



Częstochowa, dn. 22.03.2016 r.

**Recenzja pracy doktorskiej**  
**mgr Grzegorza Klimkowskiego**  
**„Technologia otrzymywania, własności elektryczne**  
**i elektromechaniczne materiałów opartych na  $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ ”.**

Od czasu odkrycia przez Valaska w 1921 roku w winianie sodowo-potasowym właściwości ferroelektrycznych wkrótce minie 100 lat. Jednak dopiero od lat 50-tych ubiegłego wieku zaczęła rosnąć, najpierw powoli, a potem lawinowo ilość kryształów posiadających takie właściwości. Właściwości te zostały odkryte również w materiałach ciekło-kryształicznych, a także w ceramikach i kompozytach.

Odkrycie ferroelektryczności w materiałach ceramicznych, których koszty otrzymania są często znacznie mniejsze od kosztów otrzymania analogicznych próbek monokrystalicznych, spowodowało wręcz rewolucyjne zmiany w wykorzystaniu materiałów ferroelektrycznych, tym bardziej, że wiele specyficznych właściwości o potencjale aplikacyjnym wywodzi się od właściwości ferroelektrycznych. I tak materiały te są wykorzystywane jako elementy piezoelektryczne, kondensatory, sensory, termistory, elektrooptyczne wyłączniki światła, generatory z modulowaną częstotliwością, stabilizatory, elementy pamięci zachowawczej i wiele innych.

Wśród materiałów ferroelektrycznych specyficzną rolę zajmują tlenki o strukturze perowskitu  $\text{CaTiO}_3$ . Należą do nich między innymi  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{NaNbO}_3$ ,  $\text{PbMgO}_3$ ,  $\text{NaNbO}_3$ . Zainteresowanie tymi materiałami jest powodowane występowaniem właściwości ferroelektrycznych w temperaturach znacznie wyższych od temperatury pokojowej oraz ich odpornością na działanie agresywnych chemicznie czynników. Do tej kategorii materiałów należy również  $\text{PbTiO}_3$ . Materiał ten zawiera jednak niebezpieczny dla organizmów biologicznych ołów, co spowodowało poszukiwanie materiałów perowskitowych pozbawionych tego toksycznego pierwiastka.

W poszukiwaniu takich ferroelektryków i badaniu ich własności niemal od samego początku aktywnie uczestniczył prof. J. Suchanicz, rozwijając technologię otrzymywania materiałów ceramicznych typu  $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$  (NBT). Modyfikację własności NBT można uzyskać np. poprzez

otrzymanie stałych roztworów NBT-SrTiO<sub>3</sub>(ST). Dlatego w pełni uzasadniony jest wybrany przez doktoranta cel pracy „uzyskanie ferroelektrycznej ceramiki funkcjonalnej na bazie NBT o dużej gęstości zbliżonej do gęstości rentgenowskiej, o drobnokrystalicznej strukturze oraz zbadanie jej właściwości elektrofizycznych”. Jednocześnie w oparciu o prowadzone przez siebie badania doktorant próbował wykazać, że modyfikowanie NBT strontem i prazeodymem wpływa korzystnie na właściwości NBT i prowadzi do osiągnięcia stanu relaksorowego, pożądanego ze względów aplikacyjnych.

Sformułowanie celu i tezy pracy zostało dokonane w oparciu o rzetelne studia literaturowe, przytaczane na końcu każdego rozdziału w „Części Literaturowej”. W części tej doktorant omówił wyczerpująco zagadnienia dotyczące fizycznych podstaw ferroelektryczności oraz wywodzące się z ferroelektryczności zjawiska pokrewne, decydujące o możliwościach aplikacyjnych materiałów ferroelektrycznych.

Końcowe rozdziały tej części pracy doktorant poświęcił kryształowi i ceramice NBT. Mimo bogato cytowanej literatury zabrakło mi tutaj bardziej szczegółowego wyeksponowania prowadzonych na tym materiale badań, np. poprzez rysunki, wykresy, tabele. Rozdziały 3.7 i 3.8 zdaniem recenzenta mogły być z powodzeniem rozbudowane nawet kosztem skrócenia niektórych wstępnych rozdziałów, jeżeli doktorant nie chciał zwiększać objętości całej pracy.

