



UNIWERSYTET ŚLĄSKI
Instytut Fizyki im. A. Chelkowskiego
ul. 75 Pułku Piechoty 1
41-500 Chorzów

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



Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Klaudii Mencil

Tytuł rozprawy:

Wielofunkcyjne materiały hybrydowe na bazie kationu formamidyniowego i acetamidyniowego

Promotor:

dr hab. Anna Piecha-Bisiorek
Zespół Ferroelektryków i Ciekłych Kryształów
Wydział Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego

Praca doktorska mgr Klaudii Wencil jest napisana w układzie Wstęp - Cel pracy - Metody pomiarowe - Rozdziały IV-VII poświęcone badanym kryształom wraz z dyskusją wyników - Podsumowanie - Literatura. Jest niezwykle obszerna pod kątem liczby stosowanych metod pomiarowych i liczby badanych materiałów (kryształów). Tak obszerne badania mogły być przeprowadzone przy pomocy wysokiej klasy specjalistów. Trzeba przyznać, że mgr Mencil o tej pomocy wyraźnie napisała, wymieniając nazwiska uczonych zajmujących się badaniem danych zjawisk fizycznych i uczestniczących w opracowaniach wyników. Wspomniała także, że „Do numerycznego dopasowania danych eksperymentalnych (z absorpcji z podczerwieni) wykorzystano program Grams/368 Galactic Industries. Pasma zostały dopasowane przy użyciu funkcji Gaussiana. Rozkład otrzymanych widm na pasma składowe, analizę numeryczną oraz interpretację wyników wykonałam samodzielnie”. Napisanie dysertacji o strukturalnie niezwykle skomplikowanych kryształach badanych metodą dyfrakcji rentgenowskiej, rozszerzalności termicznej, absorpcji w podczerwieni, rezonansu magnetycznego, generacji drugiej harmonicznej, spektroskopii dielektrycznej i zjawiska piroelektrycznego, nie wspominając o hodowli kryształów, świadczy o bardzo dobrym przygotowaniu i posiadaniu już umiejętności mgr Mencil do prowadzenia samodzielnych badań naukowych.

Wyniki badań są przedmiotem sześciu artykułów opublikowanych w recenzowanych czasopismach o zasięgu światowym, z impact factor'em większym od 3. W czterech z nich Pani Mencil jest pierwszym autorem. Publikowanie prac w *Dalton Transactions*, *Journal of Materials Chemistry C*, *Inorganic Chemistry Frontiers*, *Journal of Molecular Structure*, *CrystEngComm* oraz *RSC Advances* świadczy o bardzo dobrej wartości uzyskanych wyników naukowych. Mimo krótkiego czasu, jaki minął od opublikowania tych prac (pierwsza była opublikowana w 2018 roku), to są już one 20-krotnie cytowane (bez autocytowań). Uważam to za najlepszy dowód wysokiej wartości naukowej otrzymanych wyników.

Cele dysertacji były następująco:

1.

Opracowanie hodowli monokryształów halogenoantymonianów(III) i halogenobizmutanów(III) w połączeniu z kationem formamidyniowym oraz acetamidyniowym.

2.

Charakterystyka strukturalna metoda dyfrakcji rentgenowskiej.

3.

Zbadanie przejść fazowych metodą różnicowej kalorymetrii skaningowej, różnicowej analizy termicznej, analizy termo-grawimetrycznej oraz dylatometrii.

4.

Zbadanie dynamiki kationów organicznych metodą spektroskopii dielektrycznej.

5.

Zbadanie otrzymanych kryształów spektroskopii dielektrycznej, zjawiska piroelektrycznego i obserwacji pętli histerezy dielektrycznej.

6.

Zbadanie dynamiki molekularnej kationów organicznych za pomocą protonowego rezonansu magnetycznego.

7.

Zbadanie dynamiki kationów w kryształach metodą spektroskopii w podczerwieni, przy uwzględnieniu obliczeń teoretycznych.

Wszystkie te cele zostały osiągnięte i szczegółowo opisane w oddzielnych rozdziałach, kończących się bardzo ciekawymi podsumowaniami i dyskusjami.

