

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, 18.09.2023

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr Ireny Gruszki

pt:

**"Synteza ceramik z polimerowych prekursorów i hodowla monokryształów
 $\text{PbFe}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_3$, $\text{PbFe}_{0,5}\text{Ta}_{0,5}\text{O}_3$, $\text{AgNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$ i $\text{Ag}_{1-x}\text{Li}_x\text{NbO}_3$
oraz porównanie ich właściwości fizycznych"**

opracowana na zlecenie Rady Naukowej Instytutu Inżynierii Materiałowej
Uniwersytetu Śląskiego

(pismo Zastępcy Dyrektora Instytutu Inżynierii Materiałowej Wydziału Nauk Ścisłych
i Technicznych WliNOM.4020.7.2019 z dnia 17.07.2023r.)

Ogólna charakterystyka pracy doktorskiej

Naturalne **perowskity**, czyli minerały o strukturze krystalicznej podobnej do tytanianu(IV) wapnia, które często spotykane są w skałach wulkanicznych, nazwane zostały ostatnio "paliwem przyszłości" z uwagi na możliwości ich zastosowania w produkcji wysokowydajnych paneli fotowoltaicznych. Niewątpliwie ma to związek z ich unikalnymi właściwościami fizykochemicznymi, które w świecie nauki na przestrzeni dekad zawsze wywoływały niemałe zamieszanie z powodu ich nowych możliwości zastosowania. Dobitnym tego przykładem mogą być również perowskitowe materiały ferroelektryczne, które w niedalekiej przyszłości będą miały swój ponadprzeciętny wkład w rozwój gospodarki energetycznej, dzięki możliwości wytworzenia z nich ultra-kondensatorów o ekstremalnie stałej dielektrycznej, zdolnych do magazynowania energii elektrycznej. To najnowsze osiągnięcie ma swój początek z chwilą odkrycia w roku 1943 właściwości ferroelektrycznych w tytanianie baru - BaTiO_3 , które stało się bodźcem do nieustannego rozwoju badań nad dielektrykami na bazie tlenkowych perowskitów.

Mnogość związków typu ABO_3 , w których duży kation zajmuje pozycję A, a kation mały pozycję B, łatwość otrzymywania złożonych perowskitów i ich roztworów stałych, a także możliwość zmiany składu chemicznego poprzez wprowadzenie różnego rodzaju domieszek w obrębie obu podsieci kationowych, oferują dzisiaj wręcz nieograniczone możliwości w zakresie modyfikowania właściwości fizykochemicznych tych materiałów.

Szczególnie interesującą grupą związków, zarówno z punktu widzenia poznawczego jak i aplikacyjnego, są **niobiany**, których właściwości piezoelektryczne zostały obszernie omówione w monografii, pt. "*Ferroelektryczność niobianów*", autorstwa Czesława Kusia. Zgodnie z cytowaną wyżej pozycją literaturową niobiany należą do grupy perowskitów, opisanych formułą $A^I B^V O_3$. W węźle kationu A mogą znajdować np. jony srebra, częściowo podstawiane kationami Li^+ lub K^+ , dzięki czemu wzmocnieniu ulegają właściwości ferroelektryczne tych związków. Z kolei kation B, jest obsadzany przez pięciowartościowy jon niobu, który może być częściowo zastąpiony tantalem, co skutkuje z kolei poprawą właściwości antyferroelektrycznych. Tego rodzaju bezołowiowe materiały o składach: $Ag_{1-x}Li_xNbO_3$ (ALN), $Ag_{1-x}K_xNbO_3$ (AKN), $AgNb_{1-x}Ta_xO_3$ (ATN), w których kierunek polaryzacji spontanicznej można zmieniać jedynie zewnętrznym polem elektrycznym, wyróżniają się szeregiem unikalnych właściwości fizycznych, w tym wysoką przenikalnością elektryczną oraz silnym efektem piezoelektrycznym, piroelektrycznym i elektroptycznym, a przy tym charakteryzują się wysoką stabilnością mechaniczną i termiczną, co predestynuje je do zastosowania w piezotronice fal akustycznych i ultradźwiękowych czy też dielektronice elementów i układów piezoelektrycznych.

W połowie XX wieku G.A. Smoleński dokonał modyfikacji chemicznej niobianów perowskitowych, w których podsić kationu A została całkowicie zapełniona jonem ołowiu, natomiast dostępne pozycje w podsieci B obsadzone zostały po połowie pięciowartościowym jonem niobu oraz trójwartościowym żelazem o własnościach magnetycznych, co pozwoliło uzyskać multiferroik o składzie $Pb(Fe_{0,5}Nb_{0,5})O_3$ (PFN). Materiał ten wykazuje efekt sprzężenia elektro-magnetycznego, dzięki współistnieniu w nim uporządkowania ferroelektrycznego oraz antyferromagnetycznego w szerokim zakresie temperatur. Okazało się, że tantalany o składzie $Pb(Fe_{0,5}Tb_{0,5})O_3$ (PFT) również wykazują, podobnie jak niobiany PFN, właściwości multiferroikowe z uwagi na podobieństwo chemiczne tantalu do niobu, o czym świadczy m. in. fakt współwystępowania tego pierwiastka z niobem w przyrodzie, najczęściej pod postacią minerału zwanego kolumbitem lub niobitem. Istnienie w obrębie wspomnianych materiałów uporządkowania zarówno ferroelektrycznego jak i antyferromagnetycznego, pomimo niespełnienia przez nich ważnego postulatu przemysłu wysokich technologii dotyczący

