
Prof. dr hab. Inż. Maria Gazda,
Instytut Nanotechnologii i Inżynierii Materiałowej
Wydział Fizyki Technicznej i Matematyki Stosowanej
Politechnika Gdańska

Recenzja pracy doktorskiej mgr. inż. Aleksandry Dzięgielewskiej

Pt. „Struktura krystaliczna i przewodnictwo elektryczne poczwórnie domieszkowanego BIMEVOXu (ME Mg, Cu, Ni, Zn)”

1. Informacje ogólne

Rozprawa doktorska mgr inż. Aleksandry Dzięgielewskiej jest poświęcona wieloskładnikowym tlenkom $\text{Bi}_2(\text{MgCuNiZn})_{x/4}\text{V}_{1-x}\text{O}_{5.5-3x/2-\delta}$ należącym do grupy przewodników jonów tlenu. Aleksandra Dzięgielewska przygotowała rozprawę doktorską pod opieką promotora dr. hab. inż. Wojciecha Wróbla oraz promotora pomocniczego, dr. inż. Marcina Małysa w Zakładzie Joniki Ciała Stałego na Wydziale Fizyki Politechniki Warszawskiej. Praca zawiera nowe i ciekawe wyniki badań struktury krystalicznej i właściwości elektrycznych tlenków wytworzonych także w ramach pracy. Tematyka pracy jest bardzo istotna, należy do szerokiego, ogólnoswiatowego nurtu badań nad opracowaniem i doskonaleniem ekologicznych źródeł energii.

2. Ocena układu pracy, informacja o jej poszczególnych częściach

Praca ma typowy układ, składa się z ośmiu głównych rozdziałów, bibliografii i załączników. Rozdziały pierwszy i drugi obejmują odpowiednio wprowadzenie i przegląd literaturowy. Rozdział trzeci zawiera opis metod badawczych a czwarty opisuje wytwarzanie próbek. Rozdziały 5, 6 i 7 zawierają odpowiednio (5) wyniki dotyczące podstawowych właściwości strukturalnych wszystkich badanych tlenków, (6) wyniki badania metodami rentgenowskiej spektroskopii absorpcyjnej (7) wyniki badań właściwości elektrycznych otrzymanych materiałów. W rozdziale ósmym znajduje się podsumowanie wyników a dziewiąty zawiera bibliografię. W dalszej części zamieszczono również listę publikacji i prezentacji konferencyjnych Autorki, listę wyjazdów badawczych oraz spis rysunków i tabel. Praca kończy się załącznikiem, który zawiera 10 rysunków i 10 tabel.

3. Ocena zawartości merytorycznej pracy

3.1 Ocena zastosowanego piśmiennictwa

Przegląd literaturowy opracowany przez Aleksandrę Dzięgielewską (rozdział 2) składa się z siedmiu podrozdziałów, z których większość dość precyzyjnie przedstawia zagadnienia konieczne do opisanie i zrozumienia właściwości badanych materiałów. Przegląd dotyczy zagadnień dotyczących przewodnictwa jonowego oraz zagadnień obejmujących właściwości tlenu bizmutu, tlenków bizmutowo wanadowych, domieszkowanych tlenków bizmutowo

