

Kraków, dnia 21.01.2020

Dr hab. inż. Dorota Szwagierczak  
Sieć Badawcza Łukasiewicz-Instytut Technologii Elektronowej  
Oddział w Krakowie  
ul. Zabłocie 39, 30-701 Kraków  
dszwagi@ite.waw.pl

## RECENZJA ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

„Właściwości roztworów stałych na bazie niobianu sodowo-potasowego

$\text{Na}_{0,5}\text{K}_{0,5}(\text{Nb}_{1-x}\text{Sb}_x)\text{O}_3$  oraz  $\text{Na}_{0,5}\text{K}_{0,5}(\text{Nb}_{1-x}\text{Sb}_x)\text{O}_3+0.5\%\text{mol MnO}_2$ ”

**mgr Ireneusz Faszczowy**

Recenzję wykonano zgodnie z Ustawą z dnia 14 marca 2003 roku o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (z późn. zmianami, Dz. U. z 2017 r., poz. 1789) i Rozporządzeniem Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego z dnia 19 stycznia 2018 r. w sprawie szczegółowego trybu i warunków przeprowadzania czynności w przewodzie doktorskim, w postępowaniu habilitacyjnym oraz w postępowaniu o nadanie tytułu profesora.

Podstawą formalną do sporządzenia recenzji było powołanie mnie uchwałą Rady Naukowej Instytutu Inżynierii Materiałowej Uniwersytetu Śląskiego w dniu 17.12.2019 roku na recenzenta w przewodzie doktorskim oraz pismo Dyrektora w/w Instytutu z dnia 20.12.2019 z prośbą o opracowanie recenzji.

### **Omówienie i ocena rozprawy doktorskiej**

Praca doktorska, której autorem jest mgr Ireneusz Faszczowy, poświęcona jest bardzo ważnej i aktualnej tematyce bezołowiowych materiałów piezoelektrycznych. Unijne dyrektywy RoHS wprowadziły ograniczenia stosowania substancji niebezpiecznych w sprzęcie elektrycznym i elektronicznym. Wśród substancji niebezpiecznych objętych ograniczeniami znajduje się ołów, będący podstawowym składnikiem najbardziej popularnych materiałów piezoelektrycznych, piroelektrycznych i kondensatorowych. Opracowanie nowych składów i metodyki wytwarzania oraz kompleksowa charakterystyka bezołowiowych materiałów o pożądanym właściwościach pozostaje dużym wyzwaniem pomimo intensywnych prac badawczych trwających od dwóch dekad.

Praca doktorska została wykonana pod kierunkiem dr hab. Jana Suchanicza i we współpracy z zespołami badawczymi z Uniwersytetu Pedagogicznego w Krakowie i Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach, mającymi wieloletnie doświadczenie i dorobek badawczy dotyczący bezołowiowych materiałów piezoelektrycznych, szeroko uznany w kraju i zagranicą.

Rozprawa ma 92 strony, 51 rysunków, 3 tabele, 58 pozycji bibliograficznych. Praca zawiera *Wstęp, Część teoretyczną, Część eksperymentalną, Podsumowanie i Bibliografię.*

We *Wstępie* Autor podkreślił znaczenie bezołowiowych materiałów piezoelektrycznych i ograniczenia związane z właściwościami i metodyką wytwarzania dotychczas najczęściej stosowanych rodzajów ceramiki. Wskazał problem badawczy, którego rozwiązanie było przedmiotem pracy. Sformułował główny cel pracy, którym było zbadanie wpływu wprowadzenia jonów Sb i Mn na właściwości roztworów stałych  $\text{Na}_{0,5}\text{K}_{0,5}(\text{Nb}_{1-x}\text{Sb}_x)\text{O}_3$  oraz  $\text{Na}_{0,5}\text{K}_{0,5}(\text{Nb}_{1-x}\text{Sb}_x)\text{O}_3+0.5\%$  mol  $\text{MnO}_2$ .

