

Katowice, 17 listopad 2015

Instytut Fizyki

Uniwersytet Śląski

Recenzja

Rozprawy Doktorskiej

zatytułowanej

„Synteza i własności mikro- i nano-struktur magnetoelektrycznego multiferroika BiFeO_3 ”.

przedłożonej przez

mgr Katarzynę Chybczyńską

Rozprawa doktorska pani magister Katarzyny Chybczyńskiej została przedłożona w Instytucie Fizyki Molekularnej Polskiej Akademii Nauk.

Promotorem jest prof. IMF PAN dr hab. Bartłomiej Andrzejewski.

Promotorem pomocniczym jest dr inż. Ewa Markiewicz.

Rozprawa zawiera wyniki eksperymentów prowadzonych na proszkach żelazianu bizmutu wytworzonych przez doktorantkę. Celem prac badawczych było zsyntezowanie próbek oraz określenie wpływu rozmiaru ziaren na ich właściwości. Badany materiał - multiferroiczne mikroziarna i nanoziarna - umożliwił bowiem zbadanie nie tylko standardowych właściwości magnetycznych oraz dielektrycznych, lecz także określenie wpływu rozmiaru tych ziaren na łamanie uporządkowania dalekiego zasięgu. W rozprawie zamieszczono również wyniki i omówienie badań strukturalnych, wykonanych kilkoma metodami.

Rozprawa – ponad stustronicowa - składa się z kilku rozdziałów, w standardowym układzie: wstęp, omówienie literatury dotyczącej multiferroików, metodologia zastosowana do wytworzenia próbek żelazianu bizmutu, określenie struktury badanego materiału, wyniki

i dyskusja zbadanych właściwości magnetycznych i dielektrycznych, podsumowanie, zestaw cytowanych prac anglojęzycznych. Zamieszczona jest też lista opublikowanych prac i wystąpień konferencyjnych, których mgr Katarzyna Chybczyńska jest współautorką. Są to prace zamieszczone w czasopismach o zasięgu międzynarodowym oraz krajowym.

Przegląd właściwości mutiferroicznych oraz właściwości żelazianu bizmutu zostały przedstawione w oparciu o odpowiednio dobrany, szeroki zestaw literatury, 162 pozycje, który umożliwił zarazem dyskusję wyników badań własnych.

Badania przedstawione w Rozprawie Doktorskiej zostały przeprowadzone na próbkach proszkowych wytworzonych przez doktorantkę w Instytucie Fizyki Molekularnej Polskiej Akademii Nauk w Poznaniu. Pani mgr Katarzyna Chybczyńska wykorzystała stosowaną dopiero od kilku lat metodę syntezy mikrofalowo-hydrotermalnej. Wytworzyła serię 32 próbek odpowiadających różnym warunkom syntezy. Z prezentowanych rezultatów wynika, że w 11-tu przypadkach otrzymano materiał o strukturze krystalicznej typu perowskitu, symetrii romboedrycznej i właściwościach bliskich oczekiwanym, zgodnych z doniesieniami literaturowymi. Próbki te poddano następnie szczegółowym badaniom strukturalnym, magnetycznym i elektrycznym. Wytworzone proszki wykazują zróżnicowaną morfologię, a ogólny kształt ich aglomeratów można określić nazwą „nanokwiatów”; składają się one ze zrośniętych płatów i prostopadłościanów. Odstępstwa od oczekiwanych właściwości zostały wykryte, poprawnie zdefiniowane i przedyskutowane w ramach modeli znanych z literatury. Można zatem uznać, że metoda syntezy mikrofalowo-hydrotermalnej nadaje się do wytwarzania żelazianu bizmutu. Należy zauważyć, że żelazian bizmutu jest materiałem trudnym do syntezy w warunkach standardowego spiekania w wysokich temperaturach.

Charakteryzacja strukturalna oparta została na pomiarach wykonanych w laboratoriach IFM PAN oraz INTiBS PAN. Autorka wykazała umiejętność opisu wyników i ich interpretacji, powiązania rezultatów uzyskanych różnymi metodami: „XRD, SEM, HREM, XPS, DSC”. Wykazała, że rozmiarami i morfologią proszków można sterować nie tylko poprzez standardowy dobór stężeń molowych składników roztworu wyjściowego i temperatury syntezy, ale także dzięki wprowadzeniu polieteru do roztworu, który blokował aglomeryzację krystalitów umożliwiając jednocześnie ich rozrost. Typowe rozmiary płatów żelazianu bizmutu zawierały się w przedziale 30 nm – 200 nm. W przypadku próbek hodowanych z roztworu zawierającego mineralizator KOH o stężeniu 6 M i 10 % polieteru, albo z roztworu 10-cio molalnego (10 M KOH), uformowały się krystality o pokroju sześciennym i krawędziach rzędu 1 mikrometra.

