



Warszawa, 30.09.2023

dr hab. Ryszard Sobierajski, prof. IF PAN
Instytut Fizyki PAN

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr inż. Aleksandry Dzięgielewskiej p.t. „Struktura krystaliczna i przewodnictwo elektryczne poczwórnianie domieszkowanego BIMEVOXu (ME Mg, Cu, Ni, Zn)”

Recenzowana rozprawa doktorska przedstawia istotny wkład w rozwój wiedzy na temat poczwórnianie domieszkowanego BIMEVOX-u – rodziny związków przewodników jonów tlenu o wzorze $\text{Bi}_2(\text{MgCuNiZn})_{x/4}\text{V}_{1-x}\text{O}_{5.5-3x/2-6}$. Materiały te bazują na macierzystym związku $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$, w którym wanad jest podstawiany przez atomy innych metali. Charakterystyczną cechą BIMEVOX-ów jest ich warstwowa struktura typu Aurivilliusa, która występuje w temperaturze pokojowej w różnych odmianach polimorficznych w zależności od parametru x . Mechanizm przewodnictwa jonowego w BIMEVOX-ach polega na przemieszczaniu się luk tlenowych w warstwie „wanadowej”, które częściowo występują w BIMEVOX-ach naturalnie, a częściowo są wprowadzane poprzez domieszkowanie. Wprowadzenie wieloskładnikowego (wysokoentropowego) domieszkowania ma za zadanie zwiększyć nieporządek w podsieci kationowej, i w efekcie doprowadzić do osiągnięcia wysokiego przewodnictwa jonowego.

Celem recenzowanej pracy jest określenie relacji pomiędzy przewodnictwem elektrycznym, a strukturą krystaliczną poczwórnianie domieszkowanego BIMEVOX-u, zwanego w pracy HE-BIMEVOX (od angielskiego skrótu High Entropy BIMEVOX). Charakteryzacja strukturalna materiałów wykonana została metodami dyfrakcji rentgenowskiej, dyfrakcji neutronów oraz absorpcji promieniowania rentgenowskiego. Przewodnictwo elektryczne zostało określone metodą spektroskopii impedancyjnej oraz zmodyfikowaną metodą pomiaru siły elektromotorycznej ogniwa stężeniowego z zewnętrznym źródłem napięciowym. Właściwości strukturalne i elektryczne zbadane zostały zarówno w funkcji składu (parametru x), jak i w funkcji temperatury. Większość otrzymanych wyników porównano z właściwościami BIMEVOX-ów domieszkowanych pojedynczą domieszką (Mg, Cu, Ni lub Zn).

Rozprawa została opracowana w postaci obszernego, liczącego 166 stron manuskryptu zawierającego 107 rysunków, 26 tabel i 116 odnośników literaturowych. Praca podzielona jest na 10 części. Rozpoczyna się wstępem, wprowadzającym do tematyki przewodników jonowych, szczególnie tych powstałych na bazie tlenku bizmutu oraz krótkim przedstawieniem układu pracy.

W drugim rozdziale omówiony jest temat przewodników jonów tlenu, szczególnie ich znaczenie dla pozyskiwania, magazynowania i przetwarzania energii. Rozdział ten stanowi bardzo ciekawe i szerokie wprowadzenie do prowadzonych badań. Opisane są charakterystyczne struktury i procesy przewodnictwa w materiałach o rosnącym poziomie złożoności - począwszy od tlenku bizmutu (Bi_2O_3), przez tlenek bizmutowo-wanadowy $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$, aż po związki typu BIMEVOX, a w szczególności HE-

BIMEVOX. Rozdział ten kończy się przedstawieniem głównego celu pracy. Jest nim zsyntezowanie poczwórnie domieszkowanego BIMEVOX-u oraz poznanie relacji pomiędzy jego przewodnictwem elektrycznym a strukturą krystaliczną. Podane są także cele szczegółowe: (1) zsyntezowanie związku $\text{Bi}_2\text{V}_{1-x}(\text{MgCuNiZn})_{x/4}\text{O}_{5.5-6}$ i określenie zakresu parametru x , w którym występuje monofazowy związek HE-BIMEVOX o charakterystycznej warstwowej strukturze typu Auriviliusa; (2) określenie struktury krystalicznej poczwórnie domieszkowanego BIMEVOX-u, szczególnie w obszarze przemian fazowych – w tym wyznaczenie parametrów struktury krystalicznej HE-BIMEVOX-u zarówno w funkcji parametru x jak i w funkcji temperatury; (3) zbadanie charakteru przewodnictwa elektrycznego HE-BIMEVOX-u; (4) porównanie właściwości fizycznych wieloskładnikowego HE-BIMEVOX-u z właściwościami odpowiednich jednoskładnikowych BIMEVOX-ów.

