

Recenzja Rozprawy Doktorskiej

mgr inż. Eweliny Jach

zatytułowanej

**„Synteza i badania właściwości fizycznych oraz przemian fazowych
przełączalnych zewnętrznym polem elektrycznym hybrydowych związków
organiczno-nieorganicznych.”**

Rozprawa doktorska pani magister inżynier Eweliny Jach została przedstawiona na Wydziale Podstawowych Problemów Techniki Politechniki Wrocławskiej.

Promotorem jest dr hab. inż. Agnieszka Ciżman, profesor uczelni.

Rozprawa zawiera wyniki eksperymentów przeprowadzonych na wybranych organiczno-nieorganicznych materiałach hybrydowych o ogólnej strukturze chemicznej A_nMX_m , gdzie A to kation organiczny, który jest utrzymywany przez wiązania wodorowe w szkieletcie utworzonym przez centra jonów metali M i łączniki X – jony chloru albo bromu.

Rozprawa – przedstawiona na 87 stronach - składa się z ośmiu rozdziałów. Są to: wprowadzenie obejmujące klasyfikację i charakteryzację związków organiczno-nieorganicznych oraz opis właściwości materiałów wybranych do badań, zapis motywacji podjętych badań, wstęp teoretyczny odnoszący się do klasyfikacji przemian fazowych występujących w materiałach ferroicznych, opis metod syntezy badanych materiałów, opis zastosowanych pięciu metod eksperymentalnych, 40-stronicowy rozdział zawierający wyniki badań wraz z ich dyskusją, wnioski, spis cytowanej literatury obejmujący 134 pozycje.

Zamieszczona lista referencji literaturowych obejmuje 4 prace umieszczone w czasopiśmie o zasięgu międzynarodowym, w których mgr inż. Ewelina Jach jest współautorką, co wskazuje, że uczestniczy ona w badaniach, które znajdują uznanie środowiska naukowego.

Pani Ewelina Jach uczestniczyła także w pracach uhonorowanych grantami.

We wstępie swojej Rozprawy Autorka wskazuje na wzrost zainteresowań badawczych, dotyczących hybrydowych materiałów metalo-organicznych, w tym materiałów zawierających chinuklidyne, który wystąpił w ostatnich kilkunastu latach. Przegląd właściwości halogenkowych materiałów

hybrydowych został przedstawiony w oparciu o odpowiednio dobrany, szeroki zestaw literatury – 61 pozycji. Dyskusja wyników badań własnych odnosiła się także do pozostałych 70-ciu pozycji literaturowych.

Materiały te są obecnie badane pod kątem spodziewanych zastosowań w urządzeniach wykorzystujących ich właściwości dielektryczne, fotowoltaiczne, optoelektroniczne, powiązane z takimi ich cechami jak mała gęstość, niskie przewodnictwo elektryczne, możliwość modyfikacji poprzez dobór składu chemicznego, a także stabilność uporządkowanej sieci krystalicznej. Z drugiej strony, wiele materiałów z tej grupy halogenków metalo-organicznych może charakteryzować się przemianami fazowymi, w których zmiana ulega uporządkowanie struktury krystalicznej. Autorka Rozprawy nadmienia, że oczekiwane w nich przejścia fazowe typu porządek-nieporządek wywołane są rotacją kationów chinuklidyny. Jednak nieliczne są struktury wykazujące uporządkowanie ferroelektryczne. Wskazała, że rzadko raportowane są takie badania tych materiałów, które odnoszą się jednocześnie do ich właściwości strukturalnych, elektrycznych, optycznych, magnetycznych, elastycznych.

