

Dr hab.inż. Ewa Rysiakiewicz-Pasek  
Katedra Fizyki Doświadczalnej  
Wydział Podstawowych Problemów Techniki  
Politechnika Wrocławska

Wrocław 2.12.2016

POLITECHNIKA GDAŃSKA  
WYDZIAŁ FIZYKI TECHNICZNEJ  
I MATEMATYKI STOSOWANEJ

Wpłynęło dnia 07.12.2016r.  
L. dz. F3/WFT.MS/SN/2016  
Zał. —

**Recenzja pracy doktorskiej mgr inż. Natalii Anny Wójcik pt. „Struktura oraz właściwości elektryczne materiałów szklitych zawierających granule ferroelektryka”**

Przedłożona do recenzji rozprawa doktorska mgr inż. Natalii Anny Wójcik została zrealizowana na Wydziale Fizyki Technicznej i Matematyki Stosowanej Politechniki Gdańskiej pod kierunkiem dr hab.inż. Ryszarda Jana Barczyńskiego, prof.nadz.PG.

Przedmiotem pracy jest technologia oraz badania właściwości strukturalnych i elektrycznych szkła boranowo-strontowego  $SrB_4O_7$  oraz materiału kompozytowego (szkło-ceramiki) uzyskanego po wprowadzeniu do matrycy szkła ceramiki ferroelektrycznej, wanadu bizmutu  $Bi_2VO_{5,5}$ . Zbadano wpływ technologii, zawartości ceramiki BiV w szkłe boranowo-strontowym oraz procesu krystalizacji na strukturę i właściwości elektryczne uzyskanych materiałów kompozytowych.

Właściwości kompozytów nanostrukturalnych są ostatnio przedmiotem dużego zainteresowania naukowców zajmujących się badaniami podstawowymi w ośrodkach badawczych i przemyśle. Ferroelektryczne szkło-ceramiki należą do tej grupy materiałów. Niskie koszty wytwarzania, uzyskanie materiału przezroczystego oraz elektro-optyczne i nieliniowe właściwości kryształów ferroelektrycznych stwarzają możliwości wykorzystywania ich między innymi do budowy nieulotnych pamięci ferroelektrycznych, mikromanipulatorów i nanopozycjonerów, piroelektrycznych detektorów promieniowania podczerwonego. Materiały szklano-ceramiczne uzyskuje się przez wytworzenie kryształitów ferroelektryka w matrycy szklanej. Stwarza to unikalne możliwości określenia rozmiarów ferroelektryka oraz badania zmian właściwości fizycznych związanych z rozmiarami mikrokryształów.

W ostatnich dekadach pojawiło się wiele doniesień literaturowych dotyczących technologii oraz badań struktury, właściwości elektrycznych i optycznych nanokryształów ferroelektrycznych  $LiBNO_3$ ,  $BaTiO_3$ ,  $LaTiO_3$ ,  $LiNbO_3$  rozproszonych w matrycy szklanej na bazie  $SiO_2$ ,  $V_2O_5$ ,  $GeO_2$ ,  $B_2O_3$ . Dotychczas opublikowano jednak niewiele prac prezentujących wyniki badań właściwości fizycznych szkło-ceramik, w których fazę ferroelektryczną tworzyła ceramika wanadu bizmutu w matrycy szkła boranowo-strontowego. Badania dotyczyły głównie pomiarów właściwości strukturalnych i podstawowych pomiarów elektrycznych. Podjęta przez Doktorantkę tematyka wpisuje się w ten aktualny nurt badań.

Praca składa się z 13 rozdziałów, liczy 135 stron łącznie z opisem rysunków, spisem tabel i bibliografią. Jest podzielona na dwie części: literaturową i doświadczalną. Część pierwsza poprzedzona jest spisem skrótów. Układ pracy jest poprawny i logiczny.

Praca rozpoczyna się wstępem, w którym Doktorantka sformułowała precyzyjnie cele swoich badań. Część teoretyczna (rozdziały 2-4) zawiera najważniejsze informacje o materiale badawczym: strukturze i właściwościach elektrycznych ceramiki wanadowo-bizmutowej, szkielek zawierających granule różnych materiałów oraz szkielek boranowo-strontowych z tlenkami bizmutu i wanadu. W rozdziale 5 Doktorantka przedstawiła stosowane metody pomiarowe, rozdział 6 poświęcony jest metodzie analizy impedancji liniowej a rozdział 7 impedancji nieliniowej.

