

Prof. dr hab. Jerzy Garbarczyk
Wydział Fizyki
Politechnika Warszawska

POLITECHNIKA GDAŃSKA WYDZIAŁ FIZYKI TECHNICZNEJ I MATEMATYKI STOSOWANEJ	
Wpłynęło dnia	26.02.2020
L. dz.	16/WFT:MS/SN/2020
Zał.	—

Warszawa, 6.02.2020

**Recenzja rozprawy doktorskiej mgr. inż. Ariela Lenarciaka
pt. „Właściwości elektryczne i magnetyczne szkła $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{PbO}$**

Praca doktorska o powyższym tytule powstała na Wydziale Fizyki Technicznej i Matematyki Stosowanej Politechniki Gdańskiej pod kierunkiem prof. Ryszarda Jana Barczyńskiego. Tematyka pracy nawiązuje do nurtu badawczego stworzonego na Wydziale FTiMS przez profesora Leona Murawskiego i kontynuowanego przez profesora Ryszarda Barczyńskiego a dotyczącego tlenkowych szkieł zawierających jony metali przejściowych.

Celem pracy było zbadanie wpływu metody wytwarzania szkieł układu $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{PbO}$ na ich właściwości fizyczne, a głównie na właściwości elektryczne i magnetyczne. Dobór układu szklotwórczego wydaje mi się bardzo interesujący, ponieważ nie często mamy do czynienia ze szkłami, w których jeden ze składników, w tym przypadku Fe_2O_3 jest odpowiedzialny zarówno za właściwości elektryczne, jak i magnetyczne. Zjawisko magnetyzmu w fazie amorficznej jest od wielu lat przedmiotem dużego zainteresowania zarówno ze względów poznawczych, jak i z powodu możliwych zastosowań amorficznych materiałów magnetycznych.

Rozprawa mgr. Ariela Lenarciaka liczy 118 stron i składa się z siedmiu rozdziałów. Bibliografia zawiera 91 pozycji literaturowych, wśród których nie zauważyłem publikacji Doktoranta. Z przesłanych mi dokumentów wynika jednak, że jedna, związana z rozprawą, praca ukazała się bardzo niedawno (w 2019) w *Journal of Physics and Chemistry of Solids* (czasopismo z listy JRC).

W Rozdziale 1 „Wybrane właściwości elektryczne i magnetyczne szkieł tlenkowych zawierających żelazo”, Autor dokonuje przeglądu literatury oraz opisuje podstawowe mechanizmy transportu ładunku elektrycznego w tych szkłach, a mianowicie: przeskok przez skorelowane bariery potencjału, *hopping* małych oraz *hopping* dużych polaronów. Rozdział ten świadczy o dobrym przygotowaniu teoretycznym Doktoranta z zakresu zjawisk transportu ładunku elektrycznego w półprzewodnikach amorficznych.

Rozdział 2 zawiera opis eksperymentalnych metod badawczych stosowanych przez Doktoranta w jego pracy. Sprawdzanie amorficzności próbek oraz analizę faz krystalicznych powstających podczas ogrzewania szkieł przeprowadzono metodą dyfraktometrii rentgenowskiej (XRD). Procentową zawartość pierwiastków w otrzymanych materiałach

określono metodą EDX. Badania właściwości termicznych szkielek badano za pomocą różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC), analizy termograwimetrycznej (TG) oraz pomiarów dylatometrycznych. Skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM) posłużyła Doktorantowi do analizy mikrostruktury próbek, zaś mikroskopia sił atomowych (AFM) do obrazowania topografii ich powierzchni. Ta ostatnia metoda została uzupełniona przez mikroskopię sił magnetycznych (MFM), jako że Autor badał, między innymi, właściwości magnetyczne przygotowanych przez siebie materiałów. Podstawową techniką eksperymentalną w tym kontekście były pomiary magnetyzacji wykonane w trybie stałoprądowym. Do badania właściwości elektrycznych szkielek zastosowano sprawdzoną metodę, jaką jest spektroskopia impedancyjna (IS). Ponieważ *hopping* elektronowy uwarunkowany jest różną walencyjnością jonów żelaza, która dodatkowo ma istotny wpływ na właściwości magnetyczne, użyto rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronów (XPS), w celu oszacowania stosunku koncentracji jonów dwuwartościowych do jonów trójwartościowych.

Tak duża różnorodność zastosowanych metod badawczych bardzo dobrze świadczy o umiejętnościach eksperymentalnych Doktoranta oraz o jego dojrzałości naukowej. Podstawą fizyczną każdej z tych metod jest jakieś fundamentalne zjawisko fizyczne, które Doktorant musiał dokładnie poznać. Pozwala mi to na przypuszczać, że mgr Ariel Lenarciak ma dużą wiedzę z zakresu fizyki fazy skondensowanej.

W Rozdziale 3 Autor opisuje, w jaki sposób otrzymywał próbki szkielek do swoich badań oraz specyfikuje metodykę pomiarów oraz panujące podczas pomiarów warunki eksperymentalne. Doktorant przygotował 41 próbek szkielek krzemianowo – żelazowo – ołowiowych o nominalnych składach:

$x\text{Fe}_2\text{O}_3 - 50\text{SiO}_2 - (50-x)\text{PbO}$, gdzie: $x = 12,5; 15; 17,5$.

Motywnym przewodnim pracy jest porównanie dwóch grup szkielek, z których jedna była przygotowana tradycyjną metodą wytopu („*melt quenching*”), a druga metodą szybkiego chłodzenia, przy użyciu techniki wirujących walców (z możliwością regulacji szybkości obrotów). Szkła otrzymywane metodą tradycyjną miały postać litych kawałków, a szkła szybko chłodzone formowały się w postaci wstążek.

Rozdział ten zawiera interesującą ocenę przydatności różnych tygli (alundowych, cyrkonowych, platynowych oraz porcelanowych nieglazurowanych), w których topiono tlenki do syntezy szkielek. Kontakt z materiałem tygla, czego też mam świadomość na podstawie badań własnych, może mieć znaczący wpływ na właściwości otrzymywanych szkielek.

Rozdział 4 poświęcony jest właściwościom strukturalnym i termicznym szkielek obu badanych grup. Co do badań XRD, EDX, TG oraz XPS nie mam zastrzeżeń. Mam jednak kilka uwag odnośnie interpretacji wyników badań DSC. Na rysunkach 23b – 23f przedstawione są doświadczalne (numerycznie nieobrobione) przebiegi DSC badanych próbek zaś na rys. 24 przedstawiono zbiorcze wyniki poddane pewnym, niejasnym dla mnie, zabiegom numerycznym. W rezultacie nie dostrzegam odpowiedniości między przebiegami eksperymentalnymi a termogramami z rys. 24. W szczególności nie widzę na tym rysunku

podwójnego, egzotermicznego piku odpowiedzialnego za krystalizację. W przypadku próbek szybko chłodzonych, piki te są odseparowane od siebie, w przypadku próbek wolniej chłodzonych piki silnie nachodzą na siebie, tworząc łagodne pasmo. Wydaje mi się, że temperatury przejścia szklistego T_g wyznaczone przez Autora z badań DSC są zawyżone (nawet bardzo znacznie w przypadku próbki $x=17,5$). Według mnie, wartości T_g wyznaczone z badań dylatometrycznych są bardziej wiarygodne, zwłaszcza że lepiej zgadzają się z wartościami wyznaczonymi na podstawie pierwotnych termogramów, jeżeli się uwzględni schodek endotermiczny poprzedzający egzotermiczny pik - przypisany krystalizacji.

Chcąc poznać od jakiej fazy pochodzi maksimum DSC przypisane krystalizacji, Autor wygrzewał próbki w temperaturze 600°C (czyli ok. 873K, to nagłe przejście na inną niż w pomiarach DSC skalę temperatury było dla recenzenta pewną zmyłką). Po analizie XRD Autor stwierdził, że próbki mają mikrostrukturę szkło-ceramiki oraz, że wykryły 3 fazy, a mianowicie: hematyt, magnetyt oraz magnetoplumbit. Odzwierciedla to skomplikowany proces krystalizacji badanych szkieł, co objawia się co najmniej podwójnym pikiem egzotermicznym. Autor mógłby dalej pociągnąć ten wątek w analizie pomiarów DSC. Przy okazji chciałbym zauważyć, że na wszystkich termogramach DSC widać niewielki wzniołek egzotermiczny (lub alternatywnie – schodek endotermiczny) w zakresie 600-700K. Obserwacja ta powinna być zinterpretowana przez Autora. Gdyby to była częściowa krystalizacja, to łatwo można by to potwierdzić badaniami XRD. Taka mała krystalizacja (w niższej temperaturze) często zaciera przejście szkliste i powoduje, że następujący po nim proces masowej krystalizacji jest słabszy (a to widać na termogramach próbek masowych). Gdyby to był schodek endotermiczny, to byłoby to spójne z hipotezą Autora o dwóch fazach amorficznych (podwójne przejście szkliste). Szkoda, że Autor nie poszedł w kierunku tych subtelnych efektów. Mam jeszcze jedną uwagę, dotyczącą reakcji platyny z ołowiem i piku przy ok. 1000K. W tekście nie doszukałem się informacji, w jakich naczynkach przebiegały pomiary DSC, czy były one wykonane z Pt-Rh, czy też szkło do tych pomiarów wytopiono w tyglu z tego materiału?

Oprócz wyników DSC Rozdział 4 zawiera bardzo cenne dane dylatometryczne. Prawdopodobnie po raz pierwszy wyznaczono wartości współczynników rozszerzalności cieplnej tych szkieł. Ponadto przy użyciu metody XPS zaobserwowano, że podwyższenie temperatury wytopu szkieł powoduje, że w próbkach zaczynają dominować jony żelaza na drugim stopniu utlenienia, podczas gdy w szklach otrzymanych w niższej temperaturze przeważają jony żelaza na trzecim stopniu utlenienia. Zmianie temperatury na wyższą towarzyszy zmiana barwy z brązowej na czarną (czego można było się spodziewać).

Rozdział 5 poświęcony jest właściwościom magnetycznym. Przedstawiono zależności magnetyzacji w funkcji indukcji magnetycznej, z których wynika że większość badanych materiałów posiada właściwości ferromagnetyczne. Jedynie próbki o niższej temperaturze wytopu (1200°C) były paramagnetyczne. Analizując wykresy magnetyzacji zaobserwowano zjawisko histerezy, wyznaczono wartości pola koercji oraz pozostałości magnetycznej. Pomiary Autora wykazują, że próbki są twarde (wartości remanencji powyżej 10kA/m) lub

średnio twarde magnetycznie. Przy użyciu mikroskopu sił magnetycznych nie udało się wykryć domen ferromagnetycznych, co w przypadku magnetyków amorficznych nie jest chyba niespodziewane. Nie zaobserwowano także ferromagnetycznych granul w niemagnetycznej matrycy szkła, co miało miejsce w opublikowanej w SSI (2014) przez prof. J. R. Barczyńskiego pracy dotyczącej podobnych szkła, ale otrzymanych w innych warunkach eksperymentalnych. Z opisanych przez Autora w tym rozdziale obiecujących badań wynika wniosek, że to dopiero początek drogi i że wiele jest jeszcze do zrobienia w intrygującej tematyce amorficznych magnetyków.

W Rozdziale 6 Doktorant opisuje i interpretuje badania właściwości elektrycznych otrzymanych szkła. Rysunki na str. 87 przedstawiają diagramy impedancyjne w różnych temperaturach (odpowiadają im widma impedancyjne na stronach 85 i 86). Przy niższej temperaturze obserwujemy jeden proces relaksacyjny przy wyższej – dwa procesy. Być może coś przeoczyłem, ale nie znalazłem hipotezy lub tezy, która by to wyjaśniała. W rozdziale tym podano także temperaturowe zależności przewodności stałoprądowej, na podstawie których wyznaczono energię aktywacji przewodnictwa elektrycznego. Wyznaczone wartości zawierają się w zakresie 0,50 – 0,60 eV, co jest typowe dla *hoppingu* polaronów, czyli kwazicząstek składających się z elektronu ciągnącego za sobą odkształcenie sprężyste sieci jonowej. Wbrew oczekiwaniom nie udało się ustalić systematycznych i jednoznacznych zależności przewodności elektrycznej od szybkości chłodzenia oraz zawartości żelaza w badanych szklach (choć najwyższą przewodność wykazywały szkła szybko chłodzone o największej zawartości żelaza). Moim zdaniem, decydującym o przewodnictwie elektrycznym czynnikiem jest stosunek koncentracji jonów żelaza na stopniach utlenienia II i III, który nie we wszystkich pomiarach był znany. Ponadto wydajność *hoppingu* elektronowego jest bardzo czuła na bliski porządek (odległość między parami *redox*), a niuanse uporządkowania bliskiego zasięgu nie były, niestety, istotą tej pracy.

Wnioski i podsumowanie stanowią Rozdział 7, który jest ostatnim rozdziałem rozprawy mgr. Ariela Lenarciaka.

Recenzowana rozprawa doktorska jest przejrzysta i dobrze zaprezentowana. Z obowiązku recenzenckiego chciałbym jednak zwrócić uwagę na pewne niedociągnięcia językowe, np.: „rząd prążka” - str.25 (powinno być rząd odbicia); „Phisical” - str.33 (Physical); przeciwny znak przy reaktancji X we wzorze (2.17); „przy pomocy metody...” - str. 59 i inne (powinno być – za pomocą); „próbka referencyjna” - str. 59 i inne (próbka odniesienia); „widać sygnał” - str. 59; „stopień utleniania” - w wielu miejscach (powinno być stopień utlenienia); „w trakcie badań” - str 75 (ale trakt to droga); „dwa półkola” - str. 87 (raczej półokręgi lub łuki); „zsyntezowali”, str.96 (chyba syntezowali), itd. Są to w większości drobiazgi, ale warto tych błędów unikać przy redagowaniu przyszłych tekstów.

Moim zdaniem, do najważniejszych rezultatów rozprawy doktorskiej mgr. Ariela Lenarciaka należy zaliczyć:

- opracowanie dwóch metod syntezy szkieł krzemianowo-żelazowo-ołowiowych o różnej zawartości żelaza oraz dostarczenie nowej wiedzy dotyczącej ich właściwości termicznych, elektrycznych oraz magnetycznych,
- wykazanie, że zjawisko transportu ładunku elektrycznego może być opisane w komplementarny sposób, zarówno na gruncie modelu termicznie aktywowanych przeskoków elektronowych przez barierę potencjału (CBH), jak i na gruncie modelu przeskoków dużych polaronów (OLP),
- stwierdzenie właściwości ferromagnetycznych w przypadku wielu badanych szkieł, mimo iż nie wykryto w nich domen ani granul ferromagnetycznych,
- zaobserwowanie, że szkła wytworzone metodą szybkiego chłodzenia (za pomocą wirujących walców) mają węższą pętlę histerezy w porównaniu z próbkami otrzymanymi metodą tradycyjną,
- doświadczalne stwierdzenie, że szkła (z małą zawartością Fe^{2+}) powstałe ze stopu o temperaturze poniżej $1200^{\circ}C$ są paramagnetykami, a szkła wytopione w temperaturze $1350^{\circ}C$ (z większą zawartością Fe^{2+}) mają cechy twardych magnetyków oraz wyjaśnienie tego faktu na gruncie silniejszego sprzężenia momentów magnetycznych w drugim przypadku,
- zaobserwowanie, że stałoprądowa przewodność elektryczna jest najwyższa w przypadku próbek szybko chłodzonych o największej koncentracji żelaza,
- zaproponowanie interesującej hipotezy klastrów jonów żelaza w szklach otrzymywanych metodą tradycyjną w celu wyjaśnienia obserwowanych efektów magnetycznych.

Na zakończenie chciałbym dodać, że mgr Ariel Lenarciak jest współautorem trzech publikacji naukowych z listy JRC (w tym jednej związanej z tematyką rozprawy doktorskiej) oraz siedmiu plakatów prezentowanych na międzynarodowych i krajowych konferencjach naukowych (w tym trzech związanych z tą rozprawą). Dane te świadczą o aktywności naukowej Doktoranta a zebrany dorobek publikacyjny może posłużyć jako punkt wyjścia do jego dalszego rozwoju naukowego.

Reasumując, uważam że rozprawa doktorska Pana mgr. inż. Ariela Lenarciaka spełnia bez zastrzeżeń wszelkie ustawowe i zwyczajowe kryteria stawiane pracom doktorskim i wnoszę o dopuszczenie Doktoranta do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

