

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Iwony Rogalskiej

Temat pracy: Spektroskopia elektronowego rezonansu magnetycznego domieszek pierwiastków z grupy żelaza w proszkach Al_2O_3 , ZrO_2 oraz w nanocząstkach PbI_2

Badania zostały wykonane w Centrum Dydaktyczno-Naukowym Mikroelektroniki i Nanotechnologii na Wydziale Matematyczno-Przyrodniczym w Rzeszowie, pod kierunkiem prof. dr. hab. Eugeniusza Szeregija oraz promotora pomocniczego dr. Ireneusza Stefaniuka.

Autorka, podjęła zadanie zbadania wybranej grupy proszków ceramicznych Al_2O_3 , ZrO_2 z punktu widzenia obecności „zanieczyszczeń” w tych związkach. Ponadto związku PbI_2 jako materiału objętościowego i nanocząstek PbI_2 zamocowanych w matrycy PVA - domieszkowanego odpowiednimi jonami paramagnetycznymi z grupy żelaza. W realizacji zadania posłużyła się bardzo dobrą, silną metodą badawczą tj. spektroskopią Elektronowego Rezonansu Magnetycznego (EMR), z użyciem spektrometru typu Bruker FT-EPR ELEXSYS E 580, poszerzając znacząco możliwości określenia i opisu struktur badanych związków.

Recenzowana rozprawa w części stanowi syntetyczne zebranie istotnych i interesujących z punktu widzenia tematu rozprawy, informacji związanych z techniką eksperymentalną zastosowanej metody oraz wyników badań materiałów otrzymanych w ramach współpracy z zespołem prof. Andrija Savchuka (Wydział Fizyki Półprzewodników i Nanostruktur – Chernivtsi National University, Ukraina).

Główny cel podjętego zadania związany jest z wykazaniem przydatności metody EMR przy rozwiązywaniu trudnych zagadnień związanych z badaniami strukturalnymi oraz identyfikacją zamierzonych i przypadkowych domieszek w strukturze wybranych materiałów. Problematyka należy do aktualnych i ważnych zagadnień badań fizycznych najbliższego otoczenia centrum paramagnetycznego w sieci krystalicznej lub innej fazie skondensowanej. Zastosowana metoda EMR

okazała się skuteczną i właściwie dobraną, gdyż dostarczyła wielu informacji na poziomie mikroskopowym zjawisk oddziaływania centrum paramagnetycznego z najbliższym otoczeniem, obserwowanych w badanych materiałach, nieosiągalnych przy użyciu innych metod badawczych, jak wynika z przedstawionego przez Autorkę przeglądu literaturowego. Mimo wielu opublikowanych prac, natura zjawisk fizycznych w materiałach wymienionych w temacie pracy, jest wciąż problemem otwartym. Szczególnie interesujące są nanomateriały zwłaszcza w ich aspekcie aplikacyjnym.

Cel zawarty w temacie niniejszej pracy doktorskiej, ze względu na potencjalne możliwości zastosowania (spintronika) nanomateriału PbI_2 oraz w przypadku proszków ceramicznych Al_2O_3 oraz ZrO_2 stosowanych do wykonywania precyzyjnych odlewów, wymagał:

- rejestracji oraz analizy natury krzywych rezonansowych EMR badanych próbek, na ich podstawie określenia struktury elektronowej tych związków,
- wyznaczenia temperatury Curie rejestrowanych w eksperymencie przejść fazowych,
- identyfikacji oddziaływań magnetycznych.

Wszelkie domieszki magnetyczne zamierzone oraz nieintencjonalne w proszkach Al_2O_3 oraz ZrO_2 , mogą być niepożądane w procesie odlewniczym. Stąd kolejny postawiony wymóg:

- określenia wtrąceń będących zanieczyszczeniami tych związków, które zasadniczo pogarszają m.in. ich cienne właściwości.

Tak sformułowane wymagania uzasadniają wybór metody EMR.

Prezentowane w rozdziale IV pracy wyniki EMR dla objętościowego roztworu stałego $Pb_{1-x}Mn_xI_2$ ($x=0.01$; 0.03) oraz nanocząstek $Pb_{1-x}Mn_xI_2$ ($x=0.01$; 0.03 ; 0.08 ; 0.15) osadzonych w matrycy PVA (x - oznacza zawartość jonów Mn^{2+} zastępujących jony Pb^{2+}), stanowią główną część pracy. Próbkę nanocząstek do zamierzonego eksperymentu, Autorka otrzymała z laboratorium Wydziału Fizyki Półprzewodników i Nanostruktur (Chernivtsi National University, Ukraina) w ramach współpracy z zespołem prof. Andrija Savchuka, część z nich zostały przygotowane w Centrum Dydaktyczno - Naukowym Mikroelektroniki i Nanotechnologii na Wydziale Matematyczno-Przyrodniczym w Rzeszowie. Pomiary zostały wykonane dla sześciu próbek o różnej koncentracji jonów manganu, dwie z nich stanowiły tzw. materiały objętościowe a cztery pozostałe to nanocząstki w matrycy PVA. Na podstawie