W kolejnym rozdziale, trzecim, znajduje się opis metod badawczych, w podziale na badania termiczne i strukturalne (różnicowa analiza termiczna, dyfrakcja rentgenowska i dyfrakcja neutronów, metoda Rietvelda, metoda Reverse Monte Carlo, rentgenowska spektroskopia absorpcyjna) oraz badania elektryczne (spektroskopia impedancyjna, analiza widm impedancyjnych, wyznaczanie jonowych liczb przenoszenia).

Następnie w rozdziale czwartym opisana została technologia przygotowania próbek i podane zostały parametry procesu syntezy i spiekania próbek.

W piątym rozdziale opisane zostały wyniki charakteryzacji struktury krystalicznej materiałów HE-BIMEVOX z wykorzystaniem dyfrakcji rentgenowska i neutronów oraz metody Rietvelda. Określona została struktura krystaliczna badanych materiałów w temperaturze pokojowej, w szczególności zmiany parametrów komórki elementarnej w funkcji składu HE-BIMEVOX-u, zakres stabilności wysoko-przewodzącej fazy γ w funkcji parametru x . Wyniki pomiarów otrzymane dla HE-BIMEVOX zostały porównane z wynikami dla BIMEVOX-ów domieszkowanych tylko jednym rodzajem atomów („BIMEVOX-ami składowymi”). W tym samym rozdziale opisane zostały zmiany strukturalne w funkcji temperatury dla trzech materiałów o różnych wartościach współczynnika x (0.05, 0.07 i 0.13) i związanych z tym różnych strukturach krystalicznych w temperaturze pokojowej (odpowiednio jednoskośna faza α , ortorombowa faza β i tetragonalna faza γ). W ostatniej części rozdziału autorka rozwinęła temat zmian strukturalnych typu porządek – nieporządek (pomiędzy fazą γ' a fazą γ), związanych z zanikiem ($\gamma' \Rightarrow \gamma$) i pojawianiem się ($\gamma \Rightarrow \gamma'$) porządku w podsieci tlenowej. Pojawił się on już przy interpretacji wyników dyfrakcji rentgenowskiej, ale jego lepsze zrozumienie wymagało zastosowania komplementarnej metody - dyfrakcji neutronów, która umożliwia uzyskanie informacji o lekkich pierwiastkach (tlen) w otoczeniu ciężkich pierwiastków (bizmut). Badania te wykonano dla próbki HE-BIMEVOX.13 ($x=0.13$) w dwóch temperaturach - 25 °C i 700 °C -, w których odpowiednio występują fazy γ i γ' . Pozwoliły one na określenie położenia i obsadzenia jonów tlenu w warstwie wanadowej, wyliczenie procentowego występowania oktaedrycznej i tetraedrycznej konfiguracji otoczenia wanadu oraz określenie efektywnego ładunku.

W rozdziale szóstym opisane zostały wyniki charakteryzacji lokalnej struktury z wykorzystaniem metody rentgenowskiej spektroskopii absorpcyjnej (*X-Ray Absorption Spectroscopy*) oraz symulacji RMC (*Reverse Monte Carlo*). W pomiarach XANES (*X-Ray Absorption Near Edge Structure*) zmierzone zostały krawędzie wanadu dla kilku różnych BIMEVOX-ów (HE-BIMEVOX dla $x=0.13$ i 0.19 oraz BIMEVOX-ów „składowych” domieszkowanych na podobnych poziomach). Na tej podstawie określono dominującą koordynację jonów tlenu wokół wanadu. Nie jest to bezpośrednio wskazane w tekście rozprawy, ale można się domyślić, że pomiary zostały wykonane w temperaturze pokojowej. Następnie w rozdziale opisane są

