

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

Kraków, 22.01.2021

## RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr Kamili Kluczewskiej-Chmielarz

pt.:

### **"Wpływ warunków technologicznych na właściwości tytanianu sodowo-bismutowego $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ "**

opracowana na zlecenie Rady Wydziału Nauk Ścisłych i Technicznych

Uniwersytetu Śląskiego

(pismo Dziekana Wydziału Nauk Ścisłych i Technicznych UD-3 z dnia 16.12.2020r.)

#### **Ogólna charakterystyka pracy doktorskiej**

Gustav Rosse, odkrywając w połowie XIX wieku w górach Ural nieznaną wcześniej materiał skalny, który nazwał potem perowskitem na cześć rosyjskiego arystokraty i mineraloga Lwa Aleksiejewicza Pierowskiego, z pewnością nie mógł przypuszczać, że ten rodzaj tlenków, z których zbudowany był w/w minerał, stanie się aż po współczesne czasy obiektem zainteresowań ze strony "materiałowców", chemików czy też fizyków. Niewątpliwie ma to związek z faktem, że około 90% metalicznych pierwiastków układu okresowego może tworzyć stabilne związki o strukturze perowskitu o ogólnym wzorze  $\text{ABO}_3$ . Dzięki postępowi wiedzy osiągniętemu na przestrzeni ostatnich kilkunastu lat pojawiła się nowa klasa tworzyw ceramicznych o strukturze perowskitu, określana mianem materiałów inteligentnych. Do tego typu materiałów zaliczają się także **ferroelektryki**, które wykazują zdolność do zmiany swoich właściwości fizycznych w wyniku działania określonego czynnika zewnętrznego. Szeroką gamę ceramicznych materiałów o właściwościach ferroelektrycznych, w tym relaksorowych, w postaci mono- oraz polikrystalicznej, tworzą tytaniany, wśród których reprezentacyjnym przedstawicielem jest roztwór stały  $\text{PbZrO}_3$ - $\text{PbTiO}_3$ , zwany w skrócie PZT. Z uwagi na wytyczne, zawarte w dyrektywie RoHS z dnia 3 lipca 2019 r., określające dopuszczalny limit ołowiu w urządzeniach elektronicznych

wprowadzanych na rynek Unii Europejskiej na maksymalnym poziomie 1000 ppm, koniecznym stało się opracowanie bezołowiowych materiałów ferroelektrycznych o właściwościach porównywalnych z PZT. Jednym z bardziej obiecujących kandydatów jest tytanian sodowo-bizmutowy o wzorze  $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$  (NBT).

Pomimo, że NBT zachowuje polaryzację spontaniczną w temperaturach znacznie wyższych od temperatury pokojowej, to jednak jego praktyczne wykorzystanie w technice jest ograniczone. Dotyczy to zwłaszcza właściwości piezoelektrycznych, które wypadają znacznie gorzej na tle ferroelektryków typu PZT. Jednym z powodów takiego stanu rzeczy są trudności pojawiające się przy otrzymywaniu polikrystalicznego materiału NBT o zdefiniowanym składzie fazowym i chemicznym, który charakteryzowałby się jednocześnie wysoką jednorodnością pod względem mikrostruktury. W przypadku powszechnie stosowanej w tym celu metody reakcji w fazie stałej, na etapie wysokotemperaturowej obróbki termicznej, pojawia się niepożądany efekt parowania sodu i bizmutu. W świetle tych faktów istnieje uzasadniona potrzeba prowadzenia dalszych badań, które pozwoliłyby na ustalenie związku pomiędzy warunkami technologicznymi a temperaturową stabilnością parametrów elektrycznych i mechanicznych materiałów ferroelektrycznych o składzie  $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$  (NBT). Temu zagadnieniu poświęcona została rozprawa doktorska mgr Kamili Kluczewskiej-Chmielarz, zatytułowana *"Wpływ warunków technologicznych na właściwości tytanianu sodowo-bizmutowego  $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ "*.

