

Kraków, 10.09.2015.

Prof. dr hab. Kazimierz Łątka  
Uniwersytet Jagielloński  
Instytut Fizyki im. Mariana Smoluchowskiego  
Zakład Radiospektroskopii  
ul. Prof. Stanisława Łojasiewicza 11  
30-348 Kraków  
Telefon służbowy: 12 664 4668  
e-mail: [uflatka@cyf-kr.edu.pl](mailto:uflatka@cyf-kr.edu.pl)

## RECENZJA

pracy doktorskiej Pani mgr inż. Joanny Stępień p.t.:

### **"Stany ładunkowe, spinowe i lokalne otoczenia domieszki manganu w $ZrO_2$ stabilizowanym itrem"**

Praca doktorska Pani mgr inż. Joanny Stępień napisana została w języku polskim i przedstawia wyniki wszechstronnych badań serii próbek domieszkowanego manganem tlenku cyrkonu stabilizowanego itrem o nominalnym składzie chemicznym wyrażonym wzorem  $Mn_x(Y_{0,148}Zr_{0,852})_{1-x}O_{2,6}$  gdzie nominalne zawartości Mn wynosiły odpowiednio 0; 2,5; 5,0; 10,0; 15,0; 20,0 i 25,0 mol%. Zgodnie z tytułem pracy podstawowym celem pracy było zbadanie stanów ładunkowych i spinowych oraz lokalnego otoczenia domieszek Mn. Realizację tego celu zapewniły trzy podstawowe techniki badawcze to jest badania magnetometryczne oraz pomiary spektroskopowe absorpcji (XAS) i emisji promieniowania X (XES). W szczególności wykonane pomiary XAS w zakresie przykrawędziowym (XANES) pozwoliły na śledzenie zmian średniego stopnia utlenienia manganu, który, jak stwierdzono eksperymentalnie, rośnie ze wzrostem poziomu domieszkowania. Należy zaznaczyć, że wybrane metody pomiarowe mają charakter komplementarny pozwalający na ocenę zmian ładunkowych i spinowych w funkcji koncentracji x domieszkowanego manganu a przy tym zastosowane metody spektroskopowe XAS i XES posiadają charakter selektywny umożliwiając indywidualne sondowanie lokalnych otoczeń manganu, itru i cyrkonu. Warto także podkreślić, że tematyka recenzowanej pracy jest bardzo aktualna, nie tylko z powodu wykonywanych badań podstawowych ale także ze względu na liczne, wymienione w pracy, zastosowania praktyczne. Wielką zaletą omawianej pracy doktorskiej jest jej zwięzłość. Całość pracy zawarta jest w

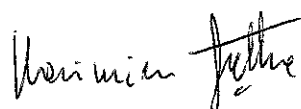
ramach 82 stron tekstu a w jej skład poza stroną tytułową wchodzi: podziękowania, przydatna lista używanych skrótów, jednostronny ale kompetentny wstęp i 6 kolejnych rozdziałów po których dołączony jest dodatek i bibliografia. W rozdziale I podane zostały podstawowe informacje na temat struktury tlenku cyrkonu i jego modyfikacji, natomiast w rozdziałach II, III i IV przedstawione zostały odpowiednio krótkie opisy stosowanych metod, to jest, magnetometrycznych, XAS i XES wraz z otrzymanymi rezultatami badań i ich interpretacją. Podsumowanie wyników i końcowe wnioski zaprezentowano w rozdziale V i VI. W paragrafach od A - E dodatku załączone zostały szczegółowe wyniki pomiarów oraz pełniejsze opisy procedur analizowania danych.

W moim odczuciu, praca doktorska Pani mgr inż. Joanny Stępień napisana jest w sposób bardzo przejrzysty i staranny a do jej najważniejszych rezultatów należy zaliczyć informacje uzyskane z analizy pomiarów XANES na temat zależności średniego stopnia utlenienia Mn w badanym układzie od zawartości x manganu oraz rejestrację zmian stanu spinowego w funkcji koncentracji x dla tego pierwiastka dokonaną przy użyciu metody XES. Niezwykle intrygującą sprawą jest znaleziona rozbieżność między wartościami momentów magnetycznych otrzymanych tą ostatnią metodą a odpowiednimi wartościami wyznaczonymi z pomiarów magnetometrycznych. Rozbieżność tę Autorka pracy wiąże z niecałkowitym wygaszeniem magnetycznego momentu orbitalnego manganu. Rozstrzygnięcie tego problemu, wymagałoby jednak dodatkowych badań, na przykład, z użyciem metody magnetycznego dichroizmu kołowego promieniowania X (XMCD). Bardzo pouczające jest przedstawione w pracy modelowanie widm XANES dla krawędzi K manganu w zależności od zmian stałych sieciowych oraz w zależności od liczby wakancji tlenowych lub zmiany położenia najbliższych sąsiadów przez przysuwanie atomów tlenu do atomu centralnego Zr w pierwszej strefie koordynacyjnej. W analogii do modelowania XANES przeprowadzona została analiza wpływu pojawiania się wakancji tlenowych oraz przybliżania atomów tlenu do jonu centralnego Zr na widma EXAFS dla Mn:K. Szczegółowa analiza części rzeczywistej i urojonej widm EXAFS uzyskanych dla poszczególnych koncentracji x pokazała, że obok skokowej zmiany widm przy wytrącaniu fazy  $Mn_3O_4$ , powyżej ustalonej zawartości manganu, zachodzi także ciągła ewolucja lokalnej struktury, co potwierdza także stosowna analiza widm XANES. Porównanie widm eksperymentalnych EXAFS (Mn:K) dla skrajnych koncentracji manganu z widmami symulowanymi dla manganu metalicznego oraz

tlenków MnO i Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wyklucza obecność tego typu wytrąceń w badanych próbkach, natomiast użyte metody badań dają możliwość oszacowania wielkości wytrąceń w postaci Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> dla próbek o najwyższych zawartościach Mn (x=0.2 i x=0.25). Doświadczalne wyznaczenie średniego stopnia utlenienia manganu pozwoliło Autorce na oszacowanie koncentracji wakancji tlenowych a co za tym idzie na przewidzenie zależności przewodnictwa jonowego od koncentracji manganu co ma duże znaczenie dla wykorzystanie badanych materiałów do zastosowań technicznych.

Jako recenzent, nie mam uwag krytycznych gdyż w mojej opinii metody doświadczalne zostały trafnie dobrane a uzyskane wyniki poddano dogłębnej analizie teoretycznej uzyskując bardzo ważne wnioski odnośnie lokalnych właściwości elektronowych. Również strona językowa pracy i szata graficzna nie budzi specjalnych wątpliwości. To co mnie trochę zaskakuje to brak w bibliografii choćby jednej oryginalnej pracy Autorki z dziedziny prezentowanej w ocenianej pracy doktorskiej. Mam jednak nadzieję, że tego rodzaju praca wkrótce zostanie opublikowana w czasopiśmie o zasięgu międzynarodowym gdyż zgromadzone w omawianej pracy wyniki uważam za bardzo wartościowe i w dużej mierze mające charakter pionierski ze względu na nowoczesność użytych metod spektroskopowych.

W podsumowaniu pragnę stwierdzić, że cel badawczy recenzowanej rozprawy został w pełni wykonany przynosząc wiele ważnych i nowych rezultatów, które poszerzyły naszą wiedzę o strukturze elektronowej i właściwościach magnetycznych badanego układu, a uzyskane wyniki stanowią cenny wkład w dziedzinę fizyki ciała stałego i dlatego z pełnym przekonaniem mogę powiedzieć, że rozprawa ta całkowicie spełnia wszystkie wymogi obowiązującej ustawy o stopniach naukowych. W związku z powyższym wnioskuję o dopuszczenie Pani mgr inż. Joanny Stępień do dalszych etapów przewodu doktorskiego.



Prof. dr hab. Kazimierz Łątka