

Kraków 8.02.2022



UNIWERSYTET  
JAGIELLOŃSKI  
W KRAKOWIE

**Prof. dr hab. Jacek Kossut**

**Przewodniczący Rady Naukowej IF PAN**

**Al. Lotników 32/46**

**02-668 Warszawa**

Wydział Chemii

Recenzja pracy doktorskiej mgr inż. **Katarzyny Małgorzaty Kosyl**

Tytuł pracy: **'Structure and Disorder in Rare Earth Borates Ca<sub>3</sub>RE<sub>2</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>: Diffraction Studies under Ambient Conditions and as Function of Temperature'**.

Promotor pracy: prof. dr hab. Wojciech Paszkowicz,

Kopromotor: dr hab. Andrew N. Fitch.

Praca została wykonana w **Środowiskowym Laboratorium Badań Rentgenowskich i Elektronomikroskopowych** (Laboratory of X-ray and Electron Microscopy Research) Instytutu Fizyki PAN w Warszawie oraz w Europejskim Centrum Badań Synchrotronowych (European Synchrotron Radiation Facility) w Grenoble. Praca napisana została w języku angielskim.

Na wstępie oświadczam, że mam odpowiednie kwalifikacje do przeprowadzenia recenzji. Jestem profesorem chemii od roku 2007, zajmuję się badaniami dyfrakcyjnymi z użyciem laboratoryjnych i synchrotronowych źródeł promieniowania X. Zajmuję się badaniami strukturalnymi polikrystalicznych materiałów oraz próbek w postaci monokryształów.

#### **Układ pracy i uwagi ogólne**

Pracę rozpoczyna streszczenie w językach polskim i angielskim, oraz bardzo użyteczny spis skrótów i symboli. Pierwszy rozdział pracy omawia rodzinę związków A<sub>3</sub>X<sub>2</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>: gdzie A=Ca, Sr, Ba, a X= Re lub Bi. Opisywane są wyznaczone do tej pory struktury krystaliczne, oraz zastosowania związków, w tym jako materiałów do budowy laserów. W

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



dalszej kolejności dyskutowane są zmiany strukturalne tych materiałów w podwyższonych temperaturach (przejścia fazowe, zmiany współczynników rozszerzalności cieplnej).

Rozdział drugi określa cel pracy jako uzupełnienie, weryfikacja, systematyka badań strukturalnych przeprowadzonych do tej pory, oraz badania w warunkach 'non ambient'. Wcześniejsze badania często prowadzono dla wielofazowych materiałów, często charakterystykę strukturalną stanowiły parametry sieciowe i grupa przestrzenna.

Rozdział trzeci to zwięzły opis stosowanych technik badawczych, poczynając od podstaw dyfrakcji promieni X. W dalszej kolejności omawiane są źródła promieni X, w tym lampy oraz synchrotrony. Następnie omówione są metody badan monokryształów oraz polikryształów z porównaniem wyników pomiarów laboratoryjnych i synchrotronowych. Pod koniec rozdziału przedstawiono charakterystykę metody Rietvelda wraz z najważniejszymi wzorami pozwalającymi monitorować poprawność przebiegu udokładniania.

Rozdział czwarty omawia procesy syntezy preparatów. Stosowano metodę reakcji substratów w ciele stałym bez, lub ze stapianiem reagentów, metodę Pechiniego (wariant metody zol-żel stosowanej w wielu dziedzinach chemii, np. w syntezie nadprzewodników HTSC), metodę Czochralskiego. Dla uzyskanych preparatów przeprowadzano analizę fazową metodą PXRD.

W rozdziale piątym podane są parametry eksperymentów dyfrakcyjnych dla próbek proszkowych (dyfraktometry laboratoryjne i promieniowanie synchrotronowe) i w formie monokryształów (dyfraktometry Xcalibur i SuperNova). Znajdziemy tu geometrie pomiarowe, szczegóły dotyczące monochromatyzacji, pomiaru temperatury w kamerach temperaturowych (np. z użyciem wzorca w postaci proszku Au). Rozdział zamyka opis standardowej procedury stosowanej w udokładnianiu z użyciem metody Rietvelda.