W czasie, gdy Doktorantka rozpoczynała swoje badania, w literaturze przedmiotu istniały jedynie nieliczne, niekompletne, a czasami nawet sprzeczne z sobą dane eksperymentalne dotyczące właściwości ferroelektrycznych NBT. Prawdopodobną przyczyną takiego stanu rzeczy mogły być różne warunki technologiczne w procesie ich wytwarzania. Skąpa okazała się także wiedza na temat wielkości prądów ładowania i rozładowania oraz charakterystyk prądowo-napięciowych, a także wpływu zewnętrznego pola elektrycznego na te parametry. Zatem wybór tematu pracy należy uznać za w pełni uzasadniony, mając na uwadze zarówno jej aspekt poznawczy, jak i aplikacyjny. Wpisuje się on także w nurt tematyki badawczej realizowanej w Katedrze Materiałów Funkcjonalnych Uniwersytetu Pedagogicznego w Krakowie. Przedłożona do recenzji praca doktorska została przygotowana pod merytoryczną opieką naukową dr hab. Doroty Sitko, prof. UP, która posiada wieloletnie doświadczenie oraz znaczący dorobek publikacyjny w zakresie badań nad materiałami ferroelektrycznymi. Dr inż. Piotr Czaja pełnił natomiast w tym przewodzie doktorskim funkcję promotora pomocniczego.

Teza pracy doktorskiej opiera się na założeniu, iż różne warunki technologiczne otrzymywania jednofazowego materiału na bazie tytanianu sodowo-bismutowego o składzie  $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$  powinny istotnie wpłynąć na jego mikrostrukturę, a co za tym idzie, także na jego właściwości dielektryczne, elektryczne, ferroelektryczne i mechaniczne. W tym kontekście nadrzędnym celem pracy było opracowanie prostej i taniej metody wytwarzania w/w materiału wykazującego wysoką stabilność fazy ferroelektrycznej.

Aby udowodnić postawioną tezę pracy mgr Kamila Kluczevska-Chmielarz w sposób racjonalny sformułowała plan badawczy, którego realizacja wymagała od Niej wiedzy z różnych dyscyplin naukowych, począwszy od nauki o procesach ceramicznych, poprzez chemię ciała stałego, a na fizyce ciała stałego skończywszy. Ponadto Autorka musiała wykazać się dużym doświadczeniem w zakresie charakteryzowania właściwości w/w materiałów przy użyciu szerokiej gamy technik badawczych, takich jak: skaningowa mikroskopia elektronowa w połączeniu ze spektroskopią dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego (SEM-EDS), dyfraktometria rentgenowska (XRD), spektroskopia Ramana (FTIR), a także badaniami wybranych parametrów elektrycznych, takich jak: pomiary przenikalności i stratności w funkcji temperatury i częstotliwości, pomiary termiczne z wykorzystaniem kalorymetrii i dylatometrii czy ferroelektryczne badania pętli histerezy. Uzupełnieniem tak bogatego wachlarza technik badawczych były także pomiary właściwości piroelektrycznych, piezoelektrycznych oraz mechanicznych wytworzonych materiałów.

W mojej ocenie przyjęte przez mgr Kamilę Kluczewską-Chmielarz kluczowe założenia pracy doktorskiej były słuszne, zaś podstawowy cel został sformułowany poprawnie.

Przedstawiona do recenzji praca doktorska jest napisana w języku polskim i tradycyjnie składa się z dwóch części: studialnej i doświadczalnej – w sumie liczy 140 stron maszynopisu. Część studialna poprzedzona została 1-stronicowym streszczeniem zredagowanym zarówno w języku polskim jak i angielskim, a w dodatku - obszernym wykazem skrótów i symboli użytych w pracy, po którym został napisany krótki wstęp oraz sformułowany cel i teza pracy. Część studialna pracy, podzielona na numerowane rozdziały i podrozdziały, obejmuje łącznie 35 stron tekstu, w których przytoczono 120 odnośników literaturowych. W drugiej części rozprawy doktorskiej, liczącej 68 stron, zamieszczone zostały, w postaci graficznej lub tabelarycznej, wyniki badań właściwości: strukturalnych, mikrostrukturalnych, termicznych, dielektrycznych, elektrycznych, elektromechanicznych i mechanicznych otrzymanych materiałów ferroelektrycznych. W rozdziale tym Autorka dokonała także wnikliwej analizy otrzymanych wyników. W skład pracy wchodzi także podrozdział 3, w którym Doktorantka dokonała podsumowania uzyskanych wyników badań,

