

Warszawa, 18 lutego 2022 r.

Prof. dr hab. Radosław Przeniosło  
Instytut Fizyki Doświadczalnej  
Wydział Fizyki  
Uniwersytetu Warszawskiego

**Recenzja pracy doktorskiej mgr. inż. Jana Jamroza pt.  
“Badanie korelacji między właściwościami strukturalnymi i elektrycznymi związków  
układu podwójnego Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-RE<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (RE=Pr,Nd) o strukturze romboedrycznej”**

Zgodnie z tytułem rozprawy Autor opisuje syntezę polikrystalicznych próbek mieszanых tlenków Bi<sub>1-x</sub>Pr<sub>x</sub>O<sub>1.5</sub> oraz Bi<sub>1-x</sub>Nd<sub>x</sub>O<sub>1.5</sub> a także wszechstronne badania zmian struktury oraz własności elektrycznych w wysokich temperaturach między 25°C a 800°C. Główną zaletą tej rozprawy jest wykonanie badań komplementarnymi technikami eksperymentalnymi oraz analiza teoretyczna obserwowanych zjawisk. Dzięki złożeniu informacji uzyskanych kilkoma metodami możliwe było przedstawienie ilościowego modelu przewodnictwa jonowego w oparciu o zmodyfikowany model typu ‘cube-root’. Autor wykazał się biegłością w pomiarach przewodnictwa które stanowią specjalność Zakładu Joniki Ciała Stałego PW jak i przeprowadził badania różnicowej analizy termicznej, dyfrakcji rentgenowskiej oraz dyfrakcji neutronów. Co jest bardzo ważne, wszystkie te pomiary były prowadzone z małym krokiem temperaturowym aby możliwie dokładnie scharakteryzować przejście od fazy β<sub>2</sub> do β<sub>1</sub>. Kluczową techniką użytą w tych badaniach jest dyfrakcja neutronów która dostarcza informacji o rozkładzie jonów tlenu w strukturze krystalicznej. Ze względu na oczywiste ograniczenia dostępu do instrumentów przy źródłach neutronów badania te były wykonane tylko dla dwóch składów Bi<sub>1-x</sub>Pr<sub>x</sub>O<sub>1.5</sub>: x=0,20 oraz x=0,25. Uzyskane informacje pozwoliły uściślić parametry dotyczące możliwych położenia jonów tlenu w sieci oraz opracować ilościowy model przewodnictwa. Po wykazaniu, że model ten dobrze działa dla Bi<sub>1-x</sub>Pr<sub>x</sub>O<sub>1.5</sub> x=0,20 oraz 0,25 zastosowano go także dla pozostałych składów, tj: 0,225; 0,275; 0,300 oraz 0,325 a także dla Bi<sub>1-x</sub>Nd<sub>x</sub>O<sub>1.5</sub> x=0,200, 0,275 oraz 0,335. Uzyskana zgodność zmierzonych oraz modelowanej zależności przewodnictwa od temperatury (rys. 6.14 oraz rys. Z.9) jest bardzo dobra. Główne wyniki pracy oceniam zdecydowanie pozytywnie, uważam że jest to rozprawa zasługująca na wyróżnienie.

Treść rozdziałów wstępnych, tj. drugiego i trzeciego stanowi właściwe wprowadzenie do głównych rezultatów rozprawy. Cel pracy jest jasno określony, a główne wyniki zostały opisane w rozdziałach od czwartego do siódmego. Jan Jamroz stosuje poprawną i komunikatywną polszczyznę – pracę czyta się dobrze. Autor starannie zilustrował przedstawione zagadnienia przy pomocy Tabel i Rysunków, które są prawie zawsze dobrze

umiejscowione w pobliżu cytującego fragmentu tekstu. Na końcu rozprawy jest spis literatury zawierający 110 pozycji. Dobór literatury jest właściwy od klasycznych prac jak Cole & Cole lub Kröger & Vink aż do współczesnych prac z ostatnich kilku lat.