Rozdział szósty zestawia tendencje strukturalne zaobserwowane dla 11 badanych związków w temperaturze pokojowej. Osiem związków zbadano w ESRF, pozostałe z użyciem dyfraktometrów laboratoryjnych. Szczególną uwagę zwrócono na zmiany parametrów sieciowych i obsadzenie pozycji przez atomy RE.



Rozdział siódmy poświęcony jest zmianom strukturalnym (zmiany parametrów sieciowych, współczynniki rozszerzalności) w temperaturach podwyższonych. Wyniki obu rozdziałów w zestawieniach tabelarycznych i graficznych zwracają na siebie uwagę pod względem systematycznych zmian zgodnych z naturą (w tym promienia atomowego) pierwiastka RE tworzącego związek. W dużej części jest to zasługa doświadczenia osoby planującej badania, prowadzącej obliczenia i interpretującej wyniki.

Badania z użyciem monokryształów umożliwiły badania subtelnych zmian strukturalnych oraz nieuporządkowania grup BO<sub>3</sub> w strukturze. Atomy tworzące te grupy są bardzo lekkie w porównaniu z atomami Ca, czy RE dlatego badania te możliwe były jedynie z użyciem metod dyfrakcji monokryształów. Jak się okazało trzy pozycje zajmowane przez jony wapnia oraz metalu RE, oznaczane jako M1, M2 i M3, ulegają rozczepieniu na dwie pozycje każda, z różnym obsadzeniem (sof). Oczywiście poprawia to wyniki uściślenia struktury (choć komplikuje jej opis). Co więcej, z trzech niezależnych grup BO<sub>3</sub>, tylko jedna (oparta o atom B3) nie ulega nieuporządkowaniu. Grupa utworzona przez atom B2 ulega rozczepieniu na dwie prostopadłe do siebie grupy obrócone względem osi B2-O7. Nieuporządkowanie grup utworzonych wokół atomu B1 można opisać jako superpozycję dwu grup BO<sub>3</sub>, leżących w tej samej płaszczyźnie, obróconych o ~60°, względem osi prostopadłej przechodzącej przez atom boru. Nieuporządkowane grupy mają różne obsadzenia pozycji. Model taki staje się zazwyczaj zbyt skomplikowany dla danych proszkowych, choć dla najlepszych danych synchrotronowych wykazuje lepszą zgodność z rejestrowanym obrazem dyfrakcyjnym. Uściślanie metodą Rietvelda może być dla takich danych stabilne i pozwala nawet na poluzowanie więzów geometrycznych. Podsumowując badania próbek monokrystalicznych muszą wyrazić pewien niedosyt spowodowany brakiem typowych tabel z wynikami badań, czy choćby linków do wyników programu IUCr Checkcif. W trakcie obrony mam nadzieję dowiedzieć się jaki był kształt i wymiar kryształów i jak poradzono sobie z absorpcją promieni X.

Końcowe fragmenty pracy to Podsumowanie, Lista rysunków (45) i Lista tabel (15) oraz załączniki dokumentujące poprzedzające rozdziały w postaci histogramów odległości międzyatomowych (B-O, Ca-O, oraz RE-O),



oraz tabel zawierających współrzędne atomowe w temperaturze pokojowej (model P), wysokotemperaturowe parametry sieciowe, współrzędne atomowe i anizotropowe czynniki przemieszczeń dla atomów tzw. modelu S struktury związków  $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4$ . Pracę kończy bibliografia obejmująca 90 pozycji literaturowych.

