

Ocena rozprawy doktorskiej

Pana mgr inż. Roberta Paszkowskiego

„Analiza zmian strukturalnych monokryształów niobianu strontowo – barowego w obszarze przejścia fazowego”

Współczesna chemia i nauka o materiałach skupione są na syntezie nowych materiałów o żądanych właściwościach fizykochemicznych. Dynamiczny rozwój metod komputerowych umożliwia projektowanie składu chemicznego i procesu syntezy tak, aby otrzymać odpowiednie związki chemiczne mogące mieć zastosowanie w nowopowstałych dziedzinach nauki i techniki, takich jak optoelektronika czy spintronika. Poznanie i zrozumienie struktury oraz właściwości fizykochemicznych takich materiałów wymaga często zastosowania metod charakteryzujących się dużą dokładnością pomiarową.

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska poświęcona jest badaniu zmian strukturalnych związków chemicznych o ogólnym wzorze $Sr_xBa_{1-x}Nb_2O_6$ wykazujących cechy materiałów funkcjonalnych – relaksorów ferroelektrycznych.

Podjęta tematyka badawcza jest bardzo ważna dla głębszego zrozumienia zachodzących zmian fizykochemicznych zachodzących w badanym układzie poprzez określenie wpływu składu chemicznego badanej próbki na cechy funkcjonalne badanego materiału.

Praca doktorska została wykonana pod kierunkiem dr hab. prof. UŚ Krystyny Wokulskiej w Zakładzie Krystalografii Instytutu Nauki o Materiałach Wydziału Informatyki i Nauki o Materiałach Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach.

Głównym celem rozprawy doktorskiej było wyznaczenie subtelnych zmian parametrów sieciowych monokryształów układu $Sr_xBa_{1-x}Nb_2O_6$ oraz określenie dla nich charakteru przejścia fazowego w całym zakresie stężeń.

Tekst rozprawy został podzielony na cztery główne rozdziały. Część literaturowa składająca się z trzech rozdziałów, liczy 31 stron i jest poprzedzona jednostronicowym wstępem. W rozdziale pierwszym tej części pracy omówiono materiały o strukturze tetragonalnego brązu wolframowego oraz właściwości ferroelektryczne tej grupy związków. W dalszej części przeglądu literaturowego została przedstawiona obszerna charakterystyka niobianu strontowo-barowego $Sr_xBa_{1-x}Nb_2O_6$ zarówno dotycząca właściwości strukturalnych jak i fizycznych. Oznaczenia pozycji atomów w przedstawianych strukturach tetragonalnego brązu wolframowego i niobianu strontowo-barowego są zapisane w różny sposób, np. raz jako A1, w innym miejscu jako A_1 . Brakuje również wyjaśnienia na jakiej podstawowej strukturze krystalograficznej jest oparta struktura niobianu strontowo-barowego i skąd oznaczenia A, B i C dla pozycji atomów w strukturze badanego związku. Kolejny, drugi rozdział części literaturowej omawia wpływ domieszek na zmianę właściwości fizykochemicznych niobianu strontowo-barowego. Nie jest dla mnie zrozumiałe podsumowanie tego rozdziału dotyczące domieszkowania niobianu strontowo-barowego jonami lantanowców. Szczególnie fragment: "...stwierdzono, że dodanie 1.1%mol Er obniżyło temperaturę przejścia fazowego z 350K do 315K. Dodanie tej samej ilości erbu lub europu w postaci sproszkowanej o rozmiarze ziaren 20nm nie powoduje już zmian w temperaturze przejścia fazowego". Jak w takim razie przebiegało domieszkowanie, które wywołało zmiany we właściwościach elektrycznych? W większości znanych mi reakcji domieszka jest wprowadzana w postaci polikrystalicznej np. w procesie wzrostu kryształów. I kolejne zdanie w tym podsumowaniu: „Można przypuszczać, że niewielkich rozmiarów domieszki lokują się w pustych lukach C i nie powodują żadnych deformacji sieci krystalicznej.” To zdanie jest wyjątkowo niefortunnie sformułowane. Nie ma czegoś takiego jak „niewielkich rozmiarów domieszka”, powinno się tu mówić o wartościach promieni jonowych dla domieszkowanych pierwiastków. Ponadto, jony lantanowców na +3 stopniu utlenienia (i na +2 również) mają różne wartości promieni jonowych w zależności od koordynacji, w jakiej się znajdują. O rozkładzie jonów w sieci krystalicznej decyduje wiele czynników, między innymi wielkość luki. I tu od razu przejdę do sformułowania „pusta luka”, już samo słowo „luka” definiuje wolną, dostępną dla obcych atomów bądź jonów przestrzeń w sieci krystalicznej, tak więc dodatek „pusta”, to przysłowiowe dwa grzyby w barszcz. Tę część pracy kończy prezentacja możliwości aplikacyjnych niobianu strontowo-barowego. W rozdziale trzecim części literaturowej Autor przedstawił zasadę pomiaru parametrów sieciowych metodą Bonda jak

