

Prof. dr hab. inż. Katarzyna Tkacz-Śmiech  
Akademia Górniczo-Hutnicza  
w Krakowie  
Wydział Inżynierii Materiałowej  
i Ceramiki

## RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr. Ireneusza Faszczowego, zatytułowanej  
**„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  $\text{MnO}_2$ ”**

wykonana na podstawie uchwały Rady Instytutu Inżynierii Materiałowej Wydziału  
Nauk Ścisłych Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach z dnia 17 grudnia 2019 roku.

Rozprawa doktorska mgr. Ireneusza Faszczowego została napisana pod kierunkiem  
Pana dr. hab. Jana Suchanicza, prof. UP oraz promotora pomocniczego Pana dr. Piotra  
Czai.

### **Charakterystyka ogólna pracy**

Materiały o właściwościach ferroelektrycznych (w tym relaksorowych), a właśnie one  
stanowią przedmiot badań Doktoranta, są interesujące zarówno z uwagi na ich  
wyjątkowe właściwości, których źródło nie jest dokładnie znane (np. gigantyczny  
efekt piezoelektryczny) jak i z uwagi na potencjalne znaczenie aplikacyjne. W tej  
grupie, najbardziej reprezentatywnym materiałem jest roztwór stały  $\text{PbZrO}_3\text{-PbTiO}_3$   
(PZT) stosowany w elektronice, już od późnych lat pięćdziesiątych ubiegłego stulecia.  
W ostatnich latach uwagę przyciągają bezołowiowe materiały na bazie  
 $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$  (NKN) uważane za alternatywę dla materiałów ołowiowych. Te  
drugie z uwagi na toksyczne działanie ołowiu generują problemy związane ze  
skażeniem środowiska naturalnego.

Niestety, otrzymanie gęstego polikrystalicznego NKN z użyciem metod  
konwencjonalnych jest, z uwagi na lotność potasu, bardzo trudne, żeby nie powiedzieć

niemożliwe. Spiekane proszki są wytwarzane na drodze reakcji w fazie stałej z tlenków i węglanów Na, K i Nb. Konieczność spiekania w wysokiej temperaturze, tj. powyżej 850°C powoduje niekorzystne efekty, jak: aglomerowanie ziarn i uchodzenie potasu. Możliwa jest modyfikacja przebiegu reakcji w fazie stałej, na przykład przez zapewnienie atmosfery tlenu, przyłożenie pola elektrycznego lub dodanie do wyjściowych proszków dodatkowych komponentów, np. nanokrzemionki. Alternatywą jest użycie metody wzrostu ziarn z użyciem matrycy „reaktywnej”, ale metoda ta generuje wysokie koszty.

Mgr Ireneusz Faszczowy podjął się opracowania niskokosztowej technologii gęstego polikrystalicznego NKN i sformułował cel pracy w sposób następujący:

**„Głównymi celami pracy było otrzymanie wymienionych materiałów, tj.  $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3$  oraz roztworów  $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}(\text{Nb}_{1-x}\text{Sb}_x)\text{O}_3$  oraz  $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}(\text{Nb}_{1-x}\text{Sb}_x)\text{O}_3+0.5\%\text{mol MnO}_2$ , o wysokiej gęstości, a następnie zbadanie wpływu wprowadzenia antymonu i manganu na ich właściwości.”**

Niestety Doktorant nie przedstawił też pracy, ale w podsumowaniu pisze, że „wprowadzenie manganu powinno przede wszystkim zintensyfikować proces zagęszczenia (densyfikacji) zachodzący podczas spiekana, co pozwoli na uzyskanie materiału o wysokiej gęstości”, oraz że „jon antymonu  $\text{Sb}^{5+}$  posiada unikalne cechy, takie jak wysoką polaryzowalność oraz tendencję do kreowania wiązań chemicznych poprzez hybrydyzację orbitali elektronowych, co pozwala wzmocnić właściwości tych materiałów.” Szkoda, że zacytowane fragmenty nie zostały przedstawione jako tezy pracy.

Recenzowana praca wpisuje się w tematykę współczesnych badań związanych z poszukiwaniem nowych materiałów funkcjonalnych, a w szczególności zagadnień z opracowaniem technologii i składu chemicznego takich materiałów i wskazanie ich związków z właściwościami. Doktorant w swojej pracy podjął się m.in. oceny wpływu wprowadzenia jonów antymonu oraz manganu na strukturę, mikrostrukturę i właściwości badanych materiałów.