Mgr Ewelina Jach wybrała do badań kilka związków organiczno-nieorganicznych, to jest halogenków chinuklidyny. Kierowała się zamiarem ich syntezy, a następnie przeprowadzeniem badań właściwości strukturalnych i elektrycznych uzyskanych materiałów. Analiza wyników miała na celu poszerzenie wiedzy na temat ich właściwości strukturalnych, fizycznych i chemicznych, a także zrozumienie zależności między funkcjonalnością a strukturą materiałów tej klasy. Celem podjętych badań było zatem precyzyjne określenie właściwości elektrycznych w pobliżu przemian fazowych, testowanie właściwości polarnych, opis mechanizmów relaksacji elektrycznej i powiązanie wyników tych badań z właściwościami strukturalnymi.

W kolejnej części Rozprawy mgr Ewelina Jach omówiła fenomenologiczny model termodynamiki przemian fazowych i stowarzyszonych z nimi przemian podukładu elektrycznego. Przedstawiła zależności niezbędne do interpretacji właściwości przemian fazowych w oparciu o tzw. parametr porządku. Nie jest jasne, czy w jej opinii przedstawiony model opisuje tylko ferroiczną przemianę fazową typu przemieszczenia, czy także przemianę typu porządek-nieporządek występujący w większości badanych materiałów. Daje się zauważyć brak odniesień do zachowywania się, w pobliżu przemian fazowych, takiej wielkości jak przenikalność dielektryczna. Była ona przecież przedmiotem badań prezentowanych w Rozprawie. Jej omówienie byłoby korzystne w zastosowaniu

do reprezentacji przenikalności dielektrycznej, modułu elektrycznego i przewodnictwa elektrycznego.

Pani mgr inż. Ewelina Jach poprawnie opisała zastosowane metody badawcze.

Opisała procedury syntezy kryształów uzyskanych do badań własnych: 3-ch związków zawierających jony chloru i 4-ch związków zawierających jony bromu. Opisała procedurę pomiarów dyfrakcji rentgenowskiej pozwalającej na określenie ich struktury w odpowiednim zakresie temperatury.

Pomiary kalorymetryczne przeprowadziła techniką skaningowej kalorymetrii różnicowej, DSC, co pozwoliło jej na oszacowanie ciepła właściwego i zmian entropii, a następnie rozróżnienie przemian ciągłych od nieciągłych, lub II-go od I-go rodzaju.

Właściwości elektryczne badała w oparciu o szerokopasmową spektroskopię dielektryczną: pomiar zależności temperaturowych przenikalności dielektrycznej i efektów dyspersji w zakresie częstotliwości od 1 Hz do 1 MHz. Omówiła także możliwe do zaobserwowania w badanych materiałach procesy relaksacyjne, przy wykorzystaniu reprezentacji modułu elektrycznego. Wykonała pomiary impedancji w otoczeniu przemian fazowych, w zakresie częstotliwości 10 Hz do 1000 Hz.

W trakcie stażu naukowego uczestniczyła w pomiarach elektronowego rezonansu paramagnetycznego, EPR. Celem była detekcja przemian fazowych w związkach zawierających jony Mn^{2+} albo Cu^{2+} .

Określone przez Autorkę właściwości badanych materiałów oraz ich omówienie prezentowane są w kolejnych podrozdziałach Rozdziału 6-go. Uzyskała szereg cennych wyników, które poszerzyły wiedzę o właściwościach fizycznych i chemicznych tej klasy materiałów. Pani mgr Ewelina Jach zaprezentowała wyniki badań przeprowadzonych kilkoma metodami.

Najważniejszymi osiągnięciami było określenie struktury krystalicznej wyhodowanych materiałów, wykrycie zachodzących w nich strukturalnych przemian fazowych oraz określenie właściwości tych przemian. Podstawowe dane krystalograficzne zostały ujęte w 3-ch tabelach oraz zilustrowane 15-ma grafikami. Pani mgr Ewelina Jach zidentyfikowała dynamikę poszczególnych kompleksów zaangażowanych w badane przejścia fazowe.

