



UNIwersytet ŚLĄSKI w KATOWICACH
Instytut Fizyki im. A. Chełkowskiego
ul. 75 Pułku Piechoty 1
41-500 Chorzów

Zespół Fizyki
Ferroików
tel.: +48 32 349 3833
Krystian.Roleder@us.edu.pl



Katowice, 17 marca 2025

Recenzja pracy doktorskiej
mgr Michaliny Nowakowskiej-Malczyk
z tytułu
„Wpływ temperatury i pola elektrycznego na właściwości
monokrystalicznego tytanianu sodowo-bismutowego $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{O}_3$ ”

Recenzowana praca doktorska została wykonana na Wydziale Nauk Ścisłych i Przyrodniczych w Uniwersytecie Komisji Edukacji Narodowej w Krakowie, pod kierunkiem dr. hab. Andrzeja Kruka. Rolę promotora pomocniczego pełniła dr Kamila Kluczevska. Przedstawiona do recenzji praca doktorska jest dysertacją z zakresu fizyki ciała stałego i należy do dysertacji doświadczalnych (eksperymentalnych).

Ponad 130 stronicowa dysertacja napisana jest w najczęściej stosowanej *klasycznej* formie, zawierającej cel pracy, charakterystykę i sposób otrzymywania materiałów użytych do badań, opis stosowanych technik eksperymentalnych, prezentację najważniejszych wyników badań oraz podsumowanie. **Jej celem było pogłębienie wiedzy na temat właściwości strukturalnych, dielektrycznych, termoelektrycznych i ferroelektrycznych kryształu $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{O}_3$. W szczególności chodziło o zbadanie tych właściwości w poszczególnych fazach krystalograficznych kryształu.**

Do badań użyto technik pomiarowych takich jak technika pomiaru właściwości dielektrycznych, strukturalnych, ramanowskiego rozpraszania światła, tarcia wewnętrznego, właściwości kalorymetrycznych oraz właściwości powierzchni przy użyciu spektroskopii fotoelektronów XPS. W opisie użytych technik pomiarowych nie podano jednakże, gdzie były one wykonywane i jaki był udział w tych eksperymentach doktorantki. Do określenia składu chemicznego wyhodowanych kryształów użyto mikroskopu elektronowego. Otrzymano skład opisany wzorem $\text{Na}_{0.51}\text{Bi}_{0.62}\text{TiO}_{2.8}$ stwierdzając, że jest on „w przybliżeniu zgodny z wartością zakładaną”. Nie podano jednakże zawartości atomowej Ti, zaś wartość 2.8 dla tlenu budzi wątpliwości, gdyż technika EDS nie pozwala na dobre określenie zawartości lekkich pierwiastków. Niezwykle interesującą zależnością jest zmiana widm ramanowskich od temperatury przedstawiona i opracowana odpowiednio na rys. 25 i 26. Dla kryształu niespolaryzowanego i spolaryzowanego, z wyjątkiem anomalii w okolicach $\sim 230^\circ\text{C}$, widma nie ujawniają wyraźnych (spodziewanych) zmian w okolicach pozostałych przemian fazowych. Na rys. 34, zależność przenikalności od temperatury i częstotliwości pola pomiarowego dla kryształu niewygrzanego i wygrzanego w temperaturach 630°C i 680°C wyraźnie wskazuje na stopniowe tworzenie się złącza metal (elektroda)-powierzchnia kryształu. Pokazana na rysunku 30 i 31 temperaturowa ewolucja struktury domenowej jest chyba najciekawszym zjawiskiem obserwowanym w kryształach NBT. Szkoda, że właśnie temu zjawisku nie poświęcono więcej uwagi w ramach tej dysertacji. Wydaje się, że np. rozpoczęcie polaryzacji kryształu w temperaturze z zakresu tzw. *izotropizacji*, polegającej na współistnieniu obszarów różnych symetrii i ze zwrotami osi optycznych we wszystkich możliwych kierunkach (całkowity chaos), spowodowałoby jeszcze większy stopień spolaryzowania kryształu.