„Część Doświadczalna” pracy składa się z części technologicznej, badania i oceny jakości otrzymanych ceramik oraz badań właściwości ferroelektrycznych i pokrewnych otrzymanych próbek. Otrzymanie ceramik roztworów stałych zawsze stanowiło wyzwanie technologiczne wymagające żmudnej pracy wstępnej, prowadzonej metodą prób i błędów. Doktorant, oprócz ceramik NBT i ST, otrzymał roztwory stałe NBTS30, zawierające w NBT 30% strontu oraz roztwory NBTS30PX zawierające dodatkowo prazeodym w ilości X równe odpowiednio 1; 1,5; 2 i 2,5 procent. W celu identyfikacji i sprawdzenia jakości otrzymanych próbek doktorant wykonał badania mikrostruktury i składu chemicznego. Stosował w tym celu skaningową mikroskopię elektronową (SEM), na mikroskopie Hitachi S-4700 oraz badania rentgenostrukturalne na dyfraktometrze promieniowania rentgenowskiego firmy PANalytical. Badania te zostały uzupełnione spektroskopią ramanowską otrzymanych związków. Przeprowadzone badania potwierdziły wysoką jakość otrzymanych próbek ceramicznych, a także bardzo dobrą ich gęstość strukturalną.

Część technologiczna i sprawdzenie jakości badanych próbek jest dobrze udokumentowana, a uzyskane przez doktoranta rezultaty były przedmiotem kilku publikacji w indeksowanych czasopismach naukowych.

W kolejnych, obszernych rozdziałach doktorant przedstawia swoje badania nad właściwościami ferroelektrycznymi i modyfikacjami tych właściwości poprzez przykładanie jednoosiowego ciśnienia. W końcowych rozdziałach (9 i 10) prezentuje badania właściwości elektromechanicznych i mechanicznych pod kątem możliwości aplikacyjnych otrzymanych próbek. Za bardzo ważne rezultaty można uznać pokazanie, że wprowadzenie do NBT jonów strontu i prazeodymu wpływa korzystnie na wzmocnienie właściwości piezoelektrycznych ceramiki NBTS30P2.5. Ponadto we wszystkich badanych próbkach obserwowano wzmocnienie cech relaksacyjnych, zwiększanie wartości elektro-odkształcenia oraz zmniejszanie jego histerezy, obniżanie pola koercji, a także wzmocnienie własności mechanicznych.

Prezentowane w pracy doktorskiej rezultaty pozwalają stwierdzić, że doktorant zrealizował zasadniczy cel swojej pracy, a postawioną na początku tezę można uważać za udowodnioną.

Uważam, że badania i sposób prezentacji uzyskanych wyników zostały wykonane starannie i świadczą o dużych umiejętnościach i posiadanej wiedzy doktoranta. Należy sadzić, że wkrótce również wyniki badań właściwości elektromechanicznych staną się przedmiotem publikacji.

Niezależnie od wysokiej oceny dorobku i pracy doktoranta chciałbym wypunktować niektóre słabsze strony recenzowanej pracy doktorskiej, które dotyczą przede wszystkim usterek natury redakcyjnej:

1. W zapisie dziesiętnym stosuje się przecinki, a nie kropki.
2. Brak zbiorczego wykazu literatury.
3. Błędy- tzw. literówki w tekście. Np. na stronie 43 jest „Barszczyńska”, a powinno być „Braszczyńska”. Na szczęście jest ich niewiele i nie wypaczają odbioru treści pracy, dlatego recenzent zauważonych „literówek” nie wykazuje.
4. Przenikalność elektryczna jest niepoprawnie zamiennie nazywana dielektryczną.
5. Doktorant nie artykułuje jednoznacznie, czy prezentowane wyniki dotyczą części rzeczywistej przenikalności, czy też całkowitej. Dysponując tangensem stratności można było wyniki tego tangensa i przenikalności elektrycznej przedstawić w jednym rozdziale.
6. Brak konsekwencji w stosowaniu układu jednostek SI. Bary nie są jednostką SI.

Uwagi krytyczne nie wpływają na ogólny, pozytywny odbiór pracy, tym bardziej, że tematyka badawcza dotyczy ferroelektrycznych ceramiek, którymi z różnym powodzeniem zajmują się renomowane centra badań nad ferroelektrycznością na całym świecie. Znaczącą i wartościową cegiełkę do tych badań dorzuca swoją pracą doktorską mgr Grzegorz Klimkowski.

Przedstawiona do recenzji dysertacja spełnia wszystkie ustawowe wymagania stawiane pracom doktorskim, uzyskane wyniki są na wysokim poziomie naukowym i dlatego wnioskuję o dopuszczenie mgr Grzegorza Klimkowskiego do obrony swojej pracy doktorskiej.