redukcji zanieczyszczeń środowiska, stworzyło szerokie możliwości ich zastosowań, np. w elementach pamięci masowych, przetwornikach energii czy urządzeniach fotowoltaicznych. Jednak najbardziej spektakularnym przykładem praktycznego wykorzystania multiferroików jest ich użycie do zapisu informacji, gdyż w porównaniu ze standardowymi materiałami magnetycznymi lub ferroelektrycznymi, istnieje możliwość realizacji czterech stanów logicznych za sprawą zmiany zwrotu wektorów namagnesowania i polaryzacji.

Ze względu na wspomniane wyżej charakterystyczne cechy fizyczne, perowskitowe niobiany piezoelektryczne ALN, AKN i ATN, oraz niobiany bądź tantalany multiferroikowe PFN i PFT stały się w ostatnim okresie przedmiotem intensywnych badań zarówno teoretycznych jak i aplikacyjnych, ukierunkowanych na projektowanie nowych materiałów o unikalnych właściwościach dielektrycznych, elektrycznych i magnetycznych. Niewątpliwie duży wpływ na rozwój tych badań wywierają prace eksperymentalne zmierzające do opracowania nowych sposobów wytwarzania tych materiałów w postaci zarówno poli- jak i monokrystalicznej czy też cienkich warstw lub kompozytów.

Mgr Irena Gruszka zdecydowała się przebadać w ramach swojej pracy doktorskiej, zatytułowanej *"Synteza ceramiek z polimerowych prekursorów i hodowla monokryształów $PbFe_{0,5}Nb_{0,5}O_3$, $PbFe_{0,5}Ta_{0,5}O_3$, $AgNb_{1-x}Ta_xO_3$ i $Ag_{1-x}Li_xNbO_3$ oraz porównanie ich właściwości fizycznych"*, trzy grupy materiałów dielektrycznych, a mianowicie:

- multiferroikowe żelazoniobiany ołowiu oraz żelazotantalany ołowiu o składach, odpowiednio $PbFe_{0,5}Nb_{0,5}O_3$ (PFN), $PbFe_{0,5}Ta_{0,5}O_3$ (PFT), oraz żelazoniobiany z dodatkiem Li w ilości 1 i 2% - PFN:Li1% (PFNLi1) i PFN:Li 2% (PFNLi2),
- ferrielektryczne roztwory stałe $Ag_{1-x}Li_xNbO_3$ w zakresie składu $0 \leq x \leq 0,1$, oraz
- antyferroelektryczne roztwory stałe $AgNb_{1-x}Ta_xO_3$ w zakresie składu $0,1 \leq x \leq 0,5$.

Niestety w obszarze tej tematyki badawczej nie ma jeszcze zbyt wielu doniesień naukowych, zwłaszcza odnoszących się do danych dotyczących wpływu chemicznego domieszkowania na właściwości transportowe tej specyficznej grupy związków. Jednym z powodów takiego stanu rzeczy są trudności związane z otrzymywaniem w/w materiałów o zdefiniowanym składzie fazowym i chemicznym oraz jednorodnej mikrostrukturze, które najprawdopodobniej wynikają z różnych warunków technologicznych podczas ich otrzymywania. Szczególnie jest to dotkliwe w przypadku materiałów monokrystalicznych, które w tym względzie uchodzą za modelowe układy do badań podstawowych. Równie poważny problem występuje w przypadku materiałów polikrystalicznych, do syntezy których stosuje się zazwyczaj metodę reakcji w fazie stałej. Nieodzownym etapem tej metody