Przejdę teraz do omówienia szczegółowych wyników a także pytań i komentarzy. W rozdziale czwartym Autor przedstawia dwa alternatywne modele struktury krystalicznej  $\text{Bi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_{1.5}$  dla temperatury pokojowej. Obydwa modele zakładają symetrię trygonalną opisaną grupą przestrzenną  $R\bar{3}m$ . W pierwszym modelu ‘nierozszczepionym’, jony  $\text{O}(2)$  oraz  $\text{O}(3)$  są położone w pozycjach (6c) i mają współrzędne (0,0,z). W drugim modelu ‘rozszczepionym’ jony  $\text{O}(2')$  oraz  $\text{O}(3')$  są położone w pozycjach (18h) o współrzędnych (x,-x,z) gdzie  $x \approx 0,05$  natomiast obsadzenie tych pozycji jest ok. trzykrotnie mniejsze niż w modelu ‘nierozszczepionym’. Na potwierdzenie poprawności modelu ‘rozszczepionego’ pokazane są mapy Fouriera z wypami rozkładu gęstości o kształcie zbliżonym do trójkątów w pobliżu jonów  $\text{O}(2')$  i  $\text{O}(3')$ , na rys. 4.4a uzyskane z pomiarów dyfrakcji neutronów dla  $\text{Bi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_{1.5}$  0.25. W związku z tymi modelami mam dwa pytania.

Czy można przy pomocy wyników dyfrakcji neutronów uzyskać niezależne potwierdzenie zawartości jonów Bi/Pr? Sytuacja jest szczególnie dogodna ponieważ Pr i Bi mają znaczącą różnicę długości rozpraszania koherentnego: dla  $b(\text{Bi}) = 8,53$  fm natomiast dla  $b(\text{Pr}) = 4,58$  fm. Czy mogę prosić o wykonanie dopasowań metodą Rietvelda dla  $\text{Bi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_{1.5}$   $x=0,20$  oraz  $0,25$  w których zawartości Pr oraz Bi byłyby dopasowywane z więzem  $\text{occ}(\text{Pr})+\text{occ}(\text{Bi}) = 3$ ? Podobne badania opisano w pracy Obbade et al. cytowanej jako [93].

Ze względu na pytanie o ile model ‘rozszczepiony’ jest lepszy od ‘nierozszczepionego’. Czy można prosić o wykonanie serii dopasowań metoda Rietvelda dla  $\text{Bi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_{1.5}$   $x=0,20$  oraz  $0,25$ . W ośmiu dopasowaniach z modelem rozszczepionym proponuję ustalić osiem wartości  $x(\text{O}2') = 0; 0,01; 0,02 \dots 0,07$  natomiast  $x(\text{O}3')$  i wszystkie inne parametry dopasowywać swobodnie. Następnie wykonać analogiczne osiem dopasowań z ustalonymi wartościami  $x(\text{O}3')$  a swobodnymi  $x(\text{O}2')$ . Wykres miary jakości dopasowania wRp w funkcji  $x(\text{O}2')$  oraz wRp w funkcji  $x(\text{O}3')$  pokazałby kształt minimum wokół położenia wyznaczonego w Tabeli 4.2.

Najciekawszą częścią pracy stanowi omówienie zmian strukturalnych i zmian własności elektrycznych w rozdziałach piątym i szóstym. Autor jasno pokazuje, że przemiana fazowa  $\beta_2 \leftrightarrow \beta_1$  jest stowarzyszona z anomalnymi zmianami wielkości stałych sieci oraz z migracją ok. 12-14% jonów tlenu z pozycji  $\text{O}(2)$  oraz  $\text{O}(3)$  do pozycji międzywęzłowej  $\text{O}(4)$  ulokowanej w (18h) o współrzędnych 0,1645(53); 0,329(11); 0,5083(17) jak podano w Tab. 6.1. Pomiar DTA pokazały jasno, że całkowita zawartość tlenu w tych temperaturach pozostaje stała co upraszcza próby znalezienia modelowego opisu zmiany przewodnictwa. Jan Jamroz prezentuje



taki model przewodnictwa będący modyfikacją modelu ‘cube-root’ co stanowi jeden z najważniejszych wyników pracy. W tym modelu kluczową rolę odgrywa międzypłaszczyznowa ścieżka przewodnictwa przez pozycje międzywęzłowe O(4). Mam w związku z tym kilka pytań.

Parametry strukturalne dla  $\text{Bi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_{1.5}$   $x=0.25$  w  $T=800^\circ\text{C}$  pokazane w Tab. 6.1 są oparte o model ‘nierozszczepiony’ podczas gdy ilustrująca tę strukturę mapa Fouriera ma trójkątne wyspy rozkładu gęstości sugerujące że chodzi o model ‘rozszczepiony’. Który z tych modeli lepiej opisuje uzyskany dyfraktogram? Czy w fazie  $\beta_1$  w wyższych temperaturach też występuje rozszczepienie? Czy można wykonać analogiczny test ‘głębokości’ minimum  $w_{\text{Rp}}(x\text{O}2')$ ?