również omówił sposoby wyprowadzania poprawek aberracji i zastosowane metody obliczeniowe geometrii wiązki. Podsumowując tę część recenzji stwierdzam, że omówione w „Części literaturowej„ pracy zagadnienia, ich wybór i kolejność tworzą zwartą logiczną całość dobrze podbudowaną przeprowadzone w pracy badania oraz interpretację i dyskusję uzyskanych wyników. Cytowana literatura w ilości 143 pozycji (w tym wiele z ostatnich lat) pozwoliła Autorowi przedstawić aktualny stan wiedzy na temat zagadnień związanych z pracą.

W tym miejscu lektura pracy nasuwa kilka uwag. W pracy brakuje odrębnego celu badań. Podrozdział „Teza i cele badań” jest umieszczony w obrębie „Części literaturowej”, a powinien być z niej wyraźnie wyodrębniony i raczej umieszczony w części doświadczalnej, zwłaszcza, że cele badawcze są realizowane właśnie w części doświadczalnej pracy. Zwrócić też należy uwagę na niepoprawny układ typograficzny pracy. Numeracja głównych rozdziałów pracy nie ma nic wspólnego z numeracją podrozdziałów. I tak np. w rozdziale II mamy podrozdziały 3, 4, 5...itd. Powinno być np. rozdział II, podrozdział II.1. Część literaturowa i doświadczalna są oznaczone jako A i B, odpowiednio. Nie ma tej informacji w spisie treści na początku pracy.

Część eksperymentalna liczy 47 stron. W rozdziale opisującym badane monokryształy niobianu strontowo-barowego $Sr_xBa_{1-x}Nb_2O_6$ przedstawiono w tabeli składy chemiczne nominalne i rzeczywiste badanych kryształów. Szkoda, że nie przedstawiono danych liczbowych uzyskanych z metody ICP-OES i nie zaprezentowano ilości poszczególnych pierwiastków oraz nie podano w jakich jednostkach były robione pomiary (%mol czy %wag) oraz w jaki sposób wyznaczono te składy chemiczne. Nie zgadzam się również ze stwierdzeniem, że badane kryształy „wykazują doskonałość strukturalną”. To, że w badanych próbkach nie stwierdzono pewnych typów defektów nie oznacza, że są one doskonałe. Kolejne rozdziały „Części eksperymentalnej” prezentują metodykę pomiaru parametrów sieciowych metodą Bonda, zebrane w tabelach uzyskane wyniki, oraz kolejne badania związane z analizą parametrów sieciowych w funkcji składu chemicznego oraz zmian wartości parametrów sieciowych w funkcji temperatury. W rozdziale 15 opisującym pomiary parametrów sieciowych Autor napisał, że pomiary te prowadzono w ustabilizowanej temperaturze $298 \pm 1K$, natomiast w tabelach 6 i 7 podano temperaturę 293K.

Nasuwa się pytanie o rzeczywistą temperaturę pomiaru, bowiem rozbieżności są powyżej 1K. Szkoda również, że Autor nie dołączył tabel z wynikami pomiarów parametrów

sieciowych oraz z wyznaczonymi niepewnościami pomiarowymi i poprawkami dla pozostałych badanych kryształów, a tylko dla dwóch monokryształów o składach chemicznych $\text{Sr}_{0.35}\text{Ba}_{0.69}\text{Nb}_2\text{O}_{6.04}$ i $\text{Sr}_{0.40}\text{Ba}_{0.60}\text{Nb}_2\text{O}_6$. W dalszej części pracy jest tabela przedstawiająca syntetycznie otrzymane wyniki dla wszystkich badanych monokryształów, ale uważam, że pokazanie szczegółowych wyników otrzymanych z pomiarów byłoby wielce interesującą lekturą i wzbogaciłoby dodatkowo niniejszą pracę. Wykonana przez Autora w rozdziale 16 analiza parametrów sieciowych w funkcji składu chemicznego wykazała paraboliczną zależność parametru sieciowego a od ilości strontu i liniową zależność parametru sieciowego c od ilości strontu. W mojej opinii warto by było oprzeć się tu o prawo Vegarda i wnioskować jednak o liniowej zależności dla obu parametrów sieciowych.