wanadowych oraz tlenków wysokoentropowych. Przegląd literaturowy został przygotowany w oparciu o 75 pozycji, natomiast cała praca wykorzystuje 116 pozycji literaturowych. Źródła literaturowe, za wyjątkiem pięciu pozycji w języku polskim, obejmują materiały opublikowane w czasopiśmie o zasięgu międzynarodowym. Literatura została wybrana prawidłowo, jest wyczerpująca i zawiera pozycje pochodzące z okresu od 1941 do 2023 roku. Po przeczytaniu przeglądu literaturowego odniosłam wrażenie, że Autorka bardzo dobrze orientuje się w specjalistycznym zakresie wiedzy dotyczącym badanych przez siebie materiałów, natomiast fragmenty pracy dotyczące nieco ogólniejszej wiedzy zawierają parę zbyt grubych uproszczeń. Jako przykład przytoczę drugi akapit podrozdziału 2.1., który np. stwierdza, że (1) „Przewodnictwo jonowe jest procesem, w którym przepływ prądu elektrycznego odbywa się poprzez ruch jonów w sieci krystalicznej” – nie jest to prawdą, przewodnictwo jonowe zachodzi także w gazach, cieczach i materiałach amorficznych. (2) „Ruch ten możliwy jest dzięki obecności defektów w postaci luk w położeniach węzłowych lub w postaci możliwych do obsadzenia połączeń międzywęzłowych.” – to też tylko częściowo prawda, gdyż znane są materiały o dużym przewodnictwie jonowym zachodzącym poprzez inne defekty, tzn. dyslokacje oraz granice międzyziarnowe. (3) „Dwa podstawowe defekty punktowe w sieci krystalicznej to defekt Schottky’ego i defekt Frenkla (Rys. 2.1) [17].” – to zdanie byłoby prawdziwe, gdyby Autorka napisała „w sieci krystalicznej kryształu jonowego”. Nawiasem mówiąc, cytowane źródło literaturowe nie zawiera takiej informacji, a rysunek 2.1 nie pokazuje „Podstawowych defektów punktowych Schottky’ego (a) i Frenkla (b)” tylko mechanizmy dyfuzji. Nieco zdziwiło mnie także (w rozdziale 2.5) podsumowanie pracy, której jestem współautorem jako „W celu otrzymania nowej rodziny związków można domieszkować mieszaniną kilku tlenków znany związek np. kubiczny perowskit ABO_3 oparty na tlenku baru BaO [65].” Dla wyjaśnienia: praca dotyczy wieloskładnikowych a nie domieszkowanych perowskitów (w pracy jest napisane wprost, że składników nie można traktować jak domieszek) opartych na cyrkonianie baru a nie tlenku baru, a słowo „kubiczny perowskit” prawidłowo to perowskit o strukturze regularnej.

3.2 Cel pracy

Jako główny i bardzo ogólny cel pracy doktorskiej Autorka przyjęła otrzymanie poczwórnie domieszkowanego BIMEVOX-u który dzięki wysokiej entropii w podsieci kationowej charakteryzować się będzie wysokim przewodnictwem jonowym, oraz poznanie relacji pomiędzy przewodnictwem elektrycznym a jego strukturą krystaliczną. Cel główny został podzielony na cztery cele szczegółowe, tzn. (1) otrzymanie związku $Bi_2V_{1-x}(MgCuNiZn)_{x/4}O_{5,5-\delta}$, (2) opisanie jego struktury krystalicznej (3) zbadanie charakteru przewodnictwa elektrycznego i (4) porównanie właściwości elektrycznych poczwórnie domieszkowanych związków z właściwościami związków zawierających jedną domieszkę. Cel pracy jest ważny szczególnie ze względu na badania podstawowe w dyscyplinie nauk fizycznych w obszarze joniki ciała stałego. Cel, mimo że zawiera pewien błąd („dzięki wysokiej entropii w podsieci kationowej”) został sformułowany w sposób jasny. Co ciekawe, wymieniony błąd nie pojawia się w celach szczegółowych.

3.3 Zastosowane metody badawcze

W celu realizacji pracy Autorka samodzielnie wytworzyła związki o dziesięciu różnych stopniach podstawienia wanadu czterema pierwiastkami. Materiały zostały wytworzone metodą reakcji w fazie stałej. Procedura wytwarzania została prawie precyzyjnie opisana. Pisząc „prawie precyzyjnie” mam na kilka parametrów, które zostały opisane jako „około”, np. szybkości ogrzewania i chłodzenia, czas mielenia i ciśnienie, z jakim pastylki były formowane.

Otrzymane materiały zostały zbadane za pomocą następujących metod:

- 1) Analiza termiczna (różnicowa analiza termiczna i analiza termogravimetryczna)
- 2) Metody dyfrakcyjne:

Dyfraktometria rentgenowska w temperaturze pokojowej oraz w temperaturze do 800°C i dyfraktometria neutronowa w temperaturze pokojowej oraz w temperaturach między 300 i 700 °C. Dyfraktogramy były analizowane metodą Rietvelde. Wykorzystano także tzw. metodę Reverse Monte Carlo, która pozwoliła wyznaczyć lokalną strukturę atomów.