W przypadku związków typu Q_2MCl_4 stwierdziła, że w trakcie przemiany fazowej powiązanej z nieuporządkowaniem struktury krystalicznej, oprócz przebudowy wiązań $N-H\cdots Cl$, istotne są rotacje jonów chinuklidyny, które

zwiększają elipsoidalny obszar zajmowany przez jony chloru w fazie wysokotemperaturowej. Podobnie, w przypadku związków typu Q_2MBr_4 w przejście fazowe zaangażowane są wiązania $N-H\cdots Br$, a jony bromu także rotują w obszarze większych elipsoid po podwyższeniu temperatury, natomiast przemieszczenia i pochylenia jonów chinuklidyny względem kierunków krystalograficznych są bardziej złożone. Wskazała na występowanie co najmniej dwóch równoważnych pozycji jonów chinuklidyny, co odzwierciedliło się w przypisaniu badanym przemianom właściwości typu porządek-nieporządek.

Porównanie specyficznych właściwości struktur badanych związków oraz ich zestawienie z danymi literaturowych jest w tych podrozdziałach skromne. Jednakże, opis dynamiki przemian jest istotnym i ważnym wkładem Autorki w obszar wiedzy dotyczący natury tych materiałów. Autorka powiązała skomplikowany charakter przemian fazowych ze złożoną dynamiką poszczególnych kompleksów istniejących w strukturach tych kryształów. Wniosek taki wynikał także z analizy właściwości termicznych otrzymanych metodą DSC, w tym z określenia liczby N dozwolonych stanów wyznaczonych w oparciu o szacowaną wartość zmiany entropii.

Autorka Rozprawy określiła specyficzne właściwości strukturalnych przemian fazowych w oparciu o pomiary przepływu ciepła. Stwierdzona cykliczność przebiegów egzotermicznych i endotermicznych wskazywała na stabilność wyhodowanych materiałów. Zaobserwowane anomalie przypisała występowaniu przemian fazowych i oszacowała związane z nimi zmiany entropii. Poprawnie wywnioskowała, że w Q_2CoCl_4 oraz Q_2CoBr_4 występuje przemiana nieciągła, tzn. I-go rodzaju, a w pozostałych materiałach zachodzą przemiany ciągłe. Ponadto powiązała wartość zmiany entropii w przemianie fazowej z liczbą N dozwolonych stanów zaangażowanych w taką przemianę. W przypadku wartości liczby N bliskiej liczby 2 - oszacowanej zgodnie z równaniem Boltzmanna – mogła uznać, że podstawowy mechanizm przemiany był zgodny z wynikami badań metodą spektroskopii rentgenowskiej. Wyniki takie uzyskała dla Q_2CoCl_4 ($N = 2.04$), Q_2CoBr_4 ($N = 2.38$) i Q_2CuBr_4 ($N = 2.89$). Wyniki te wskazywały zatem na charakter przemiany typu porządek-nieporządek. W przypadkach, gdy oszacowana wartość liczby N znacznie różniła się od 2, tzn. wynosiła 5.61, 1.79, 1.21, 1.51 - odpowiednio dla Q_2CoCl_4 , $Q_2Pb_3Cl_{10}$, Q_2MnBr_4 , Q_2CdBr_4 - pani Ewelina Jach zastrzegła, iż wyniki takie wskazują, „że mechanizm przemiany fazowej jest bardziej złożony niż typowy model dla przemian typu porządek-nieporządek.” Przedstawiona wnikliwa

i krytyczna analiza wyników, odnosząca się skomplikowanych mechanizmów tych przemian fazowych stanowi zatem o wartości Rozprawy.