w oparciu o które sformułowała wnioski. Na końcu rozprawy zamieszczony został zbiór piśmiennictwa ze 157 pozycjami literaturowymi. Do pracy dołączono spis rysunków (65 pozycji) oraz tabel (17 pozycji), a ponadto wykaz osiągnięć naukowych Autorki oraz dokument potwierdzający przyjęcie jednej z prac do druku.

### Ocena części studialnej

W skład pierwszego rozdziału części studialnej pracy doktorskiej wchodzi 5 podrozdziałów, w ramach których Doktorantka dokonała krótkiego przeglądu literatury naukowej dotyczącej podstawowych pojęć z zakresu fizykochemii ciała stałego, ze szczególnym uwzględnieniem właściwości dielektrycznych oraz ferroelektrycznych materiałów. W tym fragmencie pracy znalazły się także informacje na temat możliwości aplikacyjnych ferroelektryków. W rozdziale 1.5 Autorka na czterech stronach przedstawiła aktualny stan wiedzy na temat właściwości fizykochemicznych tytanianu sodowo-bismutowego. W części studialnej pracy w sposób wyczerpujący zostały także opisane te metody eksperymentalne, z których Doktorantka korzystała realizując swoją pracę doktorską. W sposób prawidłowy dokonany został także dobór ilustracji i wzorów fizycznych odnoszących się do poszczególnych technik badawczych. Warto nadmienić, że rozdział ten posiada cechy skondensowanego "miniskryptu" adresowanego do studentów i doktorantów na temat wybranych technik badawczych, umożliwiających charakterystykę materiałów funkcjonalnych dla szeroko pojętej elektroniki i elektrotechniki pod względem ich właściwości:

- dielektrycznych (*przenikalność i stratność dielektryczna, charakterystyki prądowo-napięciowe, prądy ładowania i rozładowania*),
- elektrycznych (*przewodnictwo stałe i zmiennoprądowe*),
- ferroelektrycznych (*pomiary piroelektryczne, piezoelektryczne oraz pętli histerezy elektrycznej*),
- mechanicznych.

Wartościowym uzupełnieniem treści tego rozdziału jest obszerny opis standardowych technik badawczych stosowanych przy charakterystyce materiałów ceramicznych pod względem ich struktury (*dyfrakcja rentgenowska, spektroskopia ramanowska*), morfologii (*skaningowa mikroskopia elektronowa*), a także właściwości termicznych (*pomiary dylatometryczne, kalorymetryczne, termoelektryczne*).

W trakcie czytania tej warstwy rozprawy doktorskiej recenzentowi nasunęły się pojedyncze uwagi krytyczne o niewielkim wpływie na jej poziom merytoryczny:

- 1) Przy definiowaniu pojęcia "materiały ceramiczne" należy podawać jego pełną wersję, która często jest cytowana w licznych książkach autorstwa prof. R. Pampucha.
- 2) Podrozdział 1.3, niezmiernie ważny z punktu widzenia tezy pracy, powinien być uzupełniony o szczegółową informację na temat sposobów deformacji struktury perowskitu.
- 3) Nie jest wskazane stosowanie jednostek spoza układu SI, takich jak Å, które zostały zamieszczone w Tabeli 1.2.
- 4) Niedosyt budzi brak głębszej charakterystyki właściwości fizykochemicznych tytanianu sodowo-bismutowego, np. przez tabelaryczne zestawienie najważniejszych parametrów, z uwzględnieniem wpływu modyfikacji chemicznej, metodyki syntezy materiału i jego mikrostruktury.
- 5) Brak krytycznego podsumowania części literaturowej, z którego jasno wynikałby cel pracy oraz zakres zaproponowanych badań.
- 6) Opis technik badawczych wykorzystanych w pracy powinien być przedstawiony w części doświadczalnej, a nie studialnej.
- 7) Należy uznać za zbędne ponowne określanie zmiennych występujących w równaniach, skoro informacje o nich podano wcześniej w wykazie skrótów i symboli użytych w pracy.
- 8) Zwraca także uwagę niepoprawnie przyjęte nazewnictwo w odniesieniu do niektórych typów defektów punktowych sieci krystalicznej. Poprawny termin określający luki kationowe lub anionowe to "wakancje", a nie "wakansje", natomiast poprawny termin "wakansja (ładunek +1)" to "wakancja pojedynczo zjonizowana".

