

Prof. dr hab. Jan Suchanicz
Uniwersytet Rolniczy
Wydział Inżynierii Produkcji i Energetyki,
ul. Balicka 120, 31-120, Kraków
tel. 797 996 350
e-mail: jan.suchanicz@urk.edu.pl

RECENZJA

rozprawy doktorskiej pt. „Synteza i badania właściwości fizycznych oraz przemian fazowych przełączalnych zewnętrznym polem elektrycznym hybrydowych związków organiczno-nieorganicznych” autorstwa Pani mgr inż. Eweliny Jach w związku z postępowaniem o nadanie stopnia doktora nauk ścisłych i przyrodniczych z zakresu nauk fizycznych.

Niniejsza recenzja została sporządzona na zlecenie Politechniki Wrocławskiej (pismo nr 6/5/D11/2025 Prorektora ds. Badań i Innowacji prof. dr hab. inż. Dariusza Łydzby z dnia 13 maja 2025 roku).

Postęp wiedzy i możliwości technologiczne wytwarzania osiągnięte w ostatnich kilkunastu latach, umożliwiły stworzenie nowej klasy materiałów tj. *materiałów funkcjonalnych*. Materiały te wykazują zdolność do kontrolowanej zmiany swoich właściwości w reakcji na bodźce zewnętrzne, co determinuje szerokie spektrum ich potencjalnego zastosowania. Do tej klasy materiałów należą ferroelektryki. Zjawiska towarzyszące ferroelektrycznemu uporządkowaniu materiałów, będące przedmiotem badań fizyki ciała stałego, w ostatnich kilkudziesięciu latach przyczyniły się do istotnego poszerzenia wiedzy o przemianach fazowych oraz o fundamentalnych uwarunkowaniach strukturalnych szeregu zjawisk fizycznych, przekładających się na właściwości tych materiałów. Równocześnie współczesna szeroko pojęta technika zawdzięcza tym badaniom wprowadzenie do produkcji szerokiej gamy nowych materiałów. Dalszy postęp w badaniach z tego zakresu jest uwarunkowany rozwojem metod badawczych oraz pogłębianiem analizy teoretycznej; należy jednak podkreślić, że w badaniach nad ferroelektrykami, eksperyment ciągle wyprzedza teorię, stanowiąc wyzwanie i inspirację do prac teoretycznych, dlatego waga danych eksperymentalnych jest tu szczególnie duża.

Recenzowana rozprawa dotyczy hybrydowych materiałów organiczno-nieorganicznych z możliwością wystąpienia w nich właściwości ferroelektrycznych. W świetle uwag poczynionych powyżej, podjęty temat należy uznać za bardzo ważny, zarówno ze względów

poznawczych, jak i wykorzystania uzyskanych rezultatów w praktyce. Rozprawa wpisuje się w tematykę aktualnych badań dotyczących poszukiwania nowych materiałów funkcjonalnych, a w szczególności opracowania ich składu chemicznego, technologii wytwarzania, określenia struktury krystalicznej i wskazania związku z właściwościami. Dysertacja została przygotowana pod merytoryczną opieką naukową Pani dr hab. inż., prof. PWr Agnieszki Ciżman, która posiada wieloletnie doświadczenie oraz znaczący dorobek publikacyjny w zakresie badań materiałów funkcjonalnych.

Praca posiada logiczną i czytelną strukturę, a jej układ jest prawie klasyczny. Pierwsze trzy rozdziały tworzą część studialną. Na jej początku znajduje się rozdział zawierający wprowadzenie, charakterystykę ogólną materiałów organiczno-nieorganicznych oraz ich przedstawiciela chinuklidyny $C_7H_{13}N$ wraz ze związkami powstałymi na jej bazie. Motywacji przyświecającej podjęcie tematyki rozprawy dedykowany jest rozdział drugi, chociaż jej pierwsza wzmianka pojawia się już na stronie poprzedzającej ten rozdział (str. 12). W rozdziale trzecim zatytułowanym „Przejścia fazowe”, Autorka przedstawiła informacje dotyczące materiałów ferroicznych oraz zarys teorii przejść fazowych Landaua-Ginzburga-Devonshire’a. Kolejny rozdział, czwarty, zawierający opis otrzymywania kryształów będących obiektem analizy rozprawy, rozpoczyna jej część eksperymentalną. W rozdziale piątym, Doktorantka opisała techniki eksperymentalne oraz aparaturę pomiarową, określając tym samym zakres badań, a w rozdziale szóstym (najobszerniejszym) przedstawiła wyniki tych badań. Ostatni rozdział, siódmy zawiera wnioski, a pracę zamyka obszerny, bo zawierający 134 pozycje spis literatury. Całość obejmuje 87 stron.

