



Prof. dr hab. Marek Wołczyr
Oddział Badań Strukturalnych
Instytut Niskich Temperatur
i Badań Strukturalnych PAN
Wrocław

Wrocław, 7 lutego 2022 r.

**Recenzja rozprawy doktorskiej mgr inż. Katarzyny Małgorzaty Kosyl
pt. „Structure and disorder in rare earth borates $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4$: diffraction
studies under ambient conditions and as a function of temperature”
(„Struktura i nieporządek w boranach ziem rzadkich $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4$: badania
dyfrakcyjne w warunkach normalnych oraz w funkcji temperatury”)**

Mgr inż. Katarzyna Kosyl przedstawiła do recenzji rozprawę doktorską przygotowaną w Instytucie Fizyki PAN pod opieką naukową prof. dr. hab. Wojciecha Paszkowicza, przy współdziałaniu kopromotora, dr. Andrew N. Fitcha z European Synchrotron Radiation Facility w Grenoble. Rozprawa została opracowana w postaci liczącego 128 stron manuskryptu, a jej wyniki zostały opublikowane w dwóch publikacjach z lat 2020-21 zamieszczonych w ważnym dla badań krystalograficznych i wysoko cenionym czasopiśmie *Acta Crystallographica, Section B*.

Przedmiotem szeroko zakrojonych badań Doktorantki była struktura 11 boranów typu $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4$, zawierających metale ziem rzadkich (10 lantanowców i itr) oraz jej ewolucja w funkcji temperatury. Autorka prezentuje wyniki rentgenograficznej analizy strukturalnej kryształów, przeprowadzonej zarówno na preparatach proszkowych, jak i na monokryształach, z użyciem dyfraktometrów laboratoryjnych, a także na synchrotronie. Badania prowadzone były w zakresie temperatur, od temperatury pokojowej aż do ok. 1200 K, a niektóre pomiary monokrystaliczne wykonano w temperaturze 100 K.

Badane przez Doktorantkę materiały cieszą się w ostatnich latach sporą popularnością ze względu na ich interesujące właściwości optyczne, co sprawia, że przedstawione rezultaty

są ważne ze względów utylitarnych, ale praca mgr inż. Katarzyny Kosyl jest ważna z powodów czysto poznawczych, ze względu na całościowe i systematyczne podejście do badań struktury grupy pokrewnych sobie materiałów.

Celem pracy było dostarczenie możliwie kompletnej informacji strukturalnej o badanych materiałach ze szczególnym uwzględnieniem:

- szczegółowego schematu obsadzeń pozycji wspólnych dla wapnia i metali ziem rzadkich, zarówno w temperaturze pokojowej jak i w funkcji temperatury,
- zależności parametrów sieci od promienia jonowego metali ziem rzadkich,
- zależności parametrów sieci od temperatury, i co za tym idzie – przebiegu rozszerzalności cieplnej,
- charakteru nieporządku strukturalnego związanego z rozszczepieniem trzech pozycji atomów wapnia i podstawiających go atomów metali ziem rzadkich, oraz z nieuporządkowaniem atomów tlenu w grupach BO_3 .

Rozprawa doktorska mgr inż. Katarzyny Kosyl napisana jest dobrym, komunikatywnym językiem angielskim i składa się z 9 rozdziałów, w których Autorka przedstawia kolejno: charakterystykę fizykochemiczną badanych związków, formułuje zwięźle cel pracy, omawia zastosowane metody badawcze, opisuje przebieg syntezy próbek, a następnie opisuje uzyskane wyniki:

- analizę strukturalną wybranych próbek w temperaturze pokojowej, zależność parametrów sieci od promienia jonowego metalu ziemi rzadkiej oraz szczegóły obsadzenia pozycji Ca/RE (rozdział 6)
- zachowanie się parametrów sieci w funkcji temperatury, przebiegi rozszerzalności cieplnej, a także analizę subtelności struktury na podstawie danych dla dwóch próbek zmierzonych przy pomocy synchrotronu, prowadzącą do zaproponowania różnych położeń dla uwspólnionej wcześniej pozycji atomów Ca i RE (rozdział 7),
- analizę nieuporządkowania atomów tlenu w trójkątach BO_3 (rozdział 8).

