

dr hab. Paweł Zajdel
Instytut Fizyki
Uniwersytet Śląski w Katowicach
ul 75 Pułku Piechoty 1
41-500 Chorzów

Chorzów, 9 stycznia 2019

RECENZJA

rozprawy doktorskiej Pani Agnieszki Malinowskiej
**„Realna struktura wybranych monokryształów pseudoperowskitów
o wzorze ogólnym $ABCO_4$ ”**

Przedstawiona do oceny praca doktorska ma formę bogato ilustrowanej monografii zawierającej 159 stron. Praca została zrealizowana na Wydziale Fizyki Politechniki Warszawskiej, natomiast materiał badawczy oraz treść podziękowań wskazują również na znaczny udział Instytutu Technologii Materiałów Elektronicznych (ITME) w Warszawie oraz Wydziału Fizyki Uniwersytetu Warszawskiego. Promotorem pracy jest prof. dr hab. Anna Pajęczkowska (ITME) a opiekunem naukowym dr hab. Maria Lefeld-Sosnowska, prof. UW.

Cel i zakres pracy

Celem pracy było ujawnienie i charakteryzacja defektów sieci krystalicznej powstających podczas procesu krystalizacji metodą Czochralskiego wybranych monokryształów z grupy $ABCO_4$, gdzie: A=Ca, Sr, Ba; B=La, Nd, Pr oraz C=Al, Ga.

Materiały te mają istotne zastosowania technologiczne jako podłoża tlenkowe do cienkowarstwowej syntezy nadprzewodników wysokotemperaturowych (HTSC) na przykład $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ (Y-123, YBCO) czy $Bi_2Sr_2CuO_{6+x}$ (Bi-2212, BSCCO), ze względu na zgodność strukturalną i możliwość dopasowania parametrów sieciowych do stechiometrii konkretnego materiału. W szczególności przebadano $SrLaGaO_4$ (SLG) o najmniejszym niedopasowaniu sieciowym (ang. *lattice mismatch*) oraz roztwory stałe $Ca_xSr_{1-x}NdAlO_4$ (CSNA). Analizę struktury defektowej przeprowadzono w powiązaniu z wybranymi warunkami wzrostu dla kryształów SLG oraz ze stechiometrią dla roztworów CNA-SNA.

Należy podkreślić, że podjęty przez Panią Agnieszkę Malinowską temat ma kluczowe znaczenie między innymi w produkcji taśm nadprzewodzących, w których badane przez nią materiały służą jako bufor łączący odkształcalne podłoże z kruchą ceramiką nadprzewodzącą. Stąd też obecność jakichkolwiek niejednorodności składu, dyslokacji, naprężeń i innego rodzaju defektów rozciągłych w materiale buforowym ma niekorzystny wpływ na właściwości mechaniczne i adhezję HTSC do podłoża. Ujawnienie, identyfikacja oraz charakteryzacja struktury defektowej pozwala na opracowanie lub ulepszenie powtarzalnej technologii otrzymywania wysokiej jakości nie tylko kryształów $ABCO_4$, ale i innych materiałów tlenkowych

Doktorantka zdecydowała się podjąć tematykę defektów powstających w tych materiałach podczas procesu wzrostu kryształów objętościowych metodą Czochralskiego, ponieważ większość opublikowanych prac dotyczących kryształów $ABCO_4$ koncentrowała się tylko wokół defektów punktowych, badań morfologii wzrostu, oraz wpływu warunków krystalizacji na anizotropowy wzrost monokryształów. Dzięki temu udało jej się zaobserwować defekty, z których część nie była dotąd znana (defekty w rdzeniu monokryształu SLG krystalizującego w kierunku [001]) oraz wyjaśnić dla nich mechanizm powstawania kontrastu dyfrakcyjnego. Dodatkowo zaproponowała model deformacji wokół defektów w rdzeniu monokryształu SLG krystalizującego w kierunku [001].

