

Prof. dr hab. Jerzy Garbarczyk
Wydział Fizyki
Politechnika Warszawska

POLITECHNIKA GDAŃSKA
WYDZIAŁ FIZYKI TECHNICZNEJ
I MATEMATYKI STOSOWANEJ

Wpłynęło dnia 25.11.2016

L. dz. 66/WFTiMS/ISN/2016

Zał. —

Warszawa 15 listopada 2016 r.

**Recenzja rozprawy doktorskiej mgr inż. Natalii Anny Wójcik
pt. „Struktura oraz właściwości elektryczne materiałów szklistych zawierających granule
ferroelektryka $\text{Bi}_2\text{VO}_{5,5}$ ”**

Rozprawa doktorska mgr inż. Natalii Wójcik wpisuje się w nurt, szeroko prowadzonych obecnie w wielu ośrodkach naukowych badań, mających na celu znalezienie nowych materiałów o znaczeniu aplikacyjnym.

Praca doktorska powstała na Wydziale FTiMS Politechniki Gdańskiej w renomowanej grupie, cenionej w środowisku międzynarodowym za swoje osiągnięcia w dziedzinie fizyki szkieł tlenkowych oraz ceramik, wykazujących elektronowe, jonowe lub mieszane przewodnictwo elektryczne.

Praca dotyczy kompozytów szklisto - ceramicznych zawierających ferroelektryczne granule $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ osadzone w matrycy szkła boranowo - strontowego SrBa_4O_7 .

Rozprawa doktorska mgr Natalii Wójcik składa się z 10. rozdziałów i liczy 135 stron. Wykaz literatury obejmuje 131 pozycji (w tym 7 publikacji z udziałem Doktorantki, występującej jeszcze pod panieńskim nazwiskiem N.A. Szreder). Z rozdziału pierwszego dowiadujemy się o celu pracy. Celem tym było: wytworzenie różnymi metodami wyżej wymienionych kompozytów oraz zbadanie ich właściwości strukturalnych mikrostrukturalnych oraz elektrycznych. Należy przy tym dodać, że kompozyty o badanych składach nie były dotychczas opisane w literaturze specjalistycznej.

Rozdziały 2-4 rozprawy stanowią wprowadzenie literaturowe. Autorka opisuje tam przykłady materiałów szklistych zawierających granule innych faz, w tym faz ferroelektrycznych. Bardziej szczegółowo skupia się na ferroelektrycznej ceramice BiV o składzie $\text{Bi}_2\text{VO}_{5,5} = \text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$. Przedstawia także szkła boranowo-strontowe SBO (SrBa_4O_7) oraz opisuje dotychczas znane właściwości mikrostrukturalne i elektryczne szkło-ceramik opartych na szkłe SBO i ceramice BiV. Warto w tym miejscu wspomnieć, że w minionych latach podobna ceramika o akronimie BIMEVOX, w której wanad był częściowo zastępowany innymi metalami, jak np. Cu, Co, Mg, była intensywnie badana za granicą i w kraju, ze względu na jej wysoką przewodność jonów tlenu.

Rozdziały 5 i 6 poświęcone są stosowanym w pracy metodom badawczym. Badania struktury krystalicznej (w tym struktury nanokrystalitów) przeprowadzono standardową metodą dyfraktometrii rentgenowskiej (XRD). Interesującym pomysłem Autorki było zastosowanie spektroskopii Ramana do wykrywania w próbkach kompozytowych śladowych (niemierzalnych metodą XRD) ilości fazy krystalicznej. Obrazy mikrostruktury badanych materiałów otrzymywano stosując skaningową mikroskopię elektronową (SEM) zaś stabilność termiczną oraz zachodzące w materiałach przemiany fazowe badano metodą różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC). Właściwości elektryczne badano metodą spektroskopii impedancyjnej. Spektroskopii impedancyjnej poświęcono osobny - szósty rozdział rozprawy. Metoda ta posłużyła nie tylko do otrzymywania temperaturowych przebiegów przewodności elektrycznej, ale także do analizy właściwości dielektrycznych badanych próbek. Ambitnym celem Doktorantki było wykrycie ewentualne efektów nieliniowych na diagramach impedancji. Impedancji nieliniowej poświęcony jest rozdział 7. Zastosowana w pracy zróżnicowana metodologia eksperymentalna świadczy bardzo dobrze o kompetencji badawczej Autorki rozprawy.

Bardzo istotną częścią pracy jest rozdział 8, w którym Autorka opisuje preparatykę badanych materiałów. Stosowane były dwie metody otrzymywania szkieł, z których poprzez kontrolowaną termicznie nanokrystalizację wytwarzano docelowe kompozyty. Pierwsza metoda polegała na otrzymaniu szkieł złożonych z tlenków wanadu i bizmutu oraz ze szkła SBO. Druga metoda różniła się tym, że źródłem tlenków wanadu i bizmutu była gotowa ceramika BiV. Szkła obu grup poddawano następnie obróbce termicznej celem ich nanokrystalizacji. Materiałami wyjściowymi, które Doktorantka wcześniej musiała wytworzyć była sama ceramika $\text{BiV}=\text{Bi}_2\text{VO}_{5.5}$ oraz boran strontu SrB_4O_7 . Materiały te były prekursorami docelowych szkło-ceramik a ponadto pełniły funkcję materiałów odniesienia. użytą w pracy ceramikę otrzymywano metodą syntezy proszkowej w fazie stałej zaś do trzymania szkieł zastosowano rutynową metodę wytopu (*melt quenching*). Część technologiczną pracy oceniam bardzo wysoko, gdyż Doktorantka wykazała dużą biegłość w zakresie otrzymywania materiałów ceramicznych oraz nowych szkieł oraz kompozytów.

Najdłuższym jest rozdział 9 obejmujący wyniki badań eksperymentalnych oraz ich dyskusję. Pierwsza część tego rozdziału poświęcona jest morfologii (SEM), analizie termicznej (DSC) oraz analizie fazowej (XRD) próbek otrzymanych na dwa wyżej wspomniane sposoby. Druga część obejmuje wyniki badań przy użyciu spektroskopii impedancyjnej. Wyniki pracy (podane w rozdziale 10) można podsumować następująco:

- W szklach BiV-SBO krystalizacja fazy $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ zaczyna się w temperaturze ok. 680 K. (poprzedza ją przejście szkliste). W wyższych temperaturach zwiększa się zawartość fazy krystalicznej oraz następuje wzrost rozmiarów krystalitów. Zaobserwowano, typową dla

ceramiki BiV, przemianę fazową $\beta \rightarrow \gamma$ przy ok. 830 K, ale nie zaobserwowano przemiany $\alpha \rightarrow \beta$, która dla czystej ceramiki BiV powinna zachodzić przy ok. 715 K.

- W otrzymanych szkło-ceramikach dla zawartości molowej poniżej 50% $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ (lub V_2O_5 i Bi_2O_3) obserwuje się nanokrystality tego związku o wielkości kilkudziesięciu nm.

- Szkło SBO i próbki o małej zawartości wanadu i bizmutu wykazują podobne wartości przewodności i przenikalności elektrycznej. Na diagramach impedancyjnych obserwuje się dwa procesy dyspersyjne, niskoczęstotliwościowy pochodzący od blokowania ładunku elektrycznego i wysokoczęstotliwościowy spowodowany transportem jonów tlenu.

- Szkła zawierające BiV i wytworzone obu metodami szkło-ceramiki charakteryzują się, z pewnymi wyjątkami, właściwościami elektrycznymi bardziej zbliżonymi do czystego szkła SBO niż do ceramiki BiV. W tych próbkach niestety nie zaobserwowano zachowania typowego dla ferroelektryków (Autorka uznała, że część jonów Bi oraz V przedostała się do matrycy szklistej). Uznano, że przewodnictwo elektryczne wnętrza ziaren ma charakter jonowy, a w niższych temperaturach występuje mieszane przewodnictwo elektronowo-jonowe, ze względu na ujawniający się hopping elektronowy między różnowartościowymi jonami wanadu.

- Szkło-ceramika o składzie $50\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11} - 50\text{SrB}_4\text{O}_7$ jako jedyna wykazuje podobne właściwości elektryczne, co znana z literatury ferroelektryczna ceramika $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$. Wspomniana szkło-ceramika wykazywała najwyższą przewodność oraz przenikalność elektryczną ze wszystkich zbadanych próbek. Podobnie, jak we wcześniej opisanych przypadkach, przewodnictwo elektryczne zdeterminowane jest przez wewnątrz-ziarnowy transport jonów tlenu. Diagramy impedancyjne ujawniają także transport międzyziarnowy. W niskich temperaturach oprócz *hoppingu* jonów tlenu, występuje także *hopping* małych polaronów, wynikający z obecności jonów wanadu o różnych stanach ładunkowych.

Autorka wykazała, że próbek zawierających więcej niż 50% molowych BiV nie da się otrzymać w postaci szkła metodą tradycyjnego wytopu.

- Wymieniona wyżej szkło-ceramika o składzie 50-50 wykazuje znaczące efekty nieliniowe, co Autorka interpretuje jako właściwości ferroelektryczne, typowe dla ceramiki BiV. Analiza przebiegu przenikalności elektrycznej trzeciego rzędu potwierdziła ciągły charakter przemiany ferro-paraelektrycznej pomimo, że granule BiV znajdowały się w matrycy szklistej

- Bardzo interesującym wnioskiem pracy jest zademonstrowanie, że efekty nieliniowe mogą w sposób mierzalny wpływać na diagramy impedancyjne oraz ich interpretację.

W rozprawie zabrakło mi nieco szerszej informacji dotyczącej, wymienionej w tytule rozprawy, ferroelektryczności. Chętnie bym się dowiedział czegoś więcej o naturze dipoli

elektrycznych w ceramice BiV, o wielkość domen ferroelektrycznych oraz o relacji między tą wielkością a rozmiarami granul ceramiki w szkłe?

Mimo tego, rozprawę doktorską Pani Natalii Wójcik uważam za bardzo solidną i rzetelną eksperymentalnie. Część technologiczna jest bez zarzutu. Analiza wyników jest bardzo drobiazgową i profesjonalną. Obróbka danych impedancyjnych jest na wysokim poziomie, choć Autorka zbyt ostrożnie, moim zdaniem, interpretuje diagramy impedancyjne. To co, z pewnością jest znaczącym *novum* pracy, to zwrócenie uwagi na wpływ efektów nieliniowych na widma impedancyjne.

Rozprawa Pani Natalii Wójcik jest przejrzysta, zwięzła, dobrze zaplanowana i napisana. Mam tylko kilka marginalnych uwag dotyczących terminologii. W całej rozprawie Autorka używa terminu *przenikalność dielektryczna* zamiast *przenikalność elektryczna* (*elecrical permittivity*). Nie powinno się też używać pojęcia „topnienie szkła” (np. str. 20) ponieważ „topnienie” to cecha kryształów. W szklach mamy przejście szkliste. Niefortunne są także terminy: „próbka szklana” (zamiast szklista) (np. str. 21, 44) oraz „matryca szklana” (zamiast szklista). Odnosząc się do nanokrystalicznych ziaren (obszarów) ferroelektryka w szkłe, Autorka pisze w kilku miejscach o „powstałych nanostrukturach” (str. 62 i inne). Tymczasem w fizyce półprzewodników „nanostruktury” to kropki, druty i studnie kwantowe.

Pomimo pewnych uwag krytycznych, które chyba zawsze mogą się nasunąć przy czytaniu prac naukowych, rozprawę doktorską oceniam bardzo wysoko. Jej Autorka wykazała dużą wiedzę z zakresu tematyki rozprawy, bardzo dobre przygotowanie eksperymentalne oraz rzetelność jeśli chodzi o opracowanie wyników badań. Należy to wszystko docenić ponieważ zadania, jakie Promotor postawił Doktorantce do zrealizowania były bardzo trudne. O dojrzałości naukowej Doktorantki świadczy bardzo dobitnie współautorstwo w 9. publikacjach z listy *Journal Citation Report* (i siedmiu prac spoza tej listy), o czym mogłem się dowiedzieć z przesłanego mi autoreferatu Pani Natalii Wójcik.

Reasumując, nie mam cienia wątpliwości, że rozprawa doktorska Pani mgr. Natalii Wójcik spełnia ustawowe kryteria stawiane pracom doktorskim i stawiam wniosek o dopuszczenie Autorki rozprawy do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Jerzy Garbarczyk