Oceniając całość części studialnej rozprawy należy podkreślić, że sposób, w jaki Doktorantka ją opracowała, świadczy o Jej dużej umiejętności do krytycznego spojrzenia na dotychczasowe dane literaturowe. W ocenie recenzenta opracowanie literaturowe zawiera wszystkie niezbędne informacje do tego, by w sposób przejrzysty umiejscowić tematykę pracy na tle aktualnego stanu wiedzy w zakresie badań nad funkcjonalnymi materiałami ceramicznymi.

### **Ocena części doświadczalnej**

Część doświadczalną Autorka rozpoczęła od syntetycznego opisu procedury wytwarzania materiałów ceramicznych użytych do badań. Do syntezy proszków o składzie

nominalnym  $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$  zostały wytypowane dwie metody. Pierwsza z nich to powszechnie stosowana, chociaż niepozbawiona wad, metoda reakcji w stanie stałym, zaś druga to wysokociśnieniowa metoda prasowania na gorąco, która po części eliminuje wady wynikające z zastosowania pierwszej z nich. Należy podkreślić, że niezależnie od zastosowanej metody wytwarzania, otrzymanie jednofazowych próbek o założonym składzie nominalnym jest od strony eksperymentalnej przedsięwzięciem bardzo trudnym w realizacji i nieraz, dla uzyskania zadawalających wyników, nieodzowne jest przeprowadzenie wielu prób. Warto w tym miejscu podkreślić, że przy przygotowywaniu materiału badawczego i doborze metodyki badawczej mgr Kamila Kluczevska-Chmielarz dołożyła wszelkich starań, aby dotrzymać najwyższych standardów w tym zakresie. Stosowane w pracy materiały wyjściowe były wysokiej czystości (99%), a przeprowadzone czynności związane z preparatyką próbek ograniczyły do minimum możliwość niekontrolowanego wpływu zanieczyszczeń na właściwości fizykochemiczne otrzymanych materiałów. Realizując przemyślane i dobrze zaplanowane procedury zgodnie z założeniami pracy, Doktorantka otrzymała cztery rodzaje spieków ceramicznych o gęstości powyżej 95%. Próbki te różniły się pod względem obróbki termicznej, gdyż przy ich przygotowaniu zastosowano różne czasy wygrzewania oraz krotności etapu spiekania swobodnego ( $1100^\circ\text{C}/1\text{h}/1160^\circ\text{C}/1,5\text{h}$  (próbka S1-referencyjna)), ( $1100^\circ\text{C}/1\text{h}/1160^\circ\text{C}/24\text{h}$  (próbka S2)), ( $1100^\circ\text{C}/1\text{h}/1160^\circ\text{C}/1,5\text{h}/\text{mielenie}/1160^\circ\text{C}/1,5\text{h} / 1160^\circ\text{C}/1,5\text{h}$  (próbka S3)) oraz zabieg spiekania na gorąco (próbka S4). Ponadto w celu sprawdzenia wpływu warunków technologicznych na zakres temperaturowy występowania fazy ferroelektrycznej oraz inne właściwości fizykochemiczne zastosowano procedurę polaryzacji otrzymanych spieków w warunkach zewnętrznego pola elektrycznego.