W *Części teoretycznej* omówiono wybrane zagadnienia dotyczące ciał stałych, dielektryków i ferroelektryków. Autor zademonstrował wiedzę teoretyczną w zakresie powiązanych z pracą doktorską. Podrozdziały dotyczące struktury, właściwości i zastosowania ferroelektryków, bezpośrednio dotyczące tematyki rozprawy, zostały napisane w jasny i syntetyczny sposób.

W *Części eksperymentalnej* przedstawiono technologię otrzymywania badanych materiałów oraz metodykę i wyniki badań mikrostruktury, struktury krystalicznej, właściwości dielektrycznych, termicznych, ferroelektrycznych, piezoelektrycznych i mechanicznych.

W rozdziale II.2. *Badania mikrostrukturalne i strukturalne* zaprezentowano metodykę i wyniki przeprowadzonych badań mikrostrukturalnych, składu pierwiastkowego, składu fazowego i struktury krystalicznej wytworzonych materiałów przy użyciu mikroskopii skaningowej, spektroskopii energii dyspersji promieniowania rentgenowskiego (EDS), dyfraktometrii rentgenowskiej i spektroskopii Ramana. Autor wykazał możliwość uzyskania przy użyciu konwencjonalnej reakcji w fazie stałej ceramiki o założonym składzie i mikrostrukturze charakteryzującej się wysokim stopniem zagęszczenia. Wskazał optymalną temperaturę spiekania ceramiki, dla której uzyskano wysoki stopień zagęszczenia. Stwierdził, że dodatek  $\text{MnO}_2$  ułatwia proces zagęszczania ceramiki i wpływa na zmniejszenie rozmiarów ziaren ceramiki  $\text{Na}_{0,5}\text{K}_{0,5}(\text{Nb}_{1-x}\text{Sb}_x)\text{O}_3$ . Analiza rentgenowska potwierdziła otrzymanie jednofazowej ceramiki  $\text{Na}_{0,5}\text{K}_{0,5}(\text{Nb}_{1-x}\text{Sb}_x)\text{O}_3$  o strukturze perowskitu o symetrii rombowej. Zaobserwowano niewielkie przesunięcia pików dyfrakcyjnych i zmiany parametrów komórki

elementarnej w wyniku domieszkowania jonami  $Sb^{5+}$  i jonami manganu ( $Mn^{2+}/Mn^{4+}$ ) zgodnie z przewidywaniami teoretycznymi wynikającymi z porównania promieni jonowych domieszek i podstawianych jonów. Cennych informacji dostarczyły wyniki pomiarów rentgenowskich przeprowadzonych w funkcji temperatury w zakresie 20-450°C. Interesujący jest rys. 21, na którym przedstawiono zależność stałych sieciowych od temperatury i oznaczono temperatury przemian fazowych, określonych na podstawie pomiarów metodą DSC (kalorymetrii różnicowej), a także pomiarów dielektrycznych. Zaobserwowano nieznaczne zmiany w widmach Ramana dla badanych materiałów związane z domieszkowaniem. Autor wykorzystał analizę zmian stałych sieciowych i kształtu pików w spektrach Ramana jako informację pomocną w określeniu optymalnych temperatur spiekania.

W rozdziale II.3 przedstawiono zależności przenikalności elektrycznej i stratności wytworzonych materiałów od temperatury, częstotliwości i nacisku oraz zawartości domieszek i temperatury spiekania. Szczególnie wnikliwie Autor przeanalizował wpływ na właściwości dielektryczne nacisku jednoosiowego, który nie był dotychczas badany przez innych autorów dla materiałów o podobnym składzie. Stwierdził, że w wyniku nacisku jednoosiowego maksima przenikalności elektrycznej (wysoko- i nisko-temperaturowe) obniżają się, ulegają poszerzeniu i przesunięciu w stronę wyższych temperatur, natomiast stratność dielektryczna wzrasta. Autor przeprowadził obszerną dyskusję możliwych przyczyn obserwowanych efektów w oparciu o rozważania dotyczące dynamiki sieci krystalicznej i struktury domenowej. Podkreślił możliwość wzmocnienia efektu polaryzowania materiału naciskiem przyłożonym prostopadle do kierunku polaryzującego pola elektrycznego. Przekonywująco uzasadnił znaczenie wiedzy dotyczącej zachowania się pod wpływem nacisku opracowanych materiałów piezoelektrycznych dla ich potencjalnych zastosowań praktycznych.