Rozprawę kończy podsumowanie, liczne dodatki zawierające uzyskane dane liczbowe oraz bibliografia zawierająca 90 pozycji.

Moja ogólna ocena pracy jest pozytywna. Autorka przeprowadziła bardzo obszerne, rzetelne badania tak wielu próbek boranów $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4$, jak tylko udało się jej uzyskać i przy pomocy takich metod, jakie tylko były możliwe. Nie kryła przy tym informacji o trudnościach związanych z syntezą materiałów i uzyskaniem czystych fazowo próbek. Nie

można czynić jej zarzutów z faktu, że nie wszystkie próbki zbadała w dokładnie taki sam sposób: na proszkach i monokryształach, w laboratorium i na synchrotronie. Życie dyktuje swoje warunki, a pandemia nie sprzyja realizacji planów. Powstała jednak praca godna uwagi i szacunku.

Spróbuję teraz zwrócić uwagę na mocne i słabe strony pracy analizując wyniki przedstawione w jej kluczowych rozdziałach: 6, 7 i 8.

W rozdziale 6 Autorka prezentuje wyniki udokładnień 11 struktur boranów metodą Rietvelda, z których 8 przeprowadziła z użyciem danych synchrotronowych. Do udokładnienia użyła standardowego modelu znanego z literatury, ze wspólną pozycją Ca/RE i więzami na odległości B-O. Uzyskane dane liczbowe zawarte są w tabeli w dodatku B. Zarówno uzyskane parametry atomowe, jak i parametry sieci są wartościowymi danymi wzbogacającymi dane literaturowe.

Czytając ten rozdział nasunęły mi się dwa pytania:

- skąd biorą się anomalie w odległości pomiędzy atomami centralnymi a tlenami w wielościanach Ca/RE – O dla Dy i Pr?
- jak więzy wprowadzane na odległości B – O wpływają na poprawność wyznaczenia odległości Ca/RE – O? Wszak usztywnienie tlenów związanych z borem, powoduje, że te same tleny koordynujące atomy Ca/RE nie mogą zostać swobodnie udokładnione.

Rozdział 7 zawiera wyniki 8 pomiarów temperaturowej zależności parametrów sieci. Autorka dzieli zaprezentowane charakterystyki na 3 grupy w zależności od wielkości promienia jonowego metalu ziemi rzadkiej. Zastanawiają anomalie w przebiegu tych charakterystyk w wysokich temperaturach, ale wydają się one cechą obiektywną, obserwowaną niezależnie od metody pomiarowej (dyfraktometr laboratoryjny i przy synchrotronie), a także występującą w publikacjach innych autorów. Szkoda, że Autorka nie próbuje szerzej uzasadnić tych anomalii. Wyjaśnienia zawarte w pracy, wiążące anomalie z niewielkimi przesunięciami jednostek strukturalnych i różnicami w obsadzeniu pozycji Ca/RE są tylko pierwszym krokiem na tej drodze. Zdaję sobie jednak sprawę, że rozszerzalność cieplna, za którą odpowiada anharmonizm drgań termicznych nie jest łatwa do zamodelowania.

Moje wątpliwości budzą charakterystyki rozszerzalności cieplnej wyznaczone na podstawie wspomnianych wyżej krzywych zaprezentowane w podrozdziale 7.2. Wiem z własnego doświadczenia, jak trudno uzyskać wiarygodne przebiegi rozszerzalności na

podstawie różniczkowania krzywej zależności parametrów sieci od temperatury. Potrzeba do tego gładkich, bardzo gęsto i bardzo precyzyjnie zmierzonych krzywych a , b , c (T). Mam więc wątpliwości, czy wszystkim anomaliiom na krzywych $\alpha(T)$ można przypisywać taką samą wagę. Nieoceniony byłby w tym przypadku precyzyjny pomiar dylatometryczny, oczywiście na monokryształach, ale niestety, tego typu klasyczne metody nie są dziś szczególnie popularne i łatwo dostępne.

