniu jej wybranych właściwości fizykochemicznych. Wybór tematu pracy jest więc w pełni uzasadniony. Wpisuje się on także w nurt interdyscyplinarnych badań z zakresu inżynierii materiałowej.

Teza pracy doktorskiej opiera się na założeniu, iż modyfikowanie tytanianu sodowo-bismutowego strontem i praeodymem powinno wpłynąć korzystnie na jego fizykochemiczne właściwości i między innymi umożliwić osiągnięcie stanu relaksorowego, niezwykle pożądanego ze względów aplikacyjnych. Aby udowodnić postawioną tezę pracy Autor musiał wykazać się wiedzą w zakresie technologii otrzymywania materiałów ceramicznych oraz ich charakterystyki przy użyciu najnowocześniejszych technik badawczych. W mojej ocenie przyjęte przez mgr Grzegorza Klimkowskiego główne założenia pracy były w pełni słuszne, zaś podstawowy cel i teza zostały sformułowane prawidłowo.

Recenzowana praca doktorska składa się z dwóch części: studialnej i doświadczalnej. Część pierwsza obejmuje 44 stron tekstu i przytoczonych w niej zostało 51 odnośników literaturowych. Stanowi ona zwarty przegląd literatury naukowej dotyczącej tematyki dielektryków oraz ferroelektryków, ich właściwości fizycznych i możliwości aplikacyjnych, ze szczególnym uwzględnieniem aktualnego stanu wiedzy na temat właściwości fizykochemicznych tytanianu sodowo-bismutowego. Recenzent pragnie zwrócić uwagę, że zagadnienia związane z opisem zjawisk fizycznych w dielektrykach, zostały

scharakteryzowane na poziomie „podręcznikowym”, niemniej Autor przy ich omawianiu odniósł się także do najnowszych prac z tej dziedziny. Pewien niedosyt budzi jednak brak głębszej charakterystyki właściwości fizykochemicznych tytanianu sodowo-bizmutowego, np. przez tabelaryczne zestawienie najważniejszych parametrów, z uwzględnieniem wpływu modyfikacji chemicznej, metodyki syntezy materiału i jego mikrostruktury. Lekturę tej części pracy doktorskiej utrudnia także fakt niepodawania numeracji rysunków w tekście przy ich omawianiu w rozprawie. Należy jednakże podkreślić, że sposób, w jaki Doktorant opracował część literaturową świadczy o jego dużej umiejętności do krytycznego spojrzenia na wcześniejsze dane literaturowe. Przytoczone pozycje literaturowe, pomimo braku zbiorczego zestawienia, uwypukliły istniejące sprzeczności i niejasności w doniesieniach literaturowych na temat właściwości elektrycznych ceramiki ferroelektrycznej na bazie NBT.

Druga część pracy doktorskiej zawiera: zwięzły opis aparatury i preparatyki materiałów użytych do badań, wyniki badań właściwości elektrycznych, elektromechanicznych i mechanicznych oraz sformułowane na ich podstawie wnioski.

Do syntezy proszków wyjściowych ST i NBT oraz roztworów stałych: NBTS30 zawierających 30% mol. strontu oraz NBTS30PX o zawartości prazeodymu w ilości $X = 1; 1,5; 2$ i $2,5$ Autor wytypował powszechnie stosowaną, ale także niepozbawioną wad, metodę reakcji w stanie stałym. Przeprowadzenie syntezy badanych materiałów w/w metodą w celu otrzymania jednofazowych próbek o założonym składzie chemicznym jest zawsze eksperymentem bardzo trudnym do wykonania i nieraz, dla uzyskania zadawalających wyników, konieczne jest przeprowadzenie wielu prób. Warto w tym miejscu podkreślić, że przy przygotowywaniu materiału badawczego i doborze metodyki badawczej Autor dołożył wszelkich starań, aby dotrzymać najwyższych standardów w tym zakresie. Stosowane w pracy materiały wyjściowe były wysokiej czystości (99,5+), a przeprowadzone czynności związane z preparatyką próbek ograniczyły do minimum możliwość niekontrolowanego wpływu zanieczyszczeń na właściwości fizykochemiczne badanych materiałów.

W rozdziałach 5-7 Pan mgr Grzegorz Klimkowski przedstawił charakterystykę morfologiczną, chemiczną i strukturalną uzyskanych materiałów, wykorzystując w tym celu skaningową mikroskopię elektronową (SEM), w połączeniu z analizą dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego (EDS) oraz dyfrakcję rentgenowską (XRD), uzupełnioną o spektroskopię Ramana.