- 3) Spektroskopia absorpcyjna promieniowania rentgenowskiego
- 4) Spektroskopia impedancyjna:

Pomiary spektroskopii impedancyjnej przeprowadzone w różnych warunkach (w zakresie częstotliwości $(10^{-2})1$ Hz – $(10^6)10^5$ Hz i zakresie temperatur 100 – 800 °C oraz pomiary stabilności przewodności podczas wygrzewania próbek przez około 400 godzin w temperaturze 450 °C.

- 5) Zmodyfikowana metoda pomiaru siły elektromotorycznej, która pozwoliła na wyznaczenie jonowych i elektronowych liczb przenoszenia.

Stwierdzam, że metody badawcze wybrane w ramach pracy doktorskiej Aleksandry Dzięgielewskiej są właściwe i pozwoliły na osiągnięcie celów pracy.

3.3 Ocena wyników i omówienia wyników badań

Uważam, że rozprawa doktorska Pani mgr inż. Aleksandry Dzięgielewskiej zawiera bardzo ciekawe wyniki, które są wynikiem systematycznych i samodzielnych badań grupy tlenków o składzie $\text{Bi}_2(\text{MgCuNiZn})_{x/4}\text{V}_{1-x}\text{O}_{5,5-3x/2}$, gdzie $x = (0,05, 0,07, 0,10, 0,13, 0,16, 0,19, 0,22, 0,25$ i $0,30)$. Wyniki oraz ich interpretacja i dyskusja nie budzą wątpliwości. Za szczególnie warte wymienienia, uważam:

1. Opracowanie szczegółów metody wytwarzania oraz wytworzenie całej rodziny jednofazowych związków w postaci nie tylko proszku ceramicznego ale także jako gęste pastylki.
2. Scharakteryzowanie struktury krystalicznej wszystkich tlenków i wyznaczenie zakresu zawartości domieszek, w którym stabilna jest faza γ .
3. Na przykładzie związków o $x = 0,05, 0,07$ i $0,13$ wyznaczenie zakresów temperatur, w których stabilne są odpowiednio fazy α, β i γ, β i γ, β i γ , oraz γ i γ' .
4. Zbadanie i przeanalizowanie zmian strukturalnych, w szczególności zmian wielościanów koordynacyjnych kationów zajmujących położenie wanadu związanych z przemianą porządek – nieporządek ($\gamma \leftrightarrow \gamma'$). Te wyniki szczególnie mnie zaintrygowały. W rezultacie Autorka nie tylko zbadała częstość występowania poszczególnych koordynacji kationów w położeniu wanadu ale też stwierdziła, że luki tlenowe występują tylko w płaszczyznach równikowych.
5. Bardzo ciekawe wyniki zawarte w rozdziale 6, które pokazały, że w przypadku wanadu dominuje koordynacja tetraedryczna oraz, że w badanym tlenku wieloskładnikowym o $x=0,19$ obserwuje się większe różnice pomiędzy długościami wiązań V-O niż w tlenkach o $x=0,13$ (niezależnie czy są jedno- czy wieloskładnikowe).
6. Wnikliwa analiza właściwości elektrycznych tlenków w szerokim zakresie temperatur a w tym:

- a) Wyznaczenie zależności temperaturowej przewodności i określenie energii aktywacji przewodnictwa w różnych zakresach temperatury;
- b) Określenie charakteru przewodnictwa poprzez wyznaczenie wartości liczb przenoszenia w szerokim zakresie temperatury, co pozwoliło na stwierdzenie, że wszystkie tlenki są mieszanymi przewodnikami z dominującym przewodnictwem jonowym.
- c) Obserwacja, że poczwórne domieszkowanie słabo wpływa na jonową i elektronową składową całkowitego przewodnictwa elektrycznego, natomiast w przypadku niektórych zawartości domieszek powoduje zmniejszenie szybkości spadku przewodności w czasie, a nawet jej niewielki wzrost.
- d) Przeanalizowanie transportu nośników ładunku pod kątem koncentracji ruchliwych nośników ładunku i stwierdzenie, że w badanych tlenkach wieloskładnikowych zachodzi asocjacja luk tlenowych w podobnym stopniu co w związkach zawierających jedną domieszkę.

3.4 Uwagi, pytania

Wymienione powyżej wyniki są ciekawe i ważne ze względu na badania podstawowe w dyscyplinie nauki fizyczne, jednak Autorka nie ustrzegła się przed popełnieniem różnych błędów, a głównie nieścisłości.