Najciekawsze w tym rozdziale są wyniki analizy strukturalnej w funkcji temperatury przeprowadzone na synchrotronie dla dwóch próbek: zawierających Eu i Er. Autorka prezentuje bardzo sugestywne proszkowe diagramy dyfrakcyjne na rys. 7.8c i 7.11c, (choć pozostałe rysunki tego typu, 7.8a,b i 7.11a,b, pozostawiają wiele do życzenia jeśli chodzi o ich czytelność) pokazujące zmienność diagramu w funkcji temperatury. Udokładnienia struktur, dzięki wysokiej jakości danych, umożliwiły określenie specyficznej zależności współczynnika obsadzenia trzech pozycji Ca/RE występujących w badanych strukturach w funkcji temperatury. To jedne z najciekawszych wyników pracy.

W tym samym rozdziale 7, Autorka podjęła próbę poprawy udokładnienia struktury z erbem stosując model współlistnienia dwóch i czterech faz z lekko rozbieżnymi parametrami sieci. Miałoby to umożliwić dopasowanie diagramu teoretycznego bazującego na takim modelu do zawierającego dość złożone profile refleksów diagramu eksperymentalnego. Formalnie takie podejście sprawdza się i poprawia uzyskany czynnik rozbieżności, jednak jakie uzasadnienie fizyczne znajduje dla niego Autorka? Prosiłbym o komentarz w tej sprawie.

W rozdziale 8, opierając się na wynikach udokładnienia sześciu boranów zmierzonych na monokryształach, Autorka proponuje dwa modele strukturalne wprowadzające dodatkowy nieporządek. Pierwszy z nich to model z rozszczepieniem każdego z trzech położań Ca/RE na dwa nieco różniące się od siebie pozycje. Model taki, znany już w literaturze (np. w przypadku boranu z kationami Ba/Bi) poprawia jakość udokładnienia struktury. Autorka pokazuje także, że wielkości rozszczepień zwiększają się ze wzrostem promienia jonowego ziemi rzadkiej.

Drugi model, uwzględniający rotację trzech atomów tlenu wokół atomu boru, umożliwia wypełnienie niezbilansowanej gęstości elektronowej na mapach różnicowych i poprawę jakości udokładnienia na monokryształach. Uzyskany model, zastosowany do danych proszkowych poprawia także jakość tego udokładnienia.

Wszystkie te, pokrótce omówione przeze mnie, sposoby poprawienia jakości udokładnienia struktur boranów typu $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4$ wprowadzone i przetestowane przez Doktorantkę są niewątpliwie godne uwagi i znajdą swoje miejsce w literaturze przedmiotu. Mam jednak wrażenie, że struktury badanych boranów mogą kryć jeszcze jakąś tajemnicę, której dotyczą wyniki Autorki – chociażby możliwość obniżonej symetrii. Z pracy dowiadujemy się o alternatywnej symetrii niektórych boranów opisanej przez grupę $Pna2_1$, będącą podgrupą grupy $Pnma$. Czy rozszczepienie pozycji M nie mogłoby wskazywać na niższą symetrię (niekoniecznie $Pna2_1$) i odseparowanie od siebie pozycji Ca i RE? Czy Autorka przetestowała taką możliwość podczas udokładnień na monokryształach?