W kolejnym kroku Doktorantka skoncentrowała swoją uwagę na ocenie pod względem fizykochemicznym wytworzonych materiałów w trzech głównych obszarach badawczych, które zostały przedstawione w podrozdziałach 2.4, 2.5 i 2.6. Pierwszy z nich dotyczył badań strukturalnych próbek i obejmował jakościową i ilościową analizę składu fazowego przy użyciu XRD. W oparciu o te badania potwierdzono otrzymanie praktycznie jednofazowych spieków NBT o strukturze regularnego perowskitu z symetrią fazy romboedrycznej ( $R3c$ ), w obrębie której wykształciła się także niewielka ilość fazy tetragonalnej ( $P4bm$ ). Interesującym wnioskiem wpływającym z analizy rentgenograficznej było stwierdzenie zaniku fazy tetragonalnej w badanych próbkach S1 i S3, poddanych uprzednio polaryzacji w zewnętrznym polu elektrycznym, wskutek jej transformacji w fazę romboedryczną o właściwościach ferroelektrycznych. Ewolucja tych zmian strukturalnych została przez

Autorkę wyczerpująco wyjaśniona w oparciu o wyniki analizy widm ramanowskich. Ponadto dogłębna analiza tych widm pozwoliła Jej uchwycić subtelne różnice strukturalne w próbkach S2 i S3, które, jak słusznie zinterpretowała, wynikały z wpływu warunków technologicznych przyjętych przy ich otrzymywaniu na odstępstwo od składu stechiometrycznego w podsięci kationowej w kierunku niedoboru kationów sodu i bizmutu.

Ostatnim etapem tego zakresu badań były obserwacje morfologiczne serii spieków NBT metodą SEM-EDS, z których Autorka wysunęła szereg ważnych wniosków. Między innymi stwierdziła, że warunki technologiczne otrzymywania badanych próbek w sposób istotny wpływają na wielkość ziaren, a także na udział objętościowy i wielkość porów międzyaglomeratowych.

W dalszej części pracy Doktorantka przystąpiła do oceny właściwości dielektrycznych otrzymanych próbek. Przedstawione w podrozdziałach 2.7 i 2.8 temperaturowo-częstotliwościowe zależności przenikalności dielektrycznej i stratności próbek ujawniają w sposób oczywisty wpływ warunków technologicznych na ich właściwości dielektryczne. Okazuje się, że zaproponowany przez Doktorantkę zabieg 4-krotnego spiekania próbki NBT (S3) spowodował znaczący wzrost przenikalności elektrycznej jak i stratności dielektrycznej. Najgorsze właściwości dielektryczne odnotowano w przypadku próbki S1 poddanej 2-krotnemu spiekaniu.

Kolejnym niezmiernie ważnym wnioskiem wypływającym z tych badań jest stwierdzenie występowania dwóch anomalii. Pierwszej związanej z temperaturą depolaryzacji, w trakcie której zanika uporządkowanie długozasięgowe fazy ferroelektrycznej oraz drugiej - w okolicy maksimum przenikalności dielektrycznej, wskazującej na osiągnięcie przez próbki stanu metastabilnego wskutek współistnienia w nich zarówno fazy romboedrycznej i tetragonalnej. Godną uwagi informacją było odnotowanie w próbce S3 najwyższej temperatury depolaryzacji, która znajduje także potwierdzenie w wynikach badań strukturalnych. Kolejnym osiągnięciem Doktorantki była poprawa właściwości ferroelektrycznych badanych próbek w wyniku zastosowania polaryzacji w zewnętrznym polu elektrycznym. Najkorzystniejszy efekt uzyskano dla próbki S3, w której potwierdzono wzrost stopnia uporządkowania domen ferroelektrycznych, i co więcej, wzrost temperaturowego zakresu stabilności termicznej dla długozasięgowego stanu ferroelektrycznego za sprawą nieznacznego podwyższenia temperatury depolaryzacji.

Przedstawione w podrozdziale 2.8 wyniki pomiarów przewodnictwa elektrycznego stałoprądowego i zmiennoprądowego również potwierdzają istnienie wspomnianych wcześniej charakterystycznych anomalii związanych z temperaturami depolaryzacji i

maksimum przenikalności dielektrycznej. Ponadto Autorka opierając się na kwantowo mechanicznej teorii przewodnictwa elektrycznego w sposób przekonujący uzasadniła sens fizyczny wyznaczonych energii aktywacji.