W tabeli 13 Autor zebrał dane strukturalne dla różnych składów monokryształów $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ z bazy ICDD (International Centre of Diffraction Data), którą to niepoprawnie nazwał „ICSD”, tu należałoby też podać z jakiej wersji Autor korzystał PDF-2 czy PDF-4. Następnie pod koniec tego rozdziału jest napisane: „Rzeczywiste składy mierzonych przez Autora monokryształów nie pokrywają się ze składami przedstawionymi w tab.13. Mimo to otrzymano zgodność wyników do trzech miejsc znaczących pomimo różnicy składów wynoszącej 1-2%at strontu, co zauważalne jest w przypadku parametru a , który charakteryzuje się dużym rozmiarem.” W zdaniu tym Autor wyciąga zbyt daleko idące wnioski, gdyż nie można porównywać wartości parametrów sieciowych dla kryształów z tej samej rodziny, ale o różnym składzie chemicznym. Wartości te będą zbliżone, ale zawsze będą różne, a nawet powinny być różne.

Bardzo cennym elementem rozprawy doktorskiej jest wykonana przez Autora analiza zmian parametrów sieciowych w funkcji temperatury. Autor uzyskał szereg bardzo interesujących wyników dotyczących temperaturowych zmian parametrów sieciowych badanych kryształów $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$, co pozwoliło na wyznaczenie dokładnych temperatur przejścia fazowego z fazy ferroelektrycznej do fazy paraelektrycznej.

Dla jednego wybranego monokryształu o składzie $\text{Sr}_{0.40}\text{Ba}_{0.60}\text{Nb}_2\text{O}_6$ wykonano temperaturowe badania strukturalne. Szkoda, że nie wykonano takich badań dla kilku monokryształów o zróżnicowanym składzie chemicznym, co być może, pozwoliłoby na określenie modelu i przyczyn pojawiania się modulacji struktury krystalicznej monokryształów niobianu strontowo-barowego. Mam nadzieję, że będzie to interesujące zadanie na przyszłość dla Autora niniejszej pracy.

Pracę kończą dwa rozdziały podsumowujące wykonane badania i obliczenia: „Podsumowanie” i „Wnioski”. W tym miejscu muszę polemizować z Autorem pracy, ponieważ nie zgadzam się ze stwierdzeniem, że „zmiana parametru sieciowego w funkcji stężenia strontu pozwoli w przyszłości na precyzyjne określenie składu roztworu stałego $Sr_xBa_{1-x}Nb_2O_6$ tylko na podstawie zmierzonych wartości parametru sieciowego”. Jest to zbyt daleko idący wniosek, a stosowany czasami jako prawo Vegarda dla roztworów stałych. Skład chemiczny każdego, nowego materiału powinien być określony metodami analitycznymi lub rentgenowskimi. Posługiwanie się zależnościami matematycznymi jest zbyt dużym uproszczeniem i daje tylko informacje o przybliżonym (orientacyjnym) składzie chemicznym, a nie precyzyjnym.

Przechodząc do końcowej oceny recenzowanej rozprawy doktorskiej chciałabym wyraźnie stwierdzić, że bardzo wysoko oceniam poziom naukowy rozprawy doktorskiej.

Uważam, że stanowi ona bardzo wartościowy wkład do badań nad strukturą i własnościami faz skondensowanych. Uzyskane wyniki są bardzo interesujące i znacznie poszerzają naszą wiedzę na temat nowych, funkcjonalnych materiałów jakimi, niewątpliwie, są monokryształy niobianu strontowo-barowego $Sr_xBa_{1-x}Nb_2O_6$. Podjęta w rozprawie tematyka badawcza jest niezwykle istotna i ważna a wszystkie cele rozprawy doktorskiej zostały w pełni zrealizowane.

Sformułowane wnioski końcowe wskazują na pomyślne zrealizowanie założonych głównych celów pracy. Praca jest ciekawa, zawiera elementy nowości naukowej. Z jej lektury wynika, że doktorant potrafi zaplanować i przeprowadzić określone badania naukowe i bardzo dobrze radzi sobie z nowoczesnymi technikami badawczymi. Na podkreślenie zasługują przeprowadzone pomiary przy zastosowaniu metody Bonda, jak również niezwykle wnikliwa analiza zależności zmiany wartości parametrów sieciowych od temperatury, jak również analiza zmian strukturalnych monokryształów $Sr_xBa_{1-x}Nb_2O_6$. Świadczy to o tym, że doktorant opanował w bardzo wysokim stopniu tę trudną technikę badawczą. Na szczególne podkreślenie zasługuje dyskusja otrzymanych wyników. Jest ona bardzo rzeczowa i skrupulatnie przeprowadzona. Praca napisana jest estetycznie i w miarę przejrzysto, jednakże Doktorant nie ustrzegł się kilku usterek, o których częściowo już wcześniej wspomniano. Reasumując, uważam, że obszerny zakres wykonanych badań, a także dobór metod badawczych i sposób ich interpretacji odpowiadają oczekiwaniom, jakim sprostać powinni kandydaci do uzyskania stopnia naukowego doktora.