Główna doświadczalna część pracy oparta jest na topografii rentgenowskiej, która nie była stosowana we wcześniejszych badaniach tych materiałów. Analizę jej wyników wykonano w oparciu o teorię dyfrakcji promieni rentgenowskich dla kryształów nieidealnych.

Metodami uzupełniającymi były: rentgenowska dyfraktometria proszkowa, mikroskopia optyczna, analiza chemiczna ICP-OES (ang. *Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*), rentgenowska spektroskopia absorpcyjna EXAFS (ang. *Extended X-ray Absorption Fine Structure*) i XANES (ang. *X-ray Absorption Near-Edge Structure*), oraz skaningowa mikroskopia elektronowa SEM (ang. *Scanning Electron Microscopy*).

Analiza i ocena merytoryczna pracy

Pracę rozpoczyna krótki wstęp (str. 14-15), w którym Autorka zwięźle przedstawia tematykę pracy, badane materiały, użyte metody oraz główne wyniki będące rezultatem badań.

Rozdział drugi (str. 15-23) wprowadza tematykę nadprzewodników wysokotemperaturowych oraz definiuje własności optymalnego podłoża, które umożliwiałoby wzrost cienkich warstw tych materiałów m. in.:

- niedopasowanie sieciowe z warstwą HTSC mniejsze niż 0,3%,
- zbliżony współczynnik rozszerzalności termicznej,
- kongruentne topnienie podczas procesu krystalizacji metodą Czochralskiego,
- kompatybilność z technologią wytwarzania danego nadprzewodnika.

Następnie przedstawiona jest historia grupy materiałów $ABCO_4$, które zostały już w 1989 roku zaproponowane przez prof. dr hab. A. Pajączkowską jako spełniające powyższe warunki, a ich pierwsze monokryształy otrzymano w Instytucie Fizyki Polskiej Akademii Nauk w 1989 roku.

W dalszej kolejności przedstawiona jest struktura krystaliczna pseudoperowskitów na przykładzie Y-123 oraz $ABCO_4$, które krystalizują w układzie tetragonalnym, w grupie przestrzennej $I4/mmm$. W przypadku $ABCO_4$ wyjaśniona jest rola nieporządku chemicznego jonów A/B oraz dwa stopnie swobody struktury, którymi są współrzędne wzdłuż osi c położenia jonów A/B oraz tlenu O2. Na stronie 17 pojawia się fragment: 'perowskitów o ogólnym wzorze ABO_3 (...) opisanych przez regularną sieć płasko centrowaną FCC [54 – 56].' **W związku z tym pojawia się pytanie do Autorki: Czy ma to oznaczać, że idealna struktura perowskitu posiada translacje centrujące sieci typu FCC?**

Właściwości, typy i warunki powstawania roztworów stałych przedstawia kolejny podrozdział (2.2.2). W ramach reguł Hume-Rothery'ego wyjaśnione jest dlaczego wiele par związków z grupy $ABCO_4$ doskonale nadaje się tworzenia roztworów. Pozwala to na płynną regulację parametrów sieciowych, ponieważ podstawienie chemiczne jonów w położeniu C powoduje zmianę parametru sieci a , natomiast podstawienie w położeniu A/B zmianę parametru sieci c .

Podrozdział 2.3 zawiera kolejno uzasadnienie wyboru $SrLaGaO_4$ (SLG) i roztworów stałych $SrNdAlO_4$ - $CaNdAlO_4$ ($Sr_xCa_{1-x}NdAlO_4$) jako materiałów, dzięki którym

można uzyskać optymalne wartości dopasowania sieciowego, własności dielektrycznych oraz rozszerzalności termicznej.

Rozdział drugi zamyka zdefiniowanie celów pracy, które zostały już wymienione.

Jednostronnicowy rozdział trzeci (str. 24) krótko przedstawia technologię wzrostu badanych monokryształów przy użyciu metody profesora Jana Czochralskiego opracowanej w ITME, która wykorzystuje fakt kongruentnego topnienia składowych tlenków podczas procesu krystalizacji.

