

Prof. dr hab. inż. **Konstanty Marek Gawrylczyk**, Szczecin, dnia 20 marca 2019 r.
Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie
Katedra Elektrotechnologii i Diagnostyki
PL-70-313 Szczecin, ul. Sikorskiego 37
e-mail: Konstanty.Gawrylczyk@zut.edu.pl

Recenzja rozprawy doktorskiej
mgr. inż. **Oleksandra Boiko**

p.t. "**Zmiennoprądowe właściwości elektryczne nanokompozytów $(\text{FeCoZr})_x(\text{PZT})_{(100-x)}$ poddanych obróbkom termicznym**"

Recenzję przygotowano zgodnie z uchwałą Rady Wydziału Elektrotechniki i Informatyki Politechniki Lubelskiej z dnia 27.2.2019r.
Promotorem opiniowanej rozprawy jest
dr hab. inż. Tomasz Kołtunowicz, prof. Politechniki Lubelskiej.

1. **Ocena wyboru tematyki naukowej**

Rozprawa doktorska mgr. inż. Oleksandra Boiko wpisuje się w nurt szybkiego rozwoju nanotechnologii w ostatnich latach. Wytworzone przez Niego materiały stwarzają nowe, niespotykane dotąd możliwości zastosowań w elektrotechnice. Funkcjonowanie takich elementów elektrycznych wymaga odwołania do mechaniki i elektrodynamiki kwantowej. Po dokładnym przebadaniu właściwości nowych materiałów, które wykracza poza zakres tej pracy, mogą one zostać skierowane do produkcji wielkoskalowej. Badania Doktoranta zostały ograniczone do struktur typu stop ferromagnetyczny-dielektryk, co uważam za słuszne. Badane materiały zostały wytworzone samodzielnie metodą napyłania jonowego, co pozwoliło Doktorantowi na uzyskanie próbek o różnych zawartościach fazy metalicznej.

Z przedstawionych powyżej przyczyn uważam wybór tematyki naukowej rozprawy za trafny i uzasadniony

2. **Ocena treści rozprawy**

We wstępie Autor przedstawił zarys problematyki nanotechnologii, w tym najczęściej używanych nanostruktur. Tutaj został przedstawiony cel pracy, którym jest: *określenie zmiennoprądowych właściwości elektrycznych nanostruktur $(\text{FeCoZr})_x(\text{PZT})_{(100-x)}$ o różnym składzie chemicznym wytworzonych metodą rozpyłania jonowego, opracowanie modelu*

impedancji zmiennoprądowej warstw nanokompozytów i schematów zastępczych oraz ich weryfikacja doświadczalna. Teza pracy brzmi następująco: badania zmiennoprądowych właściwości elektrycznych nanokompozytów $(\text{FeCoZr})_x(\text{PZT})_{(100-x)}$ oraz określenie wpływu procesów syntezy i wysokotemperaturowego wygrzewania pozwolą na opracowanie modelu impedancji zmiennoprądowej i wyznaczenie schematów zastępczych nanokompozytów oraz ich doświadczalną weryfikację.

Dalej następuje charakterystyka ogólna materiałów nanorozmiarowych, w tym nanokompozytów. Autor opisuje pierwsze materiały nanokompozytowe i ich podział ze względu na typ zbrojenia lub typ matrycy podstawowej. Podkreśla związek właściwości nanostruktur z technologią ich wytwarzania. Następnie mgr inż. Oleksandr Boiko przechodzi do nanokompozytów typu metal-dielektryk, najważniejszych z punktu widzenia jego pracy. Pokazuje zdjęcia mikroskopowe wytworzonych przez siebie próbek. Dla dalszych badań istotny jest podział nanokompozytów pod kątem zawartości fazy metalicznej x , decydującej o istnieniu ciągłego kanału przewodzącego zwanego kanałem perkolacji. W badaniach tych istotne jest określenie progu perkolacji nanomateriału. Jedną z metod oznaczenia tego progu jest metoda spektroskopii impedancyjnej pozwalająca na wyznaczenie konduktywności materiału. Po przejściu przez próg perkolacji konduktywność materiału rośnie o wiele rzędów wielkości. Dla badanych materiałów próg perkolacji wynosił około $x_c=30$ at.% i zmieniał się w zależności od obróbki termicznej nanomateriału. Następnie Autor przytacza teoretyczny model przewodności hoppingowej, oparty na zjawisku przeskoku elektronów pomiędzy nanocząsteczkami fazy metalicznej rozdzielonymi fazą dielektryczną, która zachodzi poniżej progu perkolacji x_c .

