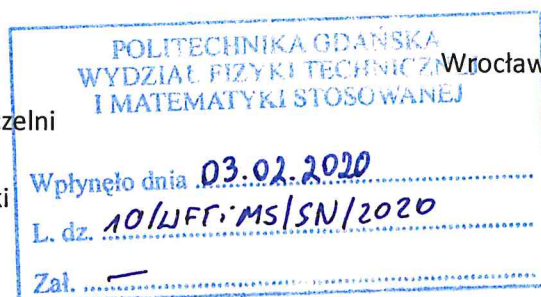


Dr hab.inż. Ewa Rysiakiewicz-Pasek, prof. uczelni
Katedra Fizyki Doświadczalnej
Wydział Podstawowych Problemów Techniki
Politechnika Wrocławska



Wrocław 29.01.2020

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

Przedłożona do recenzji rozprawa doktorska mgr inż. Ariela Lenarciaka została zrealizowana na Wydziale Fizyki Technicznej i Matematyki Stosowanej Politechniki Gdańskiej pod kierunkiem dr hab.inż. Ryszarda Jana Barczyńskiego, prof. nadzw. PG.

Przedmiotem pracy jest technologia oraz badania właściwości fizycznych szkieł $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-PbO}$.

Synteza i zastosowanie szkieł tlenkowych zawierających jony metali przejściowych jest przedmiotem wielu badań. Spowodowane to jest nie tylko interesującymi właściwościami elektrycznymi, magnetycznymi i optycznymi ale również możliwymi zastosowaniami np. jako składniki cieczy magnetycznych w elektronice, czujniki czy w witrifikacji odpadów nuklearnych. Wiele szkieł zawierających żelazo wykazuje właściwości półprzewodnikowe. Przewodność elektryczna tych szkieł jest ściśle związana z obecnością jonów żelaza występującego na różnych stopniach utlenienia Fe^{+2} , Fe^{+3} . W ostatnich latach pojawiło się wiele prac w których przedstawiono wyniki badań właściwości szkieł tlenkowych zawierających żelazo: fosforowych, borowych (z ołowiem lub bez) czy borokrzemianowych.

Badane w rozprawie szkła krzemionkowo-żelazowo-ołowiowe wpisują się w nurt tych badań. Należy zwrócić uwagę, że dotychczas pojawiło się niewiele prac na ten temat. Rozwój nowoczesnych metod badawczych daje szerokie możliwości określenia struktury badanych szkieł jak i ich właściwości oraz weryfikację modeli opisujących te właściwości. Doktorant wytworzył szkła krzemionkowo-żelazowo-ołowiowe i określił wpływ metody wytwarzania (szybkiego chłodzenia i tradycyjnej) na strukturę, właściwości termiczne, elektryczne i magnetyczne uzyskanych szkieł.

Praca składa się z 7 rozdziałów, liczy 118 stron łącznie z opisem rysunków, spisem tabel i bibliografią. Jest podzielona na dwie części: literaturową i doświadczalną. Część pierwsza poprzedzona jest spisem skrótów. Układ pracy jest poprawny i logiczny.

Praca rozpoczyna się wstępem w którym mgr inż. Ariel Lenarciak uzasadnił wybór tematyki i przedstawił cel naukowy pracy.

Rozdział pierwszy poświęcony jest przeglądowi aktualnej literatury naukowej. Doktorant opisał wybrane właściwości elektryczne i magnetyczne szkieł tlenkowych zawierających żelazo. W podrozdziale dotyczącym właściwości magnetycznych, ze względu na niewielką ilość publikacji poświęconych badaniom szkieł $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-PbO}$, Doktorant przytoczył wyniki badań prowadzonych dla tych szkieł w grupie prof. R.J. Barczyńskiego, swojego promotora, oraz dla szkieł i szkło-ceramik zawierających w swoim składzie PbO i Fe_2O_3 lub SiO_2 i Fe_2O_3 .

W drugiej części rozdziału mgr inż. Ariel Lenarciak omówił mechanizmy przewodzenia zachodzące w szklach tlenkowych z dużą zawartością tlenków metali przejściowych: przeskok elektronów przez skorelowane bariery potencjału, hopping małych i dużych polaronów.