Rozdział II.4 poświęcono badaniom właściwości cieplnych metodą różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC) i metodą dylatometryczną. Badania te pozwoliły na określenie temperatur i charakteru przemian fazowych oraz wpływu domieszek na położenie i kształt obserwowanych pików. Stwierdzono dobrą zgodność uzyskanych wyników z rezultatami badań rentgenowskich i dielektrycznych w tym zakresie.

W Rozdziale II.5 przeanalizowano zmiany przebiegu pętli histerezy elektrycznej dla ceramiki opartej na NCN w zależności od domieszkowania, temperatury spiekania i nacisku jednoosiowego. Badano również polaryzację pozostałą wyznaczoną z niezależnych pomiarów piroelektrycznych w funkcji temperatury. Przeprowadzono dyskusję przyczyn obserwowanego wzmocnienia właściwości ferroelektrycznych NKN w wyniku wprowadzenia

jonów antymonu i manganu. Brak natomiast w Rozdziale II.5 komentarza do zmian pod wpływem nacisku jednoosiowego przebiegu krzywych histerezy, zaprezentowanych na rys. 49 i 50.

W rozdziale II.6 przedstawiono metodykę i wyniki badań właściwości piezoelektrycznych metodą rezonansu-antyrezonansu. Wyznaczone wartości współczynnika piezoelektrycznego  $d_{33}$  i współczynnika sprzężenia elektromechanicznego  $k_{33}$  świadczą o dość słabym wpływie wprowadzenia jonów antymonu i manganu do NKN na właściwości piezoelektryczne. W rozdziale tym Autor przeprowadził rozważania o potencjalnym wpływie zastosowanych domieszek na strukturę defektów, tworzenie lokalnych naprężeń, lokalnych obszarów polarnych i w konsekwencji na właściwości dielektryczne, ferroelektryczne, piezoelektryczne ceramiki na bazie NKN.

Rozdział II.7 poświęcono badaniom metodą ultradźwiękową właściwości mechanicznych opracowanych materiałów. Wyznaczono wartości modułu Younga  $E$ , modułu sztywności  $G$  i liczby Poissona  $\nu$ . Zaobserwowano wzrost wartości  $E$  i  $G$  w wyniku wprowadzenia jonów antymonu i manganu do NKN.

W *Podsumowaniu* Autor krótko przedstawił zrealizowany zakres badań i osiągnięte cele pracy oraz zaprezentował najważniejsze wnioski wynikające z przeprowadzonych badań. Przedmiotem szerszej dyskusji był wpływ domieszkowania jonami antymonu i manganu na właściwości materiałów ceramicznych na bazie NKN. Generalnie stwierdzono, że wpływ ten jest pozytywny, prowadzący do lepszych właściwości piezoelektrycznych, ferroelektrycznych i mechanicznych. Badania wykazały obniżenie temperatur przemian fazowych rombowa-tetragonalna-regularna w wyniku wprowadzenia jonów antymonu do NKN i jonów manganu do  $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}(\text{Nb}_{1-x}\text{Sb}_x)\text{O}_3$ . Autor wykazał, że odpowiednie kształtowanie struktury krystalicznej poprzez zmianę warunków technologicznych otrzymywania niobianu sodowo-potasowego oraz modyfikację jego składu chemicznego są efektywną i mało kosztowną metodą poprawy właściwości tego materiału.

Liczba pozycji w *Bibliografii* jest stosunkowo niewielka (58), co przypuszczalnie wynika z ograniczonej liczby publikacji dotyczącej tematyki rozprawy, zwłaszcza poświęconych efektom wprowadzenia domieszki  $\text{MnO}_2$  do ceramiki NKN i  $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}(\text{Nb}_{1-x}\text{Sb}_x)\text{O}_3$ . Zacytowano 20 publikacji z ostatnich 10 lat. Wśród cytowanych pozycji jest 6 publikacji, których współautorem jest mgr Ireneusz Faszczowy, przy czym w jednej z nich jest pierwszym autorem. Artykuły te opublikowano w czasopismach z listy JCR o współczynniku *impact factor* poniżej 1 (Ferroelectrics  $IF_{5\text{year}}=0,667$ , Phase Transitions  $IF_{5\text{year}}=0,995$ , Archives of Metallurgy and Materials  $IF_{5\text{year}}=0,72$ ).