Autorka Rozprawy wykonała pomiary właściwości elektrycznych poprzez zastosowanie szerokopasmowej spektroskopii dielektrycznej w odpowiednio szerokich przedziałach temperatury, obejmujących wykryte strukturalne przemian fazowe. Anomalie przenikalności dielektrycznej okazały się być dobrze skorelowane z anomaliami przepływu ciepła. Q_2CoCl_4 oraz Q_2CoBr_4 wykazały anomalie skokowe, odpowiadające nieciągłemu charakterowi tych przemian fazowych. Q_2CuBr_4 wykazał w przejściu fazowym anomalie typu pików. Pozostałe materiały charakteryzowały się stopniowym przyrostem przenikalności w obszarze przemiany fazowej wraz ze wzrostem temperatury. Efekt ten mógłby wskazywać na wkład generowanego termicznie przewodnictwa elektrycznego.

Pani mgr Ewelina Jach przeprowadziła analizę częstotliwościowych i temperaturowych składowych modułu elektrycznego $M'(T,f)$ i $M''(T,f)$. Ze względu na prawdopodobieństwo współwystępowania kilku mechanizmów prowadzących do przemian typu porządek-nieporządek zostały zbadane procesy relaksacji przewodnictwa elektrycznego. Stwierdziła, że w badanych materiałach występują pojedyncze procesy relaksacyjne. Wyznaczyła wartości energii aktywacji odpowiadających za te procesy. Jednakże ich wartości znacząco zależały od składu chemicznego. Nie można było powiązać tych procesów z wyróżnionym kompleksem jonów, na przykład chinuklidyną.

Analiza impedancji badanych materiałów – zilustrowana na wykresach Nyquista – wykazała w tych samych przedziałach temperatury istnienie dwóch energii aktywacji, odpowiednio w zakresie częstotliwości wysokich i niskich. Oba procesy zostały przypisane przewodnictwu protonowemu, aczkolwiek zachodzących w różnych środowiskach strukturalnych.

Pani mgr Ewelina Jach zbadała zjawisko tzw. przełączania dielektrycznego w organiczno-nieorganicznych hybrydach typu Q_2MCl_4 i Q_2MBr_4 . Zagadnienie to jest ostatnio przedmiotem zainteresowania ze względu na perspektywy aplikacyjne, np. możliwości konstruowania mikro-przełączników. Zgodnie z literaturą przedmiotu, efekt ten jest związany z obecnością wiązań wodorowych. Autorce udało się określić warunki powtarzalnego, stabilnego przełączania wartości przenikalności dielektrycznej w tych związkach. Biorąc pod uwagę wyniki badań strukturalnych, wywnioskowała, że przełączanie dielektryczne $\epsilon'(T,f)$ może być przypisane porządkowaniu się kationu Q oraz zmianom stopnia nieuporządkowania w podukładzie kompleksów anionowych.

Zatem, przeorientowanie grup jonów lub kationów, w trakcie przemiany fazowej, pociąga za sobą zmianę przenikalności dielektrycznej. Kryształy Q_2CoCl_4 oraz Q_2CoBr_4 wykazywały nieciągłą przemianę strukturalną, a co za tym idzie, skokową zmianę indukowaną temperaturą. W pozostałych materiałach określanie efektu przełączalności dielektrycznej było mniej wyraziste.

W rozdziale Wnioski zostały przedstawione najważniejsze wyniki. Pani mgr Ewelina Jach wskazała na stabilność wyhodowanych kryształów. Wymieniła temperatury przemian fazowych wyznaczonych pomiarami cieplnymi. Wskazała, że pomiary DSC pozwoliły „oszacować liczbę możliwych stopni swobody w fazie wysokotemperaturowej”. Podkreśliła zgodność cech określonych za pomocą pomiarów cieplnych z właściwościami uzyskanymi w oparciu o pomiary elektryczne. Zaproponowała, że jony centralne anionowego kompleksu w tych hybrydowych halogenkach metali mają znaczący wpływ na charakter przemian fazowych, a także na ich właściwości elektryczne. Brakuje niestety porównania uzyskanych wyników z raportami literaturowymi odnoszącymi się do właściwości tej organiczno-nieorganicznej klasy materiałów.