preparatyki proszków jest zabieg wielokrotnej wysokotemperaturowej obróbki termicznej w trakcie którego ma miejsce niekorzystny efekt rozrostu ziaren oraz parowania pierwiastków alkalicznych, co w konsekwencji utrudnia uzyskanie jednofazowego materiału ceramicznego o zadowalającej gęstości względnej. Wad tych w znacznej mierze pozbawione są techniki "chemii mokrej" stosowane w preparatyce proszków, do których zaliczają się metoda zol-żel, metoda Pechiniego czy współstrącanie. W/w metody pozwalają kontrolować stopień rozdrobnienia i czystości układu, gwarantują mniejsze zróżnicowanie wielkości ziaren, a ponadto pozwalają na obniżenie temperatury spiekania i skrócenie czasu obróbki termicznej próbek. Szczególnie interesująca wydaje się być technika preparatyki proszków oparta na usuwaniu rozpuszczalnika z roztworu, często określana angielskim terminem "metal-chelate gel route". Opiera się ona na wykorzystaniu rozpuszczalnych w wodzie kompleksów chelatowych metali, które obniżając stężenie wolnych jonów tych metali w roztworze prekursora, zapobiegają przedwczesnemu ich strącaniu się w postaci tlenków lub wodorotlenków metali. Pomimo deklarowanej uniwersalności tej metody w zakresie otrzymywania homogenicznych proszków substancji wieloskładnikowych, niemalże bez ograniczeń, co do ich składu, jej zastosowanie do syntezy niobianów nie jest sprawą prostą, głównie z powodu trudności w otrzymywaniu rozpuszczalnych w wodzie kompleksów niobu. W świetle tych faktów istniała zatem uzasadniona potrzeba przeprowadzenia dalszych badań ukierunkowanych na optymalizację metody Pechiniego preparatyki proszków, w celu uzyskania jednofazowych polikrystalicznych gęstych spieków ceramicznych w trzech wspomnianych wyżej grupach materiałów dielektrycznych.

Wobec braku możliwości wytworzenia monokryształów na bazie topiących się inkongruentnie materiałów PFN i PFT przy wykorzystaniu metody Czochralskiego, a także metody Bridgmana, jest w pełni zasadne, aby do osiągnięcia tego celu zaadoptować metodę krystalizacji z wysokotemperaturowych roztworów, która umożliwiłaby otrzymanie wysokiej jakości monokryształów na bazie multiferroików i co samo w sobie jest wyzwaniem dla współczesnej inżynierii materiałowej.

Wobec powyższego należy stwierdzić, że wybór tematu pracy doktorskiej jest w pełni zasadny nie tylko z poznawczego punktu widzenia, ale przede wszystkim z uwagi na jego wymiar **aplikacyjny**. Wpisuje się on także w nurt tematyki badawczej realizowanej w Instytucie Inżynierii Materiałowej Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach. Przedłożona do recenzji praca doktorska została przygotowana pod merytoryczną opieką naukową prof. dr hab. Antoniego Kani, posiadającego wieloletnie doświadczenie badawcze i pokaźny dorobek

publikacyjny w szeroko pojętej tematyce związanej z materiałami ferroelektrycznymi i ferromagnetycznymi.

Aby zrealizować postawione cele pracy mgr Irena Gruszka sformułowała plan badawczy, którego realizacja wymagała 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 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), pomiary przenikalności i stratności w funkcji temperatury i częstotliwości, kalorymetria DSC czy pomiary parametrów magnetycznych w funkcji temperatury i pola magnetycznego.

W ocenie recenzenta przyjęte przez mgr Irenę Gruszkę założenia pracy doktorskiej zostały właściwie sformułowane i były w pełni skorelowane z tokiem prowadzonych badań.

Recenzowana praca doktorska jest napisana w języku polskim i tradycyjnie składa się z dwóch części: literaturowej i eksperymentalnej. Całość liczy 112 stron maszynopisu. Część literaturowa poprzedzona została 1-stronicowym streszczeniem zredagowanym zarówno w języku polskim jak i angielskim. We wstępie przedstawione zostały główne cele naukowe pracy, a także sformułowano jej tezy. Część literaturowa pracy, podzielona na numerowane rozdziały i podrozdziały, obejmuje łącznie 19 stron tekstu, w których przytoczono 174 odnośników literaturowych. W drugiej części rozprawy doktorskiej, liczącej 61 stron, zostały przedstawione w postaci graficznej i tabelarycznej wyniki badań właściwości strukturalnych, mikrostrukturalnych, termicznych, dielektrycznych i magnetycznych otrzymanych przez Autorkę dla badanych materiałów oraz ich dyskusja. W skład pracy wchodzi także podrozdział 4 w którym autorka dokonała podsumowania wyników badań. Na końcu rozprawy zamieszczony został zbiór piśmiennictwa ze 189 pozycjami literaturowymi. Do pracy dołączony został spis rysunków i tabel, obejmujący odpowiednio 47 i 10 pozycji. Treści zawarte w poszczególnych podrozdziałach są kompletne oraz należycie usystematyzowane. Każdy podrozdział ma jednolitą strukturę, co sprawia, że rozprawa jest czytelna i przejrzysta.

Ocena części literaturowej

W rozdziale pt. "Wstęp" Autorka dogłębnie zapoznaje czytelnika z problematyką pracy, wskazując na pilną potrzebę zintensyfikowania badań w zakresie opracowania ekonomicznie opłacalnej technologii wytwarzania piezoelektryków na bazie modyfikowanych chemicznie niobianów w układach Ag-Li-Nb-O i Ag-Nb-Ta-O, w tym także multiferroików w układach

Pb-Fe-Nb-Li-O₃ i Pb-Fe-Ta-O o strukturze perowskitu. W tym fragmencie pracy scharakteryzowane zostały pokrótce unikalne cechy fizyczne w/w materiałów i nakreślona perspektywa ich praktycznego wykorzystania. W uzupełnieniu do tego rozdziału Doktorantka sformułowała naukowe i praktyczne cele oraz przytoczyła cztery tezy pracy.