Wyniki eksperymentalnych badań właściwości magnetycznych proszków żelazianu bizmutu są bezpośrednio zestawiane z danymi literaturowymi, w celu ich interpretacji. Na uwagę zasługuje to, że do wstępnego opisu wyników otrzymanych poszczególnych metodami Autorka zaproponowała kilka modeli uporządkowania magnetycznego, a następnie kolejno eliminowała nieadekwatne.

Otrzymana zależność namagnesowania M od przyłożonego pola magnetycznego H wskazywała zarówno na możliwość występowania fazy superparamagnetycznej, fazy superszkieł spinowego, jak i słabego uporządkowania magnetycznego. Obliczenia dokonane na podstawie pomiaru namagnesowania przy polu włączonym i wyłączonym pozwoliły na wykluczenie występowania superparamagnetyzmu w badanych próbkach. Pomiary przeprowadzone przy kilku zadanych wartościach przyłożonego pola magnetycznego pozwoliły określić temperaturę przyszpilania ścian domenowych, blokowania ruchu „słabych domen ferromagnetycznych” (czy raczej domen słabego ferromagnetyzmu?).

Kolejne pomiary, badanie efektu pamięci w próbkach, potwierdziły występowanie słabego ferromagnetyzmu w proszkach żelazianu bizmutu.

Ważnym wynikiem zamieszczonym w Rozprawie jest powiązanie załamania uporządkowania magnetycznego z rozmiarami domen słabego ferromagnetyzmu. Stwierdzona została zależność wartości namagnesowania od średniej grubości płatów. Wykazano, że rozmiar badanych obiektów, mniejszy lub porównywalny z długością cykloidy spinowej, prowadzi do braku kompensacji, a w konsekwencji do indukowania ferromagnetyzmu.

Badane materiały – próbki proszkowe żelazianu bizmutu wykazywały dyspersję właściwości elektrycznych – przenikalności dielektrycznej i przewodnictwa elektrycznego. Pani mgr Katarzyna Chybczyńska wyróżniła trzy procesy mikroskopowe prowadzące do anomalii charakterystyk dielektrycznych. Wyzaczyła wartości energii aktywacji przewodnictwa elektrycznego w zakresie wysokich temperatur. Anomalie występujące w temperaturach pośrednich powiązała z mikrostruktur próbek. W oparciu o temperaturowo-częstotliwościowe zależności urojonej części przenikalności dielektrycznej wyznaczyła energię aktywacji i czas charakterystyczny ($\sim 10^{-14}$ s) procesu relaksacyjnego, który występuje w zakresie niskich temperatur. Ten szybki proces przypisała relaksacji dipoli tworzonych przez przeskok elektronu pomiędzy jonami żelaza $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$.

Pani mgr Katarzyna Chybczyńska potrafi posługiwać się kilkoma metodami badawczymi, krytycznie zestawiać i dyskutować otrzymane wyniki, odnoszące się do próbek o rozmiarach ziaren w skali nano-metrycznej.

Rozprawa zawiera usterki, na przykład niejednoznaczne zapisy lub komentarze, które z jednej strony nie osłabiają osiągnięć merytorycznych.

- 1/ Użyteczne byłoby uzupełnienie tekstu o krótki opis oprogramowania i fizycznych podstaw procesów, do których zostały zastosowane: Digimizer (MedCala Software), str. 61-63; WinDETA oraz WinFit V.3.2, str. 91.
- 2/ Analiza składu chemicznego metodą EDS została zobrazowana dla jednej z próbek, zsyntezowanej w czasie 20 minut. Autorka zapisała, że pozostałe próbki wykazywały wyniki zgodne z przedstawionymi. Czy wszystkie próbki wykazywały zatem morfologię wynikającą ze wzrostu zgodnego z mechanizmem Ostwalda; czy tylko kilka analizowanych próbek? W oparciu o analizę obrazów TEM, HRTEM i SAED Autorka wskazała, że w zależności od zastosowanej procedury syntezy, otrzymywane były próbki z poprawną strukturą krystalograficzną, a także próbki z otoczką amorficzną wokół krystalitów.
- 3/ Czy usuwanie fazy amorficznej, możliwe do uzyskania w temperaturach wyższych niż 400 K zostało wykonane przez Autorkę, czy jest to komentarz oparty o dane literaturowe ?
- 4/ Co oznacza zapis o „braku zanieczyszczeń innymi pierwiastkami” (str. 64). Czy nie wykryto kontaminacji atomami potasu, węgla, lub zawartości poliestru w niektórych próbkach?
- 5/ Spektroskopia fotoelektronów rentgenowskich wykazała silne zróżnicowanie stanów ładunkowych jonów znajdujących się w warstwach powierzchniowych (typowa głębokość pomiaru ~5-6 nm) badanych ziaren (średnica ziaren ~30-260 nm). Wynik taki nie budzi zastrzeżeń. Rozplot linii widma umożliwił, przy uwzględnieniu przesunięcia chemicznego, wyróżnienie jonów Bi^{3+} przypisanych bazowemu składowi BiFeO_3 oraz wydzieleniom tlenu Bi_2O_3 . Ponadto wryto obecność atomów bizmutu w metalicznym stanie Bi^0 .