Podstawy stosowanych metod badawczych Doktorant przedstawił w rozdziale 2. Należy zwrócić uwagę na szeroki zakres metod stosowanych dla scharakteryzowania struktury badanych

szkieł: mikroskopii elektronowej (SEM), dyfraktometrii rentgenowskiej (XRD), skaningowej kalorymetrii różnicowej (DSC), dylatometrii, rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronów (XPS), mikroskopii sił atomowych (AFM). Do badań właściwości magnetycznych autor zastosował pomiar magnetyzacji stałoprądowej a dla opisu właściwości elektrycznych technikę spektroskopii impedancyjnej.

Zbyt szczegółowy wydaje mi się opis metody mikroskopii elektronowej.

W rozdziale 3 Doktorant przedstawił metody wytwarzania szkła: szybkiego chłodzenia i tradycyjnego wytopu oraz metodykę wykonywania pomiarów. Opisał stosowaną aparaturę pomiarową oraz parametry pomiarów (zakres temperatur, szybkości grzania, wartości przyłożonego pola magnetycznego, zakres częstotliwości).

Rozdział 4 zawiera opis wyników eksperymentalnych badań właściwości strukturalnych i termicznych wraz z ich interpretacją. W pierwszym podrozdziale, na podstawie wyników dyfrakcji rentgenowskiej, Doktorant stwierdził, że wszystkie badane próbki mają strukturę amorficzną. Obrazy uzyskane za pomocą skaningowej mikroskopii elektronowej uwiarydliły w większości próbek otrzymanych za pomocą obydwu metod strukturę wielofazową. Mgr inż. Ariel Lenarciak stwierdził, że zarówno skład szkła jak i różne prędkości chłodzenia wpływają na strukturę badanych próbek. Badania składu próbki $17,5\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}50\text{SiO}_2\text{-}32,5\text{PbO}$ wytworzonej metodą szybkiego chłodzenia wykazały obecność tych samych pierwiastków co w materiale przygotowanym do wytopu.

Rysunki 18 (dyfraktogramy rentgenowskie) i 23a (wykres termograwimetryczny) przedstawiają krzywe dla różnych składów szkła. Dobrze żeby przy takich zestawieniach podać parametry technologii: temperatury topienia, prędkość obrotową walców. Uwaga ta dotyczy także innych rysunków na których Doktorant przedstawia wyniki badań porównawczych: różne składy, metody uzyskania szkła. Z tabeli 1 wynika, że próbki dla danego składu były wytapiane w różnych temperaturach, stosowane były różne prędkości chłodzenia.

W kolejnym podrozdziale mgr inż. Ariel Lenarciak przedstawił wyniki badań kalorymetrii różnicowej (DSC) i termograwimetrii. Stwierdził, że w trakcie trwania pomiarów, w temperaturach 350-1060K, nie występują istotne zmiany masy próbek wytworzonych dwoma metodami. Występowanie dwóch maksimum na wykresie DSC, dla prawie wszystkich badanych szkła, Doktorant związał z pojawieniem się krystalizacji (pierwsze maksimum) oraz z efektami związanymi z tworzeniem roztworu platyny z ołowiem - magnetoplumbitu (drugie maksimum). Obecność tych faz krystalicznych potwierdził w podrozdziale 4.5. Pojawiające się na dyfraktogramie rentgenowskim maksima przypisał do hematytu (Fe_2O_3), magnetytu (Fe_3O_4) oraz magnetoplumbitu ($\text{PbFe}_6\text{O}_{10}$). Oba maksima na krzywych kalorymetrycznych wykazują tendencję do przesuwania się wraz z temperaturą i zmianę wysokości dla próbek uzyskanych różnymi metodami. Większą amplitudę niskotemperaturowego sygnału DSC dla szkła otrzymanych metodą szybkiego chłodzenia mgr inż. Ariel Lenarciak wyjaśnił większym stopniem nieuporządkowania struktury w tych materiałach. Natomiast wzrost ciepła wymienianego z otoczeniem wraz ze zmniejszaniem koncentracji żelaza związał z krystalizacją magnetoplumbitu.

Wyniki badań dylatometrycznych, zaprezentowane w kolejnym podrozdziale, miały na celu wyznaczenie współczynnika rozszerzalności termicznej i temperatury zeszklenia. Dane te zostały zebrane w tabeli i umieszczone na końcu podrozdziału.