Krótki rozdział czwarty (str. 25) przedstawia klasyfikację mechanizmów powstawania defektów według Hurle i Cockayne [80].

Obszerny rozdział piąty (str. 26-61) zawiera charakterystyki użytych metod badawczych. Widoczna jest tutaj duża staranność w Doktorantki w planowaniu badań i doborze ich kolejności, rozpoczynając od metod nieniszczących, które nie wymagają modyfikacji powierzchni monokryształów lub ich mechaniczne obróbki.

Do badania morfologii kryształów na różnych skalach długości użyto topografii dyfrakcyjnej (przypowierzchniowej i objętościowej), mikroskopii optycznej oraz mikroskopii elektronowej. Parametry sieciowe wyznaczono za pomocą metody Rietvelda (dla sproszkowanych materiałów) a w przypadku zaobserwowania znacznych niejednorodności - metody Bonda dla monokryształów. Skład chemiczny określono przy użyciu optycznej spektrometrii emisyjnej, która daje informację o średniej objętościowej oraz mikroanalizy rentgenowskiej (SEM-EDS), która pozwala związać skład z miejscem w kryształce na poziomie mikrometrów.

W pracy szczególną uwagę poświęcono na wprowadzenie dyfrakcyjnej topografii rentgenowskiej. Przedstawione są kolejno topografia Langa, topografia z wykorzystaniem źródeł synchrotronowych – monochromatycznych oraz wiązki białej. Badania synchrotronowe wykonano odpowiednio na synchrotronie HASYLAB (Hamburg, Niemcy) oraz w European Synchrotron Radiation Facility (ESRF, Francja).

W sekcji 5.2.3.1 obszernie omówione są rodzaje i sposoby powstawania kontrastu dyfrakcyjnego, co jest istotne dla interpretacji otrzymanych przez Autorkę wyników.

Pozostała część rozdziału piątego prezentuje uzupełniające metody badawcze, które już wymieniłem, z wyjątkiem metod absorpcyjnych. Bardzo interesowało mnie użycie metod absorpcji rentgenowskiej (XAS) do analizy lokalnej struktury krystalicznej

i elektronowej próbek monokryształu SrLaGaO_4 , które wykazywały znaczne różnice w zabarwieniu obszaru rdzenia i części zewnętrznej. Rezonansowy charakter absorpcji pozwolił na analizę lokalnego otoczeniu atomów galu i lantanu oraz ich stopni utlenienia. Niestety nie wspomniano w rozdziale piątym, gdzie je przeprowadzono i w jakim trybie pomiarowym.

Rozdział szósty (str. 62-63) przedstawia konkretne materiały użyte w pracy doktorskiej. Przedstawione są cztery roztwory stałe z rodziny $\text{CaNdAlO}_4\text{-SrNdAlO}_4$ oraz dwie klasy monokryształów SrLaGaO_4 .

Kryształy roztworów stałych różnią się nominalnym stosunkiem molowym jonów Ca/Sr: 100/0 (CNA), 75/25, 50/50, 25/75 i krystalizują w kierunku $\langle 100 \rangle$. Przebadano również sproszkowany materiał 0/100 (SNA).

Z kolei monokryształy SrLaGaO_4 różnią się orientacją oraz warunkami wzrostu:

- $\langle 100 \rangle$ łatwiejsze do uzyskania, o lepszej jakości – jeden kryształ,
- $\langle 001 \rangle$ trudniejsze do uzyskania, ale znacznie ważniejsze technologicznie – dwa kryształy hodowane w różnych atmosferach, z których pozyskano odpowiednio 2 i 5 próbek z różnych miejsc.