Podobnie jak to uczyniła mgr Klaudia Mencil, do najciekawszych i istotnych wyników naukowych zaliczyłbym:

1.

Otrzymanie i charakterystyka właściwości fizykochemicznych nowego ferroelektryka na bazie acetamidyny, tj. $(\text{NH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{NH}_2)_3[\text{BiBr}_6]$ (ABB) i stwierdzenie, że pojawienie się właściwości polarnych w kryształach wynika ze zmiany w położeniu kationów acetamidyniowych.

2.

Syntezę i charakterystykę właściwości polarnych unikatowego ferroelektryka charakteryzującego się niezmiernie rzadkim typem podsieci anionowej $\text{R}_5\text{M}_2\text{X}_{11}$ na bazie formamidyny: $(\text{NH}_2\text{CHNH}_2)_5[\text{Sb}_2\text{Br}_{11}]$ (FAB), z obecnością w sieci krystalicznej bioktaedrow. Molekularny mechanizm ferroelektrycznej przemiany fazowej związany z zamrożeniem ruchów kationów formamidyniowych (mechanizm typu „porządek-nieporządek”) oraz z silną deformacją podsieci anionowej (mechanizm typu „przesunięcia”) spowodowaną aktywnością pary elektronowej $5s^2$ w atomie antymonu.

3.

Analizę strukturalną i fizykochemiczną hybryd organiczno-nieorganicznych ze strukturą „plastra miodu” lub z jednowymiarowym łańcuchem oktaedrow. Wykazano, iż dla ferroelektryków ze strukturą typu „plastra miodu” do powstania polaryzacji spontanicznej niezbędny jest kation ze znacznym momentem dipolowym. Mechanizm powstawania polaryzacji spontanicznej zawsze był głównym celem badań materiałów ferroelektrycznych.

4.

Do tych osiągnięć dodałbym osiągnięcie wspomniane poniżej w uwagach dotyczących się str.110.

Niewątpliwie ważnym jest to, że dysertacja może przyczynić się do zaprojektowania syntezy nowych hybryd organiczno-nieorganicznych, które mogłyby być przydatne do zastosowań praktycznych.

Recenzja dysertacji powinna dotyczyć także uwag krytycznych. Poniżej zostały one przedstawione dla poszczególnych rozdziałów. Nie wyszczególniłem wszystkich uchybień edytorskich, czy też sformułowań zaliczanych do „potocznego języka naukowego”. Nie przeszkadzają one w lekturze dysertacji, a wspominam o nich li tylko z racji obowiązku recenzenta. Być może poniższe uwagi będą przydatne w kontekście dalszych badań tych niezwykle interesujących *wrocławskich kryształów*.

Uwagi do rozdziału I, II i III:

Str. 6

Na rys.1.1 indeks "s" nie powinien występować. „s” odnosi się do konkretnej wartości spontanicznej, a ta nie zależy od natężenia zewnętrznego pola elektrycznego.

Schemat str. 7

Błąd w nazwie „piezeoelektryczne”. Powinno być **piezoelektryczne**.

Str.9.

Jest:

*„W pobliżu przejścia paraelektryk-ferroelektryk **pojawienia** się narost przenikalności dielektrycznej.”*
Powinno być: **pojawia**

Str.9.

Jest:

*„Idea innego mechanizmu tłumaczącego generowanie ferroelektryczności jest **względne przemieszczenie podsięci anionowej względem kationowej**. Układy, w których przemiany fazowe (PF) ma charakter właśnie tego typu (są to m.in. ferroelektryki tlenkowe typu perowskitu takie jak $BaTiO_3$), cechują się pewną strukturalną niestabilnością umożliwiającą spontaniczną deformację sieci.”*

De facto w żadnym związku ABO_3 nie stwierdzono występowania tylko jednego (czystego) mechanizmu typu przesunięcia (przemieszczenia). Przejściu fazowemu zawsze towarzyszy zarówno mechanizm przesunięcia, jak i mechanizm nieporządek-porządek.

Uwagi do rozdziału IV:

Jodek formamidyniowy.