Czy określone na tej podstawie zawartości metalicznego bizmutu (30%) i tlenu bizmutu (20%) odnoszą się do całej objętości badanych ziaren, czy jedynie do składu warstw powierzchniowych? Czy rezultaty te korelują, z wynikami badań HREM i SAED, w których wskazano na istnienie warstw amorficznych (w przypadku kilku serii syntezy)?

- 6/ Spektroskopia fotoelektronów rentgenowskich wykazała również zróżnicowanie stanów żelaza: metalicznego Fe^0 oraz jonów Fe^{2+} (51-58%), Fe^{3+} (42-49%). Czy można dopuścić występowanie fazy Fe-Mn-O o innym składzie stechiometrycznym i strukturze niż $\text{Bi}^{3+}\text{Fe}^{3+}\text{O}_3$? Autorka Rozprawy zaproponowała obecność luk tlenowych jako mechanizm kompensacyjny. Jaka jest prawdopodobna koncentracja luk tlenowych w warstwie powierzchniowej, a jaka we wnętrzu ziaren? Czy znaczna szerokość linia stanów tlenu O1s (FWHM ~ 4 eV, Rys. 4.14, str. 70) może sugerować nieporządek strukturalny lub chemiczny?
- 7/ Wątpliwości budzi precyzja dopasowania zależności namagnesowania M od wartości pola magnetycznego H (wykresy typu Arrota, rys 5.8 str 79), w zakresie wysokich pól, przy wysokiej temperaturze. Przybliżenia funkcją liniową wykonano dla każdej z temperatur, w której wykonywany był pomiar.
- 8/ Wydaje się, że oszacowane wartości współczynnika $\sigma_0 \sim 10^9$ S/cm i 10^{11} S/cm, odpowiadające przewodnictwu elektrycznemu aproksymowanemu do „nieskończenie wysokiej” temperatury są zbyt wysokie. Czy nie popełniono omyłki rachunkowej?
- 9/ Czy anomalia charakterystyk dielektrycznych, występująca w zakresie 475-500 K powinna być przypisywana rekrytalizacji żelazianu bizmutu, czy reakcjom chemicznym powiązanym z obecnością polieteru w próbkach (Rys. 5.18, str. 92)
- 10/ Czy dipolowy proces relaksacyjny związany z wymianą ładunku pomiędzy jonami żelaza mógłby być przypisany przeskokom polaronów?

Autorka, pani mgr Katarzyna Chybczyńska powinna odpowiedzieć na te pytania, rozwiać wątpliwości, w trakcie obrony publicznej Tez Rozprawy.

Zaletą Rozprawy jest dobór metod badawczych. Podparcie badań magnetycznych i dielektrycznych mikroskopową charakteryzacją struktury badanego materiału pozwoliło Autorce, w przedstawianej Rozprawie, na pełne ujęcie tematu, poprawną interpretację wyników i osiągnięcie postawionych celów. Do znaczących wyników należy:

- (1) synteza proszków żelazianu bizmutu o poprawnej strukturze krystalograficznej,
 - (2) określenie warunków chemicznych i termodynamicznych tej syntezy,
 - (3) zidentyfikowanie rodzaju uporządkowania magnetycznego,
 - (4) określenie procesów relaksacyjnych związanych z właściwościami dielektrycznymi,
 - (5) określenie wpływu rozmiaru badanych proszków na ich multiferroiczne właściwości,
- co pozwoliło z kolei na precyzyjne, wiarygodne określenie tego czynnika w łamaniu uporządkowania dalekiego zasięgu.

Został zatem osiągnięty cel pracy, którą oceniam wysoko.

Rozprawa jest napisana dobrym stylem, wykazuje płynność narracji, kolejność argumentowania, co sprzyja percepcji treści merytorycznych. Pani mgr Katarzyna Chybczyńska umiejętnie połączyła omawianie wyników swoich prac eksperymentalnych z ich interpretacją oraz komentarzami opartymi na danych literaturowych.

Ponadto nie znalazłem w tekście usterek edytorskich.

Uważam, że przedłożona Rozprawa Doktorska spełnia warunki określone w Ustawie o Stopniach Naukowych i Tytule Naukowym i wnoszę, aby magister Katarzyna Chybczyńska została dopuszczona do kolejnych etapów procedury.

Ponadto, ze względu na opracowanie efektywnej metody syntezy nanoproszków żelazianu bizmutu oraz identyfikację ich właściwości magnetycznych wnoszę o wyróżnienie niniejszej Rozprawy.

dr hab. Andrzej Molak

Instytut Fizyki, Uniwersytet Śląski