### **Komentarze i ocena pracy**

Praca jest bardzo ładnie i zwięźle napisana. Organizacja pracy jest klarowna i logiczna. Błędy edytorskie są bardzo nieliczne, język angielski w moim odczuciu nie budzi zastrzeżeń. Strona graficzna jest bardzo dobra.

Co istotne, uważam, iż związki do badań zsyntezowano z należytą starannością, badano optymalne preparaty, tj. monofagowe lub z niewielką zawartością zanieczyszczeń. Dobrano właściwe metody badań. Wyniki poddano starannej, dogłębnej analizie. Nie mam zastrzeżeń do proponowanej interpretacji. Wyniki przedstawiono w interesującej, atrakcyjnej formie, Badano interesującą dla badań materiałowych grupę związków.

Pewien niedosyt wzbudza bardzo zwięzły opis synchrotronowych źródeł promieniowania. Promotor pracy jest niezwykle doświadczonym badaczem w tej dziedzinie i od lat stosuje techniki rentgenowskie. Kopromotor A. Fitch kieruje od strony naukowej ważną grupą eksperymentów prowadzonych w ESRF w Grenoble, więc być może w ich ocenie informacje te są powszechnie znane, wydaje mi się jednak, że dla pełnej charakterystyki przeprowadzonych badań powinny być zamieszczone w niniejszej pracy.

Drugim zagadnieniem mogącym budzić potrzebę głębszych wyjaśnień jest problem wyboru grupy przestrzennej. O ile wybór grupy przestrzennej  $Pnma$  do opisu badanych struktur wydaje się całkowicie poprawny, chciałbym poprosić autorkę o szerszą dyskusję tego problemu z uwzględnieniem mocnych i słabych stron w kontekście badań strukturalnych polikryształów:

- wygaszeń systematycznych
- statystyk intensywności (z uwzględnieniem rozkładu znormalizowanych czynników struktury  $E(hkl)$ )
- testów fizykochemicznych
- wyników rozwiązywania i udokładniania struktur.

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



Pomimo tych drobnych uwag, uważam, że recenzowana praca przedstawia wysoki poziom co świadczy o wysokich kompetencjach badawczych autorki i zasługuje na wyróżnienie.

**Uzasadnienie wyróżnienia:** Znaczna część wyników uzyskanych w ramach pracy Pani Kosyl została opublikowana w dwóch obszernych publikacjach zamieszczonych w Acta Crystallographica B. Jest to wiodące czasopismo krystalograficzne wydawane przez IUCr (IF=2.25 (4.5 w skali 5 lat), punktacja MNiSW =140pkt), pomimo średniego IF jest to prawdziwa 'extra' liga krystalograficzna. Przez lata prace oparte na badaniach preparatów polikrystalicznych były rzadko publikowane na łamach tego czasopisma. W ostatnich latach dobre, tzn. wszechstronne badania z użyciem źródeł synchrotronowych i laboratoryjnych, oraz ważkich dla nauki materiałów są tam coraz częściej publikowane. Dobrze, że coraz częściej ukazują się tam wyniki badań prowadzonych przez polskich naukowców. W obu pracach Pani Kosyl jest autorem pierwszym i korespondencyjnym.

Wydział Chemii

### Podsumowanie

W podsumowaniu, stwierdzam, że rozprawa doktorska pani Katarzyny M. Kosyl spełnia bez zastrzeżeń warunki stawiane pracom doktorskim (ustawa z dnia 14.03.2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki oraz ustawy z dnia 27.07.2005r. – Prawo o szkolnictwie wyższym) i wnoszę o dopuszczenie autorki rozprawy do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Jednocześnie wnoszę o wyróżnienie rozprawy doktorskiej Pani Katarzyny M. Kosyl.

*Wiesław Łasocho*

Prof. dr hab. **Wiesław Łasocho**  
Zakład Krystalochemii i Krystalofizyki, Wydział Chemii UJ  
Zespół Strukturalnej Dyfraktometrii Proszkowej

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