W kolejnym, trzecim rozdziale, mgr inż. Oleksandr Boiko opisuje metodykę wytwarzania nanokompozytów stosowaną przez siebie. Wykorzystano metodę jonowo-wiązkowego rozpylania na stanowisku próżniowym w atmosferze argonowo-tlenowej. Dodanie tlenu było konieczne dla uzyskania stabilnej nanoziarnistej struktury. Skład chemiczny otrzymanych nanokompozytów zbadano przy użyciu elektronowego mikroskopu skanningowego. Wartości zmierzone różniły się znacznie od wartości wyznaczonych z obliczeń.

Następnie zbudowano stanowisko do pomiarów właściwości elektrycznych uzyskanych próbek. Próbki umieszczano w kriostacie wyposażonym w układ regulacji i pomiaru temperatury. Do pomiaru składowych impedancji użyto mierników firmy HIOKI. Mierzono następujące parametry elektryczne próbek: $\text{tg } \delta$, kąt przesunięcia fazowego φ oraz rezystancję i pojemność w układzie zastępczym równoległym. Układ stanowiska jest

poprawny, natomiast można mieć zastrzeżenia co do równoległego układu zastępczego. Takie układy są stosowane do pomiarów układów dielektrycznych o małym kącie stratności. Wynikające stąd problemy zostaną poruszone w dalszej części recenzji.

Autor przeprowadził analizę niepewności wykonanych pomiarów pojemności, temperatury pomiarowej oraz impedancji wraz z kątem przesunięcia fazowego. W tabelach 3.3-3.5 pokazano jedynie przykładowe pomiary i temat ten rozwinęto w dalszej części pracy. Już jednak tutaj pojawiają się następujące wątpliwości: o jakiej pojemności mówimy tutaj, jeżeli dla częstotliwości powyżej 100kHz kąt φ ma charakter indukcyjny? Pomiar miernikiem impedancji w tej sytuacji powinien dostarczać ujemnych pojemności. Czy przy dużym module impedancji i wysokiej częstotliwości błąd pomiaru kąta fazowego nie jest znacznie większy, niż oczekuje tego Autor? Czy ten błąd nie może wpływać również na pomiar rezystancji, a następnie na wartości konduktywności prezentowane przez Autora?

W rozdziale 4 opisano badanie konduktywności nanokompozytów o różnej zawartości fazy metalicznej. Na rysunku 4.1 widać przebieg typowy dla dielektryków, tzn. wzrost konduktywności z temperaturą. Moje wątpliwości budzą skoki na przebiegach dla 303K i 323K przy częstotliwościach powyżej 10kHz. Czy te pomiary zostały wykonane wielokrotnie dając ten sam wynik?

Dla materiału o składzie bliżej punktu perkolacji (rys. 4.2b) przebieg jest zupełnie inny. Konduktywność rośnie w funkcji częstotliwości o trzy rzędy wielkości, a nieliniowy charakter tej zmiany zależy mocno od temperatury pomiarowej. Na rysunku 4.4 przedstawiono konduktywność dla materiału powyżej punktu perkolacji, przyjmuje ona znacznie większe wartości i maleje ze wzrostem temperatury, co wskazuje na metaliczny typ przewodnictwa prądu. Na kolejnym rysunku 4.5 widać przebiegi konduktywności dla jeszcze wyższych zawartości fazy metalicznej, konduktywności są jeszcze wyższe niż poprzednio, a ich zależność od częstotliwości jest bardzo słaba. W podpisach pod rysunkiem 4.5 wartości x nie zgadzają się z tymi na rysunku, ale na podstawie wartości konduktywności uznałem, że prawidłowe są na rysunku. Rysunek 4.5 świadczy o metalicznym typie przewodności próbki. Po wygrzaniu próbek w temperaturze 448K wartości konduktywności uległy dużym zmianom. Związane to jest z przesunięciem obszaru perkolacji spowodowanym według Autora utlenieniem ziaren fazy metalicznej.