- 1) W pierwszej kolejności odniosę się do sformułowania, które nazwałam błędem zawartym w opisie celu pracy. Autorka stwierdziła, że poczwórnie domieszkowany BIMEVOX, dzięki wysokiej entropii w podsieci kationowej, ma charakteryzować się wysokim przewodnictwem jonowym. Po pierwsze, szczególnie w przypadku prac o wysokoentropowych materiałach należy zawsze określać, czy chodzi o entropię konfiguracyjną, a po drugie i ważniejsze, entropia konfiguracyjna raczej nie ma związku z właściwościami transportowymi – na te właściwości wpływa nieuporządkowanie krótkiego zasięgu związane z różnymi promieniami/ładunkiem/elektroujemnością itp. jonów zajmujących dane położenia. Szczególnie, że po wytworzeniu materiału, np. w czasie pomiarów przewodności, nie obserwuje się procesów związanych z minimalizacją energii swobodnej poprzez zmiany w podsieci kationowej. Sądzę, że pojęcie wysokiej entropii konfiguracyjnej jest raczej traktowane przez Autorkę jako „hasło reklamowe” zwiększające zainteresowanie czytelników tymi materiałami a nie jako pojęcie fizyczne. Co ciekawe, Autorka zdaje sobie sprawę, że badane przez nią materiały nie są wysokoentropowe (*„Tę klasę materiałów zwykło nazywać się high entropy, choć bardziej trafne byłoby określenie wieloskładnikowe.”*) a mimo to świadomie pisze, że *„określenia są w pracy używane wymiennie.”*. Trochę nie rozumiem, jak można świadomie traktować jako synonimy pojęcia, które mają różne znaczenia. Inna sprawa, że w początkowym okresie prac nad tymi materiałami wszyscy w ten sposób pisali. Ten okres jednak już minął i przynajmniej autorzy rozumiejący różnicę pomiędzy materiałem wieloskładnikowym, materiałem wysokoentropowym i materiałem stabilizowanym entropią (a do tej grupy zaliczam Panią Dziegielewską) powinni wyrażać się precyzyjnie.

- 2) Str. 46: Czym różni się wielkość oznaczona literą „ μ ” we wzorach 3.8 i 3.9? Zważywszy, że występujący we wzorze 3.8 współczynnik absorpcji ma jednostkę, to „ μ ” z 3.9 musi być inną wielkością.
- 3) Str. 59 i inne: wielokrotnie pojawia się zdanie typu „*rozdwojony pik wskazuje na fazę β , a podwójny pik w okolicy kąta $2\theta \approx 32^\circ$.*” Czy Autorka może precyzyjnie zdefiniować różnicę pomiędzy rozdwojonym a podwójnym refleksem dyfrakcyjnym?
- 4) Str. 66: Co oznacza zastosowanie innego symbolu graficznego dla punktów odpowiadających $x=0$ na rysunkach 5.8 i 5.9?
- 5) Str. 73. Opisując przedstawione na rys. 5.16 wyniki, a konkretnie brak przemiany z fazy γ do β przy chłodzeniu, Autorka zaproponowała, że tempo chłodzenia było zbyt wysokie, aby próbka powróciła do fazy β . Może warto sprawdzić tę hipotezę chłodząc wolniej?
- 6) Str. 98: Tabele 6.3 i 6.4 w drugiej kolumnie zawierają liczby koordynacyjne jonów bizmutu, wanadu i cynku. Określenie to jest jasne w odniesieniu do tabeli 6.3, ponieważ kationy sąsiadują z jonami tlenu, natomiast w tabeli 6.4 kolumna powinna być opisana inaczej. Co więcej, sformułowanie „liczby koordynacyjne wyżej wymienionych par metali” na górze str. 99 wprawdzie wskazuje, co oznacza kolumna CN w tab. 6.4, ale samo w sobie jest błędne.
- 7) Str. 118, 119, 120: Wyjaśnienie zmian przedstawionych na rys. 7.22 i 7.24, w szczególności tych dla próbki z $x=0.10$ i 0.13 wydaje mi się zbyt spekulatywne. Na przykład, „*Jest prawdopodobne, że gdyby temperatura wygrzewania była nieco wyższa (około 480°C) to przewodność wszystkich próbek by rosła – byłaby to temperatura powyżej temperatury przejścia fazowego i dominowałaby nieuporządkowana faza γ . Natomiast, gdyby temperatura wygrzewania była niższa (około 420°C – poniżej temperatury przejścia $\gamma' - \gamma$) to prawdopodobnie przewodność wszystkich próbek malałaby.* „ Szkoda, że żadna z tych hipotez nie została sprawdzona. Wiem, oczywiście, że takie pomiary wymagają dużo czasu.
- 8) W rozdziale 7, dotyczącym właściwości elektrycznych, wszystkie rysunki, poza trzema (7.7, 7.10 i 7.22) przedstawiają nie przewodność tylko przewodność mnożoną przez temperaturę, co zresztą jest niezgodne z podpisami pod rysunkami. Wiadomo, że mnożenie σT jest potrzebne do wyznaczenia energii aktywacji przewodnictwa w przypadku niektórych mechanizmów transportu. Rozumiem, że jeden taki rysunek powinien być pokazany (lub więcej ewentualnie w załączniku), ale jaki sens jest pokazywać wszystkie rysunki w ten sposób?
- 9) Nie znalazłam w bibliografii odnośnika do pracy A. Dziegielewska, M. Malys, W. Wrobel, S. Hull, Y. Yue, F. Krok, I. Abrahams, Solid State Ionics 360 (2021) 115543, która bez wątpliwości należy do tematyki pracy. Czy to przeoczenie?
- 10) W kilku miejscach pracy pojawiają się nie do końca prawidłowe lub precyzyjne sformułowania: o dobrym przewodnictwie, sprzyja polepszeniu właściwości transportowych, w funkcji składu, faza ortorombowa, lekka modyfikacja, lekka