Krytyczne uwagi i pytania dotyczące rozprawy, które nie wpływają na wysoką ocenę wartości merytorycznej pracy, są następujące:

1. Podrozdział 1.1 *Ciała stałe w Części teoretycznej* jest moim zdaniem zbyt ogólny, a rys. 1 dotyczący sieci Bravais i Tabelę 1 pokazującą dielektryczność pierwiastków w układzie okresowym można było pominąć. Podrozdział ten zawiera pewne niezręczne sformułowania, np. zdanie „Otrzymany materiał nosi nazwę tekstury”.
2. Na rys. 2 powinien być zastosowany inny sposób oznaczenia poszczególnych obszarów, tak aby było widoczne, że dana grupa materiałów jest podzbiorem szerszej grupy materiałów, np. że ferroelektryki stanowią podzbiór piroelektryków, a te z kolei podzbiór piezoelektryków. Zastosowane kolory sugerują, że każda z przedstawionych grup materiałów jest odrębna.
3. W opisie metodyki otrzymywania materiałów (Podrozdział II.1) powinien być jednoznacznie określony zakres badanych składów (np. składy podane na dyfraktogramach nieco różnią się od składów podanych dla wyników innych badań, co budzi wątpliwości co do zakresu badanych składów). Brakuje również tabeli podającej optymalne temperatury spiekania dla poszczególnych składów. Za niefortunne uważam kilkakrotnie użyte sformułowanie „osłabienie właściwości”, zwłaszcza bez sprecyzowania o jakie właściwości chodzi.
4. Na rys. 16 i 18 powinna być podana temperatura spiekania dla każdego rodzaju ceramiki, aby możliwe było porównanie wielkości ziaren i porowatości.
5. Na rys. 17 na obrazach z mikroskopu skaningowego bardzo słabo widoczna jest skala i zastosowane powiększenie, co utrudnia porównanie mikrostruktury poszczególnych materiałów.
6. Brak podanej temperatury pików na rysunkach, odpowiednio na spektrach Ramana (rys. 24, 25) i krzywych DSC (rys. 41) utrudnia analizę wyników.
7. Podany zakres częstotliwości (100 Hz - 10 kHz) dla pomiarów dielektrycznych jest częściowo niezgodny z oznaczeniami na wykresach (np. na rys. 27 podana jest wyższa częstotliwość 1 MHz). Generalnie, pomiary właściwości dielektrycznych przeprowadzono w stosunkowo wąskim zakresie częstotliwości, co utrudnia pełniejszą interpretację zjawisk odpowiedzialnych za właściwości dielektryczne, zarówno w niskich, jak i w bardzo wysokich częstotliwościach. Uwaga ta dotyczy ewentualnego poszerzenia badań w przyszłości przy zastosowaniu innej aparatury badawczej.
8. Brak w tekście opisu skrótów przemian RO-T, R-T, T-RE