Na podstawie obserwacji morfologicznych poprzecznych przełamów badanych spieków stwierdzono, że wszystkie próbki miały grubokrystaliczną budowę ziaren o strukturze foremno-wielościennej oraz zawierały pewną ilość porów. Ponadto stwierdzono, że wraz ze

wzrostem zawartości prazeodymu w spieku NBTS30PX następował spadek średniej wielkości ich ziaren. Analiza składu chemicznego metodą punkowej analizy EDS wybranych obszarów badanych spieków potwierdziła ich chemiczną czystość. Z obowiązku Recenzenta muszę tutaj zwrócić uwagę na dwie kwestie: po pierwsze na sposób wykorzystania wyników ilościowego określenia składu chemicznego analizowanych spieków, a po drugie - rozważenie możliwości wyznaczenia gęstości pozornej badanych proszków przy użyciu metody Archimedesesa. Otóż w pracy nie podano ani jednego przykładu wskazującego na zgodność rzeczywistego składu chemicznego badanych próbek ze składem nominalnym. Poza tym dla pełniejszego wyjaśnienia zjawisk fizykochemicznych badanych próbek znajomość gęstości pozornej, a co za tym idzie gęstości względnej, byłaby wręcz nieoceniona.

Bardzo ważną część pracy stanowią wyniki badań strukturalnych oparte na badaniach rentgenograficznych i spektroskopowych. Dzięki skutecznej optymalizacji procesu syntezy proszków oraz obróbki termicznej Doktorant uzyskał szereg preparatów NBTS30, NBTS30P1, NBTS30P1,5 oraz NBTS30P2 o strukturze regularnej (Pm3m), natomiast w przypadku próbek NBT i NBTS30P2,5 stwierdził obecność fazy romboedrycznej (R3c) i tetragonalnej (P4mm), odpowiednio. Ze względu na zróżnicowane wielkości promieni jonowych strontu i prazeodymu w stosunku do jonów sieci macierzystej (Na, Bi) miała miejsca zmiana wielkości parametrów sieciowych badanych spieków. W przypadku wprowadzenia do sieci NBT jonów strontu następował wzrost komórki elementarnej tej próbki, zaś ze wzrostem zawartości prazeodymu - jej spadek. Ewolucje tych zmian strukturalnych zostały przez Autora wyczerpująco wyjaśnione w oparciu o wyniki analizy widm ramanowskich.

W obszernym rozdziale 8, pt. *Badania elektryczne* Autor przedstawił wyniki pomiarów elektrycznych, obejmujące badania pętli histerezy dielektrycznej (podrozdział 8.1), badania wpływu ciśnienia jednoosiowego na właściwości dielektryczne (podrozdział 8.2) oraz badania przewodnictwa elektrycznego stało- i zmiennoprądowego (podrozdział 8.3). We wstępie każdego z tych podrozdziałów Doktorant wyczerpująco opisał metodykę badawczą, zastosowaną w badaniach własnych. Bardzo ważnym spostrzeżeniem, wypływającym z badań pętli histerezy dielektrycznej, jest fakt, że modyfikacja materiału NBT drogą podstawienia kationów podsieci sodu i bizmutu przez kationy strontu prowadzi do zmniejszenia pola koereji i podwyższenia wartości polaryzacji. Z kolei dodatek prazeodymu do sieci krystalicznej NBTS30 sprzyja obniżeniu zarówno pola koercji, jak i polaryzacji w następstwie prowadząc do wzmacniania cech relaksacyjnych badanej próbki. Kolejne zagadnienia przedstawione w podrozdziałach 8.2.1 i 8.2.2 dotyczą określenia wpływu ciśnienia

jednoosiowego na przenikalność dielektryczną i tangens kąta strat dielektrycznych. Autor stwierdził, że dodatek strontu do sieci krystalicznej NBT przyczynia się do wzrostu przenikalności dielektrycznej oraz tangensa kąta strat dielektrycznych, zaś ich maksima przesuwają się w stronę niższych temperatur. Z kolei, ze wzrostem częstotliwości pola pomiarowego obserwuje się spadek przenikalności dielektrycznej oraz wzrost tangensa kąta strat dielektrycznych wraz z przesunięciem ich maksimów w stronę wyższych temperatur. W przypadku domieszkowania materiału NBTS30 praeodymem Doktorant zaobserwował spadek zarówno przenikalności dielektrycznej, jak i tangensa kąta strat dielektrycznych z równoczesnym obniżeniem temperatury pojawienia się ich maksimów. Na podstawie tych badań Autor słusznie wnioskował, że wprowadzenie strontu i praeodymu do sieci krystalicznej NBT sprzyja powstawaniu nowych obszarów polarnych, a co za tym idzie wzmacnianiu cech relaksorowych materiału. W wyniku przyłożenia nacisku jednoosiowego nastąpiła korzystna z praktycznego punktu widzenia istotna modyfikacja właściwości dielektrycznych domieszkowanych materiałów, przejawiająca się spadkiem przenikalności dielektrycznej oraz tangensa kąta strat dielektrycznych po osiągnięciu ciśnienia progowego wynoszącego 200 bar. Ich maksima przesuwały się w stronę wyższych temperatur. Przedstawione w podrozdziale 8.3 wyniki pomiarów przewodnictwa elektrycznego wskazują, że domieszkowanie materiału NBTS30 praeodymem sprzyja obniżeniu ich przewodności właściwej w całym badanym zakresie temperatur, podczas gdy materiał niemodyfikowany chemicznie (NBT) wykazywał najwyższe wartości przewodności właściwej. Ponadto dla wszystkich badanych próbek stwierdzono w obszarze przemiany fazowej istnienie lokalnego maksimum dla każdej częstotliwości pola pomiarowego. Na podstawie w/w wyników Autor rozprawy przyjmuje, że dominującym procesem transportu jest mechanizm hoppingowy nośników ładunku. Lektura tej części rozprawy nasuwa jedno pytanie o charakterze polemicznym, a mianowicie: czy Autor przy interpretacji wyników badań uwzględnił także inne mechanizmy przewodnictwa elektrycznego, jak np. mechanizm małych polaronów. Zdaniem recenzenta odpowiedź na to pytanie powinna zostać uzyskana w toku dalszych badań. Dla większej przejrzystości należało tabelę nr 3 poszerzyć o dodatkowe dane, podając zakresy temperatur, w których była wyznaczana energia aktywacji oraz wartości przewodności właściwej dla szeregu temperatur.

