

Prof. dr hab. Ryszard Poprawski
Wydział Podstawowych Problemów Techniki
Politechniki Wrocławskiej
Katedra Fizyki Doświadczalnej
50–370 Wrocław
Wybrzeże Wyspiańskiego 27
ryszard.poprawski@pwr.edu.pl

Wrocław, 8 kwietnia 2018.



Recenzja rozprawy doktorskiej mgr inż. Piotra Kupracza

z Wydziału Fizyki Technicznej i Matematyki Stosowanej
Politechniki Gdańskiej

pt. „Właściwości elektryczne szkieł boro–krzemionkowych o dużej zawartości tlenku manganu”

Przedstawiona mi do recenzji rozprawa doktorska, której promotorem jest dr hab. inż. Ryszard Jan Barczyński została przygotowana w Katedrze Fizyki Ciała Stałego na Wydziale Fizyki Technicznej i Matematyki Stosowanej Politechniki Gdańskiej. Rozprawa składa z sześciu rozdziałów w tym wstępu i podsumowania, oraz obszernego wykazu literatury zawierającego 123 pozycje. Całość rozprawy zawarta jest na 127 stronach bardzo starannie przygotowanego maszynopisu. Układ rozprawy jest logiczny i merytorycznie uzasadniony. Praca napisana jest zwięźle, prosto i jasno. Dobór cytowanych prac uważam za trafny. Mimo kilku potknięć redakcyjnych oraz nieścisłości pracę czyta się dobrze.

Temat rozprawy zgodnie z jej tytułem stanowią problemy związane z syntezą oraz badaniem szkieł borowo–krzemowych z dużą zawartością tlenku manganu.

W rozdziale 1 autor przedstawia cel rozprawy. Motywację badań stanowi to, że produkcja szkieł specjalnych, jakimi są szkła manganowo–krzemowo–borowe stanowiące przedmiot rozprawy, jest stosunkowo prosta i tania, a ich ciekawe właściwości fizyczne mogą znaleźć szereg zastosowań praktycznych. Celem pracy było opanowanie metodyki otrzymywania niebadanych dotychczas trójskładnikowych szkieł $\text{MnO-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$, w tym wyznaczenie zakresu składów mieszanin szkłotwórczych, oraz zbadanie ich struktury i właściwości fizycznych ze szczególnym uwzględnieniem właściwości elektrycznych.

Rozdział 2 zawiera opis podstaw fizycznych metod pomiarowych stosowanych w badaniach otrzymanych samodzielnie szkieł. W badaniach autor stosuje między innymi spektroskopię dielektryczną, badania strukturalne (XRD, SEM, XPS), optyczne (pomiar fotoluminescencji i absorpcji), termiczne (DSC i DTG) oraz pomiary gęstości. Z opisu tych metod wynika, że autor rozprawy dobrze zna zasadę działania stosowanych metod pomiarowych oraz sposoby opracowania i analizy wyników pomiarów. Z tekstu rozprawy wnoszę, że autor specjalizuje się w spektroskopii dielektrycznej, badaniach przewodnictwa elektrycznego i procesów relaksacyjnych różnych materiałów w tym szkieł. Na uznanie zasługuje umiejętność opisu właściwości badanych materiałów w różnego typu reprezentacjach, zalety i ograniczenie tych reprezentacji, oraz relacje między wartościami parametrów wyznaczonych z wykorzystaniem tych reprezentacji.

W rozdziale 3 opisano sposób przygotowania próbek, metodykę pomiarów właściwości szkieł za pomocą opisanych wcześniej metod badawczych oraz sposoby analizy uzyskanych wyników badań.

Wytop szkieł prowadzono w temperaturze $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$, po czym szybko je chłodzono do temperatury $300\text{ }^{\circ}\text{C}$, w której formowano próbki w formie pastylek o średnicy kilkunastu mm i

grubości około 1 mm. Po odprężeniu próbki chłodzono do temperatury pokojowej. Wykonano 24 próby wytopu szkieł, z czego 18 uznano za udane.

W kolejnych podrozdziałach opisano sposoby przygotowanie próbek oraz warunki pomiarów struktury i właściwości fizycznych 18 próbek szkieł. Sądzę, że znaczna część tych pomiarów została wykonana we współpracy z innymi osobami. Z treści rozprawy oraz spisu dorobku naukowego wnoszę, że autor rozprawy skoncentrował się głównie na pomiarach metodą spektroskopii dielektrycznej. Pomiary dielektryczne i ich analiza jest czasochłonna. Pełny cykl pomiarowy obejmował ponad 20 temperatur. W każdym punkcie temperaturę stabilizowano przez około 30 min, po czym wykonywano pomiary zespolonej impedancji dla 51 częstości z przedziału od 10^{-2} Hz do 10^6 Hz.

Rozdziały 4 i 5 zawierają wyniki badań oraz ich analizę. W rozdziale 4.1 przedstawiono najważniejsze osiągnięcie rozprawy, którym jest diagram fazowy trójskładnikowego układu $\text{MnO-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ (rys. 4.1). Z diagramu wynika, że jednorodne szkła manganowo–krzemowo–borowe można otrzymać przy zawartości tlenu manganu większej bądź równej 50 %.