Podstawę analizy przeprowadzonej przez Doktoranta stanowią liczne badania eksperymentalne z zastosowaniem zróżnicowanych technik badawczych, jak skaningowa mikroskopia elektronowa połączona ze spektroskopią dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego, dyfraktometria rengenowska, spektroskopia Ramana, pomiary dielektryczne (przenikalność i stratność w funkcji temperatury i częstotliwości), pomiary cieplne (kalorymetria, dylatometria) oraz ferroelektryczne (pętla histerezy), badania piezoelektryczne i mechaniczne. Badania te nie byłyby jednak możliwe, gdyby Doktorant nie przygotował wcześniej próbek do badań.

**Problematykę recenzowanej pracy uznaję za trafną zarówno z punktu widzenia poznawczego jak i ze względu na możliwości praktycznego zastosowania badanych materiałów, co zostało pokazane w pracy.**

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska mgr. inż. Ireneusza Faszczowego liczy 92 strony wraz bibliografią (58 pozycji), spisem publikacji Autora (aż 9 prac) i wykazem udziału Autora w międzynarodowych konferencjach naukowych (4 konferencje). Wyniki zostały przedstawione na 52 rysunkach. Niestety praca nie zawiera streszczenia, ani w języku polskim, ani angielskim.

**Dobór literatury dokonany przez Doktoranta uważam za odpowiedni. Na podkreślenie zasługuje, że 6 z cytowanych prac to prace, których Doktorant jest współautorem.** Mam małą uwagę co do pozycji 1, 2, 7 – to książki z lat 60. i 70. nie polecane już nawet studentom studiów I stopnia.

### **Ocena części teoretycznej**

Część teoretyczna została przedstawiona w rozdziale I pod tytułem „Część teoretyczna”. Mam pewien problem z tą częścią pracy, zresztą bardzo krótką bo obejmującą strony 6-29. Autor oparł się o dość stare podręczniki (lata 60-te, 70-te). Oczekiwałamby raczej przeglądu literatury prezentującego obecny stan wiedzy zagadnienia. Tymczasem Doktorant definiuje ciała stałe z podziałem na krystaliczne i amorficzne. Tylko krótko wspomina o defektach materiałów. Również opis wiązań

chemicznych w kryształach nie jest oparty o najnowszą wiedzę (np. definicja elektryczności).

Znacznie lepiej przedstawione są rozdziały I.1.2.1-I.3.4 - do końca części teoretycznej. Daje się odczuć, że Autor woli koncentrować się na zagadnieniach związanych z Jego zainteresowaniami naukowymi, mam na myśli charakterystykę materiałów dielektrycznych ze szczególnym uwzględnieniem ferroelektryków.

Mam kilka uwag szczegółowych, które z obowiązku recenzenta muszę wymienić.

- 1) Część I. powinna mieć inny układ. Autor wyróżnił w niej rozdział I.1 i następnie kolejne podrozdziały. Jaki sens ma wyróżnienie rozdziału I.1, jeśli nie ma rozdziału I.2.
- 2) Część I zawiera wiele nieprecyzyjnych sformułowań, jak:
  - (i) We wstępie Autor napisał: „Istnieje szereg dyrektyw Unii Europejskiej (UE) zalecających zastąpienie tych materiałów związkami nietoksycznymi.” Chodzi zapewne o wytyczne RoHS (ang. *Restriction of Hazardous Substances*). W szczególności dyrektywa RoHS 3 z lipca 2019 r. która przewiduje, że urządzenia elektroniczne na rynki europejskie muszą spełniać warunki dotyczące szkodliwej zawartości wskazanych substancji, w tym ołowiu, poniżej 1000 ppm.
  - (ii) Również we wstępie: „jon  $Sb^{5+}$  posiada wyjątkowe cechy (wysoką polaryzowalność oraz dwa elektrony sparowane antyrównoległymi spinami, nie biorące udziału w wiązaniach chemicznych), co powinno przełożyć się na wzmocnienie właściwości materiału wyjściowego.” – należy wyjaśnić tę zależność.
  - (iii) Część I.1 Ciała stałe. Autor błędnie dzieli materiały pomiędzy konstrukcyjne i elektroniczne – powinno być konstrukcyjne i funkcjonalne
  - (iv) Zdanie „w układzie regularnym węzły mogą być umieszczone tylko w narożach sześcianu” nie jest prawdą, w układzie regularnym węzły mogą być rozmieszczone na 3 różne sposoby.
  - (v) Prawdą jest, że komórka, w której węzły są rozmieszczone w wierzchołkach jest komórką prymitywną, ale komórką prymitywną jest również każda komórka Wignera-Seitza. Dlatego stwierdzenie, że „w układzie regularnym węzły mogą być umieszczone tylko w narożach sześcianu. Komórka taka nazywa się prymitywną... - zawiera dwa błędy.
  - (vi) „Słabe właściwości ferroelektryczne” lub „satysfakcjonujące właściwości ferroelektryczne” – co zdaniem Doktoranta jest kryterium?