Część studialna stanowi solidne merytoryczne wprowadzenie do tematyki pracy, podparte solidną bibliografią, a zarazem jest kompendium wiedzy przydatnym do interpretacji wyników badań. W tej części pracy Doktorantka wykazała się bardzo dobrą znajomością literatury przedmiotu oraz umiejętnością syntetycznego omawiania zagadnień. Dowiodła również, że nie tylko dostrzega braki i nieścisłości w literaturze naukowej, ale spośród nich potrafi wybrać elementy przydatne w realizacji badań własnych. Przedstawione są tutaj również, w sposób prosty, kompaktowy i zrozumiały dla czytelnika powody podjęcia tematu oraz cele rozprawy. Przykładem może być zdanie ze strony 12, cyt. „Zarówno aspekt poznawczy, jak i potencjalna aplikacyjność, sprawiają, że temat ten jest aktualny, wartościowy i wart głębszego zgłębienia w ramach rozprawy doktorskiej”. Ponadto, imponuje logika i spójność części studialnej z częścią eksperymentalną.

Część eksperymentalna, klasycznie dla prac badawczych, zaczyna się od opisu otrzymania materiałów do badań. Opis ten jest syntetyczny, budzący jednak pewien niedosyt, o czym

nizej. Dalej znajduje się omówienie użytych metod pomiarowych, po czym Doktorantka „rozprawia” się analitycznie z otrzymanymi wynikami w ramach aż ośmiu podrozdziałów- na 40-stu stronach, gdzie widoczna jest dogłębność prowadzonych rozważań i kompetencje w ocenie. Jednym z przykładów solidnego i precyzyjnego podejścia analitycznego jest dyskusja wyników badań strukturalnych (str. 31-46), zakończona konkretnymi wnioskami. Na końcu, Autorka w charakterystyczny dla całej pracy, prosty, jasny i precyzyjny sposób, sformułowała wnioski.

Zasadniczym celem pracy było podjęcie próby określenia i zrozumienia związku między strukturą, a właściwościami/funkcjonalnością wybranych krystalicznych materiałów organiczno-nieorganicznych. Realizacja tego celu oparta była na zastosowaniu przez Doktorantkę odpowiedniej procedury otrzymania materiałów do badań tj. hodowli kryształów, zaplanowaniu i wykonaniu na nich badań, a następnie analizie ich wyników. W pracy zostały zaprezentowane pomiary właściwości strukturalnych (X-ray), termicznych (DSC), dielektrycznych (BDS), impedancyjnych (IS), ferroelektrycznych (pętle histerezy elektrycznej, błędnie napisane „ferroelektrycznej” na stronie 65) oraz magnetycznych (EPR). Ostatnie badania są szczególnie wartościowe, gdyż dają wgląd w strukturę lokalną, która wpływa na właściwości materiału w skali makro. Szkoda, że tego typu badania nie zostały rozszerzone o spektroskopię IR i Ramana, czy też generację drugiej harmonicznej (SHG). Ostatnia metoda jest szczególnie przydatna w badaniach ferroelektryków. Nie mniej jednak, Doktorantka wykonała pierwszy krok na drodze zbudowania „trait d’union” między strukturą w skali lokalnej, a makroskopowymi właściwościami badanych materiałów. Stanowi to istotny element oryginalności rozwiązania problemu naukowego postawionego przez Doktorantkę w części studialnej rozprawy. Równocześnie recenzent zdaje sobie sprawę, że ocenie podlegają badania zaplanowane i wykonane w ramach rozprawy, w żadnej mierze hipotetyczne.

Przedstawione w rozprawie wyniki eksperymentalne uważam za interesujące, wartościowe i w zdecydowanej części nowe. Do najważniejszych i najbardziej wartościowych wyników rozprawy zaliczam:

1. Otrzymanie dobrej jakości badanych materiałów,
2. Zidentyfikowanie i opisanie związku pomiędzy strukturą a funkcjonalnością tych materiałów, w tym wykonanie pierwszego kroku w zbudowaniu pomostu między strukturą w skali lokalnej a właściwościami w skali makro,
3. Zidentyfikowanie i przedyskutowanie procesów relaksacyjnych.

Analiza wyników badań właściwości wytworzonych materiałów pozwoliła na wstępne określenie i zrozumienie związku między strukturą (w tym częściowo w skali lokalnej) a ich funkcjonalnością. Poszerzyła również stan wiedzy na ich temat, pozwoliła ocenić ich przydatność do ewentualnych zastosowań, oraz umożliwiła zaproponowanie nowych podejść w projektowaniu kolejnych materiałów funkcjonalnych. Z pełnym przekonaniem stwierdzam, że osiągnięcia te w pełni wyczerpują założone cele rozprawy, a dążenie do ich zrealizowania jest widoczna na każdym jej etapie.

Należy podkreślić, że Doktorantka jest współautorką czterech publikacji w wysoko punktowanych czasopismach naukowych (w dwóch z nich autorką główną- Jej nazwisko znajduje się na pierwszym miejscu wbrew kolejności alfabetycznej). Wyniki zawarte w tych publikacjach zostały wykorzystane w rozprawie, co jest korzystne, świadczy bowiem o wcześniejszym uznaniu ich za wartościowe przez zewnętrznych recenzentów. Warto również podkreślić, że Doktorantka realizując część eksperymentalną pracy wykazała się umiejętnościami technologa, jak i fizyka eksperymentatora, sprawnie posługującego się różnymi technikami doświadczalnymi.