Str. 32, Rysunek 4.5

Na rysunku, na którym zaprezentowano pomiar temperaturowej zależności rozszerzalności termicznej $\Delta L/L_0$ dla sprasowanej próbki polikrystalicznej, linią przerywaną zaznaczono punkty przemian fazowych. W podpisie brakuje uzasadnienia sposobu wyznaczania tych punktów: w grzaniu odpowiadają one punktowi zakończenia skoku $\Delta L/L_0$, a w chłodzeniu punktowi odpowiadającego początku skoku $\Delta L/L_0$.

Str.32, Rysunek 4.8.

Zależność $\varepsilon''(f)$ pokazuje zachowanie odwrotne do spodziewanego dla dielektryków, tj. do wzrostu ε'' wraz ze wzrostem częstości. Wartości częstości chyba pomyłkowo przypisano danym przebiegom eksperymentalnym.

Str. 39

Opis przewodnictwa w oparciu o relacje Jonscher’a jest bardzo trafny i pokazuje zjawisko złącza/warstwy między elektrodą i powierzchnią próbki. Tego typu złącze nie tworzy się zawsze i jest wynikiem niedoskonałości powierzchni kryształu, na której nałożone są elektrody. Można go uniknąć *de facto* metodą prób i błędów podczas nakładania elektrod. Z tego punktu widzenia analiza zależności przewodnictwa od częstości przedstawiona w pracy jest przeprowadzona ciekawie i właściwie.

Str. 42 i 43.

Jest napisane, że: „W oparciu o analizę termiczną zgodnie z relacją Boltzmann'a ($\Delta S = R \ln N$) można wyznaczyć liczbę mikrostanów ($N = N_2/N_1$), przypadających na jeden makrostan (w tym przypadku faza II). W pomiarach DSC ΔS_{III-II} wynosi 9.17 dając N równą 3.1.”

Ze względu na ważne wnioski dotyczące mechanizmu przejść fazowych, wynikające z powyższej analizy, obliczenia powinny być przedstawiono *explicite*.

Str. 48

Rys. 4.15c zawiera temperaturową zależność wybranych częstości sieci w zakresie 1012-1052 cm⁻¹. Zależność ta pokazuje, że częstości te mięknią (maleją z obniżaniem temperatury) w punktach przejść fazowych. Jest to dowód na to, że w mechanizmie przejścia fazowego mieści się mechanizm typu przesunięcia. W dysertacji mechanizm ten był wspominany na zasadzie *analizy opartej na poszlakach*.

Str. 51

Jest napisane, że „Chłodzenie próbki z fazy I do II (w temperaturze 387K) prowadzi do bardzo złożonego obrazu struktury domenowej (rysunek 4.16f-g), który jest wynikiem zarówno zmiany symetrii kryształu, jak również wynika z pewnego zdefektowania samej próbki (poddanej kilkakrotnie procesowi grzania i chłodzenia).”.

Brak jest wyjaśnienia, czy też sugestii/hipotezy, czym jest to „pewne zdefektowanie próbki”.

Str. 51

Podsumowane właściwości (NH₂CH=NH₂)I w rozdziale 4.9 jest napisane bardzo ciekawie, zwracając uwagę na występowanie faz plastycznych w jodku formamidyniowym FAI. Wprawdzie w Podsumowaniu tym napisano, że „obecność dyfuzyjnych sposobów ruchu jonów/defektów w niektórych materiałach umożliwia przepływ pod wpływem naprężeń (tzw. „plastic flow under stress”), stąd określenie „kryształy plastyczne”, ale nie doprecyzowano, czego wspomniany „przepływ” dotyczy.

Natomiast diagramy fazowe dla prostych soli metyloamoniowych oraz dla FAI przedstawione na rysunku 4.17 ułatwiają śledzenie różnic we właściwościach fizycznych tych materiałów.

Uwagi do Rozdziału V:

Halogenobizmutany(III) z rodziny R₃M₂X₉: (NH₂CHNH₂)₃[Bi₂Cl₉] i (NH₂CHNH₂)₃[Bi₂Br₉].

Str. 59.

Na rysunku 5.2 przedstawiono krzywe DSC dla kryształów FBC i FBB. Ani w tekście, ani w podpisie pod rysunkiem nie skomentowano sposobu wyznaczenia punktów przemian fazowych. Podobna uwaga dotyczy rysunku 5.3 na str. 60.