Oczywiście rolą recenzenta jest nie tylko podkreślenie zalet ocenianej pracy, ale również wskazanie błędów, uchybień, elementów polemicznych oraz zagadnień wymagających skomentowania, co już częściowo zostało zaprezentowane powyżej.

Na wysoka ocenę pracy nie wpływają również dostrzeżone błędy językowe, czy wyrażenia żargonowe. Do obowiązków recenzenta należy ich odnotowanie. Wśród uchybień i błędów, które tego wymagają zauważyłam:

- str.16, zamiast „badania proszkowe”, powinno się używać sformułowania „badania polikrystaliczne”
- str. 17, podobnie, jest „proszki” , powinno być „polikryształy” lub „ związki polikrystaliczne”
- str. 21, Autor pisz o ceramice PLZT, nie wyjaśniając, co to za ceramika
- str. 27, Autor podaje skróty np. SBN61:Ni czy SBN61:Cr bez wyjaśnienia, co ten zapis przedstawia
- str. 27, „domieszki lokują się...”, powinno być „ jony domieszki obsadzają pozycje (luki) typu C”
- str. 39. tytuł rozdziału 13 „Materiał badań” powinien być zatytułowany „ Synteza monokryształów $Sr_xBa_{1-x}Nb_2O_6$ ”, bo o tym dokładnie jest ten rozdział
- str. 41, pojęcie „striacja”, nie ma takiego słowa w języku polskim, a słownik naukowo-techniczny angielsko-polski tłumaczy angielskie słowo „ striation” jako „prążkowanie” i o to tu chyba chodzi
- str. 52, brak symbolu „ Δ ” przy wartościach poprawek dla parametrów sieciowych
- str. 56, określenie, że „parametr sieciowy charakteryzuje się dużym rozmiarem”, to niezbyt fortunne określenie powinno być zastąpione wyrażeniem że np. „ wartość liczbowa parametru sieciowego jest duża” .
- str. 67, wyrażenie: „znajdowaliśmy się w obszarze przejścia fazowego”, lepiej by brzmiało, że zakres temperaturowy w trakcie badań obejmował już zakres przejścia fazowego”
- str. 67, wyrażenie: „pierwsze objawy przejścia fazowego”, proponowałabym napisać: „ przejście fazowe zachodzi w temperaturze niższej niż temperatura w której rozpoczęto pomiar”
- str. 69, wyrażenie: „zwiększające się stopniowo wartości współczynników”, powinno być: „rosnące wartości....”
- str. 73, wzór 12 przedstawiony jest tylko dla parametru c , chociaż w tekście jest wymieniony również parametr a

- str. 73 i 74, Autor podaje: „ θ - temperatura nasycenia”, ale nie wyjaśnia o jakie nasycenie chodzi
 - str.81, w tabeli 17 są podane parametry **a**, **b** i **c** dla układu tetragonalnego, zwyczajowo nie podaje się parametru **b** dla tego układu krystalograficznego
 - str. 85, należy unikać sformułowań typu: „zaobserwowane u nas zmiany....”
 - str. 90, sformułowanie: „...w którym krzyżują się właściwości ferroelektryka i relaksora...”, uważam, że powinno się napisać „konkurują” lub „współistnieją”.
- Wymienione powyżej napotkane błędy mają charakter głównie edytorski i nie wpływają na merytoryczną zawartość pracy.

Wniosek końcowy

Praca nie budzi żadnych istotnych zastrzeżeń zarówno pod względem formalnym, jak i merytorycznym.

Oceniając bardzo wysoko poziom badań naukowych przedstawionych w rozprawie doktorskiej w konkluzji pragnę stwierdzić, że przedstawiona przez Doktoranta praca spełnia wszystkie warunki stawiane rozprawom doktorskim określone w artykule 13 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. „O stopniach naukowych i tytule naukowym oraz stopniach w zakresie sztuki” (Dz. U. nr. 65 poz. 595 wraz z późniejszymi zmianami), a także rozporządzenia Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego w sprawie szczegółowego trybu przeprowadzania czynności w przewodach doktorskim i habilitacyjnym oraz w postępowaniu o nadanie tytułu profesora z dnia 15 stycznia 2004 roku (Dz.U. nr 15 poz. 128 wraz z późniejszymi zmianami). Zatem wnoszę o dopuszczenie **mgr inż. Roberta Paszkowskiego** do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Jednocześnie zwracam się z wnioskiem o wyróżnienie pracy doktorskiej Pana **mgr inż. Roberta Paszkowskiego**.

Isabelle Jendrzejewska