Rozdział 2.9 poświęcono badaniom przewodnictwa elektrycznego otrzymanych w pracy próbek w różnych temperaturach poprzez określenie ich modułu zespolonego przy użyciu elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej. Na podstawie uzyskanych widm impedancyjnych Doktorantka w oparciu o dopasowanie modelowego układu połączeń elektrycznych (obwodu zastępczego) określiła pojemność elementów mikrostruktury materiałów polikrystalicznych, na które składają się granice międzyziarnowe (w zakresie niskich częstotliwości) oraz wewnątrz ziaren (w zakresie wysokich częstotliwości). Wg Autorki zaobserwowane zmiany w wartościach czasu relaksacji obu składowych elementów mikrostruktury tłumaczy się odmiennym składem chemicznym granic międzyziarnowych i wewnątrz ziaren próbek.

Kolejne zagadnienie przedstawione w podrozdziale 2.10 dotyczyło określenia wpływu warunków technologicznych otrzymywania próbek na ich właściwości termoelektryczne. W analogi do wyników pomiarów dielektrycznych czy też elektrycznych zaobserwowane temperaturowe zmiany współczynnika Seebeck'a w pełni korespondują z temperaturą depolaryzacji oraz temperaturą maksimum przenikalności dielektrycznej. Na podstawie tych badań Autorka w sposób jednoznaczny ustaliła nie tylko rodzaj nośników ładunku lecz także ich koncentrację w interesującym zakresie temperatur ekspozycji w zależności od rodzaju badanych próbek.

Cennym uzupełnieniem tego zakresu prac badawczych są charakterystyki prądowo-napięciowe uzyskane dla próbki odniesienia (S1). Jednym z wielu aspektów tych badań było m. in. oszacowanie współczynnika określającego stan pułapkowania ładunków, którego poziom zależy nie tylko od przyłożonego napięcia oraz temperatury lecz także od morfologii materiału.

Dużą wartość poznawczą mają zamieszczone w podrozdziale 2.12 wyniki pomiarów prądów polaryzacji i depolaryzacji, które wcześniej nie były przedmiotem badań w przypadku NBT. W oparciu o wyniki pomiarów prądów ładowania Autorka wyznaczyła "czas nasycenia" polaryzacji dla spieku S1 i w sposób właściwy powiązała tę wielkość fizyczną z natężeniem przyłożonego pola elektrycznego oraz temperaturą w kontekście procesu orientacji domen oraz przemieszczania swobodnych i/lub zlokalizowanych ładunków w materiale ferroelektrycznym. Kolejnym cennym wnioskiem wpływającym z tych pionierskich badań było stwierdzenie, że występowanie długotrwałych prądów depolaryzacji



w obszarze współistnienia faz romboedrycznej i tetragonalnej może wynikać z przypadkowego zorientowania stabilnych romboedrycznych obszarów polarnych, jak również wskutek uwolnienia ładunków zlokalizowanych w tych obszarach, bądź na granicach międzyziarnowych, w badanym materiale polikrystalicznym. Korzystając z tych danych Autorka oszacowała całkowity ładunek depolaryzacji, a także energie aktywacji procesu depolaryzacji dla zakresów występowania fazy ferroelektrycznej oraz dla obszaru współistnienia faz romboedrycznej i tetragonalnej. Należy oczekiwać, że w/w wyniki eksperymentalne zostaną zauważone przez specjalistów zajmujących się w/w zagadnieniami, co przełoży się także na liczne cytowania.