wyniki pomiarów EXAFS wykonanych dla krawędzi absorpcji K atomów V, Ni, Cu, Zn oraz dla krawędzi L3 Bi. Ze względu na słaby stosunek sygnału do szumu („jakość sygnału”) dla innych próbek, analizę wykonano tylko dla próbki BIZNVOX.19. Określono dominującą koordynację jonów tlenu wokół wanadu oraz pozycje atomów V,O i Bi względem atomów Bi. W dalszej części rozdziału opisano wyniki pomiarów dyfrakcji neutronów charakteryzujące się długim czasem pomiaru (w domyśle o lepszym poziomie sygnału do szumu w stosunku do pomiarów opisanych w rozdziale 5) dla dwóch rodzajów próbek (BIZNVOX.13 i BIZNVOX.19). Wykorzystano ponownie metodę Rietvelda, tym razem rozszerzoną o analizę bliskiego zasięgu za pomocą metody RMC (*Reverse Monte Carlo*). Określone zostały liczby koordynacyjne kationów oraz odległości kation – tlen i kation – bizmut.

W kolejnym rozdziale - siódmym – przedstawione zostały wyniki badań właściwości elektrycznych zarówno dla HE-BIMEVOX-ów jak i „klasycznych” BIMEVOX-ów. Pomiary przewodności całkowitej zostały przeprowadzone w funkcji temperatury oraz w funkcji czasu podczas wygrzewania próbek w temperaturze w 450 °C. Przeprowadzone zostały także badania liczb przenoszenia, mające na celu określenie dominującego charakteru (jonowego lub elektronowego) przewodnictwa badanych próbek. Następnie w rozdziale przedstawiona została analiza widm impedancyjnych, polegającej na dopasowaniu modelu układu zastępczego do wyników pomiarów elektrycznych. Otrzymano w ten sposób efektywną koncentrację nośników oraz odległość przemieszczania się nośnika jonowego.

Rozdział ósmy pracy zawiera podsumowanie przeprowadzonych badań oraz plany na przyszłość. W rozdziale dziewiątym przedstawiona została bibliografia. W rozdziale dziesiątym znalazły się dodatkowe wykresy i tabele, nie zawarte w głównej części pracy. Na końcu pracy zamieszczono spis rysunków i tabel oraz listę publikacji doktorantki i wykaz jej wyjazdów badawczych - pomiarów na źródłach synchrotronowych i neutronowych.

Jak widać z powyższego zestawienia rozprawa jest bardzo obszerna, zawiera bogate wyniki zarówno badań struktury krystalicznej Hi-BIMEVOX-ów, jak i powiązanych z nimi właściwości elektrycznych. W swojej pracy doktorantka wytworzyła nową rodzinę BIMEVOX-ów (HE-BIMEVOX) o wzorze ogólnym $\text{Bi}_2(\text{MgCuNiZn})_{x/4}\text{V}_{1-x}\text{O}_{5.5-3x/2}$. Badany był zakres składów x ($x=0.05, 0.07, 0.10, 0.13, 0.16, 0.19, 0.22, 0.25, 0.30$), dla których badane związki miały charakterystyczną strukturę warstwową. Wprowadzenie poczwórnego domieszkowania miało na celu sprawdzenie, czy zwiększenie nieporządku w podsieci kationowej w warstwie „wanadowej” spowoduje uwolnienie większej liczby ruchliwych luk tlenowych w strukturze krystalicznej.

W pracy doktorantka pokazała jak zmienia się w temperaturze pokojowej struktura HE-BIMEVOX w zależności od stopnia domieszkowania – dla $x=0.05$ jest to faza α (struktura jednoskośna o grupie symetrii $C2/m$, zbliżona do struktury macierzystego związku $\alpha\text{-Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$), dla $x=0.07$ – faza β (struktura ortorombowa, grupa przestrzenna $Amam$), zaś dla $x \geq 0.10$ - faza γ (struktura tetragonalna, grupa przestrzenna $I4/mmm$). Wykazała, że objętość komórki elementarnej rośnie wraz ze wzrostem poziomu domieszkowania z lokalnym minimum dla $x = 0.10$ - dolnej granicy występowania fazy γ . Autorka porównała parametry komórki elementarnej HE-BIMEVOX-u z parametrami komórek elementarnych innych BIMEVOX-ów (domieszkowanych pojedynczo Mg, Zn, Ni) przy tych samych poziomach domieszkowania. W porównaniu do części (dwóch z trzech) z innych badanych BIMEVOX-ów doktorantka zaobserwowała niewielką deformację oktaedrów warstwy wanadowej, które ulegają ściśnięciu w płaszczyźnie podstawy - a i rozszerzeniu w kierunku c , przy jednoczesnym zachowaniu objętości komórki elementarnej HE-BIMEVOX. Zdaniem Pani mgr inż. Aleksandry Dziegielewskiej powyższe zmiany mogą świadczyć o zmianach charakteru wiązań między warstwami. Podczas gdy oddziaływanie

międzywarstwowe ma zasadniczo charakter jonowy, krótsze odległości między tlenami w położeniu O(4) w warstwie wanadowej z atomami bizmutu w warstwie bizmutowej wprowadzają pewien stopień kowalencyjny w interakcjach między warstwami.

