

Dr hab. Beata Nowicka, prof. UJ
Zespół Nieorganicznych Materiałów Molekularnych
Tel.+48 (12) 686 2475
e-mail: beata.nowicka@uj.edu.pl



UNIWERSYTET
JAGIELLOŃSKI
W KRAKOWIE

Kraków, 24.07.2020

Recenzja rozprawy doktorskiej
Pani mgr Zoi Barsovej
pt. Właściwości fizykochemiczne spinelu $ZnCr_2Se_4$ domieszkowanego
wybranymi pierwiastkami d – i f – elektronowymi

Wydział Chemii

Przedstawiona do recenzji rozprawa została wykonana w Instytucie Chemii Uniwersytetu Śląskiego. Promotorem pracy jest pani dr hab. prof. UŚ Izabela Jendrzejewska, a promotorem pomocniczym pani dr inż. Ewa Pietrasik.

Przedstawione w rozprawie badania dotyczą modyfikowania właściwości związków o strukturze spinelu opartych na jonach cynku, chromu i selenu poprzez domieszkowanie jonami manganu(II), holmu(III) i neodymu(III). Badania te obejmują syntezę związków, analizę ich składu, charakterystykę strukturalną, magnetyczną, elektryczną, spektralną i termiczną. Spinele oparte na paramagnetycznych jonach metali wykazują ciekawe i złożone właściwości magnetyczne i półprzewodnikowe. Tematyka pracy wpisuje się w aktualny nurt badań nad materiałami funkcjonalnymi o potencjalnych zastosowaniach w nowoczesnych technologiach elektronicznych.

Praca obejmuje 108 stron, podzielona jest na 6 zasadniczych rozdziałów, opatrzonych streszczeniem w języku polskim i angielskim, spisem cytowanej literatury oraz listą dorobku publikacyjnego autorki.

W rozdziale pierwszym doktorantka krótko przedstawia znaczenie badanej grupy związków, a następnie w rozdziale drugim definiuje w jasny i zwięzły sposób cel pracy. Rozdział trzeci jest częścią literaturową, w której przedstawiona jest bardzo szczegółowo charakterystyka struktury, właściwości magnetycznych i elektrycznych oraz metody syntezy spineli, w szczególności grupy związków o tej strukturze opartych na jonach chromu i selenu. W rozdziale czwartym scharakteryzowane są zastosowane techniki badawcze. Powyższe rozdziały stanowią wspólnie wstęp teoretyczny do przedstawionych następnie badań własnych doktorantki. Obejmuje on łącznie

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

43 strony, co stanowi niemal połowę przedstawionej pracy. Ta część wydaje się w związku z tym nieco zbyt obszerna w stosunku do następującej po niej części doświadczalnej, gdyż zarówno treść jak i konstrukcja rozprawy doktorskiej powinna podkreślać znaczenie wyników wykonanych badań i ich dyskusji. Z drugiej jednak strony, rozdziały te napisane są w niezwykle spójny i jasny sposób, zilustrowane przejrzystymi rysunkami i tabelami, dzięki czemu prowadzą czytelnika płynnie i zrozumiale przez zagadnienia związane z chemią spineli i metodyką ich badań. Z tego powodu rozprawa pani Barsovej będzie z całą pewnością wspaniałym przewodnikiem dla studentów zainteresowanych tą dziedziną, co niewątpliwie stanowi jej dodatkową wartość.

Rozdział piąty, zatytułowany część doświadczalna, obejmuje wyniki przeprowadzonych badań, ich dyskusję, jak również szczegóły eksperymentalne. Podzielony jest on na pięć podrozdziałów przedstawiających kolejno uzasadnienie wyboru pierwiastków domieszkujących, opis syntezy prekursorów, a następnie szczegółowe wyniki i dyskusję badań dla trzech rodzin otrzymanych związków. W tej części pracy doktorantka wykazała się umiejętnością planowania i wykonania syntezy chalkogenków przy użyciu wysokotemperaturowych technik syntetycznych, jak również wykorzystania szerokiego wachlarza zaawansowanych metod do badania ich struktury i właściwości, w tym analizy rentgenostrukturalnej, pomiarów magnetometrycznych, termicznych, spektroskopowych oraz mikroskopii elektronowej. Zastosowanie tak różnorodnych metod badawczych pozytywnie wyróżnia przedstawioną pracę.

Synteza prekursorowych selenków binarnych opisana jest zwięźle przez podanie równań reakcji i warunków w jakich zachodzą. Zważywszy na to, że jest to synteza znanych związków, w jej opisie wskazane byłoby zamieszczenie odniesienia do odpowiedniej literatury oraz komentarza, czy użyta metoda została przez doktorantkę w jakiś sposób zmodyfikowana.

W części dotyczącej spineli domieszkowanych jonami manganu autorka prezentuje syntezę tych związków na drodze spiekania selenków binarnych, omawia zakres stosunku jonów manganu do jonów cynku, dla którego możliwe było uzyskanie jednorodnej fazy, oraz zależność parametrów strukturalnych, obliczonych na podstawie badań proszkowej dyfrakcji rentgenowskiej, od ilości domieszki. W dalszej części dyskutowane są właściwości magnetyczne, termiczne oraz widma spektroskopii fotoelektronów otrzymanych związków. Związki domieszkowane jonami lantanowców otrzymane zostały techniką gazowego transportu chemicznego, dla której doktorantka dobrała najkorzystniejsze warunki na podstawie przeprowadzonych obliczeń termodynamicznych. Dzięki innej metodzie

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

syntezy związki te otrzymane zostały w postaci monokryształów, co pozwoliło na ustalenie ich struktury metodą dyfrakcji rentgenowskiej na monokryształe. Zostały one poddane badaniom magnetometrycznym, ciepła właściwego oraz pomiarom przewodnictwa elektrycznego w przypadku spineli domieszkowanych neodymem. Co do tej zasadniczej części rozprawy doktorskiej mam kilka uwag wyszczególnionych poniżej.

Moje zastrzeżenia budzi opracowanie wyników analizy termicznej w postaci wykresów przedstawionych na stronach 65 i 83, gdzie na krzywych TG widoczny jest bardzo wyraźny początkowy wzrost masy przy ogrzewaniu. Pomiędzy przedstawieniem graficznym wyników pomiarów a ich dyskusją, w której podana jest informacja o spadku masy wraz z konkretnymi wartościami, nie ma jasnej korelacji. Rozbieżność ta powinna zostać wyeliminowana przez odjęcie linii bazowej lub podanie w tekście wyjaśnienia obserwowanego przebiegu eksperymentalnych krzywych TG.

W dyskusji struktury spineli domieszkowanych jonami neodymu autorka postuluje zajmowanie przez nie położenia w lukach tetraedrycznych i zastępowanie jonów cynku na podstawie analizy wyników dyfrakcji rentgenowskiej na monokryształe. Biorąc pod uwagę niewielką ilość domieszki oraz duży promień jonów neodymu(III), badania strukturalne nie stanowią według mnie wystarczającego dowodu proponowanego składu związków. Wniosek ten powinien być nieco ostrożniej sformułowany lub potwierdzony badaniami analizy pierwiastkowej, np. EDS.

W opisie pomiarów magnetycznych dla spineli domieszkowanych jonami lantanowców znajduje się stwierdzenie, że pomiary zostały przeprowadzone dla monokryształów. Oddziaływanie substancji krystalicznej z polem magnetycznym zależy od kierunku tego pola w stosunku do osi krystalograficznych. Jeżeli badania prowadzone są na próbce w postaci dużych kryształitów to zwykle dąży się do ich rozdrobnienia i uzyskania przypadkowej orientacji drobin w celu zaobserwowania oddziaływania magnetycznego uśrednionego po wszystkich kierunkach krystalograficznych. Alternatywnie, badania prowadzone mogą być na pojedynczym kryształku o kontrolowanej orientacji względem kierunku pola magnetycznego. W opisie eksperymentu powinna znaleźć się jasna informacja o formie próbki użytej do badań.

Biorąc pod uwagę złożoność oddziaływań magnetycznych w związkach o strukturze spinelu, przedstawiona w pracy dyskusja właściwości magnetycznych wydaje mi się zbyt pobieżna i brakuje jej wyraźnego powiązania z dyskusją struktury oraz przemiany fazowej obserwowanej w badaniach ciepła właściwego. W części literaturowej pracy na stronie 29 podana jest informacja o występowaniu w wyjściowym spinelu cynkowo-

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

chromowym uporządkowania do spiralnej struktury magnetycznej. W dyskusji na stronie 61 pojawia się stwierdzenie o metamagnetycznym charakterze badanych związków oraz przejściu z fazy spiralnej do stożkowej w wysokich polach magnetycznych. Wydawałoby się zasadne dokładniejsze wyjaśnienie w pracy na czym polegają wspomniane struktury magnetyczne, a najlepiej zilustrowanie ich odpowiednimi rysunkami. Powstawanie struktury spiralnej powinno zostać powiązane ze wspomnianym na stronie 98 efektem frustracji magnetycznej oraz złamaniem symetrii układu regularnego, które jest niezbędne dla zaobserwowania zachowania metamagnetycznego.

Rozprawa zawiera ponadto drobne błędy edytorskie. Na stronie 8 znajduje się odniesienie do rysunku 3, który nie został zamieszczony w pracy. Pozycja nr 21 w spisie literatury jest błędnie podana, co uniemożliwia identyfikację artykułu źródłowego. Ponadto zdarzają się w tekście niekonsekwencja formatowania oraz nieliczne błędy typograficzne, z których najistotniejszym jest wymienienie na stronie 26 konfiguracji d^7 zamiast d^3 wśród konfiguracji występujących wyłącznie w stanie wysokospinowym.

Wspomniane powyżej drobne zastrzeżenia co do przedstawionej dyskusji oraz niewielkie uchybienia edytorskie nie zmniejszają w istotny sposób wartości pracy. Rozprawa podejmuje interesującą tematykę badawczą, opisuje spójny i stanowiący zamkniętą całość fragment badań, przedstawione w niej wnioski są oryginalne i udokumentowane rzetelnie opisanymi wynikami oraz właściwym odniesieniem do literatury przedmiotu. Potwierdzeniem wartości pracy jest fakt, że przedstawione w niej badania stały się dotąd podstawą dwóch prac opublikowanych w uznanych czasopismach z listy JCR.

Z pełnym przekonaniem mogę stwierdzić, że przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska spełnia wymogi ustawy z dnia 14.03.2003 o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. 65 poz. nr 595) z późniejszymi zmianami i wnioskuję do Rady Instytutu Chemii Uniwersytetu Śląskiego o dopuszczenie pani mgr Zoi Barsovej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

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