Str. 69.

Na rysunku 5.9b powinien być widok podsieci anionowej wzdłuż osi *a* w fazie I oraz *b* w fazie III. Oba rysunki są jednak identyczne.

Str. 72.

W opisie równania Cole-Cole'a pojawia się komentarz „gdzie ϵ_0 i ϵ_∞ są odpowiednio dolną i górną granicą dopuszczalnej przenikalności elektrycznej”. Nie spotkałem się z określeniem „dopuszczalnej” przenikalności.

Str. 73.

W opisie równania Arrheniusa pojawia się komentarz „gdzie τ jest makroskopowym czasem relaksacji jest czasem korelacji”. Komentarz ten jest niezrozumiały.

Str. 73.

W tabeli podano wartości czasów relaksacji τ_{01} i τ_{01} . Powinno chyba być τ_{c1} i τ_{c1} . Jeden z czasów ma wartość 10^{-15} s. Czas ten, związany z ruchem molekuly, wydaje się być zbyt krótki, chociażby w porównaniu z częstością fononów w ciałach stałych.

Str. 80.

Ciekawym jest następujący fragment dyskusji: Zgodnie z danymi przedstawionymi w tabeli 10, bez wątplenia można stwierdzić, iż wzrost rozmiaru kationu prowadzi do przesunięcia punktu Curie w kierunku wyższych temperatur. **Większe kationy** mają zwykle mniejszą swobodę ruchu w heksagonalnych wnękach warstwy anionowej, przez co łatwiej „zamrozić” ich ruch w wyższych temperaturach w cyklach chłodzenia w porównaniu z ferroelektrykami z małymi kationami. Wspólną cechą wszystkich materiałów 2D jest występowanie spowolnienia makroskopowego czasu relaksacji, co wskazuje na mechanizm „porządek-nieporządek” przejścia ferroelektrycznego

We fragmencie tym używa się jednak terminu „większy kation”, który wydaje się być mało precyzyjnym. Powinno się podać rozmiar kationu „większego” i „mniejszego” w Å, a także ich masę. Uważam, że masa kationu ma znaczenie większe, aniżeli jego rozmiar.

Str. 81

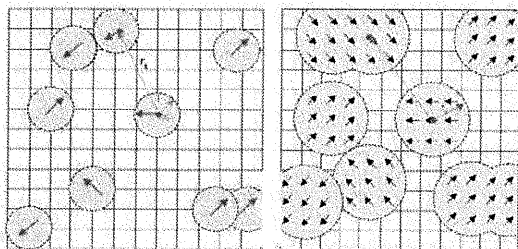
Większość opisów mechanizmów przejść fazowych w niniejszej dysertacji związana było z przejściem fazowym typu nieporządek-porządek. Myślę, że komentarz, iż „Mechanizm przejścia paraelektryk-ferroelektryk okazuje się być dość złożony, ponieważ możliwy jest mechanizm mieszany („porządek-nieporządek” oraz „przesunięcie”). Relacja pomiędzy strukturalnymi parametrami kryształów, a ich właściwościami mikro i makroskopowymi (P_s , ϵ') wymaga więc dodatkowych badań związków typu $R_3M_2X_9$,” jest najwłaściwszym, tzn. przyznającym, że charakter przejść fazowego jest zarówno typu nieporządek-porządek, jak i typu przesunięcia. Przeprowadzone badania temperaturowych zmian absorpcji w podczerwieni, zauważalne jest mięknienie niektórych drgań sieci.

Uwagi do Rozdział VI:

Ferroelektryczny kompleks $(NH_2CHNH_2)_5[Sb_2Br_{11}]$.