Następnie autorka określiła parametry komórki elementarnej w funkcji temperatury dla kilku wybranych poziomów domieszkowania ($x = 0.05, 0.07, 0.13$), które w temperaturze pokojowej występują w różnych fazach (odpowiednio: α, β i γ). W wysokich temperaturach wszystkie trzy składy HE-BIMEVOX-u występują w tetragonalnej fazie γ . Ponadto, dla składu $x=0.13$, pani mgr inż. Aleksandra Dzięgielewska doprecyzowała, że w temperaturze pokojowej związek tworzy fazę γ' – pochodną fazy γ , związaną z nadstrukturą podsieci anionowej i porządkowaniem się luk tlenowych. Doktorantka wyznaczyła także obsadzenia poszczególnych pozycji tlenowych i określiła stopień występowania różnych koordynacji jonów wanadu w warstwie „wanadowej” – dominująca jest 4-krotna koordynacja wanadu.

Dużo uwagi autorka poświęca określeniu właściwości elektrycznych HE-BIMEVOX-ów i powiązaniu ich z informacjami strukturalnymi. Dla wszystkich badanych poziomów domieszkowania ($x = 0.05 - 0.30$) określiła wartości przewodności elektrycznej w wysokiej i niskiej temperaturze w funkcji składu x . W wysokiej temperaturze (powyżej 500 °C) wszystkie próbki wykazują wysokie przewodnictwo związane z tetragonalną fazą γ . Dla składów $x = 0.05$ oraz $x = 0.07$ widoczne są wraz z obniżaniem temperatury skokowe spadki wartości przewodności, skorelowane ze zmianami strukturalnymi (odpowiednio do fazy α i β). W przypadku $x \geq 0.10$, dla którego materiał w temperaturze pokojowej występuje w tetragonalnej fazie γ , wraz ze spadkiem temperatury wartość przewodności monotonicznie także maleje, jednak nie zostały zaobserwowane skokowe jej wartości. Ponadto, dla składów o $x \geq 0.10$, wraz ze wzrostem domieszkowania spada wartość przewodności elektrycznej, co autorka tłumaczy asocjacją luk tlenowych wokół domieszek. Domieszkowanie $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ metalami dwuwartościowymi wprowadza dodatkowe luki tlenowe do struktury krystalicznej, co przy małym stopniu domieszkowania wiąże się ze zwiększaniem liczby ruchliwych nośników ładunku. Po przekroczeniu $x = 0.13$ wprowadzanie dodatkowych luk tlenowych powoduje spadek wartości przewodności, co w interpretacji mgr inż. Aleksandry Dzięgielewskiej jest spowodowane mniejszą liczbą ruchliwych nośników. Podobne zachowanie zostało wykazane również dla innych BIMEVOX-ów, choć dla niektórych domieszek (np. Mg, Ni) wysoka przewodność w niskich temperaturach utrzymuje się na podobnym poziomie dla szerszego zakresu parametru x . W opinii doktorantki może być to związane w preferowaną koordynacją poszczególnych domieszek. Zarówno Mg^{2+} , jak i Ni^{2+} wybierają koordynację 6-krotną, natomiast Zn^{2+} - koordynację 4-krotną. Jest to szczególnie ciekawy wniosek, ponieważ łączy właściwości elektryczne całego materiału z właściwościami użytych do domieszkowania pierwiastków.