Na podstawie uzyskanych wyników widm rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronów, dla próbki $12,5\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}50\text{SiO}_2\text{-}37,5\text{PbO}$, uzyskanej metodą szybkiego chłodzenia, Doktorant wykazał, że ze wzrostem temperatury wytopu zwiększa się koncentracja jonów żelaza na drugim stopniu utlenienia. Stosunek koncentracji jonów żelaza $\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}^{+3}$ wynosi 0,68 i 2,6 odpowiednio dla próbek wytopionych w 1150°C i 1350°C . Wynik ten uważam za ważny gdyż może być wykorzystany przy interpretacji wyników innych pomiarów np. elektrycznych.

Rozdział 5 poświęcony jest badaniom właściwości magnetycznych szkła krzemionkowo-żelazowo-ołowianego. Szybko chłodzone próbki jak i uzyskane metodą tradycyjnego wytopu (masowe)

wykazują pętlę histerezy, przy czym szkła szybko chłodzone mają mniejszą wartość pozostałości magnetycznej i koercji magnetycznej niż próbki masowe. Na podstawie analizy szerokości pętli histerezy Doktorant stwierdził, że kotwiczenie granic domen magnetycznych na defektach struktury nie odpowiada za istnienie pętli histerezy. Wartości pozostałości magnetycznej wskazują na to, że próbki szkła, w zależności od składu i metody wytwarzania, są średnio twarde lub twarde magnetycznie.

Doktorant stwierdził, że większa pozostałość magnetyczna po wygrzaniu (600°C, 10 godz.) szybko chłodzonej próbki szkła o składzie $15\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}50\text{SiO}_2\text{-}35\text{PbO}$ wskazuje na wykrywanie paramagnetycznych związków żelaza, co potwierdzają wyniki dyfrakcji promieni Rtg. Badane próbki wytworzone za pomocą obydwu metod wykazują brak granic domenowych, chociaż próbki mają właściwości ferromagnetyczne.

W rozdziale 6 Doktorant przedstawił wyniki badań właściwości elektrycznych szkieł krzemionkowo-żelazowo-ołowiowych. W pierwszym podrozdziale, na podstawie analizy krzywych zespolonej i rzeczywistej impedancji, mgr inż. Ariel Lenarciak stwierdził dla szybko chłodzonych próbek $17,5\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}50\text{SiO}_2\text{-}32,5\text{PbO}$ występowanie jednego procesu relaksacyjnego w temperaturze pomiaru 213K i dwóch w temperaturze pomiaru 303K. Dwa procesy są obserwowane tylko w określonych temperaturach pomiaru. W próbkach szkła uzyskanego metodą tradycyjnego wytopu i szybko chłodzonej próbki szkła $15\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}50\text{SiO}_2\text{-}35\text{PbO}$ pojawia się tylko jeden proces relaksacyjny we wszystkich temperaturach pomiaru. Obecność niskoczęstotliwościowego procesu relaksacyjnego widoczna jest również na krzywych zależności rzeczywistej części przewodności od częstotliwości.

Szkoda, że Doktorant nie pokusił się o próbę wyjaśnienia natury procesów relaksacyjnych.

Korzystając z uniwersalnego prawa Jonshera, mgr inż. Ariel Lenarciak wyznaczył charakterystyczny wykładnik s i stwierdził, że w badanych szklach wartość jego maleje ze wzrostem temperatury. Taka zależność, według Doktoranta, wskazuje tylko na dwa mechanizmy przewodzenia: CBH –termicznie aktywowany przeskok elektronu przez barierę potencjału oraz przeskok dużych polaronów. Wzrost przewodności w szybko chłodzonych próbkach w porównaniu z próbkami masowymi został związany z występowaniem klastrów jonów żelaza. W szklach szybko chłodzonych, ze względu na krótki czas schładzania, stopień tworzenia klastrów jest prawdopodobnie mniejszy niż w szklach masowych.

Czy niejednorodności widziane na obrazach SEM to są właśnie te klastry? Wydaje się, że badania składu niejednorodności dałyby potwierdzenie hipotezy Doktoranta o tworzeniu się klastrów jonów żelaza. Może by było warto zrobić badania za pomocą EFM?

W kolejnym rozdziale mgr inż. Ariel Lenarciak przedstawił wyniki pomiarów przewodności stałoprądowej. Doktorant stwierdził, że nieliniowa zależność przewodności stałoprądowej w funkcji odwrotności temperatury wskazuje na polaronowy mechanizm przewodności. Mgr inż. Ariel Lenarciak nie zauważył zależności między wartościami efektywnych energii aktywacji przewodnictwa a metodą chłodzenia dla szybko chłodzonych próbek. Stwierdził zależność przewodności stałoprądowej od metody wytworzenia szkła i koncentracji Fe_2O_3 . Wzrost przewodności stałoprądowej wraz ze wzrostem/zmniejszaniem zawartości Fe_2O_3 , odpowiednio dla szybko chłodzonych/masowych próbek Doktorant związał z różnym stopniem utlenienia jonów żelaza i różnym stopniem rozproszenia żelaza w strukturze szkła.