Dysertacja, przygotowana bardzo starannie, zawiera bogaty materiał eksperymentalny i można by ją zaliczyć do tych, w których liczba technik pomiarowych i wyników przeważa nad liczbą zweryfikowanych hipotez (zagadnień) naukowych. Przyznam, że czyta się tę dysertację ze zmiennymi nastrojami, gdyż albo informacje podawane są w sposób zwięzły, jak np. w przypadku opisu badań właściwości ferroelektrycznych, piroelektrycznych i tarcia wewnętrznego, albo sposób opisu jest nieco nużący, jak w przypadku opisu spektroskopii impedancyjnej. Uważam, że nie jest koniecznym prezentowanie razem zależności częstotliwościowych przenikalności, impedancji Z^* lub modułu M^* . Wszystkie bowiem powiązane są z tą samą wielkością, z przewodnictwem zespolonym materiału. Z nich wszystkich najważniejsza i jednoznacznie odnosząca się do właściwości materiału jest przenikalność ϵ^* .

Nieco dziwi przedstawienie ogromnej liczby wniosków końcowych wypływających z przeprowadzonych badań. Większość z nich powinna być przedstawiona na zakończenie poszczególnych rozdziałów, a na końcu rozprawy powinny być wymienione tylko te, które albo są wspólne z innymi związkami perowskitowymi, albo te które są charakterystyczne tylko dla NBT. Stąd też, do tych najważniejszych wniosków, zaliczyłbym następujące:

1. Występowanie histerezy termiczna przenikalności w temperaturach, w których obserwuje się współistnienie faz o symetrii romboedrycznej i tetragonalnej.
2. Zależność stosowności prawa Ohma od czasu trwania pomiaru przewodnictwa elektrycznego.
3. Zbadanie tarcia wewnętrznego.
4. Stwierdzenie obecności procesów przeelektrodowych.
5. Potwierdzenie istnienia zjawiska *izotropizacji*.

Moje uwagi krytyczne są przedstawione w poniższych punktach:

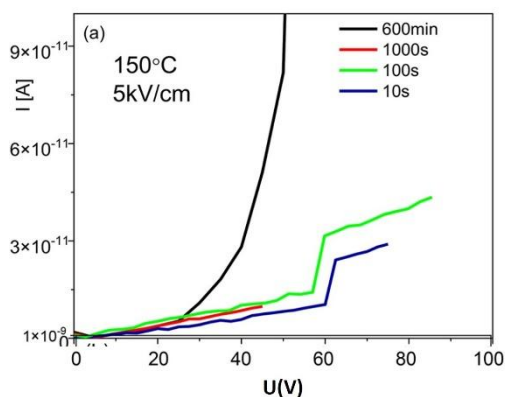
1. Nie używałbym do opisu badań naukowych modułów M . Najlepszy opis właściwości (relaksacji) dielektrycznej, to opis poprzez przenikalność zespoloną. Wprowadzie moduł $M^* = M' + iM''$ jest stosowany w przypadku materiałów silnie przewodzących, to wartości czasów relaksacji wyznaczanych z maksimów funkcji $M''(f)$ nie odpowiadają „prawdziwym” wartościom. M' i M'' zawierają bowiem w mianowniku wyrażenie $(\epsilon')^2 + (\epsilon'')^2$, a więc rzeczywiste i urojone przewodnictwo. Lepiej jest stosować akceptowalną wielkość „inżynierską”, tj. tangens kąta strat $\tan(\delta) = \epsilon''/\epsilon'$, która też ujawni, czy „jakaś” relaksacja występuje. Jeśli chcemy tylko stwierdzić, że „jakiś” proces relaksacyjny występuje, to można zastosować zależność $M''(f)$, ale parametry określające tę relaksację mają mało wspólnego z rzeczywistym zjawiskiem fizycznym.
2. Rys. 57b zawierający dopasowanie wyników linią prostą, których w żadnej mierze linia prostą dopasować się nie da, nie powinien być do dysertacji załączony.
3. Opis zjawiska piroelektrycznego powinien zawierać informację, jakiego rodzaju zjawisko piroelektryczne było rejestrowane: pierwotne, czy wtórne.
4. Brakuje uzasadnienia, dlaczego wybrano do badań kryształy z orientacją (001) i (111).
5. Nieprzywiązywanie dostatecznie dużej wagi w interpretacji wyników do obecności struktury domenowej.
6. Charakterystyczną cechą dysertacji jest *de facto* badanie układu *elektroda-NBT-elektroda*, a nie właściwości kryształów NBT *per se*. Najwyraźniej pokazały to badania spektroskopii impedancyjnej, zawierające charakterystyczny kształt zależności $Z''(Z')$ *zawijającej się do środka* (Rys. 46 c i d), świadczącej o słabej jakości złącza elektroda-powierzchnia kryształu.
7. Najważniejszy wniosek z niniejszej dysertacji to taki, który mówi, że w kryształach NBT najciekawsze zjawiska i właściwości występują poniżej 230°C, tj. w zakresie temperatur, w którym w NBT istnieją właściwości polarne. A to czego zabrakło, to choćby krótkiego porównania właściwości kryształów NBT otrzymywanych metodą flux i metodą Czochralskiego.