Pani mgr inż. Ewelina Jach nie uniknęła w swojej Rozprawie Doktorskiej zapisów, które wymagają dyskusji lub korekty w trakcie Obrony tej Rozprawy. Rozprawa zawiera szereg usterek (9). Proszę o przedstawienie odpowiednich komentarzy w trakcie Obrony Rozprawy.

1/ Jakie były rozmiary wyhodowanych ‘drobnych kryształów’?
Na czym polegała ich selekcja do dalszych badań?

2/ Co oznacza niejasna fraza: ‘wzory kryształów zebrano w trybie odbicia z dyfraktometrem PANalytical X’Pert’ (str. 21)?

3/ Dlaczego nie zamieszczono w tabeli 6.3 (str. 38) wyników pomiaru rtg w temperaturze 100 K dla Q_2CdBr_4 albo dla Q_2CuBr_4 w 365 K, co podwyższyłoby walory porównawcze?

4/ Brak jest członu G_0 w zapisie energii swobodnej (wzór 3.1, str. 16). Jakie wkłady może zawierać G_0 ?

5/ Jakie było tempo zmian temperatury, dT/dt , w przypadku pomiarów elektrycznych? Jaki był zakres stosowanych częstotliwości elektrycznego pola pomiarowego, przykładane napięcie pomiarowe, wybrany zakres temperatury

(zapewne różny od maksymalnych możliwości dostępnej aparatury (Rozdział 5.3, str.24).

6/ Brak jest modelowego diagramu Nyquista powiązanego z układem zastępczym zaprezentowanym na rysunku 5.5, tzn. szeregowego połączenia równoległych elementów R-C.

7/ Brak jest opisu procedur pomiaru pętli histerezy polaryzacji elektrycznej P-E (Rysunek 6.33, str. 65) lub prądu przesunięcia D-E i procedury odnoszącej się do próby pomiaru piroelektrycznego.

8/ Czy spektrometry EPR produkuje firma „Burker” (str. 30)?

9/ Dlaczego edycja referencji jest niestaranna, niespójna w zapisie? Należało zwrócić uwagę na: zapis inicjałów imion, skracanie (albo nie) tytułów czasopism, brak kilku tytułów, kolejność wpisywania woluminów i roczników czasopism, nadużywanie skrótów „et al.”, ignorowanie wielu indeksów dolnych w formułach chemicznych, wpisywanie symboli DOI w niektórych tylko referencjach, zdublowanie pozycji [74] i [76].

Nadmieniam, że usterki te nie osłabiają osiągnięć merytorycznych przedstawionych w Rozprawie.

Rozprawa zawiera także nieliczne, nieistotne usterki edytorskie.

Poniżej zamieszczone uwagi i pytania /1-9/ wymagają szerszej dyskusji; należy udzielić na nie odpowiedzi w trakcie Obrony Rozprawy prowadzonej przez mgr inż. Ewelinę Jach.

1/ Modele przemian fazowych (Rozdział 3.2). Przytoczona klasyfikacja (teoria) przemian jest niepełna w świetle omawianych wyników pomiarów. Należy, w trakcie Obrony Rozprawy, omówić i rozróżnić różne klasyfikacje: przemiany ciągłe i nieciągłe; opis oparty o rozwinięcie energii swobodnej, przemiany drugiego i pierwszego rodzaju; przemiany typu przemieszczenia, typu porządek-nieporządek; podać przykłady parametrów porządku; omówić wpływ defektów sieci krystalicznej na przebieg przemian fazowych. Wymienić także metody ich weryfikacji poprzez odpowiednie pomiary, np. oparte o pomiar ciepła właściwego i jego anomalie, przenikalności dielektrycznej, polaryzacji spontanicznej. Wartościowe byłoby opisanie przyjętych założeń modelowych, adekwatnych dla szczegółowych analiz uzyskanych wyników.

2/ Temperaturowe pomiary widm rentgenowskich. W tekście Rozprawy podano wartości temperatur przemian fazowych. Cenne byłoby zamieszczenie

diagramów stałych sieciowych zmieniających się wraz z temperaturą.

