

dr hab. Piotr Kolenderski, prof. UMK

Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu

e-mail: kolenderski@umk.pl

tel. +48 510 459 791

Recenzja pracy doktorskiej

pt. „Wpływ temperatury i pola elektrycznego na właściwości
monokrystalicznego tytanianu sodowo-bizmutowego ($\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$)”
autorstwa Pani Michaliny Nowakowskiej-Malczyk

Rozprawa doktorska Pani Michaliny Nowakowskiej-Malczyk zatytułowana „Wpływ temperatury i pola elektrycznego na właściwości monokrystalicznego tytanianu sodowo-bizmutowego ($\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$)” podejmuje istotny temat badań nad materiałami ceramicznymi, które mogą znaleźć zastosowanie w nowoczesnej elektronice jako alternatywa dla tradycyjnych materiałów ołowiowych. Tytanian sodowo-bizmutowy (NBT) to jeden z najintensywniej badanych związków w kontekście bezpiecznych i ekologicznych ferroelektryków. Praca wpisuje się w szeroki nurt badań materiałowych ukierunkowanych na projektowanie i optymalizację struktur ceramicznych o pożądanych właściwościach funkcjonalnych – zarówno w zakresie zastosowań piezoelektrycznych, jak i termoelektrycznych. Tematyka rozprawy ma istotne znaczenie nie tylko w kontekście naukowym, ale także przemysłowym, gdyż bezpośrednio nawiązuje do globalnych dążeń w zakresie zastępowania materiałów zawierających toksyczny ołów bardziej przyjaznymi środowisku odpowiednikami.

Praca została starannie skonstruowana i posiada logiczną oraz czytelną strukturę. Składa się z rozbudowanego wstępu teoretycznego, w którym przedstawiono kontekst problemu, przegląd literatury oraz uzasadnienie celów badawczych. Rozdział pierwszy zawiera przystępne i uporządkowane omówienie podstawowych zagadnień związanych z materiałami ferroelektrycznymi, w tym zjawiskami polaryzacji, przejść fazowych oraz specyficznych właściwości tytanianu sodowo-bizmutowego ($\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$). Przedstawiono w nich również przegląd aktualnego stanu wiedzy na temat struktury krystalicznej NBT, jego zachowania w różnych

warunkach zewnętrznych oraz problemów aplikacyjnych – takich jak przewodnictwo czy stabilność fazowa. Można się z tych sekcji bardzo dużo dowiedzieć – stanowią one solidne, merytoryczne wprowadzenie do całej tematyki pracy, a zarazem kompendium wiedzy przydatne nie tylko w kontekście tej rozprawy, ale również dla osób rozpoczynających pracę naukową w tej dziedzinie. Z tego względu rozprawa może pełnić funkcję lektury wprowadzającej dla badaczy, doktorantów czy inżynierów wdrażających się w tematykę materiałów ferroelektrycznych i planujących kontynuację badań materiałów.

Następnie w kolejnych rozdziałach omówiono szeroki zakres badań eksperymentalnych, obejmujących zarówno analizę strukturalną, jak i charakterystykę właściwości fizycznych badanych próbek. W szczególności analizie poddano wpływ temperatury i pola elektrycznego na właściwości dielektryczne, ferroelektryczne, termoelektryczne, mechaniczne oraz optyczne monokrystalicznego NBT. Istotną wartością pracy jest zastosowanie komplementarnych technik pomiarowych: spektroskopii impedancyjnej, pomiarów efektu Seebecka, analizy różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC), mikroskopii optycznej, testów mechanicznych (twardość, sprężystość) oraz analizy przewodnictwa i polaryzacji. Takie całościowe ujęcie pozwala na wieloaspektowe scharakteryzowanie badanego materiału i uzyskanie pełniejszego obrazu jego zachowania w różnych warunkach środowiskowych.

Autorka przebadła próbki spolaryzowane, jak i niespolaryzowane, a także porównała próbki wygrzewane i niewygrzewane. Pozwoliło to na wykazanie, że właściwości fizyczne NBT są silnie zależne od historii termicznej próbki oraz zastosowanego stanu uporządkowania wewnętrznego. Szczególnie cenne są wyniki badań nad przemianami fazowymi oraz zjawiskiem spontanicznej polaryzacji pod wpływem zewnętrznego pola elektrycznego. Ukazano, że fazy o różnych stopniach uporządkowania współistnieją ze sobą, a ich wzajemne relacje można kontrolować nie tylko za pomocą temperatury, ale również odpowiedniego przygotowania próbki. W mojej opinii, tego rodzaju wnioski mogą być przydatne nie tylko w zrozumieniu fundamentalnych właściwości NBT, ale także w projektowaniu urządzeń bazujących na tym materiale.

Na szczególne uznanie zasługuje także rozdział poświęcony właściwościom mechanicznym monokryształu NBT – do tej pory zagadnienie nie było dyskutowane w literaturze. Takie stwierdzenie mogę wysnuć na podstawie informacji zawartych w rozprawie doktorskiej jak i przeglądu literatury dotyczącej tego zagadnienia. Wnioski płynące z tych pomiarów pozwalają lepiej oszacować możliwości zastosowania NBT w

urządzeniach wymagających dużej wytrzymałości mechanicznej, jak również jego potencjalną trwałość. Praca ma więc nie tylko wartość poznawczą, ale również aplikacyjną.

