



## Recenzja rozprawy doktorskiej

Strona | 1

pt. "Stany ładunkowe, spinowe i lokalne otoczenia domieszki manganu w  $ZrO_2$  stabilizowanym itrem"

autorstwa Pani mgr inż. Joanny Stępień

Recenzowana rozprawa doktorska pt. „Stany ładunkowe, spinowe i lokalne otoczenia domieszki manganu w  $ZrO_2$  stabilizowanym itrem” wykonana została przez Panią mgr inż. Joannę Stępień na Wydziale Fizyki i Informatyki Stosowanej, Akademii Górniczo-Hutniczej im. Stanisława Staszica w Krakowie, pod kierunkiem prof. dr hab. Czesława Kapusty jako promotora i dr hab. inż. Marcina Sikory jako promotora pomocniczego.

Wykorzystanie źródeł promieniowania synchrotronowego do badań fazy skondensowanej pozwala na zdobycie wielu cennych informacji o własnościach różnorodnych materiałów stosowanych w przemyśle. Spektroskopia promieniowania X, zarówno z punktu widzenia absorpcji jak i emisji, należy wciąż do ważnych technik pozwalających na prowadzenie szerokiego spektrum badań fazy skondensowanej. Zastosowanie techniki XAS (X-ray Absorption Spectroscopy), XES (X-ray Emission Spectroscopy) oraz magnetometrii pozwala na określenie własności magnetycznych, stanów spinowych i ładunkowych oraz lokalnej struktury.

Pani mgr inż. Joanna Stępień zainteresowała się dwutlenkiem cyrkonu z uwagi na ciekawe własności tego materiału jako przewodnika jonowego. Okazuje się, że domieszkowanie tego materiału metalami przejściowymi z grupy 3d przy stabilizacji itrem powoduje modyfikacje szeregu własności tego tlenku co jest interesujące z punktu widzenia przemysłu paliwowego. Dlatego też Pani Stępień postawiła sobie za zadanie przeprowadzenie badań własności tego tlenku domieszkowanego manganem w obecności tlenku itru ( $Y_2O_3$ ).



W tym celu wykorzystano metody magnetometryczne oraz XAS a w szczególności XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) i EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) jak też XES. Wykorzystując metody magnetometryczne określono moment magnetyczny poszczególnych próbek (stężenia manganu wynosiły: 0; 2,5; 5,0; 10,0; 15,0; 20,0; 25,0 mol%), ich namagnesowanie, efektywny moment magnetyczny co pozwoliło na określenie przejść fazowych. Wykorzystując natomiast promieniowanie synchrotronowe w Europejskim Centrum Promieniowania Synchrotronowego ESRF w Grenoble we Francji oraz w HASYLAB w Hamburgu w Niemczech zastosowano techniki XAS i XES w celu określenia stopnia utlenienia manganu w poszczególnych próbkach, określenia lokalnej struktury wokół atomów manganu, itru i cyrkonu (położenie sąsiadów), określenie lokalnych struktur krystalicznych, oraz moment spinowy manganu.

Recenzowana rozprawa zawiera się na 82 stronach, posiada wstęp, 4 rozdziałów merytorycznych, podsumowanie, wnioski oraz bibliografię zawierającą 52 pozycje. Tekst ilustrowany jest kolorowymi rysunkami, wykresami oraz tabelami. Na początku rozprawy autorka zamieściła przydatny dla czytelnika wykaz skrótów i nazw używanych w tekście. Praca wyposażona jest w 5 dodatków, które zawierają szczegółowe opisy stosowanych w pracy procedur i analiz.

Dość jasno określono cel pracy natomiast zabrakło postawienia tezy tej rozprawy. Rozumiem, że podczas publicznej obrony teza zostanie postawiona a doktorantka dokona jej obrony.

Praca napisana jest bardzo ciekawie i zasługuje na uznanie. Autorka rozpoczyna każdy rozdział od wstępu teoretycznego a następnie płynnie przechodzi do opisu eksperymentu, otrzymanych wyników i kończy krótkim podsumowaniem. Muszę przyznać, że takie ujęcie rozprawy zwróciło moją szczególną uwagę i spotkało się z dużym uznaniem. Edukacyjny walor tej rozprawy jest nie do przecenienia, albowiem stanowi ona bardzo dobre źródło literaturowe dla przyszłych studentów chcących zapoznać się zarówno z podstawami teoretycznymi, procedurami eksperymentalnymi jak i zastosowaniem technik spektroskopowych XAS i XES oraz technikami magnetometrycznymi. Na uwagę zasługuje staranność przygotowania



wykresów, dbając o jednolity dla całej rozprawy układ kolorystyczny, co bardzo ułatwiło czytanie i zrozumienie otrzymanych wyników.

Cytując za autorką rozprawy należy podsumować, że „Przeprowadzone w pracy badania dwutlenku cyrkonu stabilizowanego itrem i domieszkowanego manganem wykonane przy pomocy spektroskopii absorpcji i emisji promieniowania X oraz magnetometrii dostarczyły szczegółowych informacji o lokalnym otoczeniu, stanach ładunkowych i spinowych Mn oraz ich ewolucji ze zmianą stopnia domieszkowania. W szczególności, określenie średniego stopnia utlenienia manganu pozwoliło na oszacowanie koncentracji wakancji tlenowych – parametru ważnego z punktu widzenia zastosowań tych materiałów jako przewodniki jonowe.”

Strona | 3

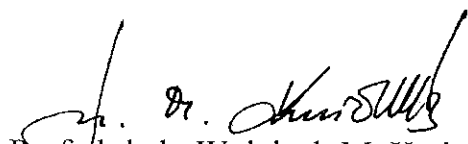
Z obowiązku recenzenta muszę zwrócić również uwagę na drobne błędy edytorskie, które jednak nie umniejszają wartości rozprawy i staranności jej opracowania. I tak przykładowo, pomijając drobne literówki:

- str. 15 i dalsze – autorka używa określenia *koncentracja*, podczas gdy dbając o czystość języka polskiego powinniśmy używa określenia *stężenie*,
- str. 15 – określenie *dobre właściwości mechaniczne* jest slangiem i należało by określić co to znaczy **dobre**,
- str. 16 – zbytne zaufanie automatycznemu korektorowi edytora tekstu prowadzi czasami do zabawnych określeń takich jak tutaj: *albo z wakacjami albo z pustymi sąsiednimi miejscami* zapewne chodziło o *wakancje*,
- str. 17 – określenie *bardziej obiecujące* w podpisie rysunku 1.2.1.1 jest slangiem i należało by określić co to znaczy **bardziej obiecujące**,
- str. 25 – pisząc o spinie należało by określić czy mowa jest o liczbie spinowej  $\frac{1}{2}$  czy spin  $\frac{1}{2} \hbar$ ,
- str. 45 – na rys. III.2.2.2. brak wyjaśnienia symboli *A, A', B, C, D, c, d, e*
- str. 47 – szkoda, że nie pokazano na rysunku liniowej zależności pomiędzy energią krawędzi absorpcji a średnim stopniem utlenienia,
- str. 47 – rys. III.3.1.3. użyto określenia *nominalna zawartość manganu* nie podając jednostki czy ustosunkowując się do oznaczenia,
- str. 49 – rys. III.3.3.2 nie podano opisu do punktów 1, 2a, 2b, 3a, 3b, 3c, 4,



- str. 50 – podano *ilość wakancji*, skoro wakancje są policzalne należało użyć określenia *liczba wakancji*,
- str. 50 – na rysunkach III.3.3.4 należało podać ten sam zakres energetyczny.

Podsumowując, stwierdzam, że wyniki z przeprowadzonych badań mają istotny wpływ na stan naszej wiedzy o materiałach stosowanych jako przewodniki jonowe oraz na rozwój technik pomiarowych z wykorzystaniem promieniowania X. Dlatego też, biorąc pod uwagę ogrom pracy, jaki został włożony przez Panią mgr inż. Joannę Stępień w zaplanowanie i przeprowadzenie eksperymentów, opracowanie otrzymanych wyników pomiarowych oraz ich interpretację, stwierdzam, że przedstawiona mi do recenzji rozprawa doktorska spełnia wymagania stawiane pracom doktorskim określone w *Ustawie z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki* oraz w *Rozporządzeniu Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego z dnia 22 września 2011 r. w sprawie szczegółowego trybu przeprowadzania czynności w przewodach doktorskim i habilitacyjnym oraz w postępowaniu o nadanie tytułu profesora* i **wnioskuję o dopuszczenie Pani mgr inż. Joanny Stępień do dalszych etapów przewodu doktorskiego.**

  
Prof. dr hab. Wojciech M. Kwiatek