Wyniki analizy termicznej przedstawiono w rozdziale 4.1. Na rys. 4.4 i 4.5 naniesione są skale z lewej strony sugerujące wartości strumienia ciepła przy pomiarach DSC i ubytku masy podczas pomiarów DTG. Domyślam się, że na rysunkach przedstawiających wyniki pomiarów DSC przedstawione są zmiany strumienia ciepła zgodnie ze skalą z lewej strony rysunku. W przypadku pomiarów zmiany masy, a za 100 % przyjmowana jest masa początkowa. Prezentując wyniki pomiarów DSC podaje się zwykle szybkość i kierunek zmian temperatury. Tych informacji trzeba szukać w rozdziale 2.2.3.

Warto zwrócić uwagę na wyniki pomiarów DTG dla próbki 60-05-35. Ze wzrostem temperatury masa próbki początkowo maleje, a w wyższych temperaturach (powyżej 600°C) wzrasta. Znacznie mniejszy ubytek masy obserwuje się w próbce 50-10-40. Takiego zależności zmiany masy z temperaturą nie da się wyjaśnić wyłącznie wiązaniem tlenu. Biorąc pod uwagę wysoką zawartość boru w tych próbkach można sądzić, że ubytek masy w początkowej fazie pomiarów związany jest z parowaniem boru, jednak w wyższych temperaturach przeważa przyrost masy spowodowany wiązaniem tlenu. Szkoda, że na podstawie pomiarów DSC autor nie wyznaczył zmian entropii związanych z przemianą szklistą i procesem topnienia poszczególnych próbek. Zmiany entropii lub entalpii oraz ukryte ciepło topnienia – są bardzo ważnymi parametrami termodynamicznymi badanych materiałów.

Z przebiegu krzywych DSC można wnioskować, że temperatura Debye, a wszystkich badanych próbek jest niższa od 400 K.

Gęstość zdecydowanej większości próbek badanych szkieł gęstość maleje ze wzrostem zawartości boru, co jest sprawą oczywistą. Dziwnym i zaskakującym jest wynik pomiaru gęstości uzyskany dla szkła 60.20.20 ($\rho = 3.15 \text{ g/cm}^3$). Gęstości szkieł 60.15.25 i 60.25.15 wynoszą odpowiednio 3.42 g/cm^3 i 3.61 g/cm^3 . Trudno przypuszczać, że niewielka zmiana składu jest przyczyną tak znacznej zmiany gęstości. Sądzę, że syntezę i badanie gęstości próbki 60.20.20 warto powtórzyć i w zależności od wyniku sprawdzić (lub nie) wyniki innych badań.

Najważniejszym wynikiem badań spektroskopii fotoelektronów jest oszacowanie stosunku zawartości Mn^{++} do sumy zawartości Mn^{++} i Mn^{+++} w badanych szklach. Przy ustalonej zawartości manganu stosunek ten zależy od zawartości SiO_2 i B_2O_3 w szkłe (tabela 4.2), przy czym trudno dopatrzeć się jakiegoś związku między składem szkieł i stopniem utlenienia manganu. Zbyt optymistycznym wydaje się oszacowanie niepewności zawartości Mn^{++} w próbkach podane w tabeli 4.2. Odcięcie tła oraz aproksymacja widma za pomocą sześciu funkcji stwarza wiele możliwości doboru parametrów dopasowania, a więc i określenia wartości parametru C za pomocą równania (4.2).

Istotnym wnioskiem wynikającym z pomiarów absorpcji światła w zakresie widzialnym jest wyznaczenie zależności szerokości optycznej przerwy energetycznej od składu szkieł, a w szczególności od zawartości tlenu manganu.

Na podstawie zdjęć wykonanych za pomocą SME można wnioskować o mezo- i mikrostrukturze badanych próbek. Większość badanych próbek jest makroskopowo jednorodna, choć z obrazów o większym powiększeniu wynika, że w próbkach obecne są niejednorodności o rozmiarach kilkudziesięciu nanometrów, świadczące o separacji faz. Potwierdzeniem tego wniosku

jest obraz SEM otrzymany po wytrawieniu szkła 60.20.20 w kwasie solnym (rys. 5.28 zamieszczony na stronie 106 rozprawy). Proces separacji faz w szklach sodowo-borowo–krzemowych stanowi podstawę otrzymywania szkieł porowatych służących do otrzymywania różnego typu nanokompozytów.

W rozprawie najwięcej uwagi poświęcono wynikom badań właściwości elektrycznych szkieł manganowo–krzemowo–borowych. Wyniki, analiza i interpretacja uzyskanych wyników stanowią treść rozdziału 5 zajmującego 47 stron. Do najważniejszych wniosków wynikających z badań dielektrycznych wykonanych w szerokim zakresie temperatur i częstości należy zaliczyć:

1. Szklą manganowo–krzemowo–borowe można zaliczyć do półprzewodników z szeroką przerwą energetyczną. Szerokość tej przerwy zależy od składu oraz warunków technologicznych i zmienia się od około 2 eV do 3 eV.

2. W badanym zakresie częstości obserwowane są dwa procesy relaksacyjne. Interpretacja tych procesów jest trudna i niejednoznaczna.

3. Przeanalizowano cztery możliwe modele przewodnictwa jonowego badanych szkieł. Każdy z tych modeli pozwala przynajmniej częściowo wyjaśnić mechanizm przewodnictwa elektrycznego szkieł stanowiących przedmiot badań.

Godnym podkreślenia jest wszechstronny opis i próby interpretacji wyników badań dielektrycznych. Świadczy to bardzo dobrym przygotowaniem teoretycznym doktoranta do prowadzenia tego typu badań. W pracy zauważyłem kilka pomyłek i błędów redakcyjnych, które nie zmieniają wysokiej oceny strony redakcyjnej rozprawy, jednak z obowiązku recenzenta przytaczam kilka przykładów.

str. 12 – jest część zespolona ($\epsilon''(\omega)$) winno być część urojona,

str. 15 – brak wyjaśnienia, co oznacza P_s ,

str. 56 – podpis pod rysunkiem 4.13 (b) jest linia rozproszona, winno być linia przerywana lub kropkowana,

str. 70 – na rys. 5.5 jest oznaczenie szkła 55.20.25, a w podpisie 50.25.25,

str. 72 – błąd w zapisie reakcji,

str. 111 – jest „szerokość optycznej przerwy energetycznej maleje ze wzrostem zawartości tlenku manganu od 2 eV do 3 eV”. Warto jednak zwrócić uwagę na to, że z tabeli 43 wynika, że szerokość tej przerwy przy ustalonej zawartości MnO zależy silnie od zawartości B_2O_3 w badanym szkle.

Na stronie 34 znajduje się stwierdzenie, że przejścia szkliste są przejściami drugiego rodzaju. Nie jest to prawdą. Podczas przemian fazowych drugiego rodzaju obserwowany jest skok ciepła właściwego, a podczas przemian szklistych ciepło właściwe zmienia się w sposób ciągły. Warto zwrócić uwagę na klasyfikację przemian fazowych podaną przez Landaua. Zgodnie z tą klasyfikacją przemiany fazowe dzielimy na ciągłe i nieciągłe (przejścia pierwszego rodzaju). Korzystając z tej klasyfikacji przejścia szkliste i przemiany fazowe drugiego rodzaju należy zaliczyć do przejść ciągłych.

Podsumowanie

Dysertację oceniam bardzo wysoko i uważam, że spełnia ona w całości wymagania ustawowe i „stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego”

Za najważniejsze osiągnięcie Doktoranta uważam wykazanie, że możliwe jest otrzymanie jednorodnych szkieł $xMnO-ySiO_2-zB_2O_3$ (gdzie $x + y + z = 1$) i opracowanie diagramu fazowego trójskładnikowych szkieł manganowo–krzemowo–borowych. Na szczególne uznanie zasługuje szeroki zakres wykonanych badań i wszechstronna analiza wyników pomiarów dielektrycznych wykonanych w szerokim zakresie częstości. Ważnym osiągnięciem Doktoranta jest również próba wyjaśnienia właściwości elektrycznych badanych szkieł na gruncie znanych modeli. Wymienione osiągnięcia świadczą o tym, że dobrze opanował podstawy teoretyczne fizyki ciała stałego, a zwłaszcza dielektryków i procesów zachodzących w szklach.

Z załączonego do rozprawy wykazu wynika, że Doktorant jest współautorem 6 publikacji: po dwie opublikowane w Journal of Non-Crystalline Solids i Solid State Ionics i po jednej w

Procedia Engineering oraz Solid State Science. Do dorobku należy dodać pięć prezentacji plakatowych przedstawionych podczas międzynarodowych konferencji naukowych. (dwie w Polsce i trzy zagraniczne – we Lwowie, Pardubicach i Pizie). Dorobek naukowy świadczy o bardzo dobrym przygotowaniu doktoranta do samodzielnego prowadzenia badań naukowych i ich umiejętnego dokumentowania.

Reasumując stwierdzam, że rozprawa doktorska mgra inż. Piotra Kupracza pt. *Właściwości elektryczne szkieł boro–krzemionkowych o dużej zawartości tlenku manganu* spełnia wymagania stawiane przez art. 13 ust. 1 Ustawy z 14 marca 2003 roku „o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki” z późniejszymi zmianami i wnoszę o dopuszczenie jej autora do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Biorąc pod uwagę aktualność tematyki badawczej, szeroki zakres wykonanych badań, sposób analizy i interpretacji uzyskanych wyników oraz opublikowany dorobek naukowy, proponuję Komisji Doktorskiej rozważyć wyróżnienie pracy doktorskiej mgra inż. Piotra Kupracza.

R. Toprawski