Chciałbym raczej zapytać, czy próba rozstrzygnięcia czy lepszy jest model ‘rozszczepiony’ czy ‘nierozszczepiony’ jest warte wysiłku? Prawdopodobnie zmiany położeń będą skorelowane z czynnikami temperaturowymi  $U_{ij}$ , a nawet w przypadku rozszczepienia na trzy możliwe położenia, tylko jedno z nich może być w danej chwili zajęte. Przypuszczam, że to nie zmieniliby sposobu liczenia liczby dostępnych pozycji międzywęzłowych opisanych przy pomocy parametrów  $g_i$  oraz  $\alpha_i$  w Tabeli 6.3. Nie jestem tego do końca pewien więc poproszę o komentarz w tej sprawie.

Ewolucja termiczna zawartości jonów tlenu O(4) pokazana na rys. 6.11 dla  $\text{Bi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_{1.5}$   $x=0,20$  i  $x=0,25$  jest dość podobna, tj. między  $25^\circ\text{C}$  a  $500^\circ\text{C}$  prawie zero, następnie lekki liniowy wzrost między  $500^\circ\text{C}$  a  $650^\circ\text{C}$  i znacznie większy wzrost powyżej  $650^\circ\text{C}$ . Dla  $\text{Bi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_{1.5}$   $x=0,25$  maksymalna zawartość tlenu w O(4) wynosi 0,8 a dla  $x=0,2$  wynosi 0,6. Chciałbym zapytać czy opisane powyżej różnice w zawartości O(4) mają istotny wpływ na przewodnictwo tych próbek? Niestety zbiorczy rysunek z przewodnictwem (rys. 5.2a) pokazuje zbyt wiele blisko położonych krzywych, a z kolei wyniki dopasowania modelu z  $x=0,25$  (rys. 6.14) oraz  $x=0,20$  (rys. Z.9) są pokazane w różnych skalach i daleko od siebie. Czy można prosić o pokazanie zmian zawartości O(4), zmierzonego przewodnictwa i modelu przewodnictwa na jednym rysunku dla  $x=0,20$  i obok dla  $x=0,25$ ? Obliczenia modelowe pokazują prawie tą samą koncentrację defektów w  $800^\circ\text{C}$  (rys. 6.16). Czy to się zgadza z danymi zawartości O(4) z rys. 6.11?

W pracy omawiane są także właściwości związków  $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{O}_{1.5}$ , ale poświęcono im znacznie mniej uwagi niż związkom  $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{O}_{1.5}$ . (z wyjątkiem obecnej fazy  $\delta$  omówionej na rys. 6.4). Poproszę o komentarz czy niektóre parametry modelu ‘cube-root’ muszą być zmienione aby przejść od opisu zjawiska w  $\text{Bi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_{1.5}$  do opisu zjawiska w  $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{O}_{1.5}$ ?

Pracę kończy rozdział 7 w którym omówiono wyniki stabilności badanych materiałów przy długotrwałym wygrzewaniu przez ponad miesiąc oraz przy zmiennym ciśnieniu

parcjalnym. Wyniki są istotne dla osób zainteresowanych praktycznymi zastosowaniami tych materiałów. Rozdział ten wydaje się być cennym uzupełnieniem całej rozprawy.

Z obowiązku recenzenta moją powinnością jest tropienie błędów i niejasności. Model struktury na rys. 2.16 ma dobrze zaznaczone podsieci, ale już dalsze modele struktur 4.3 i 4.4 nie mają zaznaczonych podsieci ani objaśnienia kolorów Bi/RE czy Bi? Na str. 51 Autor napisał, że długość fali neutronów zależy od temperatury reaktora. Poprawniej byłoby powiedzieć, że zależy od temperatury moderatora, będącego specyficzną częścią reaktora. Jednak przy użytym w pracy źródle spallacyjnym ISIS nie ma reaktora tylko bombardowany 'target' i blisko położony moderator, a długości fal neutronów zależą od temperatury moderatora. Angielski termin 'pulsed sources' tłumaczy się jako 'źródła impulsowe' a nie pulsacyjne. W spisie literatury są pewne niedociągnięcia, np. brakuje numeru tomu np. dla pozycji 15, 20, 41, 63. Pomimo kilku drobnych potknięć moja ocena rozprawy jest nadal wysoka.

Moim zdaniem rozprawa przedstawia opis badań na wysokim poziomie i spełnia wszystkie wymogi formalne, zatem wnioskuję o dopuszczenie jej do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Uważam, że rozprawę Jana Jamroza należy wyróżnić za przedstawienie ilościowego modelu zmian strukturalnych i zmian przewodnictwa jonowego stowarzyszonych z przejściem fazowym w związkach  $\text{Bi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_{1.5}$  oraz  $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{O}_{1.5}$ .

Radosław Przeniosło