

prof. dr hab. Katarzyna Stadnicka
emeryt. prof. zw.
Zakład Krystalochemii i Krystalofizyki
Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński



UNIwersytet
JAGIELLOŃSKI
W KRAKOWIE

Kraków, 26.06.2021r.

Recenzja pracy doktorskiej Pani Katarzyny Pasińskiej

Wydział Chemii

p.t. Wpływ struktury krystalicznej na właściwości fizykochemiczne M-heksaferrytu oraz wybranych polimerów koordynacyjnych – potencjalnych materiałów multiferroicznych

Uwagi wstępne:

Rozprawę doktorską Pani mgr Katarzyny Pasińskiej stanowi zestaw siedmiu (A1-A7) publikacji naukowych opatrzoney zwięzłym, 35. stronicowym komentarzem, na który składają się wstęp, opis metod syntezy badanych związków oraz zastosowanych metod badawczych, omówienie i dyskusja uzyskanych wyników przeprowadzona oddzielnie dla heksaferrytów i polimerów koordynacyjnych oraz podsumowanie. Komentarz jest uzupełniony życiorysem Doktorantki obejmującym etapy kształcenia, zdobyte doświadczenie zawodowe, stypendia i projekty badawcze, w których brała udział, listę publikacji (wielo-autorskie: pięciu, maksymalnie sześciu autorów) stanowiących podstawę dysertacji z opisem własnego wkładu do tych publikacji oraz listę pozostałych artykułów naukowych (B1-B7) i 31. komunikatów na konferencjach naukowych (w 13. z nich Doktorantka jest autorem prezentującym, w pozostałych współautorem). Przed zestawem publikacji A1-A7 załączonych *in extenso* stanowiących rozprawę czytelnik dostaje dodatkowo wykaz użytych skrótów, spis Tabel (7.), spis rysunków (14.) oraz bibliografię obejmującą 68 pozycji. W bibliografii dominuje ostatnie dwudziestolecie (40 pozycji, 58.8%), 26

ul. Gronostajowa 2

30-387 Kraków

tel. +48 12 686 26 00

fax +48 12 686 27 50

sekretar@chemia.uj.edu.pl

www.chemia.uj.edu.pl



UNIWERSYTET
JAGIELLOŃSKI
W KRAKOWIE

pozycji pochodzi z okresu 1905-1996r. oraz dwie historyczne z końca XIX wieku.

Praca doktorska została wykonana w INTiBS PAN (Oddział Badań Strukturalnych) we Wrocławiu pod kierunkiem Promotora Pani dr hab. Anny Gągor i Pana dr. Andrzeja Hilczera (z IFM PAN w Poznaniu) w roli Promotora pomocniczego.

Artykuły stanowiące podstawę rozprawy zostały opublikowane w trzech bardzo specjalistycznych czasopismach naukowych, ale o relatywnie niskich współczynnikach wpływu, takich jak Phase Transitions (2014), Acta Physica Polonica (2018) czy Ferroelectrics (2018) oraz w czterech ogólnych wysokiej klasy: Applied Physics Letters (2018), Dalton Transactions (2018), Ceramics International (2019) i Journal of Materials Chemistry C (2020).

Sumaryczny współczynnik wpływu tych publikacji to 20.363 oraz 580 punktów MNiSW (wartości średnie odpowiednio 2.909 i 83 na publikację). W trzech publikacjach nazwisko Pani mgr Katarzyny Pasińskiej jest na miejscu drugim, w dwóch na czwartym, a w najnowszych dwóch artykułach jest pierwszym autorem i zarazem autorem korespondującym.

Temat i cele pracy

Rozprawa doktorska Pani mgr Katarzyny Pasińskiej obejmuje badania nad strukturą i własnościami fizycznymi dwóch rodzajów multiferroików i z konieczności została poprowadzona dwutorowo. Pierwszym celem było otrzymanie heksagonalnych ferrytów strontowych $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, czyli heksaferrytów typu M – zarówno czystego jak i domieszkowanych jonami Nd^{3+} , Al^{3+} i Sc^{3+} . Doktorantka otrzymała je w postaci polikrystalicznej i nanokrystalicznej oraz dokonała ich charakterystyki fizykochemicznej pozwalającej na określenie relacji pomiędzy mikrostrukturą a własnościami fizycznymi: magnetycznymi i dielektrycznymi. Drugim zadaniem było zaprojektowanie i otrzymanie nowych multiferroicznych polimerów koordynacyjnych - na bazie dabco (czyli 1,4-diazabicyklo[2.2.2]oktanu), kationów Zn^{2+} , Co^{2+} lub Mg^{2+} oraz anionów szczawianowych pomyślanych jako łączniki umożliwiające

Wydział Chemii

ul. Gronostajowa 2

30-387 Kraków

tel. +48 12 686 26 00

fax +48 12 686 27 50

sekretar@chemia.uj.edu.pl

www.chemia.uj.edu.pl

sprężenie pomiędzy centrami magnetycznymi. Skład chemiczny tych połączeń to $[\text{dabcoH}_2] \cdot [\text{M}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.