Dalej zamieszczono wyniki badań próbek uzyskanych z użyciem wiązki jonów o dużej zawartości tlenu. Zaobserwowano wzrost konduktywności o ok. 0,5 rzędu wielkości. Uzyskane wyniki świadczą o tym, że wszystkie próbki znalazły się poniżej progu perkolacji.



Odniosłem też wrażenie, że nie udało się powtórzyć tych samych zawartości fazy metalicznej, co w poprzedniej serii próbek.

W rozdziale piątym przedstawiono model impedancji zmiennoprądowej nanokompozytów. Model oparto na założeniu, że po przeskoku elektronu powstaje dipol elektryczny o określonym czasie istnienia. Moim zdaniem, dipole te posiadają pewną energię potencjalną, której istnienie może być przyczyną reaktancyjnych zachowań nanokompozytów. Uzyskano, między innymi, charakterystyki kąta fazowego w funkcji częstotliwości dla materiałów o różnej konduktywności. Zmieniają się one od $+90^\circ$ do -90° , czyli od obwodu niemal czysto indukcyjnego do czysto pojemnościowego, nie wychodząc poza ten zakres. Weryfikacja pomiarowa potwierdziła słuszność modelu. Dla wysokich częstotliwości charakterystyka kąta przeszła przez zero na wartości dodatnie. Punkt ten Autor nazywa zjawiskiem rezonansu.

Bardzo ważnym w rozprawie jest rozdział szósty. Najpierw badano wygrzane nanokompozyty o małej zawartości tlenu przed progiem perkolacji. W niskich temperaturach ich konduktywność rosła liniowo z częstotliwością aż do 10kHz. W tym samym zakresie częstotliwości pojemność pozostawała niemal stała, a kąt fazowy równy 90° aż do 1kHz. Na podstawie tych wyników opracowano zgłoszenie patentowe dotyczące wytwarzania kondensatorów do układów scalonych, którego mgr inż. Oleksandr Boiko jest współautorem.

Nanokompozyt o składzie powyżej progu perkolacji charakteryzuje się pojemnością podobnej wielkości, ale jej wartość ustala się dopiero powyżej 200Hz. Ten nanokompozyt ma znacznie większą konduktywność, stałą w funkcji częstotliwości, co skutkuje niewielkim, pojemnościowym kątem fazowym.

Dalej badano nanokompozyty o wysokiej zawartości tlenu. W ich przypadku o charakterze pojemnościowym można mówić poniżej częstotliwości 500Hz. W badanym nanokompozycie stwierdzono korelację pomiędzy wzrostem konduktywności, a spadkiem pojemności. Korzystając z pomiaru $\text{tg}\delta$ wyznaczono charakterystykę częstotliwościową części rzeczywistej przenikalności elektrycznej, odpowiadającej pojemności, oraz części urojonej, związanej ze stratami w dielektryku.

Badając nanomateriał wytworzony w atmosferze argonu z dużą zawartością tlenu stwierdzono przejście kąta fazowego na indukcyjny przy częstotliwości ok. 20kHz. Można to zjawisko porównywać do rezonansu. Jednak charakterystyka pojemności na rys. 6.17 po przekroczeniu częstotliwości rezonansowej powinna dawać ujemne pojemności, przy założeniu, że w mierniku impedancji wybrano równoległy schemat RC. Proszę o skomentowanie tej uwagi. Jeszcze większe moje zastrzeżenia budzi rys. 6.18, na którym kąt