Str. 91

Rysunki 6.8 c i d przedstawiają najciekawsze zależności w tej w dysertacji. Dotyczą one zależności rzeczywistej i urojonej części zespolonej przenikalności dielektrycznej od częstości pomiarowego pola elektrycznego, podczas przejścia fazowego paraelektryk-ferroelektryk. Zależność ta wygląda niczym zależność wzorcowa dla tzw. relaksorów, dla których przejście fazowe związane są ze współistnieniem obszarów polarnych o różnej orientacji polaryzacji, które zanurzone są w sieci (matrycy) paraelektrycznej i których rozmiar rośnie w procesie chłodzenia, ostatecznie prowadząc do powstania makroskopowego stanu polarnego. W tym przypadku rolę „nieuporządkowanych kierunkowo obszarów polarnych” odgrywałyby kationy formamidyniowe, dla których w przejściu fazowym następuje redukcja stopni swobody i proces porządkowania się.



Zależności na rysunki 6.8 c i d byłyby dowodem, że charakterystyczna zależność $\epsilon'(\omega)$ i $\epsilon''(\omega)$ jest zjawiskiem uniwersalnym związanym z relaksacją w polu elektrycznym nieuporządkowanych kierunkowo momentów dipolowych, oddziaływujących między sobą poprzez sieć krystaliczną. Struktura fizyczna momentów dipolowych nie ma tutaj znaczenia (G. Samara, J. Phys.: Condens. Matter 15 (2003) R367–R41, Figure 2 and 5).

Z tego też powodu, prawo Curie-Weissa przedstawione na rys. 6.8.e dla 135Hz nie byłoby reprezentatywne ze względu na zbyt mały zakres temperatur, dla których zostało wyznaczone.

Str. 94.

Do oznaczenia osi rzędnych na rys. 6.12 użyto wielkości P_s . Na rysunku przedstawiona jest zależność $P(E)$, gdzie P jest polaryzacją odpowiadającą danej wartości natężenia pola elektrycznego E . Z zależności tej wyznacza się wartość polaryzacji spontanicznej P_s (odpowiadająca punktowi przecięcia osi P przez linię prostą opisującą indukowaną część zależności $P(E)$ dla wysokich pól E) i polaryzacji pozostałej P_r (dla $E=0$). Wartość P_s nie zależy od E , jak sugeruje to rys. 6.12. Jest to immanentna wielkość fizyczna kryształu, której wyznaczenie - wbrew pozorom - nie jest proste.

Str. 95

Podobnie jak na rys. 6.12, na rys. 6.13 indeks dolny „s” nie jest uprawniony.

W dyskusji o zjawisku piroelektrycznym zabrakło szerszej dyskusji na temat różnicy między wartością P_s wyznaczoną z zależności $P(E)$ i z pomiarów prądu piroelektrycznego. Stwierdzenie, że „*Należy zwrócić jednak uwagę, iż P_s , ze względu na znaczne pole koercji, nie została wysycona*” nie jest przekonujące.

Pętla histerezy elektrycznej na rys. 6.12 nie jest skompensowana i widać wyraźnie wpływ przewodności elektrycznej. Po skompensowaniu zależności $P(E)$, P_s miałaby wartość mniejszą, choć nie tak małą, jak wyznaczona ze zjawiska piroelektrycznego. Powodem małej wartości P_s z pomiarów piroelektrycznych są co najmniej dwa powody. Pierwszy dotyczy sposobu polaryzowania. Nie zawsze rozpoczęcie polaryzowania w temperaturze powyżej przejścia fazowego jest efektywne z racji i przewodności elektrycznej próbki i obecności ładunku przestrzennego. Ten ostatni, będąc separowanym w polu zewnętrznym, obniża natężenie pola polaryzującego wraz z kierunkiem jego działania. Szkoda, że nie próbowano polaryzować kryształów w fazie ferroelektrycznej. Zależność $P(E)$ pokazuje, że pole polaryzujące o natężeniu 6kV/cm wystarczyłoby do osiągnięcia stanu jednodomenowego. Drugi powód jest związany z interpretacją zjawiska piroelektrycznego. O zjawisku tym decydują dwa mechanizmy. Jeden związany jest ze zmianą P_s z temperaturą, drugi związany jest z rozszerzalnością cieplną, właściwościami sprężystymi i piezoelektrycznymi i ma wartość równą iloczynowi współczynników $\alpha \cdot c \cdot d$. Dla wartości polaryzacji spontanicznej rzędu kilku $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, współczynnik piezoelektryczny d ma istotną wartość. Niejednokrotnie więc ten drugi czynnik jest większy od pierwszego. Co więcej, najczęściej ma znak przeciwny do pierwszego. Stąd wartość P_s liczona z obserwacji prądu piroelektrycznego może być znacznie zaniżona.