- 3) Autor często używa sformułowań kolokwialnych, np. „prawdziwą furorę robią roztwory stałe...”
- 4) Zauważyłam literówki w pisowni nazwiska Bravais. Autor pisze „sieci Bravais’a”, a innym razem „sieci Bravais’ego” podczas gdy powinno być „Bravais’go”.
- 5) Tabela 1, ilustrująca wartości elektroujemności w skali Paulinga pierwiastków w układzie okresowym jest nieczytelna.

Mimo powyższych uchybień, należy jednak stwierdzić, że wprawdzie Część I. nie jest częścią teoretyczną (Autor nie przedstawia w niej teorii), to materiał zebrany w tej części wprowadza czytelnika w tematykę pracy.

**Oceniając tę część pracy stwierdzam, że Wstęp i Część I. stanowią wystarczającą podstawę do realizacji podjętego tematu.**

### **Ocena części badawczej**

W części badawczej, Doktorant przedstawił szerokie spektrum wykonanych badań, dotyczących charakterystyki struktury i mikrostruktury a także zróżnicowanych właściwości materiałów, w tym dielektrycznych, cieplnych, mechanicznych, piezoelektrycznych i elektromechanicznych a także ferroelektrycznych. Pomiarów zostały wykonane w funkcji temperatury, częstotliwości (dielektryczne) i nacisku jednoosiowego (dielektryczne i ferroelektryczne) – te ostatnie wykonano po raz pierwszy dla tych materiałów.

Doktorant otrzymał,  $\text{Na}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{NbO}_3$ ,  $\text{Na}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{NbO}_3 + 0.5 \text{ mol } \% \text{ MnO}_2$ ,  $\text{Na}_{0,5}\text{K}_{0,5}(\text{Nb}_{1-x}\text{Sb}_x)\text{O}_3$  i  $\text{Na}_{0,5}\text{K}_{0,5}(\text{Nb}_{1-x}\text{Sb}_x)\text{O}_3 + 0.5 \text{ mol } \% \text{ MnO}_2$  o relatywnie wysokiej gęstości, co było głównym celem pracy. Dopiero później możliwe było wykonanie badań. Przeprowadzone eksperymenty technologiczne potwierdziły możliwość otrzymania badanych materiałów dobrej jakości metodą reakcji w fazie stałej. W przypadku niektórych z nich, niezbędnym było zastosowanie dodatkowo techniki prasowania na gorąco.

W badaniach rentgenowskich i ramanowskich, Doktorant wykazał, że podstawienie jonów  $\text{Nb}^{5+}$  jonami  $\text{Sb}^{5+}$  nie prowadzi do zmiany symetrii sieci krystalicznej,

powoduje jedynie zmniejszenie parametrów tej sieci krystalicznej, co należy przypisać różnicy promieni jonowych. Podstawienie to powoduje zmiany rozmiaru ziarn. Charakter tych zmian koresponduje ze zmianami polaryzacji oraz przenikalności dielektrycznej. Dodatkowym efektem wprowadzenia jonów  $Sb^{5+}$  jest wzmocnienie właściwości piezoelektrycznych i ferroelektrycznych.

Podobnie, wprowadzenie jonów manganu do NKN nie powoduje zmiany symetrii sieci krystalicznej, a rozmiary ziaren ulegają zmniejszeniu przy równoczesnym wzroście liczby porów. Jednak zmiana temperatury syntezy spowodowała zmniejszenie porowatości, co przełożyło się na wzmocnienie właściwości dielektrycznych (wzrost wartości przenikalności dielektrycznej i spadek wartości strat dielektrycznych) i ferroelektrycznych. Wyniki pomiarów dielektrycznych i ferroelektrycznych pod naciskiem jednoosiowym, wykonane po raz pierwszy dla badanych materiałów, wskazują na ich wysoką wytrzymałość mechaniczną. Nacisk jednoosiowy przyłożony równoległe do pola pomiarowego powoduje obniżenie wartości przenikalności dielektrycznej i polaryzacji, rozmycie piku przenikalności dielektrycznej i jego przesunięcie w stronę temperatur wyższych. Efekty działania nacisku zostały przedyskutowane w oparciu o „twardnienie” miękkiego modu ferroelektrycznego, redukcję gęstości domen  $90^\circ$  (ścian domenowych) oraz „zamocowania” (ang. clamping) ścian domenowych w wyniku działania nacisku. Niestety w pracy brakuje mi dyskusji odnośnie, wspomnianej w pracy, „tendencji zmiany przemiany fazowej z pierwszego w drugiego rodzaju”.

Badania właściwości mechanicznych wykazały wzrost sztywności materiału, przejawiający się wzrostem wartości stałych sprężystych, co Autor słusznie wiąże ze zmniejszeniem długości wiązań chemicznych, obserwowanym jako zmniejszenie rozmiaru komórki elementarnej po wprowadzeniu do NKN jonu  $Sb^{5+}$ .