Główne wyniki pracy przedstawiono w rozdziale siódmym (str. 66-160). **Podrozdział 7.1 przedstawia wyniki analizy szeregu roztworów stałych $\text{CaNdAlO}_4\text{-SrNdAlO}_4$.** Topografia rentgenowska próbki wyciętej z monokryształu CaNdAlO_4 (CNA) wykazała największą ilość defektów, która malała w próbkach wraz ze wzrostem stężenia strontu. Zaobserwowano również defekty, które przypisano wydzieleniom, co zostało potwierdzone w przypadku $\text{Ca}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{NdAlO}_4$ (CNA_75) przez mikroskopię elektronową (Rys. 5.16). Zastanawia mnie fakt braku refleksów pochodzących od zaobserwowanych wydzieleni na dyfraktogramach rentgenowskich. **Jaka jest opinia Pani Agnieszki na temat możliwych przyczyn takiego wyniku.**

Analiza parametrów sieciowych metodą Rietvelda wykazała wzrost wraz z ilością strontu zarówno parametru sieciowego a jak i c (Tabela 7.1), co oczywiście związane jest z większym promieniem jonowym kationu Sr^{2+} .

Kolejne podrozdziały 7.1.2-7.1.4 prezentują szczegółowo synchrotronowe topogramy kryształów o rosnącej zawartości strontu (jedna z czołowych prac Autorki [139]). Wykazują one wszystkie koncentryczny kontrast związany z pasmami

segregacyjnymi spowodowany zmianami temperatury w roztopie w czasie wzrostu. Dodatkowo w przypadku stechiometrii 50/50 zaobserwowano subtelne zmiany kontrastu jako odkształcenia cieni 'drucików' (*x-ray reticulography method*) spowodowane przez różne kierunki poszczególnych mikrowiązek, co związane jest z silnym daleko-zasięgowym odkształcenia sieci krystalicznej. Analiza za pomocą transmisyjnej topografii przekrojowej pozwoliła na prześledzenie położenia frontu krystalizacji i ilościowe oszacowanie dezorientacji poszczególnych obszarów związanych z pasmami segregacyjnymi na poziomie 0,001°.

Oprócz efektów dalekozasięgowych, w topogramach odbiciowych, zaobserwowano kontrast związany z pojedynczymi defektami, które przeanalizowano metodami numerycznymi w oparciu o formalizm Takagi-Taupina ([120]). Wykazano, że najlepiej modeluje je defekt cylindryczny złożony z 'punktowych' wydzielen sferycznych.

W materiale o stechiometrii 25/75 również zaobserwowano koncentryczny kontrast związany z pasmami segregacyjnymi oraz pojedyncze defekty cylindryczne, ale w obszarze rdzenia monokryształu.

Podrozdział 7.2 przedstawia wyniki analizy monokryształów SrLaGaO₄.

Najlepsze jakościowo próbki otrzymano przy użyciu zarodka o orientacji <100>. Jedynymi defektami struktury krystalicznej zaobserwowanymi na rentgenowskich topogramach odbiciowych są rysy pochodzące z procesu polerowania oraz pojedynczy szereg defektów o nieokreślonej naturze. Topogramy transmisyjne, wykazują dodatkowo prążki segregacyjne oraz charakterystyczny 'podwójny rdzeń' w centrum kryształu związany najprawdopodobniej ze wzrostem na ścianach typu {101} i {101}, które przypisano możliwej anizotropii współczynnika rozszerzalności temperaturowej. Mikroanaliza składu chemicznego nie wykazała żadnych niejednorodności.

Parametry sieciowe uzyskane przy pomocy dyfraktogramy polikrystalicznych nie wykazały różnic pomiędzy próbkami o orientacji <100>.

Odmienna sytuacja została zaobserwowana w przypadku materiałów o interesującej technologicznie orientacji <001>. Zarówno topogramy odbiciowe jak i transmisyjne nie wykazały pasm segregacyjnych natomiast ujawniły wyraźną różnicę pomiędzy rdzeniem a obrzeżem kryształu, przy czym część wewnętrzna miała znacznie

lepszą jakość. Średnica rdzenia zwiększała się w miarę zbliżania do końca kryształów, co zostało przypisane stabilizacji frontu krystalizacji.

