

Prof. dr hab. inż. Sławomir M. Kaczmarek

Szczecin, dn. 14.05.2016 r.

Zakład Optoelektroniki, Instytut Fizyki,
Wydział Inżynierii Mechanicznej i Mechatroniki,
Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr inż. Roberta Paszkowskiego

p.t. „Analiza zmian strukturalnych monokryształów niobianu strontowo-barowego w obszarze przejścia fazowego”

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska została wykonana w Zakładzie Krystalografii Instytutu Nauki o Materiałach, na Wydziale Informatyki i Nauki o Materiałach. Promotorem rozprawy jest dr hab. Krystyna Wokulska, em. prof. Uniwersytetu Śląskiego. Tematyka pracy mgr Roberta Paszkowskiego wpisuje się w szereg prac naukowo-badawczych mających na celu poszerzenie wiadomości oraz wyjaśnienie procesów fizykochemicznych zachodzących w niobianie strontowo-barowym - $Sr_xBa_{1-x}Nb_2O_6$ (SBN). Roztwory stałe SBN badane są intensywnie od dłuższego czasu, ale wciąż jeszcze szereg ich zachowań wymaga wyjaśnienia, dlatego tematyka ta jest nadal aktualna i interesująca.

Niobian strontowo-barowy posiada strukturę niekompletnie zapełnioną, typu tetragonalnego brązu wolframowego o ogólnym wzorze chemicznym: $(A1)_2(A2)_4C_4(B1)_2(B2)_8O_{30}$. Kryształy SBN należą do grupy przestrzennej $P4bm$ (klasa piramidy ditetragonalnej), $Z=5$. Oznacza to, że kryształ SBN posiada czterokrotną oś symetrii, płaszczyznę symetrii oraz płaszczyznę poślizgu i jako taki wykazuje właściwości ferroelektryczne. Monokryształy $Sr_xBa_{1-x}Nb_2O_6$ są otrzymywane w przedziale składu $0,25 \leq x \leq 0,75$, stanowiąc grupę materiałów relaksorowych, w których temperatura przejścia fazowego paraelektryk-ferroelektryk zależy od stosunku $x=Sr/Ba$. W efekcie zmiany składu, x , możliwe jest przejście od typowego ferroelektryka (SBN35 dla $x=0,35$) do relaksora (SBN75 dla $x=0,75$). Jest on jednym z wielu obiecujących materiałów wykorzystywanych do konstrukcji detektorów piroelektrycznych, kondensatorów o zmiennej pojemności, objętościowej pamięci holograficznej, zwierciadeł ze sprzężeniem fazowym, generatorów drugiej harmonicznej, modulatorów elektrooptycznych, generatorów solitonów, wykazując wiele przewag nad takimi materiałami fotorefrakcyjnymi jak $BaTiO_3$ czy $LiNbO_3$. Komórka elementarna tego kryształu zawiera 10 oktaedrów BO_6 , połączonych narożnikami tworząc trzy rodzaje tuneli wzdłuż osi $\sim c$, tunele A1, A2, oraz C odpowiadające położeniom sieciowym o 15-, 12-, oraz 9-krotnej koordynacji jonów tlenu, odpowiednio. Oba położenia sieciowe B1 oraz B2 są położeniami o 6-krotnej koordynacji

ulokowanymi wewnątrz oktaedrów tlenowych BO_6 . W przypadku SBN, tylko pięć spośród sześciu dostępnych położeń A1 oraz A2 jest zajmowanych przez jony Sr^{2+} i Ba^{2+} . Położenia B1 oraz B2 są kompletnie zapełnione przez jony Nb^{5+} , podczas gdy położenia C są puste. Roztwory stałe $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ spełniają prawo Vogarda, tzn. objętość komórki elementarnej jest liniową funkcją składu x . Objętość ta zmienia się liniowo (z niezłą dokładnością) od około 605 \AA^3 dla $x=0,27$ do ponad 620 \AA^3 dla $x=0,67$. Zmiany są tak duże, że określając z pomiarów RTG stałe sieci i objętość komórki elementarnej można na podstawie tego określić skład kryształu.