Doktorantka określiła efektywną koncentrację nośników w HE-BIMEVOX.13, która jest nieco większa niż dla BIMEVOX.13, jednak nadal kilkukrotnie niższa niż teoretyczna maksymalna koncentracja nośników jonowych – tym samym wpływ wieloskładnikowego domieszkowania nie jest znaczący. W interpretacji Pani mgr inż. Aleksandry Dzięgielewskiej sugeruje to, że w HE-BIMEVOX-ie również dochodzi do asocjacji luk tlenowych. Wykres wartości przewodności w funkcji składu dla HE-BIMEVOX swoją charakterystyką przypomina odpowiadający mu wykres dla BIZNVOX, co zdaniem doktorantki może być związane z dominującym udziałem jonów Zn^{2+} w blokowaniu wokół siebie luk tlenowych. Na tej podstawie autorka wysnuwa znaczący dla całej pracy wniosek, że w przypadku HE-BIMEVOX-ów wprowadzenie większej liczby luk tlenowych (dla składów $x > 0.10$) nie prowadzi do wzrostu przewodności – użyte domieszki (Cu, Mg, Ni, Zn) prawdopodobnie wiążą wprowadzone defekty (luki tlenowe) blokując ich swobodniejszy ruch. Taka asocjacja luk tlenowych przejawia się także w zmierzonych wartościach energii aktywacji

przewodnictwa - większych dla niższych temperatur i dla składów domieszki $x \geq 0.13$. Po osiągnięciu minimalnej energii aktywacji przewodnictwa dalsze domieszkowanie (wprowadzanie luk tlenowych) nie zwiększa liczby ruchliwych nośników ładunku. Stąd autorka wysnuwa wniosek, że decydującym czynnikiem w procesie migracji jonów tlenu odgrywają specyficzne własności jonów wanadu, które dynamicznie zmieniają swój stan walencyjny i koordynację tlenową.

Doktorantka wyznaczyła w swojej pracy także liczby przenoszenia, co pozwoliło na określenie charakteru przewodnictwa HE-BIMEVOX-ów. W szerokim zakresie składów x , w temperaturach poniżej $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ we wszystkich badanych próbkach dominujące jest przewodnictwo jonowe (blisko 100 %). Powyżej tej temperatury udział przewodnictwa jonowego stopniowo maleje ze wzrostem poziomu domieszkowania. Energia aktywacji przewodności jonowej dla każdego ze składów w całym zakresie temperatur, w których prowadzono pomiary nie zmienia się. Natomiast energia aktywacji przewodności elektronowej widocznie zmienia swoją wartość w funkcji temperatury dla składów $x \geq 0.13$. Podobnie jak HE-BIMEVOX-y wszystkie badane BIMEVOX-y z jedną domieszką wykazują dominujące przewodnictwo jonowe w całym zakresie temperatur, w których prowadzono pomiary. Wyraźna różnica występuje w charakterystyce przewodności elektronowej, dla dwóch próbek (BIZNVOX.13 i BICUVOX.10) – energia aktywacji nie zmienia wartości, w przeciwieństwie do pozostałych próbek (BIMGVOX.13, BINIVOX.13 i HE-BIMEVOX.13).

Z uwagi na możliwe zastosowanie badanych związków autorka zbadała stabilność czasową przewodności wybranych składów HE-BIMEVOX-ów i przykładowych klasycznych BIMEVOX-ów. BIMEVOX-y występujące w temperaturze pokojowej w fazie β (HE-BIMEVOX.07, BIMGVOX.07, BIZNVOX.07) podczas wygrzewania w temperaturze $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ (tuż przed osiągnięciem wysokotemperaturowej fazy γ) już w pierwszych godzinach zmniejszają przewodność do poziomu kilku procent wartości początkowej. Zdaniem doktorantki potwierdza to niestabilność ortorombowej fazy β -BIMEVOX-u.

Próbki HE-BIMEVOX oraz BIMEVOX-y z pojedynczą domieszką Mg, Cu, Zn, Ni dla $x=0.10$ występują w niskich temperaturach w uporządkowanej fazie γ' . Wzrost względnej przewodności dla próbek HE-BIMEVOX.10, BINIVOX.10 oraz BIZNVOX.10 podczas wygrzewania wskazuje, że faza γ' częściowo traci porządek. Następnie podsić tlenowa ponownie porządkuje się przez co przewodność względna spada. Dla próbki poczwórnie domieszkowanej oraz BINIVOX.10 zarówno wzrost jak i spadek przewodności względnej sięga około 10% w czasie wygrzewania 350 godzin. W przypadku próbek BICUVOX.10 i BIMGVOX.10 przewodności przewodność nie ulega zwiększeniu, co doktorantka interpretuje jako brak porządkowanie podsieci tlenowej w całym procesie wygrzewania. Zdecydowanie bardziej stabilne niż BIMEVOX.10 podczas wygrzewania są BIMEVOX.13 (z domieszkowaniem Ni, Mg, Cu) oraz HE-BIMEVOX. Próbka z domieszką cynku jako jedyna zmniejszyła wartość przewodności do 60% wartości początkowej i ustabilizowała się już po około 50 godzinach wygrzewania. W opinii autorki próbka przed wygrzewaniem w stałej temperaturze prawdopodobnie osiągnęła nieuporządkowaną fazę γ i w pierwszym etapie wygrzewania doszło do przejścia $\gamma - \gamma'$.