W odczuciu recenzenta cele poznawcze pracy zostały w dużej mierze utożsamione z celami praktycznymi. Dla uzyskania większej przejrzystości korzystnie byłoby, gdyby cele poznawcze i praktyczne zostały należycie sformułowane i wyodrębnione. Zastrzeżenia recenzenta budzi także sposób, w jaki sformułowane zostały niektóre z tez, ze względu na pojawiające się w nich mało precyzyjne określenia: cyt. "...dobrej jakości materiałów perowskitowych" czy "...dobrej jakości kryształy".

W skład pierwszego rozdziału 1.1 części literaturowej pracy doktorskiej wchodzi dwa podrozdziały (1.1.1 i 1.1.2), które stanowią ważne, z punktu widzenia realizacji głównego celu pracy, opracowania monograficzne, dotyczące technik wytwarzania i kształtowania mikrostruktury monokrystalicznych i polikrystalicznych materiałów dielektrycznych przy wykorzystaniu metod stosowanych w preparatyce proszków i hodowli kryształów.

W pierwszej części tego opracowania (podrozdział 1.1.1) Autorka opisała różne techniki chemii "mokrej", jakie stosowane są w syntezie drobnokrystalicznych proszków ceramicznych, ze szczególnym naciskiem na metodę zol-żel oraz metody Pechiniego i Marcill'ego. Na wybranych przykładach materiałów tlenkowych wyjaśniła istotę metody zol-żel, w trakcie której w wyniku reakcji hydrolizy i polikondensacji zachodzi przemiana roztworu w zol, a następnie w amorficzny żel. Drugą część tego podrozdziału Doktorantka poświęciła szczegółowemu opisowi procedury wytwarzania proszków metodą Pechiniego, przy okazji podkreślając, że metoda ta w porównaniu z innymi metodami z grupy zol-żel, charakteryzuje się większą homogenicznością otrzymanych produktów, niższymi kosztami wytwarzania i mniejszą toksycznością. Scharakteryzowała rolę poszczególnych składników, które biorą udział w procesie estryfikacji i polimeryzacji, wskazując przy tym na czynniki technologiczne wpływające na morfologię proszków, w kontekście możliwości przebiegu syntezy w temperaturach dużo niższych niż typowe reakcje w stanie stałym.

W tym miejscu recenzent pragnie zwrócić uwagę na brak konsekwencji w posługiwaniu się nazewnictwem w odniesieniu do określonych technik preparatyki proszków, dotyczy to zwłaszcza metody Pechiniego, w której proces polimeryzacji przebiega z udziałem glikolu etylenowego. Autorka często tę technikę utożsamia z metodą zol-żel lub metodą cytrynianową. Należy zwrócić uwagę, że metoda Pechiniego nie jest klasyczną metodą zol-żel, zaś metoda

cytrynianowa, nazywana niekiedy metodą Marcilly'ego, jest jedną z modyfikacji metody Pechiniego, w której wyeliminowany został glikol etylenowy.

W kolejnym podrozdziale 1.1.2 Autorka dokonała podziału metod otrzymywania monokryształów, z uwzględnieniem rodzaju materiału i zastosowanej technologii. Następnie omówiła istotę metody hodowli kryształów przy wykorzystaniu techniki krystalizacji z wysokotemperaturowych roztworów, zwracając przy tym uwagę na wpływ różnych czynników, np. rodzaju topnika czy temperatury nasycenia na przebieg wzrostu kryształów.

W rozdziale 1.2, który został podzielony na dwie części, przedstawiono aktualny stan wiedzy na temat właściwości fizykochemicznych perowskitów. W pierwszej kolejności opisano multiferroiki PFN i PFT (podrozdział 1.2.1), zaś w następnej omówiono dielektryki ATN i ALN o właściwościach, odpowiednio ferielektrycznych i antyferroelektrycznych (podrozdział 2.2.2). Rozdział ten zawiera również opis struktur krystalicznych, zachodzących w nich przemianach fazowych, mechanizmów prowadzących do uporządkowania elektrycznego i magnetycznego oraz sposobów poprawy właściwości aplikacyjnych w/w dielektryków.

Pierwsza część rozprawy doktorskiej opiera się na solidnych studiach literaturowych, zarówno z pozycji książkowych, jak i publikacji naukowych, z których większość wydanych została po 2000 roku. Pozwoliło to Doktorantce w sposób właściwy omówić te zagadnienia, które dotyczą ściśle tematyki poruszanej w pracy. Odczuwalny jest jednak pewien niedosyt wynikający z braku krytycznego podsumowania części literaturowej, z którego przecież wynikał cel i zakres zaproponowanych badań. Zdaniem recenzenta Autorka podjęła się próby takiej syntezy zdecydowanie za wcześnie, bo już we wstępie niniejszej pracy.