I jeszcze jedna uwaga. Ponieważ w mojej pracy badawczej sporo czasu poświęcam zagadnieniom nieporządku w kryształach, a w szczególności tzw. skorelowanemu nieporządkowi, jestem niezmiernie ciekaw, czy badane borany nie wykazują tego typu efektów. Mam na myśli zjawisko polegające na tym, że obsadzenia pozycji Ca/RE (trzech pozycji M) przestają być w pełni statystyczne, ale porządkują się w jakiś sposób, przynajmniej w skali bliskozasięgowej. Może to także dotyczyć występowania różnych konfiguracji trójkąta O_3 wokół atomu boru. Tego typu skorelowany nieporządek powodowałby powstawanie charakterystycznych efektów rozpraszania dyfuzyjnego, które byłyby widoczne na cięciach sieci odwrotnej rejestrowanych w eksperymencie dyfrakcyjnym na monokryształach. Czy takie efekty były obserwowane?

I wreszcie kilka rozmaitych mniej istotnych uwag i spostrzeżeń poczynionych przeze mnie podczas lektury rozprawy:

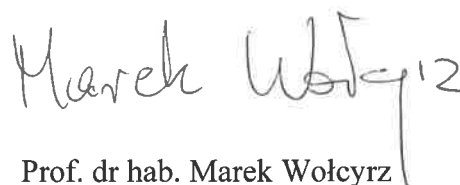
- generalnie, praca jest dobrze ilustrowana, ale niektóre rysunki i tabele są zbyt małe i przez to słabo czytelne,
- podobne zastrzeżenia mam do prezentowanych proszkowych diagramów dyfrakcyjnych (np. rysunki w rozdziale 6), ale rozumiem, że prezentacja diagramów na całą stronę wydawała się Autorce zbyt przesadna,
- dobrze spełniają swoje zadanie dodatki zawierające uzyskane dane liczbowe, choć dodatek A, zawierający rysunki prezentujące histogramy długości wiązań Ca-O, B-O i RE-O z bazy ICSD uważam za zbędne,
- w pewną frustrację wprawiły mnie rysunki 7.12, na których nie mogłem porównać zachowania się parametrów sieci w najwyższych temperaturach próbek niewygrzewanych i

wygrzewanych. Nie znalazłem informacji, dlaczego na wykresach zabrakło trzech punktów dla tych ostatnich.

- jak Autorka tłumaczy fakt, że nieporządek tlenów występuje tylko wokół borów B1 i B2, a nie ma go wokół B3?

- znalazłem w pracy niewiele błędów rzeczowych, co świadczy bardzo dobrze o Autorce, ale w oczy rzuciły mi się błędne określenia pozycji Wyckoffa na str. 103 i 112.

Reasumując: rozprawa doktorska mgr. inż. Katarzyny Kosyl jest dobrze wykonaną, rzetelną i systematyczną pracą eksperymentalną z dziedziny syntezy kryształów i krystalograficznej analizy strukturalnej, dostarczającą nowego i ciekawego materiału badawczego i dokładającą kolejne cegiełki do światowej wiedzy na temat boranów zawierających metale ziem rzadkich. Prace Doktorantki zawierające większość wyników eksperymentalnych zostały opublikowane w czołowym czasopiśmie krystalograficznym. Nie ulega więc wątpliwości, że Autorka wypełniła wymagania merytoryczne stawiane dobrej jakości pracom badawczym, w tym rozprawom doktorskim. Dostrzeżone i opisane przeze mnie niedoskonałości dysertacji w niewielkim tylko stopniu wazą na ogólnie pozytywnej jej ocenie. Mogę zatem stwierdzić, że przedłożona mi do recenzji praca spełnia warunki określone w art. 13 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. nr 65/03, poz. 595 z późn. zm.) oraz w rozporządzeniu Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego z dnia 30 stycznia 2018 roku w sprawie szczegółowego trybu przeprowadzania czynności w przewodzie doktorskim, w postępowaniu habilitacyjnym oraz postępowaniu o nadanie tytułu profesora (Dz. U. 2018, poz. 261), **pozytywnie oceniam rozprawę doktorską mgr inż. Katarzyny Małgorzaty Kosyl i wnioskuję o dopuszczenie Doktorantki do dalszych etapów przewodu doktorskiego.**



Prof. dr hab. Marek Wołczyr