zgromadzonych danych eksperymentalnych, Autorka zarejestrowała oraz wyjaśniła pochodzenie trzech typów linii rezonansowych EMR dla tych związków: szerokiej niskopolowej, szerokiej pochodzącej od oddziaływania zeemanowskiego oraz linii ze strukturą nadsubtelną. Pierwsza z nich jest linią o niewielkiej amplitudzie w zakresie pola magnetycznego (10mT - 185mT), druga o stosunkowo dużej amplitudzie to szeroka linia z zakresu pola (250mT - 450mT) o strukturze typowej dla jonów Mn^{2+} pochodzącej od oddziaływania zeemanowskiego, która zawiera strukturę nadsubtelną dobrze widoczną dla związku o zawartości jonów Mn^{2+} poniżej $x=0,15$. Linię z zakresu (250mT - 450mT) tworzą dwie składowe: pierwsza składowa izotropowa o większej amplitudzie jest sumą sześciu linii struktury nadsubtelnej, druga wykazująca zależność kątową jest związana z oddziaływaniem zeemanowskim jonu w silnym polu krystalicznym. Obserwowane w eksperymencie niejednorodności w przebiegu charakterystyk temperaturowych całkowitej intensywności (χ^{-1}) proporcjonalnej do podatności magnetycznej próbek o składzie $Pb_{1-x}Mn_xI_2$ ($x=0.01$; 0.03 ; 0.08 ; 0.15), są konsekwencją rejestrowanych i dyskutowanych w pracy przejść fazowych w temperaturze 192 K oraz w przedziale temperatur 224 K-236 K.

Druga część dysertacji dotyczy rozważań związanych z obecnością defektów w proszkach ceramicznych Al_2O_3 oraz ZrO_2 (badania m.in. prowadzone w ramach Projektu „Nowoczesne technologie materiałowe stosowane w przemyśle lotniczym”, Nr POIG.01.01.02-00-015/08-00 w Programie Operacyjnym Innowacyjna Gospodarka (POIG)).

Próbki użyte do eksperymentu zostały wykonane na bazie związków zakupionych od różnych wytwórców a częściowo zostały wykonane w ramach powyższego projektu na Wydziale Matematyczno-Przyrodniczym Uniwersytetu Rzeszowskiego.

W strukturze krzywych rezonansowych, zarejestrowanych dla tych proszków zaobserwowano wyraźne różnice w ich intensywności, co jak wykazano, związane jest z różną ziarnistością próbek. Na podstawie zależności temperaturowych otrzymanych linii rezonansowych EMR dla proszków Al_2O_3 i ZrO_2 , o różnej ziarnistości oraz szczegółowej analizy tych linii, stwierdzono, że pochodzą one od jonów Cr^{3+} , oraz jonów Fe^{3+} . Ponadto w strukturze próbek Al_2O_3 , poza obecnością nieintencjonalnych jonów Cr^{3+} , wykryto również fazę Cr_2O_3 stanowiącą „defekty” strukturalne, co świadczy o różnym stopniu czystości proszków o tej samej ziarnistości, lecz pochodzących z partii od różnych dostawców. Obserwacje te,

będące konsekwencją wnikliwej analizy podpartej odpowiednią teorią świadczą, że stosowana metoda EMR jest konkurencyjną w stosunku np. do metody XRD, za pomocą której tych zanieczyszczeń nie obserwowano.

Badania przeprowadzone w ramach niniejszej dysertacji stanowią doskonałe potwierdzenie tego, że spektroskopia elektronowego rezonansu magnetycznego (EMR) jest uniwersalną techniką, umożliwiającą uzyskanie cennych informacji dotyczących różnorodnych układów paramagnetycznych. Sprzyja temu: wysoka czułość pomiarowa, selektywność - możliwość pomiaru określonego związku w obecności wielu innych niezidentyfikowanych związków, stosunkowo krótki czas pomiaru, czy też nieskomplikowana preparatyka próbek. Zatem może stanowić skuteczny „instrument”, szybkiego i skutecznego wykrywania niepożądanych, z punktu widzenia zamierzonych własności zanieczyszczeń badanych materiałów.

Główną wartość merytoryczną rozprawy stanowią oryginalne wyniki rejestracji sygnałów rezonansowych w funkcji częstości i temperatury, oraz opis zależności kątowych linii rezonansowych otrzymanych w pasmach Q (35GHz) oraz X (9,5GHz). Szczegółowa analiza parametrów linii rezonansowych, wyznaczenie wartości głównych i orientacji tensora g, przy użyciu programu komputerowego (EPR-NMR) i ich analiza, pozwoliły na powiązanie tych parametrów ze strukturą medium badawczego. Należy pokreślić, że rozdziały IV i V, stanowią obszerny fragment rozprawy, z bardzo starannym przedstawieniem wielu parametrów charakterystycznych użytej metodzie zarówno wynikających z teorii jak i uzyskanych w eksperymencie na podstawie interpretacji rejestrowanych linii EMR. Właściwe oszacowanie wartości parametrów mikroskopowych typowych w badaniach spektroskopowych, ich stabelaryzowanie oraz graficzne prezentacje zasługują na szczególne podkreślenie.

