

Wrocław, 2021-12-24

**Dr hab. Alina Bieńko, Prof. UWr**

Recenzja rozprawy doktorskiej pt: *"Wpływ wielkości krystalitów na właściwości fizykochemiczne związków o strukturze spinelowej"*, przedstawionej przez Pana magistra Adriana Gudwańskiego w celu uzyskania stopnia naukowego doktora nauk chemicznych.

Przedstawiona do recenzji praca doktorska Pana mgr Adriana Gudwańskiego, wykonana w Instytucie Chemii Wydziału Nauk Ścisłych i Technicznych pod kierunkiem dr hab. Ewy Malickiej, prof. UŚ ukierunkowana jest w głównej mierze na zaprojektowanie nowych ścieżek otrzymywania nanostrukturalnych spineli siarczkowych i selenkowych. Układy takie mogą stanowić interesujące obiekty, których struktura krystaliczna, wielkość krystalitów determinuje podstawowe właściwości fizykochemiczne i potencjalne zastosowania. Jest to dynamicznie rozwijająca się dziedzina, której nadrzędnym zadaniem jest otrzymywanie nowych, o ulepszonych parametrach, funkcjonalnych materiałów, jak również poznawanie relacji wielkość ziaren czy domieszkowanie sieci krystalicznej spineli a właściwości magnetyczne i elektryczne układu, stanowiącej podstawę projektowania materiałów o dobrze zdefiniowanych właściwościach. Z tego też względu tematyka dysertacji dotyka jednego z najistotniejszych problemów współczesnej cywilizacji, jakim jest potrzeba miniaturyzacji jednostek służących do zapisu, przechowywania i przetwarzania informacji czy też poszukiwania wydajnych i trwałych materiałów termoelektrycznych do alternatywnych metod pozyskiwania energii. Jedną z dróg wiodących do tego celu stanowi poszukiwanie obiektów lokujących się w okolicy skali nanoskopowej poprzez modulowanie wielkości krystalitów naturalnie występujących materiałów spinelowych czy też modyfikacje strukturalne będące wynikiem ich domieszkowania innymi dia- lub paramagnetycznymi cząstkami prowadzące w konsekwencji do tzw. rozcieńczeń diamagnetycznych.

Zgłębienie właśnie tej wiedzy zainspirowało doktoranta do podjęcia badań, których **podstawowym celem było zaprojektowanie technologii otrzymywania nowych nanostrukturalnych spineli siarczkowych i selenkowych** oraz przedstawienie ich charakterystyki strukturalnej i fizykochemicznej. Szczegółowa korelacja parametrów strukturalnych, magnetycznych czy elektrycznych pozwoliła w konsekwencji na wskazanie

ścieżki „dostrajania” wartości parametrów fizykochemicznych prowadzącą do projektowania materiałów o oczekiwanych właściwościach.

Wśród szczegółowych celów pozwalających doktorantowi rozwijać nadrzędny problem naukowy wymienić należy: i) opracowanie procedury otrzymywania nanospinelii siarczkowych metodą mechanicznej syntezy oraz selenkowych metodą wysokoenergetycznego rozdrabniania, ii) wyznaczenie parametrów strukturalnych otrzymanych materiałów, iii) określenie wpływu warunków otrzymywania spineli na ich morfologię, iv) zbadanie właściwości magnetycznych w stałym (DC) i zmiennym polu (AC) oraz elektrycznych (badania przewodnictwa elektrycznego oraz termosily), v) korelacja wielkości kryształitów z właściwościami magnetycznymi i elektrycznymi, vi) porównanie właściwości fizykochemicznych otrzymanych układów nanospinelowych z ich makroskopowymi odpowiednikami.

Realizacji powyższych celów badawczych Pan mgr A. Gudwański dokonał prowadząc badania eksperymentalne z wykorzystaniem: dyfrakcji promieni rentgenowskich (XRD), skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM), badań magnetycznych przy użyciu magnetometru MPMS SQUID oraz pomiarów rezystancji w stałym polu DC, termosily czy badań dielektrycznych.