histereza, lekko uporządkowana, lekki wzrost, delikatny spadek, delikatny wzrost, zanikanie oporności obszarów międzyziarnowych,

Poza powyższymi, w większości drobnymi uwagami, chciałabym także zwrócić uwagę na jedną sprawę formalno-językową. Ja również lubię używać kropkę jako znak dziesiętny, jednak uważam, że ani ja, ani Pani Aleksandra Dzięgielewska nie mamy uprawnień do decydowania o zasadach pisowni języka polskiego. Zatem, stwierdzenie „*W całej pracy jako znak zmiennoprzecinkowy ułamków dziesiętnych stosowano kropkę.*” uważam za niewłaściwe. W dodatku nie widzę uzasadnienia wprowadzenia tego zabiegu – będąc ponad dwa razy starsza od Doktorantki nie widzę problemu w tym by zapanować nad ustawieniami Origina lub systemu, tak aby na rysunkach w publikacjach po angielsku były kropki, a w tekstach po polsku - przecinki. Inna sprawa edytorska – umieszczenie w załączniku tabeli z danymi dyskutowanymi w tekście niepotrzebnie i bez żadnego głębszego uzasadnienia utrudnia czytanie (po co w ogóle załączniki, skoro jest to i tak ten sam dokument?).

Podsumowując, stwierdzam, że rozprawa doktorska Pani mgr inż. Aleksandry Dzięgielewskiej stanowi oryginalne rozwiązanie ważnego problemu naukowego należącego do dyscypliny Nauki Fizyczne. Praca przedstawia bardzo ciekawe, nowe i wartościowe wyniki i cel sformułowany przez autorkę został osiągnięty. Dodatkowo, chciałabym podkreślić, że duża część wyników zawartych w pracy została opublikowana (cztery prace z listy JCR o wysokich współczynnikach oddziaływania od 3,699 do 14,511). Wymienione w recenzji drobne niedociągnięcia są głównie nieścisłościami i nie zmniejszają wartości naukowej pracy. Pani Dzięgielewska wykazała się samodzielnością i systematycznością w prowadzeniu pracy naukowej oraz wiedzą teoretyczną. Praca w pełni spełnia wymagania stawiane pracom doktorskim wynikającym z Ustawy Prawo o Szkolnictwie Wyższym i nauce (Ustawa z dn. 20 lipca 2018 z późniejszymi zmianami) i wnoszę o dopuszczenie jej do dalszego toku przewodu doktorskiego.

M. Gazda