Przeprowadzone przez Doktoranta eksperymenty wskazują na pozytywny wpływ wprowadzenia jonów manganu na proces densyfikacji. Badania rentgenowskie, dielektryczne i cieplne wykazały, że badane materiały posiadają strukturę perowskitu o symetrii rombowej w temperaturze pokojowej. Badania potwierdziły również istnienie w tych materiałach sekwencji przemian fazowych od struktury rombowej w

niskich temperaturach, do tetragonalnej i regularnej wysokotemperaturowej. Temperatury tych przemian obniżają się na skutek wprowadzenia jonów antymonu i manganu.

Pracę kończy podsumowanie zatytułowane tak, chyba nazbyt skromnie, bo rozdział ten zawiera również bardzo ciekawe wnioski. Autor potwierdza w podsumowaniu, zgodnie z prawdą, że cel pracy został osiągnięty a tezy udowodnione. Bezołowiowy NKN jest obiecującym materiałem do zastąpienia PZT, a tworzenie roztworów stałych z manganem i antymonem daje możliwość wzmocnienia jego właściwości. Stwierdza również, że „ przedstawione w niniejszej rozprawie >>manipulowanie<< szeroko pojętą strukturą krystaliczną (w tym wartościami parametrów sieciowych) poprzez zmianę warunków technologicznych otrzymywania niobianu sodowo-potasowego oraz modyfikację jego składu chemicznego to stosunkowo proste, nie kosztochłonne i skuteczne sposoby wzmocnienia jego właściwości.”

Nie podważając wartości badań, chciałabym skierować do Doktoranta nasuwające się pytania:

- 1) Jak rozumieć stwierdzenie „powstanie tendencji zmiany przemiany fazowej z pierwszego w drugiego rodzaju” pod wpływem nacisku jednoosiowego? Czy jest to uwarunkowane termodynamicznie?
- 2) Czy obserwowana zmiana parametrów sieci jest zgodna z regułą Vegarda?
- 3) Jaki był rozmiar ziarn spiekanych proszków?
- 4) Na str. 29, Autor pisze, że wykazano eksperymentalnie, że optymalna temperatura spiekania wynosi 1110°C. W jaki sposób wykazano? Czy badana była kinetyka spiekania, tj. zależność skurczu od czasu?
- 5) Na rysunku 17, pokazane zostały widma EDS badanych materiałów. Należałoby załączyć wyniki analizy ilościowej.

Część badawcza pracy jest napisana przejrzysto, podzielona została pomiędzy 7 rozdziałów, przedstawiających wyniki kolejnych serii badań. Widoczne jest, że Doktorant swobodnie porusza się w obszarze tematyki pracy doktorskiej.

Moje krytyczne uwagi ograniczają się głównie do strony edytorskiej.

- 1) Niektóre rysunki opisane są po angielsku, inne po polsku, co w pracy doktorskiej w sposób zdecydowany razi.
- 2) Strony 34-40, 44-55 i 67-75 to w zasadzie wyłącznie duże rysunki. Brak komentarzy pod rysunkami obniża wartość pracy i utrudnia jej lekturę. Podobnie, brakuje w tekście komentarza do rysunku 38., został on włączony do podpisu pod rysunkiem.
- 3) Kilukrotnie Autor używa słowa „spektra”, które w języku polskim nie istnieje (zamiast widmo, widma).
- 4) Dlaczego metoda Archimedesesa, od której prawdopodobnie Doktorant zaczął badania otrzymanych materiałów została wspomniana dopiero na stronie 79?

Powyższe uwagi, oczywiście, nie pomniejszają wartości pracy zarówno pod względem zastosowanych metod badawczych, uzyskanych wyników, osiągniętych celów jak i nowości rezultatów. **Doktorant zrealizował zakres merytoryczny pracy. Wykazał się wiedzą, zrozumieniem tematyki, umiejętnością w prowadzeniu eksperymentów oraz opracowania i dyskusji wyników. Należy podkreślić, że otrzymanie dobrej jakości materiałów jest niewątpliwym walorem pracy.**

## **Podsumowanie**

**W podsumowaniu chciałabym podkreślić, że rozprawa doktorska mgr. Ireneusza Faszczowego jest wartościową pracą, w pełni spełniającą warunki stawiane ustawowo rozprawom doktorskim, zgodnie z obowiązującą Ustawą o Stopniach i Tytułach Naukowych. Zwracam się do Szanownej Rady Naukowej Instytutu Inżynierii Materiałowej Uniwersytetu Śląskiego o dopuszczenie Doktoranta do dalszych etapów przewodu doktorskiego.**

*Wiktoria Tłuc Sniel*

Kraków, 25 stycznia 2020 r.