Z formalnego punktu widzenia oceniana rozprawa doktorska zawarta jest na 154 stronach maszynopisu i ma postać książki. Opracowanie obejmuje 17 podstawowych części: wykaz używanych skrótów, opis rozprawy doktorskiej, wprowadzenie, cel pracy, część teoretyczna zawierająca m.in. przegląd literatury dotyczący zasadniczo siarczkowych i selenkowych układów spinelowych oraz charakterystyki nanomateriałów, część doświadczalną prezentującą procedury preparatywne i metodykę pomiarów, wyniki badań i ich dyskusję, podsumowanie, dorobek naukowy oraz bibliografię. Struktura pracy, typowa dla rozpraw doktorskich z zakresu nauk eksperymentalnych, jest przejrzysta, odpowiada tytułowi, koncepcji i zakresowi wykonywanych badań. W bibliografii, obejmującej 218 pozycji, została uwzględniona kluczowa literatura przedmiotu aczkolwiek większą jej część stanowią pozycje sprzed 2016. Dodatkowo do rozprawy doktorskiej dołączony jest nośnik CD.

### Ocena merytoryczna pracy

#### *Wstęp i część teoretyczna*

We wstępie Autor nakreśla obszar badań własnych wskazując na ważność i aktualność podjętej tematyki badawczej. Na początku czytelnik zostaje więc wprowadzony w świat układów spinelowych poznając ich budowę, motywy strukturalne, podział oraz parametry charakteryzujące ich właściwości

fizykochemiczne. Następnie mgr Gudwański przywołuje znane w literaturze przykłady spineli siarczkowych i selenkowych domieszkowane jonami cynku lub miedzi. W dalszej części pracy Autor przechodzi do przystępnie napisanego omówienia charakterystyki strukturalnej materiałów w skali nano z uwzględnieniem wpływu rozmiarów nanocząstek na właściwości fizykochemiczne materiałów. Rozdział ten dobrze przygotowuje czytelnika do zagadnień będących przedmiotem dysertacji. Przegląd literaturowy zakończony jest szczegółowym opisem i porównaniem mechanicznej syntezy oraz wysokoenergetycznego rozdrabniania, jako wybranych przez Autora dysertacji, metod otrzymywania nanospineli. Lektura wstępu oraz przeglądu literaturowego pozwala stwierdzić, że Doktorant jest świadomy uwarunkowań czy zależności strukturalnych oraz ich wpływu na właściwości fizykochemiczne tej grupy materiałów. Dobór literatury w tej części jest na dobrym poziomie. Autor w sposób zbilansowany cytuje prace uznanych autorów aktywnych w dziedzinie materiałów klasycznych typu spineli.

#### *Uwaga 1*

Z czym można by dyskutować w tej części dysertacji to fakt, że Doktorant nie wskazuje wprost przykładów technologicznych zastosowań układów spinelowych co niewątpliwie podkreśliłoby ich aplikacyjny charakter, na który powołuje się Autor we wstępie. Pewien niedosyt budzi również brak zestawienia parametrów magnetycznych czy charakteryzujących właściwości elektryczne dla omawianych w tej części przykładowych materiałów spinelowych. Myślę, że ułatwiłoby to czytelnikowi weryfikację prezentowanych tez.

#### *Uwaga 2*

Na str. 20 Doktorant stwierdza, że spinel siarczkowy przejawia paramagnetyzm będący wynikiem obecnych oddziaływań ferromagnetycznych, które kompensują antyferromagnetyczne. Uważam, że nie jest to precyzyjne sformułowanie. Paramagnetyzm to zjawisko braku porządkowania momentów magnetycznych w polu magnetycznym wynikające na przykład z wzajemnego oddalenia podsieci magnetycznych i dużo większego udziału drgań termicznych w porównaniu z obserwowanymi oddziaływaniami pomiędzy wypadkowymi momentami magnetycznymi podsieci. Dodatkowo wartość parametru stałej Weissa (*nie marginalna*) wskazuje na odstępstwa od tzw. „idealnego paramagnetyzmu”. Podobnie na stronie 23 Autor używa niepoprawnego terminu „paramagnetyczna temperatura Curie-Weissa jest dodatnia”.



### *Część oryginalna pracy*

Przedstawia materiał badawczy, który stanowi bazę do dyskusji i formułowania wniosków końcowych. W rozdziale 8 Autor przechodzi do części doświadczalnej, która zawiera zarówno opis użytych metod syntezy jak i metody badawcze stosowane w niniejszej pracy. Rozdział ten robi dobre wrażenie ze względu choćby na fakt otrzymania przez Doktoranta 5 nowych układów, które następnie zostały dokładnie scharakteryzowane przy pomocy metod fizykochemicznych. Należy tu wspomnieć o badaniach strukturalnych z użyciem promieniowania rentgenowskiego (dla wszystkich nanospinelii został wyznaczony ich skład fazowy i struktura nanokrystaliczna). Natomiast morfologia otrzymanych materiałów została wyznaczona i scharakteryzowana za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM). W mojej ocenie na szczególną uwagę zasługuje przeprowadzenie szerokiej gamy specjalistycznych badań właściwości magnetycznych w stałym i zmiennym polu magnetycznym jak również w trybie ZFC/FC. Wartościowym aspektem jest przeprowadzenie badań przewodnictwa elektrycznego oraz termosily, które stanowią przyczynek w kierunku wykazania wielofunkcyjności otrzymanych układów.

#### *Uwaga 3.*

W lekturze dysertacji nie znalazłam natomiast informacji na temat badań potwierdzających trwałość otrzymanych układów. Nie doszukałam się również informacji na temat sposobu przygotowania próbek do pomiaru magnetycznego. Czy próbki krystaliczne zostały na przykład roztarte na proszek w celu zapewnienia jednorodności? Może to być istotny problem z punktu widzenia korelacji magneto – strukturalnej. W warunkach pomiaru w aparacie SQUID czy PPMS następuje odpompowanie komory, co, w przypadku niewłaściwego zabezpieczenia próbki, może skutkować wystąpieniem zmian strukturalnych czy morfologicznych.

Należy podkreślić, że wyniki dla większości otrzymanych nanospinelii zostały opublikowane co oznacza, że materiał ten został już poddany standardowej ocenie niezależnych recenzentów wywodzących się międzynarodowej społeczności naukowej. W związku z tym pozwolę sobie tylko poprosić Doktoranta o udzielenie wyjaśnień w kilku kwestiach.

#### *Uwaga 4.*

W podrozdziale 10.3 (procedura wyznaczania całek wymiany) Autor pisze, że wartość całki wymiany zależna jest od konfiguracji elektronowej jonów magnetycznych, od długości wiązania jon magnetyczny – anion oraz od kąta wiązania jon magnetyczny – anion – jon magnetyczny zanedbując istotny parametr jakim jest bezpośrednia odległość pomiędzy dwoma najbliższymi centrami

paramagnetycznymi. Swoistego rodzaju kolokwializmem jest również użyte stwierdzenie mówiące, że cała wymiana wyznaczana jest z „hamiltonianu oddziaływań magnetycznych”.

#### *Uwaga 5.*

Teoretyczny opis oddziaływań magnetycznych został oparty na znanych w literaturze wyrażeniach wyprowadzonych z teorii pola molekularnego uwzględniających zarówno oddziaływanie nadwymiany jak i wymiany podwójnej. Nie znalazłam natomiast informacji na temat procedury obliczenia podatności magnetycznej z danych eksperymentalnych. Czy w algorytmach tych zostały również uwzględnione poprawki na naczynie pomiarowe, diamagnetyczne i tzw. TIP czyli paramagnetyzm niezależny od temperatury. Proszę o krótki komentarz.

#### *Uwaga 6.*

W analizie teoretycznej danych magnetycznych nie przeprowadzono aproksymacji do krzywych namagnesowania w funkcji pola magnetycznego, np. za pomocą modelu opisanego odpowiednią funkcją Brillouina co pozwoliłoby na potwierdzenie charakteru magnetycznych porządkowań w otrzymanych nanospinelach.

W tym miejscu chciałabym również zauważyć, że wykresy danych magnetycznych powinny być raczej przedstawione w postaci punktowej. Linia ciągła zwyczajowo zarezerwowana jest dla ilustracji krzywych obliczonych pochodzących z teoretycznego opisu danych eksperymentalnych.

#### *Uwaga 7.*

Obserwowane zachowania magnetyczne nanospinelu  $\text{CuCr}_2\text{S}_4$  Autor tłumaczy możliwym zjawiskiem superparamagnetyzmu, którego jednym z przejawów jest wystąpienie tzw. temperatury blokowania. Doktorant nie podaje jednak tej wartości w opisie właściwości magnetycznych.

W obliczeniach natomiast całek nadwymiany i wymiany podwójnej przeprowadzonych dla tego układu przyjęto wartości współczynników Lande'a ( $g$ ) dla jonów chromu(IV) 1.86 co jest wartością dużo mniejszą od przyjętej dla wolnego elektronu (2.0023). Proszę o komentarz.

W tym samym rozdziale Autor stwierdza również, że „uporządkowanie ferromagnetyczne jest widoczne zarówno w dużej dodatniej wartości całek nadwymiany, wymiany podwójnej oraz efektywnej dla pierwszej strefy koordynacji, ..., jak i w małych bądź ujemnych wartościach całek dla drugiej strefy koordynacji. Czy ujemna wartość parametru  $J$  nie wskazuje raczej na charakter antyferromagnetycznych porządkowań?”