Czy są one dostępne w opublikowanych pracach współautorskich, w materiałach suplementów? Czy w literaturze przedmiotu dotyczącej tych materiałów?

Czy z tych diagramów można by wnioskować o ciągłym albo nieciągłym charakterze badanych przemian? Proszę o przytoczenie wartości temperatur badanych przemian fazowych wraz z marginesem błędu ich wyznaczenia.

3/ Pomiary cieplne. Wartości wyznaczonych temperatur przemian fazowych metodą DSC mogą zależeć od tempa zmian temperatury dT/dt . Tym samym ich histereza, która potwierdzała rodzaj badanych przemian strukturalnych.

Określenie „względnie mała histereza temperaturowa”, wynosząca 5 K, 9 K, 11 K, jest wysoce arbitralne (Rozdział 6.2.1, str. 47, związki zawierające chlor). Podobna sytuacja ma miejsce w przypadku związków zawierających brom: 3 K, 4 K, 11 K, 16 K (Rozdział 6.2.2, str. 50). Wyniki te nie sugerują bezpośrednio, że „obserwowane przejście fazowe jest przejściem drugiego rodzaju”.

Czy Autorka wykonywała pomiary DSC przy innych tempach dT/dt ?

Czy dokonywana była aproksymacja pozwalająca na wyznaczanie granicznej temperatury przemiany i jej histerezy?

4/ Przenikalność dielektryczna. Powiązanie anomalii rzeczywistej części przenikalności dielektrycznej, $\epsilon'(T)$, ze strukturalną przemianą fazową jest oczywiste. Wyznaczenie wartości temperatury przemiany fazowej w przypadku zmiany skokowej albo wystąpienie piku w zależności temperaturowej nie budzi zastrzeżeń. Sytuacja taka miała miejsce w przypadku kompleksów chlorowych zawierających jony Co albo Pb (str. 53), a także kompleksów bromowych zawierających jony Co, Cd, Cu (str. 58). Jaką procedurę oszacowania temperatury przemiany fazowej zastosowano w przypadku Q_2CuCl_4 i Q_2MnBr_4 , w których przebieg $\epsilon'(T,f)$, w obszarze przemiany fazowej był maskowany prawdopodobnie efektami termicznymi?

5/ Proszę o zestawienie, np. w formie tabelarycznej, temperatur przemian fazowych określonych dla zbadanych materiałów. Proszę o krytyczne określenie ich zbieżności, gdy zostały były wyznaczone poszczególnymi metodami. Proszę podać także rodzaj tych przemian i ilość powiązanych z nimi stopni swobody oraz parametrów porządku.

6/ Analiza widm EPR. Testowanie wykonywane metodą EPR wykrywa przebudowę otoczenia jonów paramagnetycznych i zmiany pola krystalicznego. Autorka zauważa, że „na widmach EPR nie widać wyraźnych zmian w temperaturze przejścia fazowego” oraz „nie obserwuje się wyraźnych

anomalii w widmach w okolicach temperatur przemian fazowych” (str. 72). Z drugiej strony, wprowadzony efektywny współczynnik rozszczepienia spektroskopowego, g_{efekt} , a także intensywność integralna, I , wykazują wyraźne anomalie ich zależności temperaturowych (Rysunki 6.39 i 6.40), wskazujące na ich związki z przemianami fazowymi zachodzącymi w Q_2MnBr_4 oraz Q_2CuBr_4 . Jakiego zatem końcowego wniosku oczekiwać należy odniesieniu do przydatności testu EPR w tych przypadkach?