W podrozdziale 2.13 Doktorantka zajęła się opisem wyników badań właściwości ferroelektrycznych wytworzonych spieków. Ważnym spostrzeżeniem wpływającym z badań pętli histerezy dielektrycznej jest to, że warunki technologiczne wytwarzania NBT w sposób istotny wpływają na kształt tej pętli, pozwalając na osiągnięcie stanu jej pełnego nasycenia. Zastosowanie zabiegu 4-krotnego etapu obróbki termicznej próbki S3 prowadzi do podwyższenia wartości polaryzacji resztkowej przy niezmiennym poziomie pola koercji. Z kolei w przypadku próbek S1 i S4 ma miejsce spadek polaryzacji, który prowadzi do wzmacniania ich cech relaksacyjnych. Godnym uwagi jest fakt braku zniekształcenia pętli histerezy aż do 220°C jedynie w przypadku próbki S3, co świadczy o istnieniu w próbce stabilnych obszarów polarnych. Wzmocnienie stanu uporządkowania domen do wyższych temperatur, sięgających 240°C, możliwe było dzięki spolaryzowaniu tej próbki, co przekłada się na wzrost zarówno pola koercji, jak i polaryzacji resztkowej w odróżnieniu do pozostałych próbek S1, S2 i S4. Komplementarnym uzupełnieniem tych badań były przedstawione przez Doktorantkę wyniki pomiarów właściwości piroelektrycznych i piezoelektrycznych otrzymanych materiałów. Spośród wszystkich badanych próbek najwyższy efekt piezoelektryczny wykazywała próbka S3 o parametrach odpowiednio:  $d_{33}=101\text{pC/N}$  i  $k_{33}=31\%$ , zaś najniższy próbka S4 dla której odnotowano  $d_{33}=69\text{pC/N}$  i  $k_{33}=18\%$ . Warto również dodać, że pierwsza z wymienionych próbek odznacza się także stosunkowo szerokim zakresem stabilności właściwości piezoelektrycznych. Z kolei pomiary piroelektryczne wykazały największy wzrost polaryzacji resztkowej oraz temperatury depolaryzacji dla spieku S3, co znajduje odbicie w pomiarach pętli histerezy. Korzystne wartości tych parametrów Autorka uzasadniła istnieniem w tej próbce stabilnych obszarów polarnych powyżej temperatury depolaryzacji.

Zadowalającą zgodność z rezultatami badań strukturalnych i dielektrycznych otrzymanych próbek uzyskano także w odniesieniu do wyników pomiarów ich właściwości

termicznych, które obejmowały badania kalorymetryczne (podrozdział 2.14) i rozszerzalność termiczną (podrozdział 2.15). Szczegółowa analiza krzywych DSC(T) uzyskana dla niespolaryzowanych i spolaryzowanych próbek S1 i S3 pozwoliła Doktorantce na oszacowanie entalpii efektów cieplnych w obszarach występowania anomalii i skorelowanie tych danych z udziałem objętościowym fazy romboedrycznej, który dla spolaryzowanej próbki S3 osiągnął najwyższą wartość.

O możliwości poszerzenia obszaru zastosowań praktycznych badanych w niniejszej pracy materiałów przemawiają wyniki właściwości mechanicznych wyznaczone metodą ultradźwiękową, które zostały opisane podrozdziale 2.16. Obecność dużych ziaren w próbce S2 sprawia, że materiał ten w mniejszym stopniu ulega odkształceniu, niż miało to miejsce w pozostałych przypadkach. Generalnie wartości modułu Younga, modułu ścinania, a także modułu odkształcenia objętościowego dla wszystkich badanych próbek były wysokie, co oznacza, że można je zaliczyć do grupy tzw. materiałów sztywnych.

Po krótkim, bo liczącym zaledwie 2 strony podsumowaniu wyników badań Autorka sformułowała wnioski, które raczej są powieleniem podsumowania najważniejszych osiągnięć pracy. Zdaniem recenzenta wnioski powinny być sformułowane w postaci punktów i zawierać wszystkie interesujące rezultaty osiągnięte w pracy.