Niniejsza recenzja w dużej mierze jest napisana w stylu polemicznym, ale nie powinna robić wrażenia umniejszania znaczenia rozprawy doktorskiej mgr Nowakowskiej-Malczyk. Ogrom wykonanych eksperymentów i pracy włożonej w ich opis niewątpliwie zasługuje na uznanie. Jest także dowodem na dobre przygotowanie doktorantki do prowadzenia samodzielnych badań naukowych. Polemiczny charakter recenzji wynika przede wszystkim stąd, że złożoność mechanizmów fizycznych przemian fazowych prowadzących do uporządkowania antyferroelektrycznego, ferroelektrycznego lub ferrielektrycznego w NBT *volens nolens* prowadzi do stawiania wielu pytań. Jednakże wspomniana wyżej złożoność mechanizmów znajduje się w nurcie najważniejszych zagadnień fizyki perowskitów ABO_3 . **Stąd też uważam dysertację mgr Nowakowskiej-Malczyk za interesującą i stanowiącą istotny wkład w zrozumienie mechanizmów fizycznych rządzących skomplikowanymi właściwościami NBT.** Ogromne zastosowania praktyczne związków ABO_3 *per se* potwierdzają wagę badań będących przedmiotem tej dysertacji. Związek NBT jest bowiem bardzo często stosowany jako podstawowy do otrzymywania dielektryków gromadzących energię dużej gęstości.

Z badań objętych dysertacją opublikowanych zostało 8 prac w recenzowanych czasopismach naukowych o zasięgu międzynarodowym. Łączny dorobek stanowi 14 publikacji (w tym pięć w czasopiśmie *Phase Transitions*), przy czym w żadnej z nich autorka dysertacji nie jest głównym (pierwszym) autorem. Liczba publikacji z udziałem doktorantki znacznie przekracza wymogi ustawowe stawiane dysertacjom, aczkolwiek

należy zauważyć, że obejmuje ona wieloletnie zaangażowanie autorki w badaniach naukowych. Do ważkiej publikacji zawierającej wyniki dysertacji należy publikacja zatytułowana „***New insights into structural, optical, electrical and thermoelectric behavior of $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ single crystals***” opublikowana w *Scientific Reports*, **15**, no. 2733 (2025).

W pracy tej zaprezentowano najtrafniejszą interpretację wpływu pola elektrycznego. Silne pole elektryczne, stałe lub przemienne, o wystarczająco dużym natężeniu prowadzi do elektro-degradacji (głównie ucieczki tlenu) kryształów perowskitowych ABO_3 . Polega ona na wytwarzaniu w kryształach, począwszy od powierzchni, defektów rozciągniętych (wielowymiarowych), w tym dyslokacji. To one są odpowiedzialne za przebiegi $I(U)$ pokazane na rysunku (a) i za zmiany (składu chemicznego) koloru powierzchni kryształu (rysunek (j)). Ciekawym jest to, że jest to efekt do pewnego stopnia odwracalny. Wystarczy pozostawić kryształ w temperaturze poniżej 200°C na czas rzędu kilkunastu minut, bez działania pola elektrycznego, by powrócił do swoich uprzednich właściwości. Nawet w tak niskich temperaturach brakujący tlen jest uzupełniany z otaczającej atmosfery.



Biorąc pod uwagę aktualność i ważność problemu badawczego będącego przedmiotem rozprawy oraz wagę przedstawionych wniosków stwierdzam, że rozprawa doktorska mgr Michaliny Nowakowskiej-Malczyk spełnia wymogi stawiane przez obowiązującą ustawę o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki i wnoszę o dopuszczenie autora rozprawy do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

prof. dr hab. Krystian Roleder