

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr. inż. Piotra Kupracza

pt. „Właściwości elektryczne szkieł boro-krzemianowych o dużej zawartości tlenu manganu”

Rozprawa doktorska mgr. inż. Piotra Kupracza pod ww. tytułem została przygotowana na Wydziale Fizyki Technicznej i Matematyki Stosowanej Politechniki Gdańskiej pod kierunkiem promotora dr. hab. inż. Jana Barczyńskiego, prof. PG.

Recenzowana praca liczy ogółem 127 stron. Poza częścią wstępną zatytułowaną „Wprowadzenie i cel pracy”, zawiera 5 numerowanych rozdziałów, podsumowanie, spis rysunków i tabel oraz bibliografię (123 pozycji, w tym 5 pozycji współautorskich Doktoranta).

W części wstępnej Doktorant przedstawił w bardzo dużym skrócie tematykę pracy, tj. półprzewodnikowe szkła tlenkowe i ich zastosowanie, przedstawił motywacje zajęcia się tą tematyką i sformułował cel swojej pracy. Tematyka pracy jest bardzo aktualna. Mieści się w ważnym nurcie badań dotyczących zastosowania półprzewodnikowych szkieł tlenkowych do budowy przezroczystych tranzystorów cienkowarstwowych. Poszukuje się nowych materiałów, zastosowanie których mogłoby wpłynąć na poprawę parametrów użytkowych tych urządzeń. Jedną z propozycji jest tlenek manganu. Jego wadą jest tendencja do krystalizacji. W recenzowanej pracy proponuje się zwiększenie zakresu stabilności fazy amorficznej tego związku przez dodanie tlenków boru i krzemu. Stąd wynika cel pracy, którym jest „uzupełnienie brakującej wiedzy na temat trójskładnikowego szkła $MnO-SiO_2-B_2O_3$, a zwłaszcza:

- wyznaczenie zakresu szklotwórczego trójskładnikowego układu $MnO-SiO_2-B_2O_3$;
- określenie zmian struktury szkła w zależności od składu chemicznego;
- określenie mechanizmu przewodzenia elektrycznego szkła w zależności od jego składu chemicznego.”

| | |
|---|-------------------|
| POLITECHNIKA GDAŃSKA WYDZIAŁ FIZYKI TECHNICZNEJ I MATEMATYKI STOSOWANEJ | |
| Wpłynęło dnia | 18.04.2018 |
| L. dz. | 13/WPT-MS/SN/2018 |
| Zal. | — |

Część teoretyczna rozprawy bazująca na przeglądzie literaturowym zawarta jest w rozdziałach 1 i 2.

Rozdział 1 to część rozprawy dotycząca aktualnego stanu wiedzy na temat szeroko pojętej klasy materiałów, do której należą szkła będące przedmiotem badań Doktoranta. Zawiera bardzo zwięzłe rozważania na temat struktury szkieł tlenkowych opartych na SiO_2 , B_2O_3 , $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ i $\text{MO-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ (gdzie $\text{M} = \text{Mn, Fe, Co, Ni}$). W mojej opinii w tak istotnym dla całej rozprawy fragmencie warto byłoby zamieścić ilustrację lokalnej struktury szkła tlenkowego (choćby opartego na SiO_2) i przykłady wbudowywania się atomów tlenu modyfikatora do tej struktury. To bardzo wzbogaciłoby np. suchą narrację na temat grup $[\text{SiO}_3\text{O}]^{4-}$, $[\text{SiO}_3\text{O}]^{2-}$.

Kolejny fragment tego rozdziału dotyczy separacji faz. Zagadnienie to jest bardzo ważne przy określeniu zakresu składów układu $\text{MnO}_2 - \text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3$, dla których udaje się otrzymać jednorodne szkło. Poza takim zakresem uzyskany materiał może być niejednorodny: oprócz szklistej matrycy może zawierać wytrącenia np. w postaci ziaren pewnych faz krystalicznych bądź niejednorodności amorficzne. Przyczyn pojawienia się takich wytrąceń może być wiele: zbyt duża lub zbyt mała zawartość któregoś ze składników, zbyt powolny etap chłodzenia szkła, itp. Doktorant, jako ilustrację zagadnienia separacji faz, przedstawił dwa zdjęcia SEM (z własnej pracy) świeżo otrzymanego szkła (Rys. 1.4; str. 7). W mojej ocenie włączanie wyników własnych Doktoranta w części literaturowej dysertacji jest przedwczesne – mogłyby się pojawić w części dotyczącej wyników jego pracy własnej.

Kolejny fragment tego rozdziału dotyczy przewodności szkieł zawierających tlenki metali przejściowych. Zawiera skrótowy przegląd głównych charakterystyk procesów transportu ładunku elektrycznego w szklach i ich zależności od temperatury, częstości, atmosfery, koncentracji metalu przejściowego i warunków technologicznych. Wiele z literaturowych informacji ogólnych, które powinny znaleźć się w tej części zostało umieszczone w części dotyczącej wyników własnych Doktoranta.

Do części literaturowo – teoretycznej pracy zaliczam też opis metodyki badań wykonanych w recenzowanej pracy (**rozdział 2**). Dla realizacji postawionych celów pracy mgr inż. Piotr Kupracz opanował i skutecznie wykorzystał szereg metod doświadczalnych. Najwięcej uwagi poświęcił badaniom elektrycznym. Szeroko opisał podstawy spektroskopii impedancyjnej. Zamieścił rozważania na temat różnych zjawisk polaryzacyjnych, relaksacji, reprezentacji

widm impedancyjnych i samej idei pomiarów impedancyjnych. Inne użyte metody, jako uzupełniające, zostały potraktowane bardziej skrótowo. Doktorant, poza spektroskopią impedancyjną, używał następujących metod badawczych: metody optyczne, tj. spektroskopię absorpcyjną w świetle widzialnym i spektroskopię fotoluminescencji, metodę różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC) oraz metody, których opis przedstawiono w jednym podrozdziale zatytułowanym „Badania strukturalne”, tj. metodę dyfraktometrii rentgenowskiej (XRD), rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronów (XPS) i skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM) wraz z modułem EDS. To połączenie jest trochę mylące dla czytelnika, bo o ile XRD jest oczywiście metodą badania struktury, to XPS daje raczej specyficzne informacje o stopniu utlenienia atomów pierwiastków zawartych w badanym materiale lub wpływie najbliższego otoczenia na stany elektronowe tych atomów (jonów). Z kolei SEM pozwala zobrazować mikrostrukturę danych próbek, a EDS daje informację o rozkładzie przestrzennym poszczególnych pierwiastków w badanym obszarze.

Rozdziały 3 - 5, obejmujące całokształt pracy własnej Doktoranta, stanowią zasadniczą część dysertacji. W rozdziale 3 przedstawiono opis otrzymywania materiałów, ich przygotowania do badań, metodologii prowadzenia pomiarów oraz użytej aparatury pomiarowej. Rozdziały 4 i 5 zawierają wyniki własnych prac badawczych Doktoranta dotyczących opisu właściwości otrzymanych materiałów. Zawierają wyniki badań doświadczalnych, ich analizę oraz szeroką dyskusję właściwości strukturalnych, mikrostruktury, cieplnych, optycznych a w szczególności elektrycznych. Cenne jest umieszczenie przez Doktoranta zwięzłego podsumowania najważniejszych wyników i wniosków po każdej z tych części.

Rozdział 4 „Struktura materiału” zawiera wyniki wszystkich, poza badaniami właściwości elektrycznych, badań własnych Doktoranta. Tytuł tego rozdziału jest trochę mylący, gdyż zawiera on wyniki dotyczące: zakresu szkłotwórczego, właściwości termicznych, pomiarów gęstości, XPS, XRD, SEM i właściwości optycznych.

W badaniach otrzymano wiele szczegółowych wyników, z których najważniejsze w mojej ocenie, to:

- określenie zakresu szkłotwórczego w skomplikowanym potrójnym układzie $\text{MnO-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$, który nie był dotychczas opisany w literaturze i dyskusja wyników własnych w konfrontacji z dotychczasowymi nielicznymi danymi literaturowymi na

temat pokrewnych szkieł. Stwierdzono występowanie pewnych niejednorodności otrzymanych materiałów w postaci podstawowej matrycy szkła i fazy rozproszonej,

- zakończona sukcesem próba numerycznego modelowania struktury badanych szkieł,
- wyznaczenie temperatur przejścia szklistego T_g i krystalizacji dla poszczególnych szkieł badanego układu,
- analiza i szeroka dyskusja stopni utlenienia manganu w badanych szklach, bazująca na danych XPS i ich dekonwolucji numerycznej - wykazanie, że większość manganu w otrzymanych szklach występuje w postaci jonów Mn^{2+} , tworzących z tlenem czworościany $[MnO_4]^{6-}$.
- szeroka analiza i dyskusja właściwości optycznych, m.in. wykazanie, że występowanie silnej absorpcji światła widzialnego w otrzymanym szkłe wiąże się z obecnością w nim również manganu na trzecim stopniu utlenienia.

Rozdział 5 „Właściwości elektryczne” to centralna i największa część rozprawy (ok. dwóch trzecich części dotyczącej wyników prac własnych i blisko połowa całości dysertacji). Zawiera wyniki pomiarów właściwości elektrycznych wytworzonych próbek oraz ich analizę i dyskusję. Dużo miejsca w tym rozdziale poświęcił Doktorant zagadnieniom zależności przewodności i procesów relaksacyjnych od częstości, wykorzystując różne reprezentacje widm impedancyjnych oraz różne modele przewodnictwa w tego typu szklach.

Praca własna Doktoranta przedstawiona w tym rozdziale zawiera bardzo dużo gruntownie przedyskutowanych wyników cząstkowych, rzetelnie podsumowywanych w poszczególnych podrozdziałach. Dlatego w recenzji ograniczę się jedynie do wskazania najważniejszych moim zdaniem wyników rozprawy oraz do zamieszczenia uwag dotyczących wybranych zagadnień.

Za takie osiągnięcia rozprawy uważam:

- bardzo systematyczne numeryczne dopasowanie widm impedancyjnych i szeroką dyskusję sensu fizycznego poszczególnych parametrów użytych obwodów zastępczych oraz procesów relaksacyjnych zachodzących w badanych materiałach. Doktorant rozważał dwa równoważne obwody zastępcze dobrze dopasowujące funkcje zespolonej impedancji do danych doświadczalnych, tj. modele Voigta i

Maxwella, i wykazał, że biorąc pod uwagę niejednorodność otrzymanych materiałów lepiej opisuje te dane model Maxwella z dwoma procesami relaksacyjnymi.

- modelowanie zależności temperaturowych przewodności odpowiadających poszczególnym składowym badanych szkieł za pomocą różnych modeli teoretycznych: hoppingu polaronów, modelu CBH (Correlated Barrier Hopping), modelu przewodnictwa klasterowego Hunta i modelu losowych stanów zlokalizowanych. W wyniku przeprowadzonych badań Doktorant wykazał, że wyniki uzyskany przy pomocy różnych modeli nie są sprzeczne, a są komplementarne.
- wykazanie, że przewodnictwo fazy rozproszonej jest dobrze opisane przez model małych polaronów. Natomiast model hoppingu dużych polaronów dobrze opisuje przewodnictwo matrycy szkła, przy czym promień polaronu wynosi ok. 2,3 Å.
- wykazanie, że transport ładunku w szkłe (przeskok elektronów pomiędzy jonami Mn^{2+} i Mn^{3+}) odbywa się przez ścieżki o wymiarze fraktalnym mniejszym od 3. Oznacza to, że wewnątrz szkła tworzą się ścieżki bogate w tlenek manganu

W dysertacji znajduję też pewne niedociągnięcia, czy też niejasności. W szczególności chciałbym zwrócić uwagę na następujące:

1. w pracy brakuje identyfikacji faz krystalicznych powstałych w wyniku wygrzewania próbek powyżej temperatury krystalizacji, wyznaczonej metodą DSC. Znajomość tych faz mogłaby pozwolić np. na pełniejszą interpretację efektu wzrostu masy próbek w wysokich temperaturach (Rys.4.4),
2. w rozważaniach nt. wzrostu masy podczas wygrzewania w wysokich temperaturach (str. 46, 47) przedstawiono opis możliwych procesów odpowiedzialnych za ten efekt, ale nie zapostulowano ewentualnych reakcji defektowych,
3. w opisie obrazów SEM i wyników analizy EDS (ostatni akapit na str. 56) zawarto sformułowanie „...występowaniem pewnych amorficznych obszarów o średnicy od 20 nm do 100 nm,”. Według mnie ze zdjęć SEM (Rys.4.9 – 4.12) nie da się wnioskować o amorficzności wytrąceń.
4. Mam zastrzeżenia do organizacji rozprawy. W szczególności brak jest wyraźnego rozdziału między przeglądem literaturowym a wynikami własnymi. Jak wskazałem

przy omawianiu poszczególnych rozdziałów, wyniki własne pojawiają się w części literaturowej. Rozprawa zawiera też sporą liczbę literówek i niespójności stylistycznych. W bibliografii, która jest generalnie przygotowana bardzo starannie, zdublikowana jest poz. [35], która występuje także jako [48].

Te mankamenty w żaden sposób nie wpływają na moją pozytywną ocenę ogólną pracy. Dotyczą one głównie organizacji dysertacji a nie uzyskanych wyników i ich interpretacji, które oceniam bardzo pozytywnie.

W konkluzji stwierdzam, że rozprawa doktorska mgr inż. Piotra Kupracza jest wartościowym oryginalnym wkładem Doktoranta do wiedzy na temat właściwości elektrycznych szkieł manganowo – boranowo - krzemianowych. Doktorant zrealizował założony cel pracy. Uzyskał wiele wiarygodnych wyników komplementarnych badań odnoszących się do struktury, właściwości cieplnych, optycznych i elektrycznych badanych szkieł. Rozprawa doktorska jest także poparta publikacjami naukowymi w czasopismach z listy JCR i spoza tej listy, a także wystąpieniami na konferencjach międzynarodowych.

W mojej ocenie rozprawa ta w pełni spełnia ustawowe wymagania stawiane rozprawom doktorskim. W związku z tym wnoszę o dopuszczenie Doktoranta do dalszych etapów procedury doktorskiej.