Podsumowując, Pani mgr inż. Aleksandry Dzięgielewskiej udało się jej uzyskać monofazowy związek poczwórnie domieszkowanego BIMEVOX-u w szerokim zakresie parametru x . Jednak wieloskładnikowe domieszkowanie nie spowodowało uwięzienia luk tlenowych w większym stopniu niż przy pojedynczym domieszkowaniu. Przewodność otrzymanych HE-BIMEVOX-ów jest, co do wartości bardzo zbliżona do przewodności klasycznych BIMEVOX-ów. Podczas wielogodzinnego wygrzewania próbek w fazie γ doktorantka wykazała, że przewodność HE-BIMEVOX utrzymuje się na wysokim poziomie, podczas gdy dla klasycznych BIMEVOX-ów obserwowano spadek przewodności. Jest to zgodne ze znaną cechą

materiałów wysokoentropowych jaką jest ich stabilność. Zbadanie charakteru przewodnictwa elektrycznego potwierdziło, że poczwórnie domieszkowane BIMEVOX-y wykazują wysoką składową przewodnictwa jonowego w całkowitym przewodnictwie elektrycznym.

W mojej opinii podjęta w recenzowanej pracy doktorskiej tematyka badawcza jest nowatorska i ciekawa. Jej cel jest przedstawiony w sposób jasny i dobrze umotywowany. Wyniki badań i ich interpretacja są zaprezentowane prawidłowo. Autorka wykazała się dobrą znajomością metod syntezy materiałów typu BIMEVOX oraz ich charakterystyki strukturalnej i elektrycznej. Systematycznie przeprowadzone badania są spójne a zastosowane techniki badawcze zostały dobrane poprawnie pozwalając na realizację zamierzonych celów. Należy tu podkreślić, że zastosowane techniki badawcze są trudne do opanowania i wymagają głębokiej wiedzy fizycznej. Otrzymane wyniki mają istotną wartość naukową i stanowią znaczny wkład w poszukiwanie nowych przewodników jonowych. Interpretacja wyników pomiarowych wskazuje, na bardzo dobre zrozumienie prezentowanej tematyki badawczej przez Panią mgr inż. Aleksandrę Dzięgielewską.

Cytowane źródła są bardzo obszerne i dobrane zostały stosownie do wybranej tematyki badawczej. Omawiana w pracy grupa materiałów (BIMEVOX) była badana już od długiego czasu – liczne publikacje z lat 90-tych ubiegłego wieku. Tym większa zasługa doktorantki, że w tak intensywnie eksploatowanym temacie naukowym znalazła swoją niszę i dostarczyła nowych i ciekawych danych i interpretacji. Pewien niedosyt pozostawia fakt, że badane materiały nie spełniły do końca oczekiwań związanych z ich zastosowaniami. Jednak, jak rozumiem z załączonej listy publikacji doktorantki, ich badania stanowiły krok na drodze do dalszej optymalizacji tej kategorii materiałów poprzez zastosowanie do domieszkowania nowych pierwiastków.

Wśród mankamentów pracy należy wymienić:

- W rozdziale 3 opis dyfrakcji rentgenowskiej i neutronów jest niejasny i niepełny. W pierwszym akapicie rozdziału 3.1.2. dyfrakcja jest tłumaczona za pomocą ... dyfrakcji. W opisie brak jest np. użytej długości fali promieniowania rentgenowskiego i energii neutronów – parametrów podstawowych dla tych technik pomiarowych. Wiele istotnych szczegółów zastosowanych technik badawczych (np. korekta tła, metoda liczenia dyfrakcji dla modeli teoretycznych w metodzie Rietvelda) ukrytych jest przez podanie nazwy oprogramowania użytego do ich analizy. Ponadto w tabeli 5.2 podany jest „współczynnik dopasowania R_{wp} ”, który w rozdziale 3 zdefiniowany jest jako „współczynnik rozbieżności”, zaś współczynnik „ R_p ” – nie został wcześniej zdefiniowany. W całej pracy nie są także dyskutowane błędy parametrów (np. rozmiary komórki elementarnej) uzyskanych z analizy danych doświadczalnych. Wzór 3.20 wydaje się być podany błędnie.

- Część wykresów jest nieczytelnych z powodu nakładających się linii o podobnych kolorach (np. rys. 6.1, 6.2, 7.6, 7.13, 7.14, 7.16) W rozdziale 2, do zilustrowania podobnych struktur (np. α - $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ i β - $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$. rys 2.9 i 2.10) stosowane są inne schematy graficzne co utrudnia ich porównanie. Na str. 62 zamieniona jest kolejność odwołań do rysunków – w pierw do rys. 5.6b a następnie do rys 5.6a, co jest mylące. Na rys. 5.8 brak jest definicji otwartych znaków (w domyśle struktury $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ bez domieszek). Na rys 5.8 i 5.13 inaczej opisana jest oś pionowa („a,b [A]” i „ $a_{sr}/b_{sr}[A]$ ”) co jest mylące i sugeruje w drugim przypadku iloraz tych parametrów. Pojawiły się także niekonsekwencje w nazewnictwie np. parametr „c” jest na str. 16 nazwany „względną koncentracją położeń obsadzonych” a już na następnej stronie w oznaczeniu osi pojawia się jako „zajętość położeń dla ruchliwych jonów”

- W rozdziale 5 nieprawidłowo zostały opisane zakresy występowania poszczególnych faz α , β i γ . Z faktu, że pierwsze dwie zostały zmierzone dla określonych poziomów domieszkowania ($x=0.05$ i 0.07), nie wynika, że występują one w podanych w pracy zakresach ($0 \leq x \leq 0.05$ i $0.05 \leq x \leq 0.07$) – aby mówić o (przybliżonym) zakresie potrzebne są przynajmniej dwa punkty pomiarowe dla tej samej fazy a nie jeden jak podane jest w pracy. Błąd o podobnym charakterze jest na str. 65, gdzie pojedynczy pomiar ($x=0.10$) jest uznany za graniczny pomiędzy dwiema fazami, podczas gdy w oczywisty sposób przynależy do jednej z faz (γ). Ponadto użyte sformułowania „pojedynczy”, „rozdwojony” i „podwójny pik” wydają się być niefortunne i w pierwszej chwili mylące.

- Nie jest jasne, dlaczego część wykresów i tabel znalazły się w osobnym załączniku – znajdują się do nich odniesienia w tekście rozprawy i ich umieszczenie na końcu pracy stanowi niepotrzebną komplikację przy czytaniu pracy.

W pracy nie udało się także uniknąć błędów o charakterze edycyjnym i językowym. Przykładowo na str. 43 następuje zmiana liczby mnogiej na pojedynczą: „zastosowanie metod dyfrakcyjnych tj. dyfrakcji neutronów”, na tej samej stronie brak jest oznaczenia stopni „°” przy podanym kroku kątowym. Na str. 67 w zdaniu „Skoro dla dwóch domieszek limit wynosi $x=0.20$, a dla $x = 0.33$, to dla układu ...” wydaje się brakować istotnego fragmentu. Podobnie zdanie na str. 94: „W koordynacji tetraedrycznej (X) występują 2 położenia O(3), a każde z nich jest współdzielone z sąsiednim kationem, więc na jeden rozpatrywany kation przypada 2X/X” – przypada 2X/X czego? Użyte wielokrotnie słowo „rozporządkowanie” jest chyba niepotrzebnym neologizmem, który można by zastąpić sformułowaniem „utrata porządku”. Podobnie użyte na str. 86 słowo „niestechiometrią”. Na stronie 96 padło dość kuriozalne sformułowanie „Omawiany pik jest dość szeroki i składa się z dwóch pików”. W tabeli 5.3 część opisu jest w języku angielskim. W spisie literatury używane są równolegle skróty angielskie („p.”, „pp.”) i terminy polskie („tom”). Jednak błędy te nie mają wpływu na moją wysoką ocenę pracy wynikającą z jej merytorycznej zawartości.

Pewne elementy pracy pozostają jednak niejasne i warto, by doktorantka odniosła się do nich w trakcie publicznej obrony:

- Na stronie 74 pracy zawarte jest stwierdzenie: „Należy podkreślić, że dyfraktogramy rentgenowskie zarówno powyżej jak i poniżej tej temperatury wyglądają podobnie, co oznacza, że zmiana raczej nie zachodzi w podsieci kationowej tylko w anionowej.” Nie jest dla mnie jasne na jakiej podstawie wyciągnięto taki wniosek.

- Na stronie 94 znajduje się stwierdzenie: „Pomimo dużych trudności w uzyskaniu wiarygodnego (fizycznie akceptowalnego) wyniku można z pewnością stwierdzić, że dominujące w badanym układzie jest tetraedryczne otoczenie wanadu.” – czy dane były w takim razie wystarczające do wyciągnięcia podanych wniosków, czy też nie?

- Na wykresach przewodności jonowej (np. 7.15) oś pionowej jest przedstawiona w skali logarytmicznej. Równocześnie autorka pisze o „liniowym charakterze” zmian przewodności Np. na str. 113: „Na Rys. 7.15 a) wykreślono wykres przewodności jonowej σ_{jon} (wartość w temperaturze 600 °C) w funkcji parametru x. Przewodność ta monotonicznie maleje, a w obszarze stabilizacji fazy γ , $x > 0.10$ ma charakter liniowy.” Czy zatem rzeczywiście autorka ma na myśli liniową zależność przewodności, czy też jej logarytmu?

- Dlaczego pomiary stabilności przewodności HE-BIMEVOX-ów zostały wykonane w temperaturze 450 °C, czyli bliskiej temperatury przejścia fazowego? Czy nie lepiej było zrobić te pomiary dalej od temperatury przejścia by zbadać bardziej stabilne warunki? Przy braku równoległych pomiarów strukturalnych, jak należy rozumieć stwierdzenie o korelacji zmiany wartości przewodności z przejściem fazowym $\beta \rightarrow \alpha$ w zdaniach: „Próbka HE-BIMEVOX.07 już w pierwszych godzinach wygrzewania traci 90% początkowej przewodności, a po upływie 100 godzin wartość przewodności stabilizuje się na niższym poziomie (około 1% wartości przewodności początkowej). Ta gwałtowna zmiana wartości przewodności koreluje się z przejściem fazowym $\beta \rightarrow \alpha$.”?

Dorobek publikacyjny autorki składa się on z czterech artykułów, z których jeden odnosi się bezpośrednio do zaprezentowanej rozprawy doktorskiej. Należy podkreślić, że w publikacji tej Pani mgr inż. Aleksandra Dzięgielewska jest pierwszym autorem. Pozostałe prace są związane tematycznie z omawianymi badaniami, wykonanymi jednak dla innych materiałów – BIMEVOX-ów domieszkowanych pierwiastkami Ga, Ge i Sn. W pracach tych doktorantka jest drugim autorem, co wskazuje na jej istotny wkład. Dwa z tych artykułów mają wysoki współczynnik wpływu („impact factor”) – IF powyżej 10. Ponadto autorka przytacza 5 prezentacji plakatowych na krajowych i międzynarodowych konferencjach. Dorobek ten należy uznać za znaczący. Świadczy on o dojrzałości naukowej doktorantki, która wyniki swoich badań skutecznie poddaje ocenie innych naukowców. Wysoki „impact factor” publikacji może wskazywać na istotne znaczenie jej pracy dla międzynarodowego środowiska naukowego. Pewien niedosyt pozostawia fakt, że tylko jeden artykuł związany jest bezpośrednio z tematem doktoratu.

Podsumowując moją opinię stwierdzam, że przedłożona mi do recenzji rozprawa doktorska mgr inż. Aleksandry Dzięgielewskiej p.t. „Struktura krystaliczna i przewodnictwo elektryczne poczwornie domieszkowanego BIMEVOXu (ME Mg, Cu, Ni, Zn)” przedstawia oryginalne rozwiązanie problemu naukowego, jakim jest określenie relacji pomiędzy przewodnictwem elektrycznym, a strukturą krystaliczną poczwornie domieszkowanego BIMEVOX-u. Doktorantka wykazała wysoką ogólną wiedzę autorki w dziedzinie fizyki i udowodniła, że jest przygotowana do samodzielnego rozwiązywania problemów badawczych. Recenzowana rozprawa doktorska spełnia wszystkie kryteria stawiane przez Ustawę. Wnoszę o dopuszczenie do dalszych etapów przewodu doktorskiego.



Ryszard Sobierajski