W ocenie całości przedstawionej pracy należy pozytywnie ocenić jej poziom edytorski, sposób przedstawienia najpierw odpowiedniej teorii niezbędnej do zrozumienia diskutowanych zjawisk, następnie uzyskanych wyników, styl, poprawność i jasność językowa. Wszystkie te elementy czynią, że praca jest spójna z wyznaczonym celem. Niestety nie uniknięto również mankamentów, których lista jest dość długa. Jakkolwiek nie obniżają one merytorycznej zawartości opracowania w stopniu, który wymagałby jego przeredagowania, to jednak zasługują na krytyczną uwagę.

Dla ilustracji przytoczę kilka krytycznych spostrzeżeń:

1. Nadużywane określenia: „widmo -, widma -, widm - EMR”.... zamiast krzywa(e), linia(e) rezonansowa(e);
2. Str.7, w.10 od dołu: jest „ ... pod wpływem stałego pola magnetycznego i zmiennego prostopadłego układu szybkozmiennego”; powinno być : „...pod wpływem stałego pola magnetycznego i szybkozmiennego pola prostopadłego względem pola stacjonarnego”;
3. Str.15, w.10 od dołu: jest niezrozumiałe zakończenie zdania „...przypisane mu sztucznie w celu wyjaśnienia pewnych efektów krystalicznego pola elektrycznego i podobnych”;
4. Str.31, w.8 od dołu, jest: „(patrz rys. IV.3)”; powinno być: (patrz rys. III.8);
5. Str.37, w.9 od góry: „Pomiary te dają szerokie możliwości badawcze własności mikroskopowych, jak również komplementarnych”- co to oznacza?;
6. Str.44, w.5 od góry: jest „...odpowiednio częśc i moc mikrofalową”; powinno być: ...odpowiednio częstość i moc mikrofalową;
7. Str.52, w.2 od dołu, jest: „ Dla takich materiałów bardzo ważne są oddziaływania wymienne spinu pomiędzy pasmem przewodnictwa a zlokalizowanymi nośnikami jonów magnetycznych, pod wpływem pola magnetycznego”; lepiej brzmiałoby : Dla takich materiałów bardzo ważne są oddziaływania wymienne, pod wpływem przyłożonego zewnętrznego pola magnetycznego pomiędzy spinami z pasma przewodnictwa a zlokalizowanymi nośnikami jonów magnetycznych;
8. Str.56, w.9 od góry, jest: „...używając kryterium kształtu na wypukłej oraz zmiennej krzywiźnie, zarówno pozytywnie jak i negatywnie, wykonano klasyfikację...; co to oznacza?;
9. Str.66, w.3 od góry, jest: „W celu dokonania dogłębnej analizy widm EMR potrzebne są...” Zbyt przesadne określenie dogłębnej. Co to znaczy z punktu widzenia eksperymentatora?;
10. Autorka kilka razy używa określeń: „na powyższym” albo „poniższym” rys., co nie zawsze wynika z rozkładu strony; po prostu lepiej byłoby napisać na rys (-) i tutaj podać numer rysunku;
11. Str.144, w1 od dołu: na skutek niezbyt uważnej korekty komputerowej tekstu, pomyłono znaczenie przyjętych oznaczeń gramatury z zakresem pasm EMR,: jest „ w paśmie X-0,02g, w paśmie Q-0,001g”;
12. Dla ułatwienia czytania tekstu, należało na początku opracowania zamieścić wykaz ważniejszych symboli i skrótów używanych w pracy.

Choć wymienione niedociągnięcia w redakcji pracy (styl, znaki interpunkcyjne, szyk) psują ogólne wrażenie, to jednak omówiona wartość merytoryczna uzyskanych wyników nie budzi żadnych wątpliwości. Są one cenne i oryginalne i są dowodem na to, że Autorka rozprawy potrafi rozwiązać postawiony problem naukowy. Estetyka, rozłożenie akcentów łączenia krótkiego wstępu teoretycznego z opracowaniem graficznym i obliczeniowym wyników eksperymentu, zasługują na wyróżnienie. Uzyskane rezultaty badań przedstawione w rozprawie również dobrze świadczą o kwalifikacjach eksperymentalnych Autorki. Opracowanie może stanowić materiał źródłowy dla przyszłych młodych badaczy.

Stwierdzam, że przedłożona mi do recenzji rozprawa mgr Iwony Rogalskiej spełnia warunki stawiane rozprawom doktorskim w ramach obowiązujących przepisów i może być przedstawiona do publicznej obrony.

Recenzent:

dr hab. Ignacy Eryk Lipiński

Mierzyn

(emerytowany prof. ZUT Szczecin)



Mierzyn 03.08.2017