W kolejnym rozdziale 9, pt. *Badania właściwości elektromechanicznych*, Doktorant przedstawił wyniki badań efektu piezoelektrycznego. Spośród wszystkich badanych próbek jedynie dwie z nich, a mianowicie NBT i NBTS30P2,5 wykazywały mierzalny efekt piezoelektryczny o parametrach odpowiednio: $d_{33}=60$ pC/N i $k_{33}=23\%$ oraz $d_{33}=121$ pC/N i

$k_{33}=32\%$. Z kolei pomiary odkształcenia indukowanego polem elektrycznym o częstotliwości 1 Hz wykazały znaczny wzrost wartości elektroodkształcenia dla wszystkich próbek za wyjątkiem NBT30P2,5. Najwyższą wartość równą $d^*_{33}=500$ uzyskano dla spieku NBT modyfikowanego chemicznie strontem i praeodymem w ilości 2% mol. (NBTS30P2,0). Jak słusznie zauważa Autor, tak wysokie wartości odkształcenia wynikają z możliwości indukowania przez pole elektryczne mikroobszarów fazy tetragonalnej oraz ruchu ścian domenowych tak wyidukowanej fazy. W świetle tych wyników badań, w powiązaniu z niską histerezą, spiek NBTS30P2 może być z powodzeniem zastosowany do konstrukcji elementu czynnego aktuatora.

O możliwości poszerzenia zakresu zastosowań praktycznych badanych w niniejszej pracy próbek przemawiają dane przedstawione w rozdziale 10, pt. *Badania właściwości mechanicznych*. Dodatek strontu, a także praeodymu do sieci krystalicznej NBT sprawia, że materiały te mniejszym stopniu ulegają odkształceniu, niż w przypadku materiału wyjściowego NBT. Ponadto ze wzrostem stężenia praeodymu obserwuje się znaczący wzrost wartości modułu Younga, modułu ścinania a także modułu odkształcenia objętościowego, co oznacza, że materiały serii NBTS30X można zaliczyć do grupy tzw. materiałów sztywnych.

Praca napisana została poprawną polszczyzną, a jej strona edytorska nie budzi zastrzeżeń, gdyż znalezione w niej błędy stylistyczne i redakcyjne były nieliczne. Należy podkreślić, że obszerny materiał eksperymentalny uzyskany w toku badań, poddany został przez Autora wnikliwej analizie, w oparciu o którą wyprowadzone zostały wnioski końcowe. Poprawnie dobrana metodyka badawcza, sposób opracowania wyników i formułowania wniosków, wskazują na dobre przygotowanie Doktoranta do prowadzenia pracy badawczej.

Biorąc jeszcze raz pod uwagę szeroki zakres przeprowadzonych badań, dogłębnie przeprowadzoną dyskusję wyników oraz poprawność wyprowadzonych na jej podstawie wniosków, z pełnym przekonaniem stwierdzam, że założone cele pracy doktorskiej zostały w pełni osiągnięte.

Przedstawione wyżej uwagi o charakterze krytycznym i polemicznym, nie zmieniają mojej pozytywnej opinii o recenzowanej pracy. Praca ta bez wątpienia znacząco poszerza wiedzę na temat właściwości fizykochemicznych nowej generacji materiałów ferroelektrycznych, a uzyskane rezultaty mogą mieć istotne znaczenie dla dalszego rozwoju niektórych gałęzi techniki w dziedzinie elektroniki i elektrotechniki.

Warty podkreślenia jest znaczący dorobek publikacyjny Autora, obejmujący między innymi 8 publikacji z Thompson Reuters Master Journal List (stan z marca 2016) oraz 5 wystąpień na krajowych oraz międzynarodowych konferencjach.

Biorąc pod uwagę całość rozprawy doktorskiej oraz dorobek naukowy Pana mgr Grzegorza Klimkowskiego, stwierdzam, że spełnione zostały wszystkie formalne wymogi stawiane pracom doktorskim (Ustawa z dnia 14 marca 2003r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki) i wnoszę do Rady Wydziału Informatyki i Nauki o Materiałach Uniwersytetu Śląskiego o dopuszczenie Doktoranta do publicznej obrony niniejszej pracy.

Tomasz Rydzki