

Recenzja pracy doktorskiej

Mgr Zoi Barsovej pt.:

Właściwości fizykochemiczne spinelu $ZnCr_2Se_4$ domieszkowanego wybranymi pierwiastkami d- i f-elektronowymi

Niniejszą recenzję opracowano na zlecenie Dziekana Wydziału Nauk Ścisłych i Technicznych Uniwersytetu Śląskiego (z dnia 25.05.2020r).

Ocena istotności problemu naukowego rozprawy

Zasadniczym problemem podjętym w rozprawie doktorskiej pani mgr Zoi Barsovej są badania nad opracowaniem warunków syntezy nowych domieszkowanych materiałów polikrystalicznych i monokrystalicznych na bazie chromitów selenowych oraz ich fizykochemiczna charakterystyka.

Poszukiwanie nowych materiałów - związków chemicznych o szczególnych właściwościach funkcjonalnych, które stanowiłyby potencjał aplikacyjny w ważnych gałęziach przemysłu termo- elektronicznego jest niezwykle pasjonującym, a jednocześnie żmudnym procesem, szczególnie, kiedy chodzi o związki o strukturze spinelowej. Większość tych związków chemicznych cechuje się nietypowymi właściwościami fizykochemicznymi. Stwarza to szanse na zastosowanie takich materiałów również w nowych obszarach nauki czy techniki, np. do budowy nowych komputerów kwantowych. Do budowy takich urządzeń doskonale nadawałyby się półprzewodniki ferromagnetyczne, które właściwości ferromagnetyczne wykazują szczególnie w niskich temperaturach. Prace w wielu ośrodkach krajowych i zagranicznych nad nowymi materiałami (np. arsenek galu) wykazały, że można sterować własnościami magnetycznymi poprzez pole elektryczne. Stworzy to oczywiście szanse na tworzenie pamięci do komputerów, bez użycia ruchomych elementów mechanicznych, które niekiedy są zawodne. Trzeba również wspomnieć, że badania nad nowymi materiałami, które łączą zalety materiałów magnetycznych, i półprzewodnikowych,

dały początek nowej dziedzinie wiedzy jaką jest spintronika półprzewodnikowa. Domieszkowane chromity selenowe, które są przedmiotem niniejszej pracy doktorskiej uważane są za jedne z głównych związków, w których domieszki pierwiastka przejściowego mogą zakłócić porządek magnetyczny materiału i zmienić jego właściwości. Istnieją liczne doniesienia naukowe mówiące o tym, że unikatowe własności takich materiałów mogą być wykorzystane np. w tranzystorach, mikroprocesorach oraz laserach półprzewodnikowych, a także w komunikacji światłowodowej. Poszukiwanie nowych materiałów, które w przyszłości mogą stać się atrakcyjnym rozwiązaniem do wielu zastosowań, o których wspomniano, rozpoczyna się najczęściej od opracowania warunków tworzenia takich materiałów, (opracowania metod jego wytwarzania) - w sposób pozwalający otrzymać związek charakteryzujący się odpowiednimi właściwościami fizykochemicznymi.

W tym kontekście wybór tematyki pracy doktorskiej Pani mgr Zoi Barsovej jest w pełni uzasadniony z punktu widzenia przyjętej strategii wytworzenia materiałów oraz ich charakteryzowania pod wieloma względami. Przedłożona do recenzji praca doktorska wpisuje się ze swoją tematyką w interesujące i nader bardzo aktualne obszary badań poznawczych i aplikacyjnych nauk technicznych w obszarze chemii. Należy dodać, iż praca ta, wpisuje się także w nurt tematyki badawczej realizowanej w Instytucie Chemii Uniwersytetu Śląskiego.

Przedłożone do oceny opracowanie zostało przygotowane w formie oprawionego wydruku komputerowego formatu A4 o objętości 108 stron. Struktura rozprawy nie odbiega od przyjętych standardów dla tego rodzaju opracowań. Doktorantka podzieliła pracę na dwie zasadnicze części. Pierwsza z nich, zatytułowana „Część literaturowa”, zajmuje 51 stron. Tę część otwiera rozdział „Cel i zakres pracy”. Druga część, którą należy zaliczyć do części eksperymentalnej przedstawiona została na 57 stronach, co stanowi około 1/2 objętości pracy. Tą część pracy otwierają rozdziały „Wybór pierwiastków domieszkujących” oraz „Synteza binarnych selenków”. W praktycznym ujęciu są to rozdziały opisujące tradycyjnie „Materiał do badań”, Kolejne rozdziały „Synteza i charakterystyka spinelu $ZnCr_2Se_4$ domieszkowanego manganem”, „Synteza i charakterystyka spinelu $ZnCr_2Se_4$ domieszkowanego holmem”, „Synteza i charakterystyka spinelu $ZnCr_2Se_4$ domieszkowanego neodymem”, Odpowiadają „Wynikom badań oraz ich dyskusji”. Część praktyczną kończy rozdział „Podsumowanie i Wnioski”. Całość opracowania dopełnia „Literatura”. W spisie literatury, Doktorantka podaje 90 pozycji krajowych i zagranicznych, do których odwołuje się w swojej pracy doktorskiej. W tej grupie wyszczególniono również 2 pozycje współautorstwa Doktorantki opublikowane w czasopiśmie z wpływem IF. Praca zawiera 55 rysunków i 21 tabel.

Merytoryczna ocena pracy

Sformułowanie celu i zakresu pracy otwiera część teoretyczną, a następnie eksperymentalną pracy. Przedstawiony przez Doktorantkę cel rozprawy sprowadza się do „Opracowania warunków syntezy czteroskładnikowych związków o strukturze spinelowej oraz ich charakterystyki fizykochemicznej”. Do zrealizowania celu pracy Doktorantka zaproponowała przemyślany program badań pracy eksperymentalnej oraz umiejętnie dobrany układ technik badawczych obejmujący opis struktury otrzymanych materiałów, pomiary magnetyczne, elektryczne oraz analizę termiczną.

Szczegółowe studium literaturowe Doktorantka przedstawia w czterech zasadniczych rozdziałach. Autorka przedstawiła ogólną charakterystykę struktury spinelowej, a także omówiła czynniki wpływające na zmianę struktury spineli. Omówiła szczegółowo właściwości magnetyczne i elektryczne substancji chemicznych. Kolejne rozdziały zostały poświęcone scharakteryzowaniu spinelu $ZnCr_2Se_4$, a także scharakteryzowaniu wpływu domieszki na strukturę i właściwości mechaniczne związku bazowego. Doktorantka opisała zastosowanie chromitów selenowych, a także opisała metody ich otrzymywania. Ostatni rozdział poświęciła zastosowaniu metod badawczych do oceny struktury i właściwości fizykochemicznych materiałów. Ta część rozprawy jest dobrze przygotowana. Studium literaturowe zostało przeprowadzone w sposób przejrzysty i logiczny. Tekst rozdziałów został napisany w sposób encyklopedyczny, dość zwięzły i skompensowany. Omówiona problematyka w części literaturowej koresponduje z tematem pracy oraz problematyką zaprezentowaną w części praktycznej.

Rozdziały opisane w „Części eksperymentalnej” są najważniejszymi rozdziałami w pracy doktorskiej Pani mgr Zoi Barsovej. Przeprowadzone badania mają charakter doświadczalny. Dla realizacji postawionego celu, Doktorantka wykonała szeroki program badań eksperymentalnych, który obejmował:

- 1) Próby syntezy binarnych selenków $ZnSe$, $MnSe$, $NdSe$ i Cr_2Se_3 oraz synteza polikrystalicznego spinelu $ZnCr_2Se_4$ domieszkowanego manganem (związek $Zn_{1-x}Mn_xCr_2Se_4$).
- 2) Próby syntezy monokryształów spinelu $ZnCr_2Se_4$ domieszkowanych holmem oraz domieszkowanych meodymem.
- 3) Badania składu chemicznego (XPS), oraz parametrów strukturalnych z wykorzystaniem dyfraktometrii rentgenowskiej z udziałem metody Rietvelda oraz mikroskopii skaningowej.
- 4) Badania właściwości cieplnych (TG-badania termo-grawimetryczne) i (DSC- różnicowa kalorymetria skaningowa).

5) Badania właściwości magnetycznych i elektrycznych wytworzonych związków $Zn_{1-x}Mn_xCr_2Se_4$ oraz monokryształów.

W tym miejscu, wymaga podkreślenia fakt, że zaproponowana tematyka badawcza jest ukierunkowana na wszechstronną (z racji doboru metod badawczych) i wnikliwą ocenę właściwości fizykochemicznych materiałów będących przedmiotem badań.

Doktorantka zastosowała różnorodne techniki badawcze do swoich badań. Badania strukturalne Doktorantka prowadziła z wykorzystaniem: skaningowej mikroskopii elektronowej z wykorzystaniem analizatora EDS i rentgenowskiej analizy fazowej. Badania właściwości magnetycznych obejmowały pomiary elektryczne (SQUiD i silne pola). Przeprowadzono również badania właściwości elektrycznych z wykorzystaniem metody czteropunktowej. Dodatkowo przeprowadzono badania z wykorzystaniem analizy termicznej (DSC/TG).

Oceniając tę część pracy, muszę stwierdzić, iż Doktorantka zebrała sporych rozmiarów materiał z badań. Część eksperymentalna recenzowanej rozprawy została przygotowana starannie. Widać, że doktorantka dołożyła starań aby zadbać o najwyższą jakość materiałów wyjściowych poprzez odpowiednie przygotowanie eksperymentów. Szczególnie doceniam zastosowanie modeli termodynamicznych do określenia warunków reakcji i krystalizacji związków. Opisy eksperymentów są kompletne, a ustalenia korelacji np. pomiędzy parametrami sieciowymi otrzymanych związków, a ilością manganu, czy też ilości jonów holmu czy jonów neodymu, w oparciu o przeprowadzone badania nie budzą zastrzeżeń. Podkreślam duży wysiłek włożony w pełną charakteryzację struktury otrzymywanych związków: scharakteryzowanie parametrów sieciowych, parametrów anionowych, długości wiązań i kątów między nimi. Próbkę opisu właściwości magnetycznych i elektrycznych również oceniam wysoko. Załączone rysunki pokazujące izotermy namagnesowania oraz molową podatność magnetyczną w funkcji temperatury są przejrzyste i dobrze uzupełniają tekst, który jest napisany poprawnie. Również wykresy, na których pokazano zmiany przewodności elektrycznych w funkcji temperatury są przejrzyste i pozwalają dobrze zrozumieć diskutowane wyniki. Dokładnie przeprowadzono badania stabilności termicznej wytworzonych związków.

Wymaga tu podkreślenia fakt, że badania przedstawione w tej części pracy są żmudne jednakże mają dużą wartość poznawczą. Otrzymane bowiem wyniki badań są istotne i nie budzą zastrzeżeń w odniesieniu do metodyki pomiaru i sposobu interpretacji. W tym miejscu należy stwierdzić, iż przyjęte przez Doktorantkę główne założenia pracy były słuszne, a cel pracy został sformułowany prawidłowo.

Muszę zaznaczyć, iż tekst rozprawy został przygotowany z poszanowaniem reguł języka polskiego. Strona redaktorska pracy nie budzi większych zastrzeżeń, gdyż błędy redakcyjne były nieliczne.

Wymienię najważniejsze uchybienia:

Str. 33. Rys. 13. Uważam, że wskazane byłoby opisać etapy procesu spiekania.

Str.42. Rys. 18. Jak słusznie podano na rys. 18 jest to schemat dyfraktometru a nie dyfraktometr.

Czuję się zobligowana do poruszenia kilku kwestii dyskusyjnych, do których Pani mgr Zoia Barsova będzie miała możliwość ustosunkować się podczas publicznej obrony:

1) Na str. 53 czytamy: Ampuły zostały umieszczone w piecu komorowym i wygrzewane były w piecu w temperaturze 800°C przez 240 godzin. (Synteza binarnych selenków). Natomiast na str. 54. Czytamy, że ampuły były wygrzewane w piecu w temperaturze 900°C przez 240 godzin.

Proszę o informacje na podstawie jakich badań/wskazań dokonano takiej obróbki materiału?

2) Wytworzono monokryształy spinelu $ZnCr_2Se_4$ domieszkowanych holmem oraz domieszkowanych meodymem oraz dokonano ich charakterystyki. Wykazano, że monokryształy te wykazują różnice w strukturze. Proszę o odpowiedź na pytanie: Jakie są potencjalne możliwości zastosowania jednych i drugich monokryształów.

3) Uważam, że zabrakło rozdziału w którym omówiony byłby obecny stan wiedzy na temat nowych materiałów, analizowanych w rozprawie doktorskiej. Brakuje mi również pełniejszego odniesienia porównawczego do danych literaturowych. (Na stronie 32 jest niewielki rozdział poświęcony zastosowaniu chromitów selenowych).

Pytania dyskusyjne nie umniejszają mojej pozytywnej opinii o recenzowanej pracy. Stwierdzam, iż przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska stanowi cenną bazę informacji dla dalszych, celowych badań aplikacyjnych nad nowymi materiałami na bazie chromitów selenowych. Przedstawione i opisane w pracy wyniki badań wytyczają kierunki dalszych prac nad tymi materiałami.

Do najważniejszych osiągnięć pracy doktorskiej należą:

- 1) Dokonanie pełnej charakterystyki spinelu $ZnCr_2Se_4$ pod względem właściwości fizykochemicznych i struktury.
- 2) Określenie optymalnych warunków (parametrów) syntezy odpowiadających za morfologię i właściwości fizykochemiczne.
- 3) Dokonanie pełnej charakterystyki otrzymanego związku o wzorze ogólnym $Zn_{1-x}Mn_xCr_2Se_4$ otrzymanego poprzez wbudowanie jonów manganu do spinelu $ZnCr_2Se_4$.

- 4) Dokonanie pełnej charakterystyki otrzymanych monokryształów o wzorze ogólnym: $Zn[Cr_{2-x}Ho_3]Se_4$ oraz $(Zn_{1-x}Nd_3)Cr_2Se_4$ otrzymanych poprzez wbudowanie odpowiednio jonów holmu oraz neodymu do spinelu $ZnCr_2Se_4$.
- 5) Wykazanie, iż można projektować procesy syntezy nowych związków chemicznych na bazie domieszkowanych chromitów selenowych do zastosowań jako materiały o interesujących właściwościach fizykochemicznych.

Wniosek końcowy

Moja ogólna ocena pracy jest pozytywna. Doktorantka rozwiązała problemy o ważnym znaczeniu poznawczym i technologicznym z zakresu opracowania warunków syntezy związków o strukturze spinelowej i badania ich właściwości funkcjonalnych, ponadto wykazała się niezbędną wiedzą z zakresu przedmiotu pracy. O dobrym poziomie naukowym opiniowanej pracy świadczy również kompleksowe ujęcie problemu, a także dbałość o staranność opisów zjawisk strukturalnych i fizykochemicznych.

Stwierdzam, że przedłożona do recenzji rozprawa doktorska Mgr Zoi Barsovej pt.:

„Właściwości fizykochemiczne spinelu $ZnCr_2Se_4$ domieszkowanego wybranymi pierwiastkami d- i f-elektronowymi ”

spełnia wymagania określone w ustawie o stopniach naukowych i tytule naukowym. W związku z tym wnoszę o przyjęcie rozprawy mgr Zoi Barsovej i dopuszczenie jej Autorki do publicznej obrony.