7/ Problem identyfikacji fazy ferroelektrycznej. Badania kryształu Q_2CuBr_4 obejmują między innymi próbę wykrycia jego właściwości ferroelektrycznych (Rozdział 6.3.2). Pani mgr Ewelina Jach stwierdziła, w oparciu o pomiary widm rtg, występowanie w nim przemiany strukturalnej. Anomalia przenikalności dielektrycznej typu piku z maksimum w pobliżu 295 K, jest dobrze skorelowana z wynikami testu DSC (293 K/295 K). Autorka powołuje się na literaturową pozycję nr [116] - pracę współautorską wysłaną do druku. Czy można przytoczyć wyniki testu spektroskopii rtg wykonanego w szerokim zakresie temperatury, z którego wynika, że przemiana strukturalna zachodzi w podobnej temperaturze? Na stronie 44-tej tej Rozprawy pojawił się zapis, w odniesieniu do związku Q_2CuBr_4 , że faza II występująca poniżej przemiany fazowej, została opisana „niesymetryczną grupą przestrzenną Pc .” W odniesieniu do zjawiska ferroelektryczności zazwyczaj sprawdza się, czy w materiale występuje faza określana jako „niecentrosymetryczna”, umożliwiającą odpowiednie ułożenie dipoli elektrycznych i ich przepolaryzowanie pod wpływem zewnętrznego pola elektrycznego. Czy wykryto fazę niecentrosymetryczną?

Zastosowanie prawa Curie-Weiss’a, podejście typowe w przypadku ciągłej przemiany między fazą ferroelektryczną i paraelektryczną wykazało, że stosunek wysoko- i nisko-temperaturowej stałej Curie wynosi 1.4, różny od oczekiwanej wartości 2, wynikającej z modelu fenomenologicznego. Ponadto prezentowana na Rysunku 6.33 pętla nie wykazuje cech nasycenia. Obejmowany przez nią obszar wzrasta wraz ze wzrostem temperatury, co wskazuje na znaczący udział efektów termicznych, wkładu ładunku przestrzennego, udział przewodnictwa elektrycznego w mierzonej efektywnej wielkości. Powinna być zatem opisana jako pętla odnosząca się do przesunięcia dielektrycznego D - E , a nie do polaryzacji elektrycznej P - E , (odpowiednie korekty powinny być przedstawione w trakcie Obrony tej Rozprawy). Zwłaszcza, że w części „Metody eksperymentalne” Rozprawy nie zostały podane warunki tego pomiaru. Z drugiej strony, Autorka wykazała daleko idącą ostrożność i krytycyzm, wstrzymując się od przypisania wykrytym

właściwościom tego materiału cech fazy ferroelektrycznej - jest to znacząca zaleta tego fragmentu Rozprawy.

Proszę omówić niezbędne przesłanki pozwalające na identyfikację fazy wykazującej uporządkowanie ferroelektryczne. Jakiego celu służą te metody? Jak powinny przebiegać procedury eksperymentalne?

Jakie są warunki obserwacji pętli polaryzacji spontanicznej P i pętli przesunięcia dielektrycznego D ?

Jak rozróżnić przebiegi: prądu piroelektrycznego, prądu depolaryzacji materiału zawierającego defekty, prądu termo-stymulowanego, prądu rozładowania akumulatora?

8/ Przełączanie dielektryczne. Efekt ten nie budzi wątpliwości w przypadku przemian strukturalnych nieciągłych, tzn. I-go rodzaju, występujących w kryształach Q_2CoCl_4 oraz Q_2CoBr_4 , w których wystąpiła skokowa zmiana przenikalności elektrycznej. Wątpliwy jest natomiast arbitralny dobór temperatur granicznych w przypadku przemian ciągłych występujących w pozostałych materiałach, w których rozmyte przebiegi $\epsilon'(T,f)$ w obszarze przemiany fazowej były maskowane prawdopodobnie efektami termicznymi lub wpływem niekontrolowanego zdefektowania. Proszę o odpowiedni komentarz. Która z przemian fazowych była przełączalna zewnętrznym polem elektrycznym?