Dodatkowo, przy końcu zaobserwowano równoległe defekty wzdłuż kierunków zgodnych z $\langle 100 \rangle$, co przypisano tworzeniu się struktury komórkowej, która była znacznie silniejsza w przypadku próbek hodowanych w większej ilości tlenu. Tak więc kryształy te miały gorszą jakość.

Dalsza analiza defektów w rdzeniu, które utworzone były przez sieć linii drobnych defektów punktowych w kierunkach $\langle 110 \rangle$ i $\langle 100 \rangle$ wykazała, że nie są one spowodowane dyslokacjami, ale raczej są to wydłużone obszary powstające na skutek zaburzeń procesu krystalizacji, układające się w charakterystyczne ścianki.

Osobno (podrozdział 7.2.2) omówiona jest nieobserwowana wcześniej w innych materiałach tlenkowych struktura komórkową obrzeża rdzenia i siatka defektów w rdzeniu kryształów SLG otrzymanych w kierunku $\langle 001 \rangle$ [142,143]. Przy pomocy synchrotronowej topografii transmisyjnej przekrojowej i projekcyjnej ujawniono silne deformacje w obszarze obrzeża rdzenia (rys. 7.20, 7.21), co potwierdziła również mikroskopia optyczna (rys. 7.22). Analiza składu chemicznego obszarów kontrastowych wykazała zmniejszoną względem matrycy ilość strontu a zwiększoną ilość galu, co w połączeniu z analizą parametrów sieciowych dodatkowej fazy pozwoliło na przypisanie jej z dużym prawdopodobieństwem do LaGaO_4 . Wyniki te były powtarzalne pomiędzy różnymi kryształami otrzymanymi w ten sam sposób.

Parametry sieciowe fazy podstawowej były zgodne z kryształami wyciętymi w kierunku $\langle 100 \rangle$, a analiza lokalnego otoczenia galu w rdzeniu i na obrzeżu przeprowadzona metodami absorpcji rentgenowskiej nie wykazała widocznych różnic, co wskazuje, że jest ono takie same.

Końcowa część merytoryczna pracy opisuje defekty występujące w rdzeniu kryształów o orientacji $[001]$, które mają postać linii ułożonych wzdłuż kierunków krystalograficznych typu $\langle 110 \rangle$ lub $\langle 100 \rangle$. Ich uporządkowanie rośnie przy zbliżaniu się do końca kryształu. W związku z tym, że badania polikrystaliczne rdzenia nie ujawniły dodatkowej fazy, podobnie jak analiza składu, powstanie tego typu defektów przypisano krystalizacji w nieco innym momencie niż reszta kryształu. Mogą one być rezultatem krystalizacji dendrytycznej, która często towarzyszy wzrostowi komórkowemu.

Zależność kontrastu dyfrakcyjnego od kierunku wektora dyfrakcji \mathbf{g} i kierunku padania wiązki pierwotnej pozwoliła stwierdzić, że efektywne pole odkształceń od szeregu defektów ma kierunek prostopadły do ściany defektów. Taki efekt może wystąpić, kiedy pole odkształceń od pojedynczego defektu wykazuje symetrię kołową w płaszczyźnie prostopadłej do kierunku rozciągania się defektu, a szereg takich defektów układa się wzdłuż płaszczyzn sieciowych tworząc rodzaj ścianek [144, 145].

W ostatnim rozdziale 7.2.3.4 Doktorantka przedstawia model tworzenia się kontrastu dyfrakcyjnego na topogramach transmisyjnych defektów w rdzeniu, w zależności od liniowego współczynnika absorpcji materiału (jedna z wiodących prac Autorki [127]), który oczywiście zależy od energii użytego promieniowania. Opisane i wyjaśnione zostały tu przypadki graniczne $\mu t < 1$, $\mu t > 10$. Otrzymano bardzo dobrą odpowiedniość pomiędzy obliczonymi natężeniami pól falowych a natężeniami linii tworzących poszczególne kontrasty oraz przedstawiono proste wytłumaczenie tego zjawiska przy pomocy cylindrycznego defektu nachylonego względem powierzchni kryształu (rys. 7.53, rys. 7.54).