9. Str. 79 Zgodnie z obecnie stosowaną nomenklaturą niewłaściwe jest użycie określeń „luka tlenowa”, „luka kationowa”. Prawidłowe są określenia „wakacja” lub „wakans”, zastosowane przez Autora w innych miejscach tekstu. Termin „luka” jest obecnie wykorzystywany w innym znaczeniu, np. w wyrażeniach „luka oktaedryczna”, „luka tetraedryczna”.
10. W pozycji [28] w *Bibliografii* podano niepełny tytuł artykułu.
11. Tekst zawiera niewielką liczbę drobnych pomyłek, literówek, błędów gramatycznych i interpunkcyjnych:
- Prawidłowa jest pisownia „nie” łącznie z imiesłowem czynnym i biernym oraz z rzeczownikiem i przymiotnikiem. W kilku miejscach tekstu zasady te nie zostały spełnione.
  - Na rys. 25, 41, 45 w legendach rysunków w pełnych wzorach chemicznych wszystkie pierwiastki oznaczono symbolami chemicznymi, a jeden (Na) skrótem (N). Sposób zapisu powinien być konsekwentny - albo akronim albo wzór chemiczny związku.
  - Str. 8 Podpis pod rys.1 Jest „Bravis”, powinno być „Bravais”
  - Str. 56 Jest „intristic”, powinno być „intrinsic”
  - Str. 59 Jest „thresfold”, powinno być „threshold”
  - Str. 82 Tabela 3 Dla części liczb jako znak dziesiętny zastosowano przecinki, dla części kropki. Wątpliwa jest również dokładność wyznaczenia współczynnika K z dokładnością do 4 miejsca po przecinku.
12. Jakie jest przewodnictwo elektryczne (stałoprądowe, zmiennoprądowe) badanych materiałów, energia aktywacji przewodnictwa, rodzaj nośników ładunku? Jeżeli nie było to przedmiotem badań własnych, czy są dane literaturowe na temat materiałów o zbliżonym składzie?
13. Czy wśród przebadanych materiałów można wskazać składy optymalne z punktu widzenia określonych praktycznych zastosowań, np. jako piezoelektryki, piroelektryki, ferroelektryki na dielektryk kondensatorów?

## **Podsumowanie**

Przedstawiona do recenzji praca spełnia wszystkie podstawowe wymagania stawiane rozprawom doktorskim. Tematyka rozprawy jest bardzo aktualna. Praca wnosi wartościowy wkład w rozwój nowych i proekologicznych rozwiązań dotyczących materiałów piezoelektrycznych. Przedstawiona rozprawa dowodzi umiejętności samodzielnego



1  
r

prowadzenia pracy naukowej. Autor zaprezentował dużą ogólną wiedzę teoretyczną w dyscyplinie naukowej, w której ubiega się o stopień doktora. Zakres i metodyka prac doświadczalnych zostały właściwie zaplanowane. Autor wykazał umiejętność wykorzystania szerokiej gamy nowoczesnych metod do charakterystyki struktury krystalicznej, mikrostruktury, składu oraz właściwości dielektrycznych, termicznych, ferroelektrycznych, piezoelektrycznych i mechanicznych opracowanych materiałów. Założony cel pracy został zrealizowany. Wysoko należy ocenić sposób prezentacji i interpretacji uzyskanych wyników badań oraz formułowania wniosków, a także poziom edytorski rozprawy.

Za najważniejsze osiągnięcia Autora zaprezentowane w pracy doktorskiej, uważam:

- opracowanie metodyki otrzymywania tanią, konwencjonalną metodą reakcji w fazie stałej materiałów ceramicznych o wysokim stopniu zagęszczenia, opartych na niobianie sodowo-potasowym domieszkowanym antymonem i manganem
- kompleksową charakterystykę szerokiego zakresu właściwości wytworzonych materiałów
- zbadanie wpływu antymonu i manganu na właściwości opracowanych materiałów opartych na niobianie sodowo-potasowym i dyskusję opartą na danych eksperymentalnych i wiedzy teoretycznej.
- zbadanie po raz pierwszy wpływu nacisku jednoosiowego na właściwości dielektryczne i ferroelektryczne materiałów opartych na domieszkowanym niobianie sodowo-potasowym, a także zbadanie ich właściwości mechanicznych, co nie było przedmiotem wcześniejszych badań innych autorów

Stwierdzam, że praca doktorska, której autorem jest mgr Ireneusz Faszczowy, pt. „Właściwości roztworów stałych na bazie niobianu sodowo-potasowego  $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}(\text{Nb}_{1-x}\text{Sb}_x)\text{O}_3$  oraz  $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}(\text{Nb}_{1-x}\text{Sb}_x)\text{O}_3+0.5\%$  mol  $\text{MnO}_2$ ” spełnia wymagania ustawowe stawiane rozprawom doktorskim i wnioskuję o dopuszczenie jej do dalszych etapów postępowania o nadanie stopnia doktora w dziedzinie nauk inżynierjno-technicznych w dyscyplinie „inżynieria materiałowa”.

D. Swępciel