9/ Stopnie swobody i liczba dozwolonych stanów. Przedstawiona dyskusja i zamieszczone komentarze na ten temat budzą niedosyt. Autorka zapisała w rozdziale Wnioski, że udało się jej określić liczbę stopni swobody w fazie wysokotemperaturowej. Ile stopni swobody zaangażowanych jest zatem w badanych przemianach porządek-nieporządek? Jak je interpretować i nazywać? Co wynika z wykonanych badań rtg?

Na przykład, pani mgr Ewelina Jach zauważyła, iż w kryształach Q_2MnCl_4 , „kation Q ma trzy możliwe położenia, podczas gdy w Q_2CuCl_4 tylko dwa”; ponadto, w fazie niskotemperaturowej kryształu Q_2CuCl_4 – „ze względu na aktywowane obroty oba kationy Q są nieuporządkowane i w fazie II przyjmują więcej niż jedną możliwą pozycję w strukturze” (str. 33). W kryształach $Q_4Pb_3Cl_{10}$, „w temperaturze pokojowej jony Q są umieszczone w dwóch krystalograficznie rozróżnialnych pozycjach”; z kolei „jeden z jonów Q ma dominującą orientację względem drugiego i przyjmuje dwie możliwe pozycje w strukturze”; a „drugi jon Q ma również dwie możliwe pozycje, chociaż ich dopasowane wartości położenia są dość bliskie 1:1” (str. 35).

Wskazane byłoby zbiorcze zestawienie stopni swobody oraz liczby

dozwolonych stanów powiązanych ze zbadanymi przemianami fazowymi. Czy rzeczywiście wyznaczone „wartości N są równe w przybliżeniu 2”? Ewentualna znaczna rozbieżność wpływa na poprawność dalszej interpretacji. Jakie mogą być przykładowe mechanizmy komplikujące przebieg przemian w badanej klasie materiałów ?

W podsumowaniu Recenzji wskazuję, że Autorka potrafi posługiwać się kilkoma metodami badawczymi. Zaletą był dobór komplementarnych metod badawczych – spektroskopii rentgenowskiej, szerokopasmowej spektroskopii dielektrycznej i skaningowej kalorymetrii różnicowej – co w połączeniu dodatkową charakteryzacją struktur, dostępną we współautorskich publikacjach, pozwoliło Autorce na kompleksowe ujęcie tematu, poprawną interpretację wyników i osiągnięcie postawionych celów. Wykonała ona badania na wyhodowanych próbkach metalo-organicznych, których złożone właściwości mogą sprawiać trudności interpretacyjne. Wiąże się to z nie w pełni poznanymi ich właściwościami oraz niejednokrotnie niewielkim zasobem literaturowym, gdyż materiały te są hodowane i badane dopiero od kilkunastu lat. Dokonany wybór związków chemicznych – hybrydowych halogenków chinuklidyny - podyktowany był ich nie rozpoznanymi podówcześnie specyficznymi cechami, takimi jak dynamika kationów organicznych, kinetyka i powtarzalność strukturalnych przemian fazowych, relaksacja przewodnictwa elektrycznego. Systematycznie wykonane pomiary i badania kinetyki przemiany fazowej uzupełniły zastany zasób wiedzy, co stanowi o wartości otrzymanych wyników.

Pani mgr inż. Ewelina Jach przedstawiła w swojej Rozprawie Doktorskiej wartościowe wyniki przeprowadzonych eksperymentów i ich poprawną analizę, scharakteryzowała przemiany fazowe i wskazała ich mikroskopowe mechanizmy. Cel pracy został osiągnięty.

Uważam, że przedłożona Rozprawa Doktorska spełnia warunki określone w Ustawie o Stopniach Naukowych i Tytule Naukowym i wnoszę o dopuszczenie pani magister inżynier Eweliny Jach do kolejnych etapów procedury.

Prof. dr hab. Andrzej Molak
Instytut Fizyki, Uniwersytet Śląski w Katowicach