Rozprawa mgr inż. Roberta Paszkowskiego liczy sumarycznie 110 stron, skonstruowana jest w sposób klasyczny, składa się z 4 rozdziałów, podsumowania, wniosków oraz spisu literatury, tabel i rysunków, poprzedzonych krótkim wstępem. Pierwszy i drugi rozdział przedstawiają przegląd literatury na temat wzrostu monokryształów niobianu strontowo-barowego, będących obiektem badań oraz ich struktury i właściwości fizykochemicznych. Rozdział trzeci przedstawia teoretyczne podstawy rentgenowskiej metody precyzyjnego pomiaru parametrów sieciowych monokryształów. Rozdział czwarty przedstawia wyniki badań stałych sieci monokryształów $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ o składzie $0,35 < x < 0,72$ oraz ich analizę. W rozdziale tym przedstawiono również analizy zmiany stałych sieci tego kryształu w funkcji temperatury oraz stechiometrii. Wyznaczono temperatury przejść fazowych T_c dla wszystkich składów oraz określono zmiany charakteru tych przemian, a także dokonano analizy odkształceń sieci krystalicznej. Na końcu tego rozdziału przedstawiono wyniki badań pozwalających na udokładnienie struktury krystalicznej obu faz para- i ferroelektrycznej kryształu SBN40 przy pomocy czterokołowego dyfraktometru rentgenowskiego. Przeanalizowano także problem tzw. niewspółmiernej modulacji struktury krystalicznej. Dyskusja wyników i wnioski zawarte są w ostatnich dwóch częściach rozprawy, a całość zamyka spis cytowanych odnośników. W pracy umieszczono również spis rysunków (35) i tabel (17).

W części teoretycznej jasno i klarownie opisane zostały struktura tetragonalnych brązów wolframowych, w tym niobianu strontowo-barowego, przejścia fazowe w ferroelektrykach relaksorowych, metody wzrostu monokryształów SBN, a także scharakteryzowane zostały wybrane właściwości fizyczne, wpływ domieszkowania na zmianę tych właściwości, a także zagadnienie niewspółmiernej modulacji struktury krystalicznej SBN. Autor przedstawia stan wiedzy na temat badanych materiałów odpowiednio dobierając cytowane publikacje. Znaczące miejsce w tym rozdziale zajmuje problem precyzyjnego pomiaru parametrów sieciowych. Widać, że Autor pewnie porusza się w tym obszarze. Pewnym mankamentem jest zamieszczenie tezy rozprawy i celów badań na końcu tego rozdziału, a nie przed nim. Teza pracy oparta została na technice Bonda jako metodzie precyzyjnego pomiaru parametrów sieciowych monokryształów, umożliwiającej zaobserwowanie subtelnych zmian strukturalnych oraz określenie charakteru przejścia fazowego monokryształów SBN. Dla potwierdzenia tej tezy wyznaczono cztery podstawowe cele pracy: dostosowanie znanej metody do analizy kryształów relaksorowych, precyzyjne wyznaczenie temperatury przejścia fazowego, określenie charakteru przejścia fazowego oraz udokładnienie struktury krystalicznej obu faz: para- i ferroelektrycznej.

Pod względem edytorskim praca została napisana poprawnie, kompozycja jest przejrzysta i tworzy logiczną całość, jednak w miarę czytania nie można się było oprzeć wrażeniu, że pisana była pod

presją czasu. Najlepszym przykładem służy brak cytowań dwóch własnych prac. „Temperature analysis of structural changes In $Sr_xBa_{1-x}Nb_2O_6$ single crystals”, autorstwa R. Paszkowski, K. Wokulska, J. Dec, opublikowana w Solid State Phenomena w 2013 r. i „Precise lattice parameter measurements of $Sr_{0.72}Ba_{0.25}Nb_2O_{5.97}$ single crystals”, autorstwa R. Paszkowski, K.B. Wokulska, J. Dec, T.Łukasiewicz, zamieszczona w Journal of Crystal Growth w 2014 r.