Po uważnej analizie części doświadczalnej oraz podsumowania i wniosków recenzent czuje się zobligowany do poruszenia kilku kwestii polemicznych oraz zadania pytań, do których Autorka będzie miała możliwość ustosunkować się podczas publicznej obrony:

- 1) W podrozdziale 2.1. poświęconym opisowi procedury przygotowania próbek brak jest informacji o producentach materiałów wyjściowych.
- 2) W celu określenia gęstości względnej spieków zamiast danych literaturowych należało wykorzystać dostępne dane rentgenograficzne do obliczenia gęstości teoretycznej badanych próbek. Ponadto należy sprecyzować termin "gęstość próbek wyznaczony metodą Archimedes", którą przyjęto określać jako "gęstość pozorną". Poza tym dla pełniejszego wyjaśnienia zjawisk fizykochemicznych badanych próbek znajomość gęstości piknometrycznej, a co za tym idzie porowatości otwartej i zamkniętej, byłaby wręcz nieoceniona.
- 3) W związku z obecnością w badanych spiekach porów międzyaglomeratowych o znacznych rozmiarach, które w sposób oczywisty wpływają na obniżenie gęstości względnej próbek, nasuwa się pytanie, czy porowatość spieków, zwłaszcza próbek S2 i S3, będzie wpływać na ich właściwości transportowe i mechaniczne.

- 4) Dogłębna analiza wpływu warunków technologicznych otrzymywania spieków na ich mikrostrukturę, a co za tym idzie właściwości fizykochemiczne, jest możliwa na podstawie znajomości rozkładu wielkości ziaren.
- 5) Autorka na wstępie każdego z podrozdziałów opisywała metodykę badawczą zastosowaną w badaniach własnych, podając przy tym typ urządzenia badawczego. Takiej informacji zabrakło w przypadku skaningowej mikroskopii elektronowej oraz elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej.
- 6) Dla większej przejrzystości należałoby dane z pomiarów przewodnictwa elektrycznego próbek zestawić tabelarycznie, podając zakresy temperatur, w których była wyznaczana energia aktywacji oraz wartości energii aktywacji oraz przewodności właściwej dla szeregu temperatur.
- 7) Do analizy porównawczej wyników badań wszystkich próbek zwyczajem jest przedstawienie tych danych w ujednocionej skali osi współrzędnych.
- 8) Wydaje się, że dodatkowy zabieg technologiczny polegający na wygrzewaniu próbki S4 w tlenie lub powietrzu wywołałby spadek odstępstwa od stechiometrii w podsięci tlenu i tym samym poprawę jej właściwości ferroelektrycznych.

### **Podsumowanie**

Praca napisana została poprawną polszczyzną, lecz strona edytorska budzi szereg zastrzeżeń, gdyż znalezione w niej błędy stylistyczne i redakcyjne były liczne.

Przedstawiona do recenzji praca doktorska opiera się na czterech publikacjach, należących do tzw. listy filadelfijskiej o łącznym współczynniku oddziaływania  $IF=8,727$ , i co ważne, pod względem tematycznym korespondują one z zawartością rozprawy doktorskiej.

Należy podkreślić, że obszerny materiał eksperymentalny uzyskany w toku badań, poddany został przez Autorkę wnikliwej analizie, na podstawie której dokonane zostało podsumowanie wyników. Poprawnie dobrana metodyka badawcza wskazuje, że mgr Kamila Kluczevska-Chmielarz nie tylko sprawnie porusza się w swojej tematyce badawczej, ale przede wszystkim podejmuje właściwe decyzje ukierunkowane na wytworzenie nowych ferroelektrycznych materiałów funkcjonalnych poprzez zmianę warunków technologicznych otrzymywania tytanianu sodowo-bismutowego, będącego nowego typu materiałem do zastosowań w przemyśle elektronicznym i elektrotechnicznym.

Z pełnym przekonaniem stwierdzam, że założone cele pracy doktorskiej zostały osiągnięte, zaś przedstawione wyżej uwagi o charakterze krytycznym i polemicznym, nie zmieniają mojej pozytywnej opinii o recenzowanej pracy.

Warty podkreślenia jest pokaźny dorobek publikacyjny Autorki, obejmujący między innymi 27 publikacji z Thompson Reuters Master Journal List (stan z października 2020) oraz 9 wystąpień na krajowych i międzynarodowych konferencjach.

Według mojej opinii przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska Pani mgr Kamili Kluczewskiej-Chmielarz spełnia 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 na tej podstawie wnoszę do Rady Wydziału Nauk Ścisłych i Technicznych Uniwersytetu Śląskiego o dopuszczenie jej do publicznej obrony.



Wpłynęło 28.01.2021r.