Uwagi edytorskie

Z racji obowiązku recenzenta przytaczam nieliczne niedociągnięcia edytorskie, które w żaden sposób nie umniejszają wartości pracy:

- str. 15 'wytworzania dobrej jakości podłóż' – *podłóży* lub *podłóża*,
- str. 17. 'superconductive' - *superconductor* lub *superconductivity*
- str. 24. "Instytucie Fizyki Pan," - *PAN*.
- str. 56. 'Deth of' - *Depth*.

Oceniając pracę doktorską Pani Agnieszki Malinowskiej stwierdzam, co następuje:

1. podjęty przez Doktorantkę temat ma istotne znaczenie w badaniach podstawowych nadprzewodnictwa wysokotemperaturowego oraz materiałów funkcjonalnych o dużym potencjale aplikacyjnym,
2. badania doświadczalne w szerokim zakresie przeprowadzono poprawnie,

3. analiza teoretyczna i uzyskane wyniki opisują dobrze własności fizyczne, co świadczy o znajomości przez Doktorantkę tematyki naukowej, będącej przedmiotem pracy,
4. układ pracy jest właściwy, redakcja poprawna, cytowana jest obszerna literatura (149 pozycji) dotycząca tematyki pracy;
5. Pani Agnieszka Malinowska jest współautorem 20 prac, z listy filadelfijskiej, z których 8 jest bezpośrednio związanych z tematyką monografii.
6. w co najmniej 3 z prac: J. Appl. Cryst. 44 (2013) 48-54, J. Cryst. Growth 310/14 (2008) 3398-3402, J. Cryst. Growth 290 (2006) 149-155 jest ona wiodącym autorem i w roku publikacji były to czasopisma z pierwszego kwartyłu według JCR.
7. wyniki przedstawiła na 25 konferencjach o zasięgu międzynarodowym oraz 22 krajowych.
8. praca doktorska była częściowo finansowana przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego w ramach projektu badawczego promotorskiego Nr N202 011 32/0609,
9. liczba cytowań wg Web of Science za okres do 2019 (dostęp 9 stycznia 2019), indeks Hirscha 7, ilość cytowań 100 (49) bez samocytowań.

Recenzowaną pracę doktorską Pani Agnieszki Malinowskiej oceniam pozytywnie.

Wniosek

Uważam, że recenzowana praca doktorska Pani Agnieszki Malinowskiej spełnia wymogi Ustawy o Stopniach i Tytule Naukowym i **wnoszę do Rady Wydziału Fizyki Politechniki Warszawskiej o dopuszczenie Doktorantki do publicznej obrony.**

Praca Pani Agnieszki stanowi znaczący wkład w dziedzinie badań podstawowych jak i aplikacyjnych. Podjęta przez nią tematyka ma i będzie miała w przyszłości zastosowanie w tak istotnych dla gospodarki światowej obszarach jak energetyka, również termojądrowa. Świadczy o tym choćby wymienienie taśm epitaksjalnych nadprzewodników BSCCO, wymagających m.in. podłoży tlenkowych badanych w pracy doktorskiej, jako bariery, która wymaga przekroczenia (oryg. *required major advance*) w

rozwoju nowej generacji reaktora termojądrowego CPP (USA) (A. Cho, *Science* 2019 362(6421) p. 1343). Tak więc, zdobyte doświadczenie i otrzymane wyniki badań gwarantują dalszy dynamiczny rozwój naukowy Doktorantki. W związku z tym, **wniosuję o wyróżnienie pracy doktorskiej** mgr Agnieszki Malinowskiej.

Paweł Zajdel