Po analizie części doświadczalnej, recenzent czuje się zobligowany do zasygnalizowania kilku kwestii, w tym polemicznych:

- co "kryje" się za określeniem materiałów użytych do badań jako „kryształy”, czy Autorka ma na myśli materiały nazywane w j. angielskim „single crystals”? Jakie były ich wymiary (w pracy, na stronach 19 i 20 jest jedynie wzmianka, że to były „drobne kryształy”) oraz forma (pokrój). Z jakiego materiału było wykonane naczynie, w którym krystalizował materiał? W jakiej temperaturze zachodził proces krystalizacji? Jak była gęstość otrzymanych kryształów, w stosunku do gęstości teoretycznej? Czy był badany skład chemiczny otrzymanego materiału? Czy, aby otrzymać materiał o odpowiednich parametrach, w tym o niskiej wartości przewodnictwa elektrycznego niezbędnego do ujawnienia się właściwości ferroelektrycznych, były ponawiane próby hodowli, przy zmienionych warunkach, np. proporcji składników wyjściowych, temperatury, czasu? Uważam, że Doktorantka poświęciła zbyt mało miejsca zagadnieniu hodowli badanych kryształów,
- otrzymywanie materiałów do badań (kryształów), Autorka określa jako ich syntezę. W języku polskim, również naukowym, przyjęto określenie hodowla kryształów, natomiast określenie synteza jest zarezerwowane do otrzymywania materiału w formie ceramiki/kompozytu. Dotyczy to także ferroelektryków, a szerzej ferroików.

- czy przed pomiarami próbki były standaryzowane np. poprzez wygrzewanie w podwyższonej temperaturze w celu eliminacji naprężeń mechanicznych wynikających głównie z obecności defektów makroskopowych, powstających w procesie krystalizacji?
- na stronie 10, siły elektrostatyczne zostały zaliczone do sił słabych, w tym miejscu jest niezbędny komentarz,
- na stronie 14, w zdaniu „W związku z tym rośnie zainteresowanie nową klasą materiałów-hybrydowymi związkami organiczno-nieorganicznymi, które łączą w sobie zalety składników organicznych (elastyczność, możliwość modyfikacji chemicznej, mała gęstość) oraz nieorganicznych (stabilność, uporządkowana sieć krystaliczna, często wyższa przewodność elektryczna i trwałość)” wystąpiła nieścisłość dotycząca przewodności elektrycznej. Z kontekstu tego zdania oraz zdań poprzedzającego i następującego po nim można wywnioskować, że Autorka miała na myśli nieorganiczne ferroelektryki. Materiały te są dielektrykami w szerokim zakresie temperatur, również powyżej temperatury pokojowej, po czym pojawiają się w nich właściwości półprzewodnikowe, a następnie mogą one zacząć „przewodzić”,
- str. 15, zdanie „Drugą grupą ferroików są ferroelektryki, które wykazują spontaniczną polaryzację elektryczną w dwóch równoważnych kierunkach” wymaga komentarza,
- nawiązując do pomiarów strukturalnych (str. 21), proszę o wyjaśnienie co oznacza stwierdzenie „Dobrej jakości kryształy” oraz podanie informacji dotyczących ewentualnej procedury przygotowania próbek do tych pomiarów,
- proszę o porównanie uzyskanych parametrów użytkowych badanych materiałów z innymi komercyjnymi (jeżeli są znane).

Praca jest napisana jasno i zwięźle, z użyciem poprawnego języka naukowego, a jej strona merytoryczna nie budzi zastrzeżeń. Jak w każdym tego typu opracowaniu, również w recenzowanej rozprawie, występują nieliczne niedociągnięcia korektorskie, „niezręczne” czy też „żargonowo” brzmiące sformułowania, wyrazy użyte niewłaściwie czy też w niewłaściwej formie, itp. Wymienię niektóre z nich (nie wymagające komentarza Autorki):

- w pracy zamiennie stosowane „właściwości” i „własności”, powinno być „właściwości”,
- str. 8, zdanie „Ponadto, wykazano, że w materiałach.....powoduje elektryczne uporządkowanie, które ujawnia.....lub antyferroelektryczne”, powinno być „Ponadto, wykazano, że w materiałach.....powoduje uporządkowanie elektryczne, które ujawnia.....lub antyferroelektryczne”,
- str. 8, zdanie „Niestety, ze względu.....niż te z Pb”, powinno być „Niestety, ze względu.....niż z Pb”,

- str. 9, w ostatni zdaniu na tej stronie jest „elektrycznie”, powinno być „elektryczne”,
- str. 11, zdanie „Jako rdzeń strukturalny, może.....szczególnie tych stosowanych w medycynie”, powinno być „Jako rdzeń strukturalny, może.....szczególnie stosowanych w medycynie”,
- str. 12, zdanie „Brakuje kompleksowych badań porównujących różne właściwości tych materiałów, takie jak ich struktura, właściwości elektryczne, magnetyczne czy optyczne” jest skonstruowane w sposób niejasny. Prawdopodobnie, Autorka chciała podkreślić, że brakuje kompleksowych badań wskazujących na związek między strukturą a wymienionymