

Poznań, 18 września 2023 r.

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr inż. Aleksandry Dzięgielewskiej
“Struktura krystaliczna i przewodnictwo elektryczne poczwórnie domieszkowanego BIMEVOXu
(ME = Mg, Cu, Ni, Zn)”

Rozprawa doktorska Pani mgr inż. Aleksandry Dzięgielewskiej dotyczy metod otrzymywania oraz wyników badań strukturalnych i badań właściwości elektrycznych nowej rodziny poczwórnie domieszkowanych przewodników jonowych. Związki te wywodzą się wprawdzie z wcześniej poznanych tlenków bizmutowo-wanadowych o akronimie BIMEVOX (BIsmuth MEtal Vanadium OXide) domieszkowanych jednym typem jonów, lecz oryginalnym wkładem Autorki rozprawy do aktualnego stanu wiedzy jest zastosowanie równocześnie poczwórnego domieszkowania pierwiastkami takimi jak Mg, Cu, Ni oraz Zn i uzyskanie w ten sposób wysokoentropowych tlenków HE-BIMEVOX. Wykonane prace badawcze bez wątpienia wzbogacają aktualną wiedzę na temat przewodników jonowych o obszerne dane dotyczącą zupełnie nowych materiałów, a także wpływu nieporządku podstawieniowego na mechanizmy transportu i uporządkowania ładunkowe, które w nich występują. Potwierdzają one również możliwość kontroli niektórych właściwości fizycznych HE-BIMEVOX-ów, jak wartość przewodnictwa elektrycznego czy stabilność termiczna.

Autorka rozprawy podjęła się realizacji bardzo ambitnej tematyki, gdyż równoczesne wprowadzenie aż czterech różnych domieszek utrudniało otrzymanie próbek jednofazowych, a wysoki stopień nieporządku związany z losowym rozmieszczeniem domieszkowanych jonów komplikował analizę strukturalną tych związków. Wymagało to od niej dużych umiejętności samodzielnego planowania oraz prowadzenia pracy naukowej, czego dowodem jest pomyślne wykonanie syntezy próbek, określenie ich właściwości fizykochemicznych oraz zastosowanie unikalnych metod badań struktury jakimi są spektroskopia absorpcyjna promieniowania rentgenowskiego XANES (*X-Ray Absorption Near Edge Structure*) i EXAFS (*Extended X-Ray Absorption Fine Structure*) oraz dyfrakcja neutronów. Eksperymenty te wykonano za pomocą dużych struktur badawczych - synchrotronów PETRA III w DESY Research Center of Helmholtz Association w Hamburgu i w Narodowym Centrum Promieniowania Synchrotronowego SOLARIS w Krakowie oraz dyfraktometru neutronów POLARIS w ośrodku ISIS w Laboratorium Rutherford Appleton w Wielkiej Brytanii. Umiejętność wykorzystania możliwości tak dużych przyrządów stanowi jedną z silnych stron rozprawy Pani mgr inż. Aleksandry Dzięgielewskiej. Oprócz zaawansowanej analizy strukturalnej przeprowadziła ona także cały szereg badań właściwości termicznych i elektrycznych stosując metodę różnicowej analizy termicznej DTA, spektroskopię impedancyjną oraz pomiar siły elektromotorycznej metodą Wagnera. Interpretacja uzyskanych w ten sposób bardzo obszernych danych naukowych wymagała od niej bez wątpienia dobrej znajomości ogólnej wiedzy teoretycznej z zakresu nauk fizycznych. Silną stroną rozprawy

doktorskiej Pani mgr inż. Aleksandry Dzięgielewskiej jest również ważna i aktualna tematyka, która dotyczy nowoczesnych materiałów o potencjalnie bardzo szerokim wachlarzu zastosowań.

Oceniając rozprawę pod względem formalnym mogę stwierdzić, że została ona napisana w języku polskim w postaci monografii naukowej. Praca składa się z 8 rozdziałów i zawiera streszczenie w języku polskim oraz angielskim, bibliografię, listę publikacji, listę wystąpień konferencyjnych i wyjazdów badawczych Autorki, a także spisy rysunków i tabel oraz załączniki z uzupełniającymi wynikami badań. Nietypowo, bo dopiero na stronie 39 w podrozdziale 2.7 omówiono cel pracy. Zabieg taki, moim zdaniem, jest jednak bardzo dobrze przemyślany, gdyż pozwolił Autorce wcześniej omówić skomplikowane zagadnienia dotyczące faz BIMEVOX, bez którego założone przez nią cele badań mogłyby być częściowo niezrozumiałe. Mam jednakże zastrzeżenia do sposobu zredagowania rozprawy, gdyż występują w niej błędy językowe, stylistyczne, wyrażenia żargonowe, niezręcznie sformułowane zdania lub fragmenty tekstu, a także braki ciągłości toku rozumowania przy omawianiu niektórych zagadnień. Na przykład:

- na stronie 5 znaleźć można wyrażenia „w funkcji składu”, „w funkcji temperatury” – poprawne wyrażenie to „w zależności od”,
- na stronach 30 i 31 zawarto niezrozumiały fragment tekstu „Ważnym czynnikiem jest wtedy wprowadzenie dodatkowego nieporządku w warstwie wanadowej, mimo że nie wprowadza się dodatkowych luk tlenowych. Przewodność BIMEVOX-ów może być porównywalna, mimo że nominalna liczba samoistnych luk tlenowych w jednych jest inna niż w drugich.” Na tej samej stronie występuje też nieciągłość toku rozumowania, gdyż Autorka wprawdzie dyskutuje domieszkowanie BIMEVOX-ów, później rolę luk tlenowych i nagle, bez żadnego komentarza, przechodzi do omawiania wykresów Arrheniusa,
- strona 67 zawiera niezręczne powtórzenia wyrazów „...granica występowania fazy BIMEVOX-u występuje...”,
- na stronie 68 raz pojawia się termin „BIMEVOX-y składowe”, a zaraz poniżej „BIMEVOX-y klasyczne”. Rozumiem, że terminy te określają BIMEVOX-y domieszkowane tylko jednym rodzajem jonów. Autorka powinna ujednoclić nazewnictwo stosowane w rozprawie.,
- na stronie 78 znajdują się wyrażenia niepoprawne stylistycznie: „...przeprowadzono dłuższy pomiar, aby przeprowadzić szczegółową analizę...” oraz „... obecność dodatkowych pików nadstruktury (*), które odwracalnie znikają w temperaturze powyżej 500 °C, które świadczą o istnieniu nadstruktury.”,
- na stronie 101 brakuje wykresu Arrheniusa, o którym mowa w podpisie rysunku 7.1,
- strona 122 zawiera żargonowe i nieprecyzyjne określenie „...wraz ze wzrostem temperatury mierzone okno częstotliwości przesuwają się w prawo...”,

Powyższa lista, niestety, nie wyczerpuje wszystkich błędów i uchybień, jakie można znaleźć w tekście rozprawy.

Ocenę strony merytorycznej rozprawy przeprowadzę omawiając szczegółowo jej kolejne rozdziały. Pierwszy z nich stanowi krótkie wprowadzenie w tematykę. Omówione w nim zostały również motywacja i układ pracy. Na stronie 12 tego rozdziału występuje błędne określenie

„w pozycjach równikowych warstwy”. Prawdłowo termin ten stosuje się do pozycji równikowych (ekwatorialnych) oktaedrów wanadowo-tlenowych, a nie do warstw wanadowo-tlenowych.

Rozdział drugi poświęcony jest zagadnieniom przewodników jonów tlenu. Autorka przedstawia w nim rolę defektów punktowych, zagadnienia dyfuzji nośników ładunku oraz prosty model izotermicznej przewodności jonowej. Następnie rozważa rodzinę tlenków bizmutowych poczynając od prostej fazy δ -Bi₂O₃, poprzez tlenek bizmutowo-wanadowy Bi₄V₂O₁₁, a kończąc na złożonych związkach typu BIMEVOX i HE-BIMEVOX. Tym ostatnim związkiem poświęca oczywiście najwięcej miejsca objaśniając ich strukturę, podstawowe właściwości oraz model przewodnictwa jonowego Abrahamsa-Kroka. Nietypowo, bo na końcu rozdziału, które to miejsce jak już wspomniałem wydaje się bardzo dobrze uzasadnione, Autorka przedstawiła cele swojej pracy.

Rozdział trzeci dotyczy metod eksperymentalnych, takich jak różnicowa analiza termiczna DTA, dyfrakcja rentgenowska i dyfrakcja neutronów, spektroskopia absorpcyjna promieniowania rentgenowskiego, spektroskopia impedancyjna oraz modyfikowana metoda Wagnera pomiaru jonowych liczb przenoszenia, które zostały wykorzystane w trakcie realizacji rozprawy. Autorka wprowadza także teoretyczne podstawy analizy otrzymanych wyników.

Czytając ten fragment pracy odniosłem wrażenie, że niektóre zagadnienia zostały w nim przedstawione zbyt lakonicznie. Właściwe zredagowanie rozdziału poświęconego na ogół dobrze znanym metodom doświadczalnym jest oczywiście zadaniem niełatwym, wymagającym pogodzenia zwięzłości wypowiedzi z koniecznością pełnego omówienia poruszanych w nim zagadnień, gdyż monografie nie są jedynie częścią dokumentacji w postępowaniu doktorskim, lecz również publikacjami naukowymi, z których często korzystają inni, młodzi pracownicy nauki. Dlatego też proszę o ustosunkowanie się do pytań, na które nie znalazłem odpowiedzi w tekście rozprawy:

- Jaka była konfiguracja spektrometru użytego do pomiarów dyfrakcji, a jaka synchrotronów PETRA III w DESY w Hamburgu oraz Solaris w Krakowie do pomiarów absorpcji promieniowania rentgenowskiego?
- Jaka była konfiguracja dyfraktometru neutronów POLARIS w ośrodku ISIS w Wielkiej Brytanii?
- Dlaczego liczba zliczeń neutronów została wyrażona w jednostce μ Ah?
- Jakie są różnice pomiędzy metodami badań struktury lokalnej XANES i EXAFS? Informacja zawarta w tekście rozprawy, że metody te różnią się „ze względu na zakres energii wokół krawędzi absorpcji” nie jest wystarczająca.

W rozdziale tym występują też błędy merytoryczne np. na stronie 43 pojawia się informacja, że metodą XRD można wyznaczyć wielkość ziaren. W rzeczywistości wyznaczyć można nie rozmiar ziaren lecz rozmiar krystalitów (chyba że ziarna są jednocześnie pojedynczymi krystalitami). Mogę się jedynie domyślać, że „lampa miedziana”, o której Autorka pisze na stronie 43 to lampa rentgenowska z miedzianą anodą.

Czwarty rozdział zawiera informacje na temat preparatyki próbek. Autorka do otrzymania ceramiki wysokoentropowych BIMEVOX-ów zastosowała metodę reakcji w ciele stałym, przy

czym substraty oraz wstępnie wygrzany proszek poddane zostały rozdrabnianiu w młynie kulowym. Procesy zachodzące podczas syntezy zbadana za pomocą metod dyfrakcji rentgenowskiej w wysokich temperaturach oraz kalorymetrii różnicowej DTA. Szkoda, że Autorka rozprawy nie wykonała uzupełniających pomiarów termogravimetrycznych TGA, aby w ten sposób uzyskać dodatkowe informacje na temat zmian stechiometrii tlenu. Muszę natomiast przyznać, że nie zgadzam się z wnioskiem zawartym na stronie 56, że wyniki dyfrakcji dobrze korespondują do wyników badań kalorymetrycznych DTA, gdyż na wykresie DTA dobrze widać jedynie formowanie się fazy $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ w 600 °C, nie można natomiast stwierdzić powstawania faz BiVO_4 w 400 °C, $\text{Bi}_7\text{VO}_{13}$ i $\text{Bi}_8\text{V}_2\text{O}_{17}$ powyżej 500 °C, które to procesy są wyraźnie zaznaczone na widmach dyfrakcyjnych.

Rozdział piąty rozprawy poświęcony jest badaniom struktury krystalicznej wysokoentropowych BIMEVOX-ów za pomocą dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego, uzupełnionej o pomiary dyfrakcji neutronów. Zawiera on ważne informacje na temat redystrybucji jonów tlenu pomiędzy różnymi położeniami w strukturze, zakresu występowania faz krystalicznych α , β i γ oraz porządkowania się wakansów w podsięci tlenowej w fazie γ . Według Autorki „Klasyfikacji faz można dokonać na podstawie obserwacji ewolucji charakterystycznych pików w okolicy $2\theta \approx 32^\circ$. Pojedynczy pik dyfrakcyjny wskazuje, że BIMEVOX występuje w fazie γ , rozdwojony pik wskazuje na fazę β , a podwójny pik w okolicy kąta $2\theta \approx 32^\circ$ sugeruje występowanie BIMEVOX-u w fazie α .” Tymczasem, maksimum interferencyjne widoczne dla kąta $2\theta \approx 32^\circ$ nawet w fazie γ nadal jest niejednorodnie poszerzone. Z kolei na stronie 67 pojawiają się nieprecyzyjne określenia „ściskanie warstwy wanadowej” oraz „drugi efekt ściśnięcia”, które wymagają dodatkowych wyjaśnień. Dlatego też bardzo proszę o odpowiedź na poniższe pytania:

- Jakie można zaproponować inne kryteria identyfikacji faz α , β i γ na podstawie widm dyfrakcji rentgenowskiej?
- Na czym polega „ściskanie” warstwy wanadowo-tlenowej?
- Czego dotyczy „pierwszy” a czego „drugi efekt ściśnięcia”?

Rozdział ten zawiera również kilka błędów:

- na stronie 60 znajduje się określenie „początkowe modele”. Domyślam się, że chodzi o modele BIMEVOX znane z literatury, których parametry posłużyły jako początkowe wartości do dopasowania struktury metodą Rietvelda.,
- na stronie 68 występuje fragment „oktaedry w warstwie „wanadowej” ulegają lekkiemu ściśnięciu u podstawy”. Autorka ma zapewne na myśli płaszczyznę ekwatorialną oktaedrów lub podstawy ostrosłupów czworokątnych tworzących oktaedr.,
- na stronie 79 pojawia się niepoprawny termin „energia aktywacji przewodności”. Powinno być energia aktywacji ruchu ładunków lub energia aktywacji przewodnictwa, gdyż przewodność nie jest zjawiskiem tylko wielkością fizyczną.,
- nie zostały objaśnione symbole $F_{O(4)}$ i $F_{O(2)}$ na stronie 84.

Pomimo przytoczonych powyżej mankamentów, wyniki eksperymentalne zaprezentowane w rozdziale piątym uważam za bardzo wartościowe - szczególnie te, które dotyczą zakresów

stabilności faz strukturalnych, uporządkowania wakansów w podsieci tlenowej oraz wyznaczenia prawdopodobieństwa występowania różnych koordynacji jonów wanadu. Szkoda, że na końcu rozdziału nie zamieszczono diagramów fazowych przedstawiających zakres występowania faz strukturalnych w zależności od temperatury i poziomu domieszkowania, gdyż mogłyby one stanowić jego bardzo dobre podsumowanie.

Uzupełniające informacje na temat struktury przewodników jonowych zawiera rozdział szósty, w którym Autorka przedyskutowała wyniki badań lokalnej konfiguracji BIMEVOX-ów za pomocą metod rentgenowskiej spektroskopii absorpcyjnej XANES oraz EXAFS. Na podstawie pomiarów EXAFS stwierdziła między innymi (np. tabela 6.2), że parametr nieporządku strukturalnego w próbce BIZNVOX.19 jest bardzo niski. Do syntezy HE-BIMEVOX-ów wykorzystywała jednakże proces mieszania substratów oraz mielenia wstępnie spieczonego proszku w młynie kulowym, który sprzyja wzrostowi nieporządku strukturalnego, a często też prowadzi do powstania faz amorficznych.

- Czy zatem obserwowano zależność poziomu nieporządku od czasu mielenia? Dlaczego czas mieszania odważonych substratów w młynie kulowym ustalono na 24h, a mielenia proszku po syntezie na 20h?

Proszę też o wyjaśnienie:

- W jaki sposób „unormowano do jedności” krzywą XANES na rysunku 6.3 gdyż np. jej wartość w maksimum B wynosi około 1.3 a nie 1.

Bardzo ważny w rozprawie doktorskiej jest rozdział siódmy, gdyż omówiono w nim niezwykle istotne dla przewodników jonowych właściwości elektryczne, jak oporność całkowita, energia aktywacji ruchu nośników ładunku, jonowe liczby przenoszenia, stabilność termiczna, czy też elektryczne parametry ziaren oraz granic międzyziarnowych, z których składa się ceramika BIMEVOX-ów. Wiele cennych informacji uzyskano z wykresów Arrheniusa wyznaczonych na podstawie pomiarów zależności przewodności od temperatury. W ten sposób potwierdzono temperatury strukturalnych przejść fazowych, określono też energie aktywacji ładunków w poszczególnych fazach, wykazując jednocześnie, że energia aktywacji w nieuporządkowanej fazie γ jest niższa niż w fazie uporządkowanej γ' .

Ciekawym wynikiem, który można znaleźć w tym rozdziale jest potwierdzenie zakresu występowania wysokoprzewodzącej fazy γ aż do temperatury pokojowej w HE-BIMEVOX-ach o poziomie domieszkowania $x > 0,1$. Nie mniej istotne jest wykazanie, że HE-BIMEVOX-y w wysokich temperaturach charakteryzują się niższą energią aktywacji nośników ładunków od BIMEVOX-ów domieszkowanych tylko jednym rodzajem jonów. Potwierdza to jedną z tez rozprawy doktorskiej, że wprowadzenie wielu domieszek powodujące wzrost nieporządku w podsieci kationowej warstwy wanadowo-tlenowej powinno wpływać na energię aktywacji, chociaż jednocześnie w HE-BIMEVOX-ach nie zaobserwowano wyższej wartości przewodnictwa elektrycznego. Prawdziwa okazała się być również kolejna teza, że wysokoentropowe BIMEVOX-y powinny cechować się znaczną stabilnością termiczną, co istotnie obserwowano badając czasową zależność przewodnictwa w wysokich temperaturach. Niewielkie, długookresowe zmiany przewodności występujące dla HE-BIMEVOX-ów o poziomie domieszkowania $x \geq 0,1$ wyjaśniono,

zakładając zmiany uporządkowania w podsieci tlenowej lub też zmiany stechiometrii tlenowej. Szkoda, że i tym razem nie wykonano rozstrzygających pomiarów TGA.

Oryginalnym wnioskiem Autorki jest stwierdzenie, że przewodność elektronowa maleje wraz ze wzrostem poziomu domieszkowania i jest skorelowana z przewodnictwem jonowym, gdyż transfer elektronu zmienia jednocześnie walencyjność oraz koordynację jonów wanadu, który to proces zależy od obecności domieszek w warstwach wanadowo-tlenowych. Zmierzony udział składowej elektronowej przewodnictwa był, w zależności od temperatury, o 1÷3 rzędów wielkości niższy od składowej jonowej, co jednoznacznie potwierdziło, że dominującym mechanizmem przewodnictwa w HE-BIMEVOX-ach jest przewodnictwo jonowe. Zastosowanie spektroskopii impedancyjnej pozwoliło natomiast na wyznaczenie szeregu parametrów dotyczących nośników ładunku oraz ziaren i granic międzyziarnowych wstępujących w polikrystalicznej ceramice BIMEVOX-ów. Analiza wyników została przeprowadzona za pomocą tzw. modelu układu zastępczego będącego przybliżeniem typu teorii pola średniego. Dla modelu, który składał się łącznie z 9. różnych elementów uzyskano wręcz idealną zgodność z danymi doświadczalnymi. Oczywiście, im więcej elementów układu i parametrów dopasowania, tym lepsza jest zgodność modelu z danymi eksperymentalnymi. Dlatego też chciałbym się dowiedzieć:

- Czy jest możliwe dostatecznie dobre dopasowanie wyników pomiarów za pomocą układu zastępczego zawierającego mniejszą liczbę elementów?
- Jakie procesy fizyczne zachodzące w ceramice modelują elementy stałofazowe P_D i P_{gb} ?

Ponieważ kilka fragmentów tekstu w tym rozdziale jest nieco enigmatycznych dlatego też Autorkę rozprawy proszę również o wyjaśnienie:

- Co to są „niskie składy HE-BIMEVOX-ów”, o których mowa na stronie 102?
- Jaki jest sens fizyczny parametrów A_D , A_{gb} , A_1 , A_2 , n_1 , n_2 , które występują w tabeli 7.1 a nie zostały omówione w tekście rozprawy?

Zgadzam się w pełni z Autorką, iż najważniejszymi osiągnięciami, które uzyskała podczas realizacji rozprawy doktorskiej są:

- synteza jednofazowych, wysokoentropowych związków HE-BIMEVOX domieszkowanych czterema różnymi rodzajami jonów (Mg, Cu, Ni, Zn), które zachowują wysokoprzewodzącą fazę γ w szerokim zakresie temperatur,
- wyznaczenie parametrów struktury różnych faz HE-BIMEVOX-ów, obsadzenia poszczególnych pozycji tlenowych i częstości występowania różnych koordynacji jonów wanadu,
- potwierdzenie występowania fazy γ' , która związana jest z nadstrukturą podsieci anionowej będącej rezultatem porządkowania się luk tlenowych,
- odkrycie, że równoczesne domieszkowanie różnymi rodzajami jonów poprawia stabilność termiczną BIMEVOX-ów nie powodując przy tym zwiększenia niepożądanego efektu asocjacji luk tlenowych,
- wykazanie, że decydującym czynnikiem w mechanizmie przewodnictwa są właściwości jonów wanadu, które dynamicznie zmieniają swój stan walencyjny i koordynację.

Podsumowując, Pani mgr inż. Aleksandra Dziegielewska podjęła się realizacji ambitnej, ciekawej i aktualnej tematyki z zakresu nowoczesnych przewodników jonowych, metod ich syntezy, ich struktury oraz właściwości elektrycznych.

Jej rozprawa doktorska stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego, gdyż dotyczy pionierskich badań struktury oraz właściwości elektrycznych zupełnie nowej rodziny wysoko-entropowych przewodników jonowych tzw. HE-BIMEVOX-ów.

Rozprawa doktorska, oprócz wiedzy specjalistycznej, bez wątpienia prezentuje również ogólną wiedzę teoretyczną w dyscyplinie nauk fizycznych. Dowodem tego mogą być rozdziały poświęcone opisowi metod badawczych oraz badań elektrycznych.

W swojej rozprawie Doktorantka wykazała, że posiada duże umiejętności samodzielnego prowadzenia pracy naukowej, gdyż realizacja tak złożonego zadania badawczego nie byłaby możliwa bez zdolności właściwego planowania pracy, a następnie wykorzystania do badań często bardzo skomplikowanych metod doświadczalnych, w tym tzw. dużych struktur badawczych jakimi są synchrotrony czy też dyfraktometry neutronów oraz analizy otrzymanych za ich pomocą wyników.

Na podstawie przytoczonych powyżej argumentów oraz szczegółowej oceny, którą przedstawiłem w niniejszej recenzji stwierdzam, że rozprawa doktorska Pani mgr inż. Aleksandry Dziegielewskiej „Struktura krystaliczna i przewodnictwo elektryczne poczwórnie domieszkowanego BIMEVOXu (ME = Mg, Cu, Ni, Zn)” spełnia wymogi Ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce. Jednocześnie wnioskuję o dopuszczenie Pani mgr inż. Aleksandry Dziegielewskiej do publicznej obrony rozprawy doktorskiej w dziedzinie nauk ścisłych i przyrodniczych, w dyscyplinie nauki fizyczne.

Bartłomiej Rudziński