Ta część pracy dowodzi, że Doktorantka wykazuje dobrą znajomość literatury z zakresu tematyki rozprawy i posiada dużą wiedzę z fizyki dielektryków. Metody badań zostały zaplanowane prawidłowo.

W kolejnych rozdziałach części eksperymentalnej pracy Doktorantka opisała technologie badanych w pracy materiałów: ceramiki BiV, szkła SBO oraz szkło-ceramiki BiVSBO (rozdział 8), zaprezentowała wyniki pomiarów i dokonała ich analizy (rozdział 9). W końcowej części pracy (rozdział 10) zostały podsumowane uzyskane przez Doktorantkę rezultaty badań.

Zasadnicze wyniki pracy zawarte są w rozdziale 9.

W rozdziale 9.1.1. Doktorantka na podstawie pomiarów DSC ceramiki  $\text{Bi}_2\text{VO}_{5,5}$  stwierdziła występowanie dwóch procesów endotermicznych związanych z przemianami  $\alpha \leftrightarrow \beta$  i  $\beta \leftrightarrow \gamma$  oraz obliczyła parametry komórki podstawowej, które zbliżone są do wartości uzyskanych przez innych autorów. Właściwości strukturalne szkła SBO oraz szkło-ceramiki BiVSBO wytworzonych z tlenków metali (metoda I) oraz z ceramiki (metoda II) zostały przedstawione w rozdziałach 9.1.2. oraz 9.1.3. Doktorantka przeanalizowała zmiany struktury badanych próbek w zależności od zawartości  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$  lub BiV przed i po procesie krystalizacji. Określiła temperaturę w której zachodzi proces krystalizacji fazy  $\text{Bi}_2\text{VO}_{5,5}$  oraz rozmiary krystalitów.

Rozdział 9.2. zawiera wyniki badań liniowych i nieliniowych właściwości elektrycznych ceramiki BiV oraz szkło-ceramiki otrzymanych metodą I i II.

W rozdziale 9.2.1. Doktorantka badała mechanizmy przewodzenia w ceramice  $\text{Bi}_2\text{VO}_{5,5}$ . Na podstawie analizy przewodności w funkcji częstotliwości i temperatury wykazała występowanie charakterystycznych dla badanej ceramiki przemian fazowych oraz przypisała proces przewodzenia przez krystality - dyspersji wysoko-częstotliwościowej a proces związany z fazami między krystalitami - dyspersji nisko-częstotliwościowej. W oparciu o dane literaturowe wyjaśniła mechanizmy zdeterminowane przez 3 temperatury 540K, 730K i 830K. Temperaturowe zależności zespolonej przenikalności dielektrycznej wykazały zachowanie typowe dla temperatur przejść fazowych 730K i 830K a także występowanie w zakresie temperatur 650K do 750K, charakterystycznej dla materiałów ferroelektrycznych, pętli histerezy związanej z przejściem fazowym ferro-paraelektryk.

Jednym z interesujących wyników jest niewątpliwie badanie nieliniowych właściwości elektrycznych ceramiki  $\text{Bi}_2\text{VO}_{5,5}$ . Analiza temperaturowej zależności trzeciej składowej harmonicznej dla części rzeczywistej przenikalności dielektrycznej wykazała występowanie w okolicy 730K ciągłego przejścia fazowego ferro-paraelektrycznego. Pokazano również wpływ efektów nieliniowych na interpretację wyników impedancji liniowej.

W rozdziale 9.2.2.1., podobnie jak dla ceramiki BiV, Doktorantka stosowała dla szkła SBO i szkła BiVSBO wytworzonych metodą I model Cole'a-Cole'a do dopasowania wykresów Nyquista. Analizując energie aktywacji procesów przewodzenia, czasów relaksacji i parametru dyspersji  $\alpha$  wykazała występowanie dwóch procesów relaksacyjnych w szkło SBO i próbce I 5BiV95SBO po procesie całkowitej krystalizacji. Proces wysoko-częstotliwościowy został związany z przewodzeniem ładunku przez matrycę szklaną a nisko-częstotliwościowy z gromadzeniem się ładunku przestrzennego. W próbce I 50BiV50SBO, w której po procesie całkowitej krystalizacji występują nanokrystaliny  $\text{Bi}_2\text{VO}_{5,5}$ , pojawiają się trzy procesy przewodnictwa: wysoko-częstotliwościowy, który Doktorantka związała z przewodzeniem ładunku przez krystaliny ceramiki, nisko-częstotliwościowy związany z gromadzeniem się ładunku przestrzennego i proces występujący w częstotliwościach pośrednich, który spowodowany jest przewodzeniem przez matrycę szklaną. Za proces przewodzenia stałoprądowego dla szkła SBO oraz próbek I 5BiV95SBO po wytopie i po procesie krystalizacji odpowiadają natomiast występujące w tych materiałach wakanse tlenowe. Wyniki badań dla próbki I 50BiV50SBO po wytopie i po procesie

częściowej i całkowitej krystalizacji wskazują, że mechanizm przewodzenia może być elektronowo-jonowy: hopping polaronów między jonami wanadu na dwóch stopniach utlenienia i hopping między wakansami tlenu.

W kolejnym rozdziale (9.2.2.2.) Doktorantka omówiła zachowanie składowej rzeczywistej i zespolonej przenikalności dielektrycznej w funkcji temperatury i częstotliwości. Proces relaksacji występujący w próbce I 50 BiV50SBO po wytopie Doktorantka związała z procesem przewodzenia przez matrycę szkła, natomiast pojawienie się dwóch procesów po procesie częściowej i całkowitej krystalizacji z procesami przewodzenia przez nanokrystaliny ceramiki oraz matrycę otaczającą krystaliny.

Analogicznie jak dla próbek szkło-ceramiki otrzymanych metodą I Doktorantka, na podstawie badań zespolonej impedancji oraz przewodności zmiennoprądowej, w szkło-ceramice II BiV5SBO (o zawartości BiV od 30% do 50 % mol) analizowała mechanizmy relaksacji. Proces, który występuje w wysokich częstotliwościach został przypisany przewodzeniu przez krystaliny  $\text{Bi}_2\text{VO}_{5,5}$ . Proces, który pojawia się w niskich częstotliwościach dla próbek zawierających nie więcej niż 35% ceramiki BiV oraz w pośrednich dla próbek co najmniej 40% mol BiV może być związany z przewodzeniem zachodzącym w szklanej matrycy. Natomiast proces występujący w najniższych częstotliwościach w szkło-ceramice o zawartości 40-50% mol BiV może być spowodowany gromadzeniem się ładunku przestrzennego. Doktorantka zanalizowała również naturę dyspersji występujących w badanych szkło-ceramikach dla różnych zawartości ceramiki. Na podstawie danych przewodności stałoprądowej Autorka rozprawy stwierdziła, że dla wszystkich szkło-ceramik wytworzonych metodą II, dla zawartości ceramiki BiV do 45% mol, proces przewodnictwa stałoprądowego może być związany z obecnością wakansów tlenowych w matrycy szklanej i w fazie krystalicznej. W szkło-ceramice II 50BiV50SBO proces przewodzenia może odbywać się głównie w fazie BiV i mieć charakter mieszany elektronowo-jonowy.

Badania zespolonej przenikalności dielektrycznej wykazały jedynie dla próbki II 50BiV50SBO gwałtowny wzrost rzeczywistej przenikalności dielektrycznej w funkcji temperatury. Dla próbek zawierających do 45%mol BiV po procesie krystalizacji pojawiają się dwa procesy relaksacyjne, którym Doktorantka przypisuje procesy przewodzenia przez dwa obszary: nanokrystaliny  $\text{B}_2\text{VO}_{5,5}$  oraz otaczającą je matrycę szklaną.

Analiza nieliniowych właściwości elektrycznych została przeprowadzona tylko dla szkło-ceramiki II 50BiV50SBO. Doktorantka porównała dane pierwszej i trzeciej harmonicznej modułu przewodności. Stwierdziła, że w badanej próbce II 50BiV50SBO występuje ciągłe przejście fazowe ferro-paraelektryczne związane z obecnością ferroelektrycznych kryształów BiV. Wyniki te uważam za bardzo istotne.

Wyniki pomiarów przedstawione w rozdziale 9 zostały opisane w sposób czytelny, interpretacja rezultatów badań jest przekonująca, szeroka i wieloaspektowa.

Praca zakończona jest jasnym i szczegółowym podsumowaniem. Uważam, że cele pracy zostały osiągnięte.

Doktorantka przedstawiła bardzo ciekawą pracę eksperymentalną. Otrzymała ważne dane doświadczalne, które przeanalizowała umiejętnie i wnikliwie w oparciu o dostępną wiedzę literaturową. Tematyka pracy dotyczy bardzo interesujących i ważnych zagadnień związanych z poszukiwaniem nowych materiałów kompozytowych o właściwościach ferroelektrycznych.