W podsumowaniu pracy autorka wskazuje, że pomimo korzystnych właściwości fizycznych, jednym z głównych ograniczeń NBT pozostaje jego względnie wysokie przewodnictwo elektryczne. Problem ten został dobrze opisany i udokumentowany w pracy, a jego obecność nie przekreśla możliwości aplikacyjnych materiału, lecz raczej kierunkuje dalsze prace badawcze ku jego modyfikacjom – czy to przez domieszkowanie, czy też przez odpowiedni dobór warunków technologicznych. Całość badań prowadzonych przez Panią Michalinę Nowakowską-Malczyk mieści się w szerokim kontekście poszukiwań bezołowiowych materiałów ferroelektrycznych.

Na końcu pracy można znaleźć bibliografię z 165 pozycjami, spis rysunków, spis tabel, zestawienie 16 artykułów współautorstwa pani Michaliny Nowakowskiej-Malczyk z czego w dwóch Doktorantka jest wiodącą autorką oraz informację dotyczącą udziału w konferencjach.

Pozwolę sobie na sformułowanie kilku pytań dotyczących pracy.

1. Zakres wygrzewania: W pracy doktorskiej Pani Michaliny Nowakowskiej-Malczyk nie znalazłem informacji dlaczego do wygrzewania monokryształów NBT wybrano właśnie temperatury 630°C i 830°C. Praca zawiera szereg wykresów i analiz dotyczących właściwości próbek wygrzewanych w tych temperaturach. Opisano ich skutki, ale bez *explicite* podanego uzasadnienia doboru. W tekście czytamy m.in.: „Na rys. 40a przedstawiono wykres zależności oporu elektrycznego od temperatury dla trzech próbek NBT, z których jedna nie była wygrzewana, natomiast dwie pozostałe były wygrzewane odpowiednio w temperaturze 630°C i 830°C przez jedną godzinę.” oraz: „Proces wygrzewania monokryształów w 630°C i 830°C nie wpłynął zasadniczo na obraz uzyskanych zależności $M'(f)$.” Z kontekstu wynika, że Autorka badała wpływ tych dwóch różnych temperatur wygrzewania na właściwości fizyczne materiału, ale nie sprecyzowano, czy wybór tych właśnie wartości wynikał z wcześniejszych badań literaturowych czy też ograniczeń technologicznych. Czy dobrane w pracy temperatury wygrzewania (630°C oraz 830°C) rzeczywiście odzwierciedlają pełny obraz transformacji fazowych zachodzących w NBT? Czy warto byłoby rozszerzyć analizę o temperatury pośrednie lub jeszcze wyższe, w celu wychwycenia ewentualnych nieznanych przejść fazowych bądź defektów sieci krystalicznej?
2. Zastosowanie przemysłowe: Pomimo korzystnych właściwości ferroelektrycznych, wysoka przewodność elektryczna NBT stanowi poważne

ograniczenie dla jego zastosowań komercyjnych. Czy możliwe są kompromisy w zakresie parametrów dielektrycznych i piezoelektrycznych, które pozwoliłyby uzyskać praktyczne zastosowania bez ryzyka szybkiej degradacji materiału?

W doktoracie można dostrzec drobne usterki językowe, które są nieuchronne w tego typu pracach:

- Strona 12 – „Diffactor” (podpis w kontekście dyfrakcji rentgenowskiej), poprawnie: „Diffraction”;
- Strona 12 – „część rzeczywista przenikalność elektrycznej”, poprawnie: „część rzeczywista przenikalności elektrycznej”;
- Strona 12 – „U – napięcie elektryczne”, wielokrotne powtórzenie definicji, można definiować tylko raz w słowniku symboli lub przypisach;
- Strona 34 – „osiągnięcia”, Poprawnie: „osiągnięcia”;
- Strona 72 – „generacja drugiej harmoniczna”, poprawnie: „generacja drugiej harmonicznej”;
- Strony 72, 74 – niespójność w tłumaczeniach skrótowców, np. SHG i EXAFS;
- Strona 104 – „energiją pułapek poniżej krawędzi pasma przewodzenia”, poprawnie: „poziomem energetycznym pułapek poniżej krawędzi pasma przewodzenia” – „pułapki” nie posiadają „energii”.

Ponadto niektóre wykresy i rysunki byłyby być bardziej czytelne gdyby załączona grafika była w postaci wektorowej lub gdyby czcionki były większe. W szczególności mam tu na uwadze rysunek numer 23. Są to przykładowe usterki, które nie wpływają na odbiór pracy.

Podsumowując, rozprawa doktorska Pani Michaliny Nowakowskiej-Malczyk prezentuje rzetelnie wykonane badania naukowe o wysokiej wartości użytkowej. Stanowi istotny wkład w rozwój badań nad bezpiecznymi materiałami ferroelektrycznymi i odpowiada na aktualne potrzeby zarówno nauki, jak i technologii. Poziom merytoryczny, różnorodność zastosowanych metod badawczych, a także przejrzystość prezentacji wyników jednoznacznie wskazują na wysoki stopień przygotowania Autorki do samodzielnej pracy naukowej. Uważam, że praca spełnia wszystkie wymogi formalne i merytoryczne stawiane rozprawom doktorskim. **Wnioskuje o dopuszczenie Pani Michaliny Nowakowskiej-Malczyk do dalszych etapów przewodu doktorskiego.**