Dobrze by było tę hipotezę szerzej uzasadnić np. w oparciu o badania strukturalne, obliczony stosunek jonów żelaza $\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}^{+3}$ czy odwołanie się do obrazów mikroskopowych.

Na stronie 100. Doktorant pisze; „Te wartości (przewodnictwa) są podobne do przewodności jaką posiada(ją) inne szkła tlenkowe [89, 90]”. Z jakiego rodzaju szklami jest to porównanie ?

W podsumowaniu rozdziału 6 (str. 102) Doktorant stwierdza: „ W szklach $x\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}50\text{SiO}_2\text{-}(50\text{-}x)\text{PbO}$ mechanizm przewodzenia może być opisany modelem CBH czyli termicznie aktywowanym przeskakiem elektronu przez barierę potencjału jak i OLP czyli przeskakiem dużych polaronów.”

A na str. 100 „wartości efektywnej energii aktywacji procesu przewodzenia... są typowe dla przeskoku polaronów”. Jakże zatem przesłanki skłaniają Autora rozprawy do stwierdzenia, że obydwa mechanizmy mogą być odpowiedzialne za przewodność?

Doktorant nie ustrzegł się pewnych błędów stylistycznych i korektorskich np.:

- str. 54 ostatni akapit- nie powinno być na początku zdania „również”,
- str. 58 ostatnie zdanie- nie powinno być „termograwimetrii”. Temperatura przejścia szklistego została w rozprawie wyznaczona tylko za pomocą dylatometrii i skaningowej kalorymetrii różnicowej,
- str. 59 przedostatnie zdanie w pierwszym akapicie brzmi : „Na pionowej osi widać sygnał z wagi w funkcji temperatury pomiaru”; na osi pionowej widać tylko sygnał z wagi,
- str. 100 ostatnie zdanie w pierwszym akapicie- zamiast „posiada” powinno być posiadają,
- rys. 25 na osi y powinno być Δl a nie dl,
- brak jednolitego formatowania czcionki wielkości fizycznych występujących we wzorach oraz w tekście i tabelach.

Bibliografia zawiera 91 pozycji. Dobór literatury jest odpowiedni.

Mgr inż. Ariel Lenarciak jest autorem trzech publikacji, z czego dwie zawierają wyniki pomiarów dla szkła krzemionkowo- żelazowo-ołowiowych. W jednej z prac “Thermal, electrical and magnetic properties of $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-PbO}$ glass prepared by traditional melt-quenching and twin roller fast-cooling methods” Doktorant jest pierwszym autorem. Mgr inż. Ariel Lenarciak jest współautorem 6 plakatów prezentowanych na międzynarodowych i krajowych konferencjach.

Uwagi i pytania zostały zawarte we wcześniejszej części recenzji, po zakończeniu danego rozdziału. Poczynione uwagi nie wpływają na wartość rozprawy.

Silną stroną rozprawy jest niewątpliwie uzyskanie szkła krzemionkowo-żelazowo- ołowiowych za pomocą dwóch metod: szybkiego chłodzenia i metodą tradycyjną oraz opanowanie wielu zaawansowanych metod badawczych. Dzięki zastosowaniu tak szerokiej gamy technik eksperymentalnych zgromadzony i zanalizowany materiał doświadczalny zaprezentowany w niniejszej rozprawie jest cenny i ważny zarówno z poznawczego punktu widzenia, jak i ze względu na potencjalne aplikacje badanych szkła. Doktorant wykazał się zarówno dobrą znajomością wiedzy teoretycznej jak i umiejętnościami eksperymentatorskimi w zakresie stosowanych metod badawczych.

W konkluzji stwierdzam, że recenzowana rozprawa doktorska „Właściwości elektryczne i magnetyczne szkła $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-PbO}$ ” spełnia wymagania stawiane rozprawom doktorskim, określonym przez ustawę o stopniach i tytule naukowym oraz stopniach i tytułach w zakresie sztuki, i wnoszę o dopuszczenie mgr inż. Ariela Lenarciaka do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

A. Rygiel - Prs