Do najważniejszych osiągnięć Doktorantki zaliczam zbadanie nieliniowych właściwości elektrycznych ceramiki oraz szkło-ceramiki. Wyniki tych badań potwierdzają występowanie przejścia fazowego ferro-paraelektrycznego w ceramice  $\text{B}_2\text{VO}_{5,5}$  i II 50BiV50SBO. Uzyskany rezultat jest bardzo ważny gdyż dla tych materiałów nie stwierdzono anomalii przenikalności dielektrycznej

charakterystycznej dla materiałów ferroelektrycznych (obserwowanych przez innych autorów). Są to nowe wyniki, istotne nie tylko ze względu na aspekt poznawczy ale także z punktu widzenia możliwości zastosowań.

Praca została zredagowana poprawnie pod względem językowym i stylistycznym, rysunki są przejrzyste. Bibliografia jest obszerna (131 pozycji). Dobór literatury jest odpowiedni.

Doktorantka jest autorem/współautorem 9 prac opublikowanych w czasopismach z listy JCR i 7 innych publikacji recenzowanych. Wskazuje to na dużą aktywność naukową Doktorantki.

Mimo drobnych uwag (przedstawionych na końcu recenzji) pracę oceniam wysoko. Otrzymane wyniki są ciekawe i znaczące. Doktorantka wykazała się znajomością aktualnego stanu wiedzy w zakresie badanych materiałów, dużą umiejętnością w prowadzeniu badań eksperymentalnych, przeprowadzeniu analizy wyników badań oraz wyciąganiu wniosków z przeprowadzonych badań. Świadczy to o jej odpowiednim przygotowaniu, samodzielności naukowej a także o dużej pracowitości.

Recenzowana praca spełnia wymagania stawiane pracom doktorskim w Ustawie o Stopniach i Tytule Naukowym oraz Stopniach i Tytułach w Zakresie Sztuki wnoszę o dopuszczenie mgr. inż. Natalię Annę Wójcik do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Uwagi szczegółowe do pracy.

1. Rozdział 4: uważam, że zabrakło na początku tego rozdziału informacji na temat właściwości elektrycznych szkieł boranowo-strontowych.
2. Rozdział 6, str. 34: brak w podpisie rysunku objaśnienia symboli  $R_b$  i  $R_i$ .
3. Rozdział 9.1.3.2., str.60: przydałaby się informacja dotycząca wyników analizy termicznej dla próbki uzyskanej metodą II po procesie krystalizacji.
4. Rozdział 9.2.1.1., str. 71: Doktorantka pisze: „ Można zauważyć, że proces występujący w zakresie wyższych częstotliwości (czarne kwadraty), dla niskich temperatur (do 563K) jest opisany przez niższe energie aktywacji ( $E_A(\sigma)$  i  $E_A(\tau)$ ) niż w zakresie powyżej 563K”. Tymczasem w Tabeli 4 (str.72) podano dla procesu wysokoczęstotliwościowego w zakresie temperatur 393K- 563K  $E_A(\sigma)=0.78\text{eV}$  i  $E_A(\tau)=0.76\text{eV}$  a dla temperatur 563K-643K  $E_A(\sigma) = 0.57\text{eV}$  i  $E_A(\tau)=0.54\text{eV}$ . Niejasne jest sformułowanie następnego zdania dotyczącego procesu występującego w zakresie średnich częstotliwości.
5. Rozdział 9.2.1.1., str. 75 : brak (w tekście i na rysunku 49) podania wartości energii aktywacji dla temperatur w zakresie 540-710K.
6. Rozdział 9.2.1.2., str. 77, rys. 50: brak w podpisie rysunku informacji dla której próbki przedstawiono wykresy.
7. Rozdział 9.2.2.2., str. 94 i podpis pod rys.66b: doktorantka pisze: „ Rysunek 66b przedstawia część rzeczywistą przenikalności dielektrycznej w funkcji temperatury .... bezpośrednio po wytopie, po procesie częściowej i całkowitej krystalizacji” a na rysunku 66 b nie ma krzywych dla całkowitej krystalizacji.
8. Rozdział 9.2.3.1., str. 101 tabela 6 : dla próbki II50BiV50SBO w tabeli nie ma informacji o występowaniu piku niskoczęstotliwościowego, a jest w tekście (str. 101 pierwszy wers na górze strony).
9. Rozdział 9.2.3.1., str. 106 rysunek 77: czy obserwowano zmiany w przebiegu krzywych przewodności stałoprądowej w szerszym zakresie temperatur niż pokazano na rysunku (wiadomo, że pomiary dielektryczne wykonano w zakresie 373K-813K).
10. Bibliografia, str.127, poz. [3]: błędnie napisane nazwisko Tomozawa.

CeRynalocuta-Pes