Zabrakło w pracy spisu stosowanych symboli, co byłoby bardzo pomocne przy jej czytaniu. Zabrakło dopracowania i korekty całości, pojawiają się usterki językowe i techniczne, liczne zwroty żargonowe, błędy stylistyczne i pewne niezręczne czy niejasne sformułowania. W spisie literatury powinny się znaleźć, w moim przekonaniu, tytuły prac, co znakomicie ułatwiłoby jej czytanie. Wątpliwości budzi np. następujące zdanie napisane już we wstępie: „Stwarza to możliwości sterowania właściwościami fizycznymi co jest podstawą zastosowania w wielu dziedzinach techniki.”. Sterowanie właściwościami fizycznymi w jakim sensie i jakiego materiału, zastosowanie jakiego materiału? W dalszej części pracy podobnie formułowanych zdań można znaleźć jeszcze więcej. Co oznacza zdanie: „Rzut na płaszczyznę (001)”, użyte w opisie rysunku 1 (str. 8). Na str. 14 w opisie rysunku 2 autor używa słowa „projekcja”. Str. 10: „Występuje również temperaturowe sprzężenie z odkształceniem sieci...”, Silnie relaksorowe ferroelektryki (relaksory)...” i dalej „Ferroelektryki relaksorowe...”. W dalszej części pracy autor dzieli kryształy SBN o różnym składzie na ferroelektryki (np. SBN35) i relaksory (np. SBN72). Raz autor używa określenia „obszar Curie”, a raz „region” (str. 11). „Niobian...występuje w przedziale $0.25 < x < 0.75$ ” (str. 15). „Zakres występowania SBN...” (str. 16). Rys. 6 podpisano: „Zmiany parametru sieciowego...”, podczas gdy opisuje on zmiany obu parametrów sieciowych a i c . Odnośnie Tab. 2 – brak informacji o temperaturze, w której prezentowane pomiary zostały przeprowadzone. Nieprawdziwe zdanie: „...parametr sieciowy a rośnie niemal monotonicznie ze wzrostem zawartości strontu.” (str. 19). Wcześniej była mowa o tym, że oba parametry maleją ze wzrostem zawartości strontu (str. 17). W opisie Tab. 3 nie podano temperatury, dla której określono wybrane właściwości (jakie?). „przejawiający się...” – str. 25. „Nie tylko zmiany stechiometrii monokryształów niobianu strontowo-barowego decydują o zmianie właściwości” (? – str. 26). „...rozmycie...” – str. 26, „...krystaliczne...” – str. 27, „...dozowania niklem...” – wcześniej autor używał prawidłowo określenia „domieszkowania” – str. 27, „...zawartość strontu...” – str. 27, „...zwiększyć luminescencyjne właściwości, a to przekłada się na możliwości aplikacyjne...” – str. 27, „...zmian w temperaturze przejścia fazowego...” – str. 27. „Jeśli okres modulacji jest wielokrotnością wymierną, równoległą...” – str. 28, „...badania...na niobianie...” – str. 28. Dla upewnienia się o dobrej jakości optycznej kryształów SBN, warto byłoby pokazać w pracy widma absorpcji tych kryształów. „Powierzchnia próbek ...polerowana była mechanicznie na pastach diamentowych...” – str. 41, Grosswiga (str. 47) pisane po polsku, gdzie indziej po niemiecku, „Parametr a maleje zgodnie z funkcją kwadratową $a = \dots$ ” (funkcja kwadratowa inna niż w pracy [56] i bez jednostki, a dotyczy stałej sieciowej, podobnie parametr c – brak jednostki). W opisie rysunku 14 brakuje informacji o temperaturze, w jakiej dokonane zostały pomiary. To samo dotyczy rysunku 15 i Tab. 13. Nie zgadzam się z tezą, że różnica pomiędzy pomiarami autora i Polozhenova wynika z różnych składów badanych kryształów (str. 55). Na rysunku 17 temperatura przejścia fazowego określona została jako 464.6 K (str. 59) podczas gdy w tekście jako 464.4 K (str. 60). Na rysunku 24 dobrze byłoby pokazać jak lokują się w

stosunku do wyznaczonej krzywej pomiary innych badaczy. Oznaczenia płaszczyzn krystalograficznych na stronach 81 i 82-85 niekonsekwentne.

Przy lekturze rozprawy nasuwają się pewne uwagi i pytania, np.:

- W rozprawie autor pomija dwie ze swoich prac w temacie tej rozprawy. Dlaczego? Pierwsza z nich, „Temperature analysis of structural changes In $Sr_xBa_{1-x}Nb_2O_6$ single crystals”, autorstwa R. Paszkowski, K. Wokulska, J. Dec, opublikowana w Solid State Phenomena w 2013 r., opisuje wyniki pomiarów stałych sieci kryształów SBN o składach $0.26 < x < 0.75$ w zakresie temperatur 290-520 K. Zależności temperaturowe stałych a i c zostały w tej pracy określone tak, jak cytuje to doktorant w swojej rozprawie. Wątpliwości zaś budzą zależności stałych sieci od stosunku Sr/Ba. Odczuwa się brak komentarza doktoranta na temat tych rozbieżności. Tym bardziej, że nawet w rozprawie zależności te podane przez doktoranta (np. str. 87) odbiegają od wartości podanych w pracy własnej [56], do której odwołuje się autor na tej samej stronie rozprawy. Druga z nich, „Precise lattice parameter measurements of $Sr_{0.72}Ba_{0.25}Nb_2O_{5.97}$ single crystals”, autorstwa R. Paszkowski, K.B. Wokulska, J. Dec, T. Łukasiewicz, zamieszczona w Journal of Crystal Growth w 2014 r., zawiera dokładny opis metody pomiarowej stałych sieci w zastosowaniu do kryształu $Sr_{0.72}Ba_{0.25}Nb_2O_{5.97}$, zwanego w rozprawie SBN72. Jednak wyniki w niej przedstawione istotnie różnią się od tych przedstawionych w rozprawie. Przydałby się więc komentarz autora na temat tej pracy. W rozprawie autor sam prowokuje wyżej opisany problem, pisząc na str. 6: „Część wyników zamieszczonych w niniejszej pracy zostały opublikowane w zagranicznych czasopismach...”, powołując się w literaturze tylko na jedną swoją pracę.
- Czy doktorant sam przygotowywał próbki do badań (cięcie, polerowanie, orientacja)? Czy doktorant konfigurował układ pomiarowy, czy skorzystał z istniejącego?
- Jaką dokładność pomiaru zapewniała termopara Ni-CrNi? Jaki krok temperatury umożliwił sterownik ATR241?
- Czy na rysunku 10 zdjęcie kryształu przedstawia kryształ otrzymany w ITME czy w innym laboratorium?
- Dlaczego refleks 16,0,0 oznaczono trzema cyframi rozdzielonymi przecinkami, a refleks 0 0 5 cyframi rozdzielonymi spacjami? – str. 46, 49, 50
- Co oznacza duża dysproporcja pomiędzy parametrami a i c ? (str. 53).
- Co to są próbki o dobrze określonych parametrach bezwzględnych? – str. 57.
- Jakie są błędy pomiaru temperatury przejścia fazowego i rozszerzalności termicznej z zależności temperaturowej stałych sieci (tabela 14 i 15)?
- Str. 72: „...precyzyjne, temperaturowe zmiany parametrów sieciowych monokryształów SBN pozwoliły na wyznaczenie dokładnych temperatur, w których zachodzi przejście fazowe” – jak dokładnych?

Autor, umiejętnie dobierając różnorodne techniki eksperymentalne, wykonał kompleksowy program badawczy obejmujący precyzyjny pomiar stałych sieci monokryształu SBN przy pomocy metody

Bonda, dokonał analizy zmiany parametrów sieciowych tego kryształu w funkcji składu, analizy zmian parametrów sieciowych tego kryształu w funkcji temperatury, analizy odkształceń sieci krystalicznej w celu określenia charakteru przejścia fazowego, a także wyznaczenia grupy przestrzennej faz ferro- i paraelektrycznej i przeprowadził obserwację niewspółmiernej modulacji struktury krystalicznej tego kryształu. Bezspornie bardzo mocną stroną pracy, jest precyzyjny pomiar stałych sieci metodą Bonda, który potwierdził tezę rozprawy. Autor jasno i logicznie prezentuje wyniki eksperymentalne i ich interpretację fizyczną. Zamieszczone w postaci rysunków zależności temperaturowe parametrów sieciowych i odkształceń, a także zależności parametrów sieciowych i temperatury przejścia fazowego od składu kryształów SBN są czytelne i dopracowane edytorsko.

Rozprawa zawiera interesujące wyniki dotyczące właściwości fizycznych badanych materiałów, do których zaliczyłbym:

- Zmiana składu $x=\text{Sr}/\text{Ba}$ w przypadku kryształów SBN wykazuje istotny wpływ na właściwości ferroelektryczne. SBN jest relaksorem o rozmytej, dyfuzyjnej postaci przejścia fazowego paraelektryk-ferroelektryk. Precyzyjne określenie stałych sieci kryształów SBN o różnym składzie $0.35 < x < 0.72$ metodą Bonda pozwala wyznaczyć subtelne zmiany strukturalne zachodzące w tym kryształach, których znajomość pozwoli w przyszłości wykorzystać te kryształy w postaci cienkich warstw i kompozytów ($\Delta a/a = 6 \cdot 10^{-5}$, $\Delta c/c = 5 \cdot 10^{-5}$).
- Dla wszystkich składów kryształu SBN wyznaczono wartości bezwzględne parametrów sieciowych, co pozwoliło wyznaczyć charakterystyki zmian tych parametrów w funkcji składu. Okazało się, że największe znaczenie przy wyznaczaniu tych parametrów mają poprawki związane ze zjawiskiem refrakcji oraz rozbieżnością poziomą wiązki promieniowania rentgenowskiego.
- W zależności od składu x , parametr sieciowy a maleje zgodnie z wyznaczoną przez autora zależnością kwadratową, zaś parametr c zgodnie z zależnością liniową. Porównanie z danymi literaturowymi dobrze potwierdziło określone przez autora zależności.
- Parametr sieciowy a dla wszystkich składów rośnie ze wzrostem temperatury, natomiast parametr c maleje, aż do osiągnięcia temperatury przejścia fazowego, po czym zaczyna znów rosnąć (zmiana parametru porządku – deformacja sieci). Zmiany parametru c powiązano z charakterem przemiany fazowej: nieciągły (dwie fazy) i ciągły w zależności od zawartości strontu.
- Na podstawie powyższych analiz opracowano zależność zmian temperatury przejścia fazowego w funkcji stężenia strontu potwierdzając ją wcześniej uzyskanymi wynikami.
- Zaobserwowano anizotropię rozszerzalności termicznej. Dla wszystkich składów jest ona ujemna wzdłuż osi Z. Maksimum/minimum rozszerzalności termicznej występuje w temperaturze przemiany fazowej. Za przyczynę tego zjawiska uznano ruchy jonów niobu wewnątrz oktaedrow tlenowych.
- Analiza odkształceń sieci krystalicznej pozwoliła wyznaczyć wartość parametru krytycznego β . Dla składów $x < 0.42$ parametr ten przyjmuje wartość ~ 0.2 , co sugeruje, że przejście fazowe w tych

kryształach ma charakter zbliżony do trójkrytycznego, dla składów $x > 0.59$ parametr krytyczny ~ 0.17 , co sugeruje, że przejście fazowe opisuje dwuwymiarowy model Isinga. Dla składu $x = 0.51$ określenie charakteru przejścia fazowego jest trudne, gdyż najprawdopodobniej krzyżują się w takim kryształu właściwości ferroelektryka i relaksora.

- W temperaturze pokojowej kryształy SBN40 posiadają strukturę o grupie przestrzennej $P4bm$, która po przekroczeniu temperatury przejścia fazowego przechodzi w centro-symetryczną fazę paraelektryczną o grupie przestrzennej $P4/mbm$.

Niedociągnięcia, o których wspomniałem i wcześniejsze uwagi, choć utrudniają nieco odbiór całości, nie podważają wartości rozprawy doktorskiej ani nie przesłaniają rzeczy najważniejszej – ogromnej pracy, jaką mgr inż. Robert Paszkowski włożył w realizację założonych planów badawczych. Program badań został przez mgr inż. Roberta Paszkowskiego wykonany i cele postawione w rozdziale 3 osiągnięte, a otrzymane wyniki dają wkład w dotychczasową wiedzę na temat właściwości strukturalnych ważnego pod względem aplikacyjnym związku niobianu strontowo-barowego.

Na podkreślenie zasługuje fakt, że mgr inż. Robert Paszkowski jest współautorem trzech publikacji, które ukazały się w czasopismach z listy filadelfijskiej, zawierających wyniki prowadzonych przez Niego badań prezentowanych w rozprawie doktorskiej. Jedna z tych prac jest sześciokrotnie cytowana w bazie Scopus, co pozwala stwierdzić, że wyniki jego badań zostały pozytywnie zweryfikowane przez środowisko naukowe. Ponadto w latach 2010-2014 był współautorem pięciu publikacji w Pracach Szkoły Inżynierii Materiałowej, charakteryzujących również przemianę fazową w niobianie strontowo-barowym, a także współautorem siedmiu referatów i dziesięciu prezentacji na ten temat na konferencjach krajowych i międzynarodowych. Aktywnie pracował przy realizacji naukowych projektów badawczych ministerialnych i statutowych, kierując samodzielnie niektórymi z nich. W ramach studiów doktoranckich prowadził zajęcia dydaktyczne ze studentami z przedmiotów Technologie informacyjne (I rok Filologii Polskiej) oraz Nanomateriały i nanotechnologie (III rok Inżynierii Materiałowej). Biorąc pod uwagę powyższe proponuję wyróżnić rozprawę doktorską mgr inż. Roberta Paszkowskiego.

Uważam, że rozprawa doktorska mgr inż. Roberta Paszkowskiego spełnia wymogi stawiane rozprawom doktorskim w myśl art. 13 Ustawy z dnia 14 marca 2003 roku o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz.U. Nr 65/2003 poz. 595) z późniejszymi zmianami i wnoszę o dopuszczenie mgr Roberta Paszkowskiego do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Prof. dr hab. inż. Sławomir M. Kaczmarek