UNIWERSYTET
JAGIELLOŃSKI
W KRAKOWIE

Zawartość rozprawy:

Ponieważ rozprawa Doktorska Pani Kataryny Pasińskiej jest oparta na siedmiu publikacjach z lat 2014-2020 wydawało mi się racjonalne ograniczenie opisu zawartości rozprawy do wyłącznego wkładu Doktorantki zwłaszcza, że nie dysponuję oświadczeniami współautorów o ich roli. Rozprawa obejmuje opracowanie syntezy, badania strukturalne, dielektryczne, magnetyczne i spektroskopowe wymienionych wyżej dwóch klas multiferroików, oraz korelację tych własności fizycznych ze strukturą.

W publikacjach A1-A5 Doktorantka dokonała optymalizacji procesów otrzymywania badanych faz, przeprowadziła badania strukturalne metodami dyfrakcji promieni X na polikrystalicznych próbkach i dokonała określenia mikrostruktury metodami elektronowej mikroskopii skaningowej. Współuczestniczyła w pomiarach własności fizycznych i w ich interpretacji - ten okres nazwałabym „terminowaniem w zawodzie”. W pełni pokazała swoje umiejętności w dwóch publikacjach A6 (Dalton Transactions, 2018) i A7 (Journal of Materials Chemistry C, 2020), gdzie jest pierwszym i korespondującym autorem.

Do pierwszej publikacji (A1) Doktorantka otrzymała jednofazowy nanokrystaliczny heksaferryt SrM zoptymalizowaną przez siebie metodą hydrotermalno-mikrofalową, z kolei dla otrzymania jednofazowego heksaferrytu SrM domieszkowanego jonami Nd^{3+} (A2) zoptymalizowała metodę strąceniową. W przypadku heksaferrytu SrM zawierającego Nd^{3+} i Al^{3+} (A3) a także dla SrM z Nd^{3+} i Sc^{3+} (A4 i A5) zoptymalizowała metodą hydrotermalno-mikrofalową. Próbki polikrystaliczne Doktorantka charakteryzowała metodami XRD i SEM. Strukturę heksaferrytu SrM , czystego i domieszkowanego, kontrolowała w funkcji temperatury metodą XRD: przeprowadziła pomiary i udokładniła parametry struktury metodą Rietvelda, wyznaczyła wielkości kryształitów oraz określiła ich morfologię metodą skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM). Dla tak przygotowanych materiałów

Wydział Chemii

ul. Gronostajowa 2

30-387 Kraków

tel. +48 12 686 26 00

fax +48 12 686 27 50

sekretar@chemia.uj.edu.pl

www.chemia.uj.edu.pl



UNIWERSYTET
JAGIELLOŃSKI
W KRAKOWIE

Wydział Chemii

przed i po procesie starzenia zostały przeprowadzone badania elektryczne (przewodnictwo), dielektryczne (przenikalność elektryczna) i magnetyczne (namagnesowanie, przenikalność magnetyczna). Doktorantka uczestniczyła w badaniach własności fizycznych i w interpretacji wyników. Do publikacji A6 i A7 Doktorantka zaprojektowała potencjalne materiały multiferroiczne na bazie dabco, opracowała metodę syntezy i krystalizację dabco w ośrodku żelowym szczawianów cynku, kobaltu lub magnezu otrzymując materiały ferroelektryczne o składzie chemicznym $[\text{dabcoH}_2] \cdot [\text{M}^{\text{II}}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, gdzie M^{II} oznacza Mg, Co, Zn. Dla monokryształów z kobaltem i magnezem metodą dyfrakcji promieni X wykonała pomiary temperaturowe położenia i intensywności refleksów braggowskich, a dla wszystkich trzech otrzymanych materiałów: DZnOH , DCoOH i DMgOH - temperaturowe widma w podczerwieni (Mid-IR). Doktorantka stwierdziła, że otrzymane fazy są 1D polimerami koordynacyjnymi wykazującymi przemianę fazową z fazy paraelektrycznej o symetrii $\text{P}21/\text{n}$ do ferroelektrycznej o symetrii $\text{P}21$. W kontekście wyników badań struktury i własności dielektrycznych został także zaproponowany mechanizm mikroskopowy tej przemiany związany z reorientacją cząsteczek wody i reorganizacją wiązań wodorowych (jako że odpowiednie bezwodne materiały nie posiadają własności ferroelektrycznych). Mechanizm ten ma charakter przemiany fazowej pośredni ze względu na udowodnione istnienie dwóch składowych typu 'order-disorder' i 'displacive'. Najbardziej obiecującym z tej serii okazał się DCoOH ze względu na przełączanie własności dielektrycznych w przejściu ferroelektrycznym oraz jako materiał magnetoelektryczny z przemianą fazową paramagnetyk – antyferromagnetyk wynikającą z oddziaływań między kationami kobaltu w łańcuchu 1D polimeru koordynacyjnego. Według Autorów publikacji (A7) DCoOH jest pierwszym multiferroikiem w grupie szczawianów homometalicznych.

Ocena pracy:

Rola recenzenta rozprawy stanowiącej zbiór już opublikowanych artykułów naukowych poprzedzonym krótkim

ul. Gronostajowa 2

30-387 Kraków

tel. +48 12 686 26 00

fax +48 12 686 27 50

sekretar@chemia.uj.edu.pl

www.chemia.uj.edu.pl



UNIWERSYTET
JAGIELLOŃSKI
W KRAKOWIE

omówieniem jest zdecydowanie ułatwiona ze względu na wcześniejsze poddanie tych publikacji ocenie recenzentów wymagane w czasopismach o wysokim międzynarodowym standardzie. Nie mniej odpowiedź na pytanie w jakim zakresie opublikowane prace mają wpływ na rozwój danej dziedziny wydaje się być istotna przy ocenie dokonań Doktoranta.

Jako plusy dla Doktorantki należy wymienić: opanowanie niełatwego warsztatu pracy nad projektowaniem multiferroików, określaniem ich struktury (dla faz krystalicznych i polikrystalicznych) i mikrostruktury (dla faz nanokrystalicznych) oraz podjęcie trudu ustalenia korelacji struktura – własności fizyczne, co w przypadku ferroików wymagało od Doktorantki zrozumienia fizyki własności ferroicznych i opanowania stosownych metod badawczych, a na koniec umiejętności przygotowania artykułów naukowych z tego zakresu i obrony prezentowanych zagadnień w dyskusji z recenzentami. Obok postawienia problemu, doboru metod badawczych i interpretacji wyników ten ostatni aspekt (napisanie artykułu i wzięcie za odpowiedzialności za zawarte w nim treści) uważam za jeden z najważniejszych elementów wykształcenia doktoranta. Ukoronowaniem wysiłków mgr Katarzyny Pasińskiej jest funkcja pierwszego i korespondującego autora w ostatnich dwóch publikacjach. Na podkreślenie zasługuje także umiejętność współpracy w zespołach nad realizacją projektów badawczych i kierowanie grantem.

Wydział Chemii

Uwagi krytyczne:

Mam też uwagi krytyczne. Należą do nich brak wyeksponowania w oddzielnym rozdziale (przed 8. Podsumowanie) ogólnych wniosków końcowych wynikających z całego przedstawionego cyklu publikacji. Brak oświadczeń pozostałych autorów o ich udziale w publikacjach stanowiących podstawę pracy doktorskiej Pani mgr Katarzyny Pasińskiej, co utrudnia obiektywną ocenę wkładu Doktorantki. Ułatwieniem pracy recenzenta byłoby także dodanie tytułów cytowanych pozycji bibliograficznych. Kilka błędów typograficznych nie umniejsza w sposób istotny wartości rozprawy.

ul. Gronostajowa 2

30-387 Kraków

tel. +48 12 686 26 00

fax +48 12 686 27 50

sekretar@chemia.uj.edu.pl

www.chemia.uj.edu.pl



UNIwersytet
JAGIELLOŃSKI
W KRAKOWIE

Wnioski:

Niezależne od przedstawionych powyżej uwag krytycznych, stwierdzam, że rozprawa doktorska Pani mgr Katarzyny Pasińskiej zatytułowana „Wpływ struktury krystalicznej na właściwości fizykochemiczne M-heksaferrytu oraz wybranych polimerów koordynacyjnych – potencjalnych materiałów multiferroicznych” spełnia wymogi określone w Ustawie z dnia 14 marca 2003 o stopniach i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki - Dz. U. z 2003r. nr 65 poz. 595 z późniejszymi zmianami - a także zwyczajowe wymogi stawiane pracom doktorskim, i w związku z tym wnoszę o dopuszczenie Doktorantki do obrony publicznej.

Wydział Chemii

/ Katarzyna Stadnicka /

ul. Gronostajowa 2

30-387 Kraków

tel. +48 12 686 26 00

fax +48 12 686 27 50

sekretar@chemia.uj.edu.pl

www.chemia.uj.edu.pl