Oceniając całokształt części literaturowej rozprawy, pomimo uwag krytycznych związanych głównie z kilkoma potknięciami językowymi czy redakcyjnymi oraz drobnymi nieścisłościami, należy podkreślić, że sposób, w jaki Doktorantka opracowała tę część, świadczy o Jej dojrzałości naukowej pod względem umiejętności krytycznego spojrzenia na wcześniejsze dane literaturowe. W ocenie recenzenta opracowanie literaturowe zawiera niezbędne informacje, które pozwalają z powodzeniem umiejscowić tematykę pracy na tle aktualnego stanu wiedzy.

Ocena części doświadczalnej

Część doświadczalną Autorka rozpoczęła od krótkiego wstępu, w którym należycie wyeksponowała potrzebę użycia w pracy dwóch obiecujących metod "chemii mokrej" do preparatyki trzech wspomnianych grup materiałów dielektrycznych. Pierwsza z nich to metoda

Pechiniego, wykorzystująca m.in. glikol etylenowy. Umożliwia ona uzyskanie wysoce spolimeryzowanego prekursora amorficznego, wykorzystywanego do syntezy proszków PFN i PFT. Druga z metod, nazywana cytrynianową lub Marcill'ego, pozwala spreparować proszki ATN i ALN. Należy podkreślić, że niezależnie od zastosowanej metody preparatyki proszków, otrzymanie jednofazowych spieków polikrystalicznych o założonym składzie nominalnym jest zawsze eksperymentem bardzo trudnym do wykonania i nieraz, dla uzyskania zadawalających wyników, konieczne jest przeprowadzenie wielu prób. Z analogicznym problemem zetknęła się Doktorantka podczas syntezy monokryształów typu PFN i PFT oraz PFN z dodatkiem 1 i 2% litu (PFNLi1 i PFNLi2), do hodowli których wykorzystywała technikę krystalizacji z wysokotemperaturowych roztworów. Zdaniem recenzenta zaadoptowanie tej technologii okazało się znakomitym pomysłem.

Przy przygotowywaniu materiałów badawczych i doborze metodyki badawczej mgr Irena Gruszka dołożyła wszelkich starań by zachować najwyższe standardy w tym zakresie. Stosowane w pracy materiały wyjściowe były wysokiej czystości (99,9%), zaś przeprowadzone czynności związane z preparatyką próbek ograniczyły do minimum możliwość niekontrolowanego wpływu zanieczyszczeń na właściwości fizykochemiczne badanych materiałów. Dzięki przemyślanym i prawidłowo zaplanowanym eksperymentom, w których uwzględniono wszystkie wytyczne zawarte w pracy, Doktorantka wytworzyła pokaźną ilość próbek polikrystalicznych i monokrystalicznych. Wszystkie etapy dotyczące preparatyki próbek zostały bardzo przejrzysto opisane i zilustrowane odpowiednimi schematami oraz fotografiami, które zamieszczone zostały w podrozdziałach 2.1 i 2.2. Do badań Autorka wytypowała szereg polikrystalicznych spieków o następujących składach nominalnych: $\text{PbFe}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_3$ (PFN), $\text{PbFe}_{0,5}\text{Ta}_{0,5}\text{O}_3$ (PFT), AgNbO_3 (ALN0), $\text{Ag}_{0,98}\text{Li}_{0,02}\text{NbO}_3$ (ALN2), $\text{Ag}_{0,96}\text{Li}_{0,04}\text{NbO}_3$ (ALN4), $\text{Ag}_{0,95}\text{Li}_{0,05}\text{NbO}_3$ (ALN5), $\text{Ag}_{0,94}\text{Li}_{0,06}\text{NbO}_3$ (ALN6), $\text{Ag}_{0,92}\text{Li}_{0,08}\text{NbO}_3$ (ALN8), $\text{Ag}_{0,9}\text{Li}_{0,1}\text{NbO}_3$ (ALN10), $\text{AgNb}_{0,9}\text{Ta}_{0,1}\text{O}_3$ (ATN10), $\text{AgNb}_{0,8}\text{Ta}_{0,2}\text{O}_3$ (ATN20), $\text{AgNb}_{0,7}\text{Ta}_{0,3}\text{O}_3$ (ATN30), $\text{AgNb}_{0,6}\text{Ta}_{0,4}\text{O}_3$ (ATN40) i $\text{AgNb}_{0,5}\text{Ta}_{0,5}\text{O}_3$ (ATN50). Spośród monokryształów udało się Jej wytworzyć jedynie próbki o składach: $\text{PbFe}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_3$ (PFN), $\text{PbFe}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_3:\text{Li}$ 1% (PFNLi1), $\text{PbFe}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_3:\text{Li}$ 2% (PFNLi2) oraz $\text{PbFe}_{0,5}\text{Ta}_{0,5}\text{NbO}_3$ (PFT), co między innymi wymagało określenia odpowiedniej temperatury rozpuszczania oraz szybkości chłodzenia w trakcie procesu hodowania.