Oczywiście, w przypadku szukania potwierdzenia, że mamy do czynienia ze spontaniczną polaryzacją ferroelektryczną, występowanie odwracalności polaryzacji w polu elektrycznym jest warunkiem *sine qua non* istnienia ferroelektryczności, a zjawisko piroelektryczne jest zjawiskiem do tego celu nadającym się najlepiej. Pętla $P(E)$ mogą pochodzić bowiem od zwykłej przewodności elektrycznej. W dysertacji dowiedzenie odwracalności P_s nie budzi wątpliwości i autorka dysertacji słusznie napisała, że „*metoda piroelektryczna została potraktowana jako jakościowe potwierdzenie odwracalności P_s* ”. Z pewnością przy interpretacji mechanizmów przejścia opartej na różnicy w wartości P_s wyznaczonej z pomiarów $P(E)$ i ze zjawiska piroelektrycznego należy zachować ostrożność.

Uwagi do rozdziału VII

Ferroelektryczny układ $(\text{NH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{NH}_2)_3[\text{BiBr}_6]$.

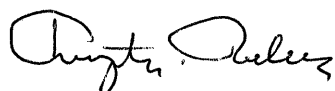
Str. 110.

Niezwykle istotnym i ciekawym jest następujące zdanie: *Najbardziej widoczną zmianą zachodzącą podczas przejścia z fazy III do IV jest przesunięcie kationów ułożonych w sposób antyrównoległy w fazie III, tak że ich momenty dipolowe nie są kasowane w fazie IV (rysunek 7.7). Takie uporządkowanie dipoli jest charakterystyczne dla tzw. faz ferrielektrycznych.*

Otóż uporządkowanie ferrielektryczne należy do niezwykle rzadko spotykanych wśród wszystkich dotychczas znanych związków po właściwościach ferroelektrycznych. Szkoda, że mgr Mencil nie wymieniła tego wyniku jako należącego do najważniejszych w tej rozprawie doktorskiej.

Uważam, że dysertacja spełnia z nadmiarem wymogi stawiane przez ustawodawcę w zakresie zdobywania stopni naukowych. A biorąc pod uwagę tematykę rozprawy, istotę poruszanych problemów naukowych, mieszczących się w głównym nurcie badań materiałów organiczno-nieorganicznych oraz niezwykle bogaty zakres technik eksperymentalnych i jakość dyskusji naukowych, **wnioskuje o wyróżnienie pracy doktorskiej mgr Klaudii Mencil.** Wyróżnienie to wiąże się także z umiejętnościami mgr Mencil dotyczącymi się hodowli kryształów, samodzielnego prowadzenia pomiarów różnymi technikami eksperymentalnymi, w tym pomiarów dylatometrycznych, pomiarów właściwości fizycznych metodą spektroskopii dielektrycznej oraz pomiarów ramanowskiego rozpraszania światła. Przygotowana dysertacja świadczy także o bardzo dobrym przygotowaniu i dużych umiejętnościach w opracowywaniu wyników badań i ich interpretacji. Można by powiedzieć, że uczony potrafiący samodzielnie hodować kryształy, przygotowywać próbki do pomiarów i prowadzić samodzielnie badania doświadczalne jest najlepiej przygotowany do interpretacji wyników i formułowania hipotez naukowych.

Merytorycznie bardzo dobry i istotny dorobek naukowy w postaci sześciu publikacji w recenzowanych czasopismach o zasięgu światowym (już cytowanych przez innych uczonych), jednoznaczne osiągnięcia naukowe i wartość wyników eksperymentalnych badań naukowych, upoważniają mnie do stwierdzenia, że mgr Klaudia Mencil spełnia warunki stawiane kandydatom do stopnia naukowego doktora, określone w obowiązujących zapisach prawnych. Tym samym stwierdzam, że Jej starania o uzyskanie stopnia naukowego doktora są całkowicie uzasadnione.



prof. dr hab. Krystian Roleder

Chorzów, 7 listopada 2020