Poziom edytorski pracy jest dobry, w szczególności imponują starannie wykonane rysunki, które są na ogół bardzo przejrzyste, pomimo prezentacji dużej ilości danych. Dobrze opracowane wyniki, czytelne tabele świadczą o dużym zaangażowaniu Autora w swoją pracę badawczą oraz o Jego dojrzałości

naukowej, która przejawia się umiejętnościami zaprezentowania rezultatów swojej pracy w sposób interesujący i przekonujący.

Dojrzałość naukową Doktoranta potwierdza też Jego dorobek naukowy. Wyniki prezentowane w rozprawie doktorskiej zostały wcześniej pozytywnie ocenione w skali międzynarodowej i opublikowane z udziałem doktoranta w 5 artykułach w czasopismach z bazy JCR z dużym lub średnim współczynnikiem wpływu (ImF): J. Alloy. Compd., Materials czy Physica B. W pracy o najwyższym współczynniku wpływu Pan mgr Adrian Gudwński, jest pierwszym autorem. Ponadto, Doktorant jest współautorem 1 patentu. Na uznanie zasługuje również aktywność Doktoranta na różnego rodzaju konferencjach, szkołach i zjazdach, na których prezentował referaty obejmujące szeroki zakres zagadnień chemicznych.

Przedstawiona praca jest spójna, napisana w sposób przejrzysty, zrozumiałym językiem, a poszczególne jej części są ze sobą właściwie powiązane. Autor nie ustrzegł się jednak wielu błędów redakcyjnych czy niewłaściwych sformułowań (będących w większości przypadków kalkami z języka angielskiego), np. ustawienie momentów magnetycznych na kierunek pola magnetycznego, odchylenie w dół krzywej odwrotności podatności magnetycznej, przesunięcie piku zmiennoprądowej podatności magnetycznej (mówimy raczej o przesunięciu maksimum), czarna krzywa oznacza dopasowanie Debye'a (zamiast linia ciągła oznacza krzywą teoretyczną wyznaczoną za pomocą modelu Debye'a), namagnesowanie staje się jednym wielkim momentem magnetycznym, spiny  $S_2 = 1$ , duża stratność energetyczna, pole jest za słabe aby nasycić próbkę, które jednakże nie rzutują znacząco na wartość poznawczą pracy.

Podsumowując pragnę podkreślić, że Doktorant podjął ważny i oryginalny problem badawczy, a rozprawa zawiera nowy i wartościowy materiał eksperymentalny. Uzyskane wyniki są nowatorskie i poszerzają znacznie naszą wiedzę przede wszystkim w zakresie właściwości magnetycznych i elektrycznych nanospineli siarczkowych i selenkowych domieszkowanych jonami miedzi(II) i cynku(II) o wyraźnym aspekcie aplikacyjnym. Do najważniejszych osiągnięć omawianej pracy zaliczam: i) wybór ciekawej naukowo tematyki badawczej z zaznaczonym celem technologicznym; ii) zgromadzenie bogatego materiału eksperymentalnego; iii) opracowanie technologii syntezy i otrzymanie spineli siarczkowych i selenkowych w skali nano, iv) określenie wpływu rozmiarów krystalitów na właściwości magnetyczne (charakter porządkowań magnetycznych, siłę i typ wymiany magnetycznej) i przewodnictwa elektrycznego otrzymanych materiałów.

Oceniając formalną stronę pracy stwierdzam, że praca napisana jest w dużej mierze poprawnym językiem, przejrzystość, cele i wnioski są wyraźnie sformułowane, a opisy eksperymentalne są wystarczająco szczegółowe. Moje uwagi zawarte w recenzji dotyczą jedynie doprecyzowania treści i wynikają z ciekawości naukowej. Mogą natomiast stanowić przyczynek do dyskusji w czasie obrony.

Kierując się moją oceną osiągnięć Pana mgr Adriana Gudwańskiego, wyrażam opinię, że Jego rozprawa doktorska pt. *"Wpływ wielkości krystalitów na właściwości fizykochemiczne związków o strukturze spinelowej"* w pełni spełnia wymagania stawiane pracom doktorskim określone Ustawą z dnia 3 lipca 2018 r. Przepisy wprowadzające ustawę - prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz.U. z 2018 r., poz. 1669), Ustawą z dnia 14 marca 2003r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz.U. 2003 Nr 65, poz. 595, z późniejszymi zmianami) oraz Rozporządzeniem Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego z dnia 19 stycznia 2018r. (Dz.U. z 2018 r., poz. 261). i wnoszę o dopuszczenie Pana mgr Adriana Gudwańskiego do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Alina Bienko