Z obowiązku recenzenta muszę tutaj zwrócić uwagę na dwie ważne kwestie: po pierwsze na sposób, w jaki została przeprowadzona optymalizacja warunków kalcynacji i spiekania swobodnego wyprasek ceramicznych, i po drugie – w jaki sposób określono gęstość pozorną spieków. Nasuwa się pytanie, czy Doktorantka podjęła próbę optymalizacji warunków obróbki

termicznej w celu uzyskania gęstych spieków przy użyciu standardowych pomiarów dylatometrycznych oraz analiz termicznych z wykorzystaniem technik DTA i TG. Informacji takiej nie znalazłem w pracy. Podobnie rzecz ma się w przypadku określenia gęstości pozornej, którą w praktyce zazwyczaj wykonuje się metodą Archimedesesa.

W kolejnym kroku mgr Irena Gruszka skoncentrowała swoją uwagę na ocenie wytworzonych przez siebie materiałów pod kątem ich struktury, morfologii i składu chemicznego oraz właściwości termicznych, dielektrycznych i magnetycznych przy wykorzystaniu szeregu metod badawczych, które zostały wyczerpująco opisane w dwóch następujących po sobie podrozdziałach 2.3 i 2.4.

Na podstawie wyników jakościowej i ilościowej analizy składu fazowego przy użyciu metody XRD, Autorka stwierdziła, że polikrystaliczne spieki PFN oraz PFT są praktycznie jednofazowe i posiadają strukturę perowskitu ze śladową ilością pirochloru. Tym samym dowiodła ona skuteczności zastosowanej metody Pechiniego w zakresie spowolnienia wydzielenia się fazy pirochlorowej podczas formowania zasadniczej fazy perowskitowej. Autorka wykazała, że parametry strukturalne otrzymanych materiałów są zgodne z danymi literaturowymi. Analogiczne badania strukturalne wykonane dla monokryształów PFN, PFN_{Li1}, PFN_{Li2} oraz PFT także dowiodły, że są one jednofazowe i posiadają strukturę regularnego perowskitu. Niestety Autorka nie podjęła próby wyjaśnienia przyczyny zaobserwowanych przesunięć refleksów na dyfraktogramach rentgenowskich. Przesunięcia te mogą wynikać z obecności domieszki litu w spiekach PFN. Cenne wnioski zostały wyciągnięte przez Doktorantkę z przeprowadzonych analiz składu fazowego próbek serii ALN i ATN. W oparciu o te badania Autorka potwierdziła otrzymanie praktycznie jednofazowych spieków ALN o strukturze regularnego perowskitu z symetrią fazy romboedrycznej (R3c), w obrębie których dla składu $x \leq 0,06$ wykształciła się niewielka ilość fazy $Ag_2Nb_4O_{11}$, której ilość malała jednak wraz ze wzrostem koncentracji litu. Z kolei w próbkach serii ALN dla składów $x \geq 0,04$ została zidentyfikowana obecność wtórnej fazy $LiNbO_3$. Interesującym wnioskiem wpływającym z analizy rentgenograficznej było także stwierdzenie występowania przemiany fazowej typu $Pbnm-R3c$ w obszarze granicy morfotropowej $x=0,05-0,06$. Dzięki poprawnie przeprowadzonej syntezie proszków oraz właściwie obranym warunkom obróbki termicznej wyprasek, Doktorantka uzyskała szereg praktycznie jednofazowych preparatów, także dla serii ATN o strukturze perowskitu. W podsumowaniu tej części badań Autorka sformułowała poprawny wniosek, że dystorsja komórki elementarnej zasadniczej fazy maleje wraz ze wzrostem koncentracji tantalu w roztworach stałych ATN, co świadczy o poprawie w nich porządku strukturalnego.

Krytyczne uwagi dotyczące tej części rozprawy doktorskiej sprowadzają się do kwestii braku numerów kart ICDD PDF, na podstawie których dokonano identyfikacji poszczególnych faz w badanych próbkach, a także braku cytowania prac, na które Autorka powinna się powoływać przeprowadzając analizę porównawczą badanych próbek. Szkoda, że nie zostały wyznaczone wielkości krystalitów oraz występujące w nich naprężenia wewnętrzne w proszkach oraz spiekach na podstawie dostępnych danych XRD, za pomocą metody Williamsona-Halla. Jest to szczególnie zalecane w przypadku próbek ALN i ATN, w których podstawienia jonów litu i niobu posiadających różne promienie jonowe w stosunku do elementów sieci macierzystej, będą z całą pewnością wywoływać w/w naprężenia. Należy podkreślić, że wytworzone przez Doktorantkę próbki są tak wartościowe, że wskazane jest by w najbliższej przyszłości sięgnąć po metody spektroskopii ramanowskiej w celu głębszego wyjaśnienia subtelności związanych z ewolucją zachodzących w nich zmian strukturalnych.

