

Prof. dr hab. Ryszard Poprawski
Wydział Podstawowych Problemów Techniki
Politechniki Wrocławskiej
Katedra Fizyki Doświadczalnej
50-370 Wrocław
Wybrzeże Wyspiańskiego 27
ryszard.poprawski@pwr.edu.pl

Wrocław, 10 listopada 2015

Recenzja rozprawy doktorskiej
mgr inż. Katarzyny Chybczyńskiej

z Instytutu Fizyki Molekularnej
Polskiej Akademii Nauk w Poznaniu
z Zakładu Ferroelektryków

pt. „Synteza i własności mikro– i nano– struktur magnetycznego multiferroika BiFeO_3 ”

Przedstawiona mi do recenzji rozprawa doktorska, której promotorem jest dr hab. Bartłomiej Andrzejewski, a promotorem pomocniczym dr inż. Ewa Markiewicz została przygotowana w Zakładzie Ferroelektryków Instytutu Fizyki Molekularnej PAN w Poznaniu.

Rozprawa składa z sześciu rozdziałów w tym wstępu i podsumowania, listy publikacji, wykazu doniesień konferencyjnych doktorantki oraz obszernego wykazu literatury zawierającego 162 pozycje. Całość rozprawy zawarta jest na 116 stronach bardzo starannie przygotowanego maszynopisu. Układ rozprawy jest logiczny i merytorycznie uzasadniony. Praca napisana jest zwięźle, prosto i jasno. Dobór cytowanych prac uważam za trafny. Mimo kilku potknięć językowych i redakcyjnych oraz nieścisłości pracę czyta się dobrze.

Temat rozprawy zgodnie z jej tytułem stanowią problemy związane z syntezą oraz badaniem wybranych właściwości fizycznych oraz struktury i morfologii multiferroicznych mikro– i nanokryształów żelazianu bizmutu BiFeO_3 .

Multiferroiki są to materiały, w których występuje równocześnie dwa (lub więcej) typy uporządkowania np. ferroelektryczne, ferroelastyczne czy ferromagnetyczne. Szczególnie interesujące są multiferroiki wykazujące równocześnie właściwości ferroelektryczne i ferromagnetyczne. Materiały tego typu stanowią przedmiot intensywnych badań eksperymentalnych i teoretycznych w wielu ośrodkach naukowych i badawczo rozwojowych. Motywację tych badań stanowią zarówno względy czysto poznawcze jak i potencjalne możliwości różnorodnych zastosowań technicznych. Warto zwrócić uwagę na to, że dotychczas nie są znane

jednofazowe materiały ferroelektryczno–ferromagnetyczne o interesujących z punktu widzenia zastosowań praktycznych właściwościach fizycznych w temperaturze pokojowej.

Kryształy BiFeO_3 wykazują właściwości multiferroiczne (ferroelektryczne i antyferromagnetyczne) o słabym sprzężeniu magnetoelektrycznym w temperaturze pokojowej, dlatego (mimo znacznie ograniczonego zakresu ich zastosowań) nowe metody ich syntezy, badania wpływu warunków syntezy na ich strukturę i właściwości fizyczne, stanowiące przedmiot ocenianej rozprawy należy uznać za aktualne i interesujące.

We wstępie Doktorantka przedstawiła tezę i cel rozprawy. Tezę rozprawy stanowi stwierdzenie, że warunki syntezy mikrofalowo–hydrotermalnej wpływają na morfologię i rozmiary mikrokryształów BiFeO_3 oraz ich właściwości fizyczne. Celem rozprawy jest optymalizacja warunków syntezy oraz zbadanie wpływu tych warunków na strukturę, morfologię i właściwości fizyczne BiFeO_3 .

Rozdział drugi zawiera podstawowe wiadomości na temat multiferroików, a w szczególności multiferroików magnetoelektrycznych. W rozdziale tym podano między innymi klasyfikacje multiferroików wykazujących równocześnie właściwości ferroelektryczne i ferromagnetyczne oraz mechanizmy odpowiedzialne za te właściwości. Za bardzo interesujący uznają podrozdział 2.3 dotyczący zastosowań multiferroików, jako sensorów pola magnetycznego, pamięci MERAM oraz wielostanowych układów logicznych. W podrozdziale 2.4 przedstawiono przegląd danych literaturowych na temat struktury, właściwości fizycznych oraz mechanizmów prowadzących do uporządkowania elektrycznego i magnetycznego w BiFeO_3 .

Rozdział 3 poświęcony jest omówieniu metod otrzymywania struktur BiFeO_3 , a w szczególności stosowanej przez Autorkę metody hydrotermalnej z ogrzewaniem mikrofalowym.

Zaadoptowanie tej metody do syntezy BiFeO_3 jest znakomitą i bardzo dobrze zrealizowanym pomysłem. Do najważniejszych zalet metody mikrofalowo–hydrotermalnej należy zaliczyć bardzo szybkie grzanie, jednorodny rozkład temperatury w pojemniku, w którym odbywa się synteza, czystość, krótki czas syntezy (typowe czasy syntezy to 30 min), oszczędność energii i możliwość jednoczesnej syntezy dużej liczby próbek np. próbek otrzymywanych z substratów o różnych składach.

W dalszej części tego rozdziału przedstawiono wyniki badań wpływu warunków syntezy na morfologię struktur BiFeO_3 . Wykazano między innymi, że przedłużanie czasu syntezy powoduje powiększanie pustych przestrzeni wewnątrz kryształitów, wzrost stężenia KOH ułatwia formowanie struktur objętościowych, a zwiększanie zawartości poliglikolu etylenowego sprzyja zwiększeniu rozmiarów mikrokryształów.

W rozdziale 4 przedstawiono wyniki badań struktury i morfologii otrzymanych struktur wykonanych za pomocą skaningowej mikroskopii elektronowej oraz spektroskopii EDS. Parametry strukturalne otrzymanych w wyniku syntezy materiałów są zgodne z danymi literaturowymi. Na podstawie szerokości połówkowej maksimów dyfrakcyjnych oszacowano rozmiary krystalitów (średnie wartości grubości krystalitów zmieniają się od 78 do 524 nm w zależności od zawartości PEG w materiale wyjściowym). Wykonano również badania mikrostruktury otrzymanych materiałów za pomocą wysokorozdzielczej mikroskopii transmisyjnej. Na podstawie badań spektroskopii fotoelektronów uzyskano informacje na temat walencyjności jonów żelaza i bizmutu oraz przewodności elektrycznej badanych struktur.

Rozdział 5 zawiera wyniki badań właściwości magnetycznych i dielektrycznych syntezowanych przez Doktorantkę struktur BiFeO_3 . Wykonano pomiary zależności namagnesowania od temperatury podczas chłodzenia bez pola (ZFC) i ogrzewania w polu magnetycznym o indukcji 0.1, 0.3 i 1 T. Wykazano, że temperatura bifurkacji silnie zależy od natężenia pola magnetycznego, co jest związane z zależnością pola koercji od temperatury (ruchliwością ścian domenowych). Wykonano również badania procesu relaksacji namagnesowania oraz pomiary zależności magnetyzacji od natężenia pola magnetycznego. W próbkach o średnich rozmiarach 524 nm zależność namagnesowania od natężenia pola magnetycznego w badanym zakresie pól można uznać za liniową, w kryształach o mniejszych rozmiarach obserwowano zależności nieliniowe, a w temperaturze 10 K pętle histerezy magnetycznej. Wartości remanencji magnetycznej silnie rosną w miarę zmniejszania rozmiarów próbek, co autorka rozprawy wiąże z tym, że rozmiary próbek stają się porównywalne z długością cykloid (długością uporządkowania spiralnego spinów).

Podrozdział 5.3 zawiera wyniki pomiarów właściwości dielektrycznych otrzymanych przez Doktorantkę struktur BiFeO_3 wykonanych w zakresie temperatur od 150 do 500 K, przy częstościach zmieniających się od 1 Hz do 1 MHz. Autorka wyróżnia trzy zakresy temperatur, w których dominują różne mechanizmy relaksacji dielektrycznej. Relaksację w niskich temperaturach (150–300 K) autorka wiąże z relaksacją jonów Fe^{+3} i Fe^{+2} , średniotemperaturowa (300–450 K) dyspersja dielektryczna związana jest z polaryzacją Maxwella–Wagnera, a w wysokich temperaturach (450–500 K) niskoczęstotliwościowa dyspersja związana jest z lukami tlenowymi zakotwiczonymi na ścianach domenowych. Energia aktywacji niskoczęstotliwościowego przewodnictwa elektrycznego zależy od rozmiarów krystalitów i zmienia się w zakresie od 1.52 do 1.73 eV.

Na uznanie zasługuje wszechstronna i wnikliwa analiza oraz interpretacja uzyskanych wyników badań właściwości magnetycznych i dielektrycznych struktur BiFeO_3 .

W rozprawie znalazłem kilka nieścisłości, niezbyt udanych sformułowań oraz usterek redakcyjnych.

Na stronie 18 Doktorantka pisze, że duży efekt magnetoelektryczny występuje w materiałach wykazujących silną polaryzację i duże namagnesowanie powołując się na nierówność 2.4 ($\alpha_{ij}^2 < \epsilon_{ij}\mu_{ij}$). Warto jednak zwrócić uwagę, na to, że materiały o dużych wartościach polaryzacji (namagnesowania) nie zawsze wykazują duże wartości przenikalności elektrycznej (magnetycznej).

Na tej samej stronie Autorka rozprawy pisze, że dla materiału ferroicznego, który jest ferroelektrykiem (ferromagnetykiem) zależność polaryzacji (namagnesowania) jest liniową funkcją przyłożonego pola elektrycznego (magnetycznego), co nie jest prawdą. Materiały te wykazują właściwości nieliniowe, o czym doktorantka doskonale wie!! W równaniach 2.5 i 2.7 brakuje polaryzacji spontanicznej, w 2.6 i 2.8 namagnesowania spontanicznego, a współczynniki α_m i α_e w równaniach 2.7 i 2.8 są sobie równe [11]. Równania od 2.5 do 2.8 w takiej postaci jak zapisane w pracy można stosować do przybliżonego opisu zależności polaryzacji (namagnesowania) indukowanej polem. Doktorantka pisze na str. 19, że ξ w równaniach 2.10 i 2.11 oznacza odkształcenie, co nie jest prawdą (wystarczy sprawdzić jednostki).

Równanie 2.9 bez dodatkowych wyjaśnień jest niekompletne i zrozumiałe tylko dla wtajemniczonych.

Na rys 5.16 a przedstawiono fragmenty pętli histerezy zarejestrowane w 10 K. Moim zdaniem należało przedstawić zależności namagnesowania od pola w takim zakresie wartości, aby pętle były wyraźnie widoczne.

Brak jest rys. 5.15 (jest to prawdopodobnie pomyłka redakcyjna popełniona podczas korekty).

W wielu miejscach autorka pisze, że dla próbek o rozmiarach makroskopowych zależność namagnesowania od natężenia pola magnetycznego jest liniowa, natomiast w tabeli 7 na stronie 90 podaje natężenie pola koercji zbliżone do wartości tego pola dla próbek o najmniejszych rozmiarach, w których pętle histerezy są widoczne.

Stwierdzenie dotyczące efektów rozmiarowych w ferroelektrykach (Rozdział 5 str. 72), że zmniejszenie rozmiarów cząstek ferroelektrycznych powoduje obniżenie temperatury przemiany fazowej i zmniejszenie obszaru stabilności fazy ferroelektrycznej nie zawsze jest prawdziwe. W ferroelektrykach, w których warstwa powierzchniowa ma większą polaryzację niż objętość zależność temperatury przemiany fazowej od rozmiarów cząstek nie jest monotoniczna. Zmniejszenie rozmiarów cząstek w takich materiałach powoduje początkowo wzrost temperatury przemiany fazowej, a następnie zmniejszenie, a w KNO_3 efekt rozmiarowy powoduje poszerzenie zakresu występowania fazy ferroelektrycznej. We wszystkich materiałach ferroelektrycznych dla

rozmiarów mniejszych od odległości korelacji, uporządkowanie dalekiego zasięgu znika dla rozmiarów mniejszych od rozmiarów krytycznych.

Żargonem jest pojęcie „krzywizna pętli...”, a skrótem myślowym stwierdzenie „grubość płatków jest mniejsza lub porównywalna z magnetycznym uporządkowaniem spiralnym”.

Stosowane w tekście pojęcie „przyszpilenia” domen jest zbyt dosłownym tłumaczeniem z języka angielskiego. W języku polskim stosowane są pojęcia zamocowania lub zakotwiczenia domen (stosowane w kilku miejscach przez Autorkę rozprawy).

Do najważniejszych osiągnięć doktorantki należy zaliczyć zaadoptowanie metody mikrofalowej do syntezy hydrotermalnej struktur BiFeO_3 oraz wykonanie szeroko zakrojonych badań próbek wytworzonych tą metodą. Na podstawie wyników badań eksperymentalnych Doktorantka wykazała, że zmieniając parametry syntezy oraz skład materiałów wyjściowych można w istotny sposób zmieniać mezostrukturę, średnie rozmiary i właściwości fizyczne struktur BiFeO_3 . W krystalitach o rozmiarach porównywalnych z długością cykloidy magnetycznej pojawiają się właściwości ferromagnetyczne niezwykle istotne ze względu na zastosowania praktyczne. Warto podkreślić, że efekty rozmiarowe w kryształach BiFeO_3 powodują jakościową zmianę ich właściwości magnetycznych noszącą znamiona indukowanego rozmiarami przejścia fazowego.

Sądzę, że tematyka badań powinna być kontynuowana, mam na myśli między innymi próby syntezy metodą mikrofalowo–hydrotermalną innych materiałów oraz pomiary współczynnika sprzężenia magnetoelektrycznego materiałów otrzymanych podczas realizacji tej rozprawy.

Z treści rozprawy wynika, że Doktorantka opanowała podstawy fizyki ciała stałego, a w szczególności fizyki ferroików, metod eksperymentalnych stosowanych w badaniach tych materiałów oraz analizy i interpretacji wyników pomiarów. Na tej podstawie mogę stwierdzić, że doktorantka „*wykazuje ogólną wiedzę teoretyczną ...w danej dyscyplinie naukowej ...*”.

Z załączonego do rozprawy wykazu wynika, że Doktorantka jest współautorką prac opublikowanych w Journal of Materials Science (2014), Phase Transitions (2013) i Ferroelectrics (2013) oraz 10 prezentacji konferencyjnych (dwie z tych prezentacji zostały wyróżnione).

Reasumując stwierdzam, że rozprawa doktorska magister Katarzyny Chybczyńskiej pt. *Synteza i własności mikro– i nano– struktur magnetycznego multiferroika BiFeO_3* spełnia wymagania stawiane przez art. 13 ust. 1 Ustawy z 14 marca 2003 roku „o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki” i wnoszę o dopuszczenie jej autorki do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Biorąc pod uwagę aktualność tematyki, szeroki zakres wykonanych badań, sposób analizy i interpretacji uzyskanych wyników oraz opublikowany dorobek naukowy wnoszę o uznanie rozprawy za wyróżniającą.

R. Tomawski