



Prof. dr hab. Ryszard **JAKUBAS**

Kierownik Zespołu Ferroelektryków i Ciekłych Kryształów

ul. F. Joliot-Curie 14

50-383 Wrocław

e-mail: ryszard.jakubas@chem.uni.wroc.pl

Wrocław, 2021-06-15

Recenzja rozprawy doktorskiej :

**„Wpływ struktury krystalicznej na właściwości fizykochemiczne M-heksaferrytu oraz
wybranych polimerów koordynacyjnych – potencjalnych materiałów multiferroicznych”**

mgr Katarzyny Pasińskiej

Podstawę formalną wykonania recenzji stanowi decyzja Rady Naukowej Instytutu Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN we Wrocławiu z dnia 27 marca 2017 r.

Przedłożona mi do oceny rozprawa mgr Katarzyny Pasińskiej podsumowuje prace badawcze wykonane w oddziale Badań Strukturalnych INTiBS PAN pod kierunkiem dr. hab. Anny Gągor - uznanej specjalistki w obszarze badań strukturalnych oraz przemian fazowych. Dysertacja ma postać zbioru siedmiu artykułów oryginalnych, opatrzonej wstępem, krótkim streszczeniem wszystkich artykułów i podsumowaniem w języku polskim. Nie zostały dołączone deklaracje współautorów publikacji, ale doktorantka w przewodniku szczegółowo opisała swój udział w każdej z prac.

Tematyka rozprawy doktorskiej dotyczy charakterystyk fizykochemicznych dwóch rodzajów multiferroików, tj. ferrytów strontowych $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ o strukturze heksagonalnej typu M, (heksaferrytów SrM) oraz polimerów koordynacyjnych $[\text{H}_2\text{dabco}][\text{M}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (gdzie: M(II) : Mg, Co, Zn). Elementem łączącym te dwie grupy związków jest występowanie zjawiska multiferroiczności, natomiast fizykochemia i struktura tych materiałów są zdecydowanie różne. Heksaferryty strontowe stanowią treść pięciu publikacji (A1-A5), w których autorem korespondencyjnym jest promotor pomocniczy dr Andrzej Hilczer (IFM w Poznaniu). Z kolei dwie prace, A6 i A7, dotyczą szczawianów metali (II) Co, Zn, Mg,

zawierających w strukturze kation DABCO (1,4-diazabicyklo[2,2,2]oktanu). Autorem korespondencyjnym w tych dwóch pracach jest doktorantka.

Osiągnięcia kandydatki wchodzące w zakres rozprawy doktorskiej ukazały się w kilku pracach opublikowanych w bardzo dobrych czasopismach z obszaru chemii materiałów (*Applied Phys. Lett*, *Dalton Transactions* czy *J. Mater. Chem. C*). Wysoka ranga czasopism świadczy o istotności naukowej badań doktorantki, a dodatkowo pozwala oczekiwać rzetelności procesu recenzenckiego. Udział własny mgr Pasińskiej w powyższych publikacjach obejmował całość wykonanych prac syntetycznych, badania rentgenograficzne oraz redakcję manuskryptów. Godnym podkreślenia elementem była umiejętność łączenia wyników syntetycznych z eksploracją właściwości materiałowych, realizowane we współpracy z innymi grupami.

Rozprawa została opracowana na dobrym poziomie edytorskim, z nielicznymi niedociągnięciami. Zawiera większość elementów charakterystycznych dla standardowej pracy doktorskiej, przedstawionych w sposób skondensowany na około 40 stronach: cel pracy, wstęp, metody syntezy badanych związków, stosowane metody badawcze, wyniki eksperymentalne i dyskusja, podsumowanie oraz CV. W części końcowej przewodnika są załączone publikacje wchodzące w zakres rozprawy. Wstęp jest napisany bardzo skrótowo, ale dobrze wprowadza czytelnika w tematykę przedstawioną w pracy. Najlepiej jest rozwinięta część dotycząca metody syntezy materiałów, w czym niewątpliwie dobrze czuje się doktorantka. Cel pracy jest przedstawiony na początku, a powinien przecież być wynikiem analizy danych literaturowych ujętych we wstępie.

Cykl prac A1-A5 dotyczy charakterystyk magnetoelektrycznych heksaferrytów strontowych SrM typu M oraz domieszkowanych jonami Nd^{+3} , Al^{+3} i Sc^{+3} . Trzeba tu zaznaczyć, iż tematyka heksaferrytów jest już szeroko opisana w literaturze, a związek prototypowy, tj. $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ jest znany od kilkudziesięciu lat i poświęcono mu już wiele prac. Ceramiki oparte na $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ oraz ich modyfikacje są ważne aplikacyjnie, stąd wynika prawdopodobnie potrzeba kontynuacji takich badań (istotne byłoby tu zajęcie stanowiska przez doktorantkę podczas obrony pracy). Dla SrM domieszkowanego jonami M^{+3} wykonano głównie charakterystyki dielektryczne, zbadano wpływ domieszek na odpowiedzi dielektryczne i pokazano, że materiały te posiadają charakterystyki podobne do szkła dipolowego. Ważnym osiągnięciem było też pokazanie, że kryształy te posiadają ferrimagnetyczną pętlę histerezy. Uzyskane wyniki wnoszą istotny wkład do literatury poświęconej ceramikom heksaferrytowym.

Za najwartościowszy wynik tej rozprawy uważam zaprojektowanie, syntezę i charakterystykę nowych ferroelektryków (polimerów koordynacyjnych), tzw. hybryd organiczno-nieorganicznych na bazie szczawianów metali(II) zawierających w strukturze kation DABCO (tj. 1,4-diazabicyklo[2,2,2]oktan). Szczególnie chciałbym wyróżnić pochodną Zn, (DZnOH), która wykazuje PF ferroiczną $2/mF2$ ($P2_1/n \rightarrow 2_1$) (nieferroelastyczną). Ferroiczność jest związana z pojawieniem się polaryzacji spontanicznej (P_s) poniżej 207 K. Ferroelektryczność w tym związku potwierdziło uzyskanie pętli histerezy dielektrycznej oraz indukowanie odwracalnego prądu piroelektrycznego w fazie niskotemperaturowej. Wyniki dielektryczne są przedstawione w sposób bardzo profesjonalny, niemniej jednak nasuwa mi się pytanie, bardziej jako ciekawość recenzenta niż zarzut: czy zaobserwowano tzw. spowolnienie krytyczne makroskopowego czasu relaksacji w okolicy PF 207 K? Byłby to niewątpliwy dowód na obecność mechanizmu fazowego typu „porządek-nieporządek” dla przemian ciągłych. A jeżeli nie ma takiego efektu czy jego symptomów, to dlaczego?

Drugi w kolejności ważny wynik to odkrycie następnego ferroelektryka z podgrupy $H_2DABCO[M(C_2O_4)_2] \cdot 3H_2O$ na bazie Co i „ewentualnie” Mg (tę wątpliwość wyjaśnię przy okazji pytań) przedstawiony w publikacji A7. Pochodna Co została kompleksowo scharakteryzowana i wyjaśniono mechanizm przemian fazowych. Wszystkie trzy pochodne (Zn, Co i Mg) są izostrukuralne, wykazują PF w zbliżonym zakresie temperatur 203-219 K. Pokazano, że mechanizm PF paraelektryk-ferroelektryk dla tych pochodnych jest związany z dynamiką cząsteczek wody, a więc diametralną przebudową usieciowania wiązań wodorowych, natomiast rola dynamiki kationów DABCO jest drugorzędna (co jest bardzo zaskakujące). W związku z tym mam uwagę: czy próbowano sprawdzić wpływ efektu izotopowego ($H \rightarrow D$) w tych związkach na właściwości dynamiczne ferroelektryków, a szczególnie wielkość przesunięcia temperatury Curie? Taki wynik rzuciłby dodatkowe światło na mechanizm PF. Kolejne uwagi dotyczą charakterystyk dielektrycznych D_{CoOH} i D_{MgOH} przedstawionych w pracy A7. Rys. 6 i 8 nie są spójne, jeśli chodzi o wartości ϵ' (dotyczy Co). Najważniejsza uwaga dotyczy braku uzyskanej pętli histerezy dielektrycznej zarówno dla pochodnych Co, jak i Mg. Autorzy publikacji w sposób nieco autorytatywny/bezkrytyczny wskazują na obecność uporządkowania ferroelektrycznego, co może budzić pewne wątpliwości. Praca została opublikowana w bardzo dobrym czasopiśmie (*J Mater Chem c*), otrzymała pozytywną i rzetelną recenzję, ale moją rolą jest wypunktowanie

pewnych niedociągnięć. Pytanie jest więc następujące : jak wyglądały pętle histerezy dielektrycznej czy ewentualnie pomiary piroelektryczne (nie ma ich w SM).

Rys . 14a (w przewodniku) i rys.6a w publikacji A7 nie są spójne .

Kolejne pytanie dotyczy procesu relaksacji dielektrycznej. Przy rozważaniach procesów relaksacyjnych w DCoOH (A7) nie był uwzględniany czy sygnalizowany proces związany z dynamiką domen ferroelektrycznych. Jaka jest opinia doktorantki?

W „Conlusions” (A7) autorzy napisali, że związki (Co,Mg i Zn) wykazują przemiany fazowe przy około 200 K , sądzę jednak , że nie wszystkie, tylko temperatury Curie są zawarte w zakresie 203-217K.

Szczególnie interesującym wynikiem jest znalezienie silnych oddziaływań antyferromagnetycznych poniżej 7 K w DCoOH związanych z obecnością momentów magnetycznych Co(II). Związek ten wykazuje właściwości multiferroiczne, będące wynikiem sprzężenia polaryzacji elektrycznej i namagnesowania. Wynik ten jest istotną nowością a same multiferroiki wzbudzają ostatnio duże zainteresowanie w związku z potencjalnymi zastosowaniami.

Warte podkreślenia są wszystkie osiągnięcia naukowe kandydatki: jest współautorką 14 prac (7 z tematyki doktoratu) opublikowanych z renomowanych czasopismach z listy filadelfijskiej . Doktorantka brała aktywny udział w 31 konferencjach i seminariach w latach 2013-2020. Kierowała dwoma grantami badawczymi oraz była laureatką trzech stypendiów.

Podsumowując, uważam, że mgr Katarzyna Pasińska jest zaangażowaną i pracowitą eksperymentatorką, która pod opieką swego promotora zdobyła znaczne doświadczenie badawcze w zakresie badań strukturalnych oraz samodzielnego prowadzenia pracy naukowej. Przedłożona przez doktorantkę dysertacja stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego (zaprojektowanie i charakterystyka nowo odkrytych ferroelektryków tzw. hybryd organiczno-nieorganicznych). Praca spełnia ustawowe wymogi stawiane pracom doktorskim określone w art. 13 ustawy z dn. 14.03.2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. 2017, poz. 1789) oraz rozporządzenie Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego z dn. 30.01.2018 r. w sprawie szczegółowego trybu przeprowadzania czynności w przewodzie doktorskim , w postępowaniu habilitacyjnym oraz w postępowaniu o nadanie tytułu profesora (Dz. U. 2018, poz. 261.)

Rozprawa, mimo że stanowi kompilację prac wieloautorskich, jest w miarę tematycznie spójna i można w niej wyróżnić problem badawczy rozwiązany samodzielnie przez kandydatkę. Na podstawie powyższej oceny, wnioskuję o dopuszczenie pani Katarzyny Pasińskiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