Obserwacje morfologiczne poprzecznych przełamów badanych spieków przy użyciu techniki SEM pozwoliły na wyciągnięcie dwóch podstawowych wniosków. Pierwszy z nich dotyczył występowania licznych porów międzyaglomeratowych, które powodowały spadek gęstości pozornej próbek. Drugi wniosek dotyczył wpływu stężenia domieszek, zwłaszcza litu w spiekach ALN oraz tantalu w spiekach ATN na wielkość ziaren. Dla pierwszej serii próbek Autorka zaobserwowała zwiększenie rozmiaru ziaren, zaś w drugim przypadku - efekt był odwrotny.

Analiza składu chemicznego metodą punktowej analizy EDS w wybranych obszarach badanych spieków potwierdziła ich chemiczną czystość, zaś uzyskane mapy rozkładu pierwiastków EDS dla monokryształów wskazują na ich równomierne rozmieszczenie.

W związku z obecnością w badanych spiekach porów międzyaglomeratowych nasuwa się pytanie, czy porowatość spieków będzie wpływać na ich właściwości dielektryczne i magnetyczne. Warto również nadmienić, że właściwa analiza wpływu warunków technologicznych otrzymywania spieków na ich mikrostrukturę, a co za tym idzie na ich właściwości fizykochemiczne, jest możliwa do przeprowadzenia na podstawie znajomości rozkładu wielkości ziaren. Przy opisie budowy morfologicznej spieków należy w sposób wyczerpujący interpretować skutki nierównomiernego rozkładu ziaren, które można wyjaśnić w kontekście wzrostu dużych ziaren kosztem mniejszych w sytuacji, gdy dużych rozmiarów ziarna otoczone są przez ziarna mniejsze.

W dalszej części pracy Doktorantka przystąpiła do oceny właściwości dielektrycznych otrzymanych próbek, które są jednym z ważnych parametrów determinujących ich potencjalne zastosowania w mikroelektronice. Przedstawione w podrozdziałach 3.1.2 i 3.2.2

temperaturowo (T) - częstotliwościowe (f) zależności części rzeczywistej (χ') i urojonej (χ'') podatności elektrycznej dla próbek polikrystalicznych i monokrystalicznych PFN, PFNLi1, PFNLi2 oraz PFT ujawniają istotny wpływ zastosowanej technologii na ich właściwości dielektryczne. Autorka stwierdziła występowanie w ceramice PFN niezależnego od częstotliwości pojedynczego maksimum $\chi'(T)$ w temperaturze 378 K, które Jej słusznym zdaniem świadczy o rozmytym ferroelektrycznym przejściu fazowym typu T-C, tj. fazy tetragonalnej do paraelektrycznej fazy regularnej. Natomiast w przypadku spieków PFT dało się zaobserwować dwa rozmyte ferroelektryczne przejścia fazowe: pierwsze wspomniane wcześniej typu T-C w 235 K oraz drugie rodzaju M-T ok. 200 K, które w tym przypadku odpowiada przemianę ferroelektrycznej fazy jednoskośnej do ferroelektrycznej fazy tetragonalnej. Analogiczne badania dielektryczne przeprowadzone dla multiferroików monokrystalicznych PFN, PFNLi1, PFNLi2 oraz PFT potwierdziły, w przeciwieństwie do polikrystalicznych odpowiedników ceramicznych, obecność dwóch w/w przemian strukturalnych, które nie wykazują jednakże natury relaksorowej. Kolejnym osiągnięciem Doktorantki było wykazanie, że dodatek litu do próbek PFN sprzyja obniżeniu ich przewodnictwa elektrycznego, co znacznie poszerza potencjalne możliwości zastosowań tej obiecującej klasy multiferroików.

Dzięki przeprowadzonym wynikom badań dielektrycznych na spiekach serii ALN i ATN Doktorantka dokonała wnikliwej analizy polegającej na zinterpretowaniu wpływu dodatku litu oraz tantalu na temperaturowe przesunięcia przemian fazowych różnych typów: M_1 - M_2 , M_3 - M_3 , M_3 - O_1 , O_1 - O_2 czy O_2 -T w zależności od rodzaju badanych próbek. Zagadnienia te zostały szczegółowo omówione w podrozdziale 1.2.2 części literaturowej pracy doktorskiej. Można tutaj przytoczyć jeden przykład z tej analizy, mianowicie wraz ze wzrostem zawartości litu w spiekach ALN obserwuje się zwiększenie stopnia rozmycia odpowiednich przemian fazowych. Kolejnym ważnym wnioskiem podanym przez Autorkę jest fakt istnienia wyraźnych niskotemperaturowych przejść w fazie M w kierunku niższych temperatur oraz wysokotemperaturowych przejść w zakresie wyższych temperatur, co pozostaje w zgodności z danymi literaturowymi zacytowanymi w pracy.

Cennym uzupełnieniem tej pracy są wyniki badań właściwości termicznych i magnetycznych przeprowadzonych wrywkowo na wybranych próbkach. Szczegółowa analiza krzywych DSC(T), uzyskana dla monokryształów PFN, PFNLi1 i PFNLi2, pozwoliła Doktorantce na oszacowanie entalpii efektów cieplnych w obszarach występowania przemian fazowych typu T-C i M-T i skorelowanie tych danych z rezultatami badań strukturalnych i dielektrycznych potwierdzających istnienie w badanych próbkach dwóch w/w przemian

fazowych. Z takim samym skutkiem przeprowadzono interpretację wyników badań kalorymetrycznych w odniesieniu do przemian fazowych typu O₂-T, O₁-O₂ i M₃-O₁ dla spieków serii ALN. Zadowalającą zgodność z rezultatami badań strukturalnych i dielektrycznych ceramik PFN i PFT uzyskano także w odniesieniu do wyników pomiarów ich podatności magnetycznej (χ) w wyniku ich chłodzenia w polu zerowym (ZFC) i obecności zewnętrznego pola magnetycznego (FC). Badania te ewidentnie wskazują, że powyżej temperatury Neela faza antyferromagnetyczna zanika, zaś oba wspomniane multiferroiki stają się paramagnetykami.

Pracę kończy krótki, bo liczący tylko 1,5 strony rozdział, pt. "Podsumowanie", który jest powieleniem wybranych fragmentów tekstu, zaczerpniętych z wcześniejszych rozdziałów. Niestety w rozdziale tym nie dokonano podsumowania najważniejszych osiągnięć i nie zamieszczono wniosków, co niewątpliwie ułatwiłyby ocenę pracy jako całości. Zdaniem recenzenta jest to istotne niedociągnięcie.

Podsumowanie

Strona edytorska pracy doktorskiej musi budzić pewne zastrzeżenia, gdyż w tekście zbyt często napotyka się na błędy stylistyczne i interpunkcyjne. Ponadto "rzuca się w oczy" powtarzanie się niektórych fragmentów tekstu w różnych podrozdziałach, których ponowne przytaczanie, nie było konieczne.

Przedstawiona do recenzji praca doktorska w większej części opiera się na 6 publikacjach, należących do tzw. listy filadelfijskiej o łącznym współczynniku oddziaływania IF=19,658, które pod względem tematycznym korespondują z zawartością rozprawy doktorskiej.

Podsumowując, uważam, że przedstawiona do recenzji praca doktorska mgr Ireny Gruszki prezentuje przyzwoity poziom naukowy i zawiera obszerny i oryginalny materiał doświadczalny oraz właściwie przeprowadzoną interpretację uzyskanych wyników badań. Warto podkreślić, że Doktorantka realizując część eksperymentalną pracy wykazała się zarówno umiejętnościami technologa, jak i zdolnościami fizyka eksperymentatora sprawnie posługującego się różnymi technikami doświadczalnymi z pogranicza fizyki i inżynierii materiałowej. Dobrana metodyka badawcza, wykonane eksperymenty, poprawnie przeprowadzona dyskusja wyników oraz wyciągnięte na ich podstawie wnioski wskazują, że mgr Irena Gruszka realizując swoją pracę doktorską podejmowała właściwe decyzje zmierzające do wytworzenia nowych ferroelektrycznych czy multiferroikowych materiałów funkcjonalnych na bazie perowskitowych niobianów piezoelektrycznych ALN i ATN oraz niobianów i tantalatów multiferroikowych PFN i PFT, mając przy tym na uwadze możliwość

ich potencjalnego wykorzystania we współczesnym przemyśle elektronicznym i elektrotechnicznym.

Z pełnym przekonaniem uważam, że założone cele pracy doktorskiej zostały osiągnięte, zaś przedstawione wyżej uwagi o charakterze krytycznym i polemicznym, do których mgr Irena Gruszka będzie miała okazję ustosunkować się podczas obrony swojej pracy doktorskiej, absolutnie nie zmieniają mojej pozytywnej opinii o recenzowanej pracy.

Reasumując stwierdzam, że rozprawa doktorska magister Ireny Gruszki, pt. "*Synteza ceramik z polimerowych prekursorów i hodowla monokryształów $PbFe_{0,5}Nb_{0,5}O_3$, $PbFe_{0,5}Ta_{0,5}O_3$, $AgNb_{1-x}Ta_xO_3$ i $Ag_{1-x}Li_xNbO_3$ oraz porównanie ich właściwości fizycznych*", spełnia wymogi stawiane pracom doktorskim, które zostały ujęte w art. 13 ust. 1 ustawy o stopniach naukowych i tytule i naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki z dnia 14 marca 2003 roku (Dz. U. z 2017 r., poz. 1789) oraz art. 179 ustawy z dnia 3 lipca 2018 r. przepisy wprowadzające ustawę Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz.U. z 2018 r. poz. 1669) i wnioskuję do Rady Naukowej Instytutu Inżynierii Materiałowej Uniwersytetu Śląskiego o dopuszczenie jej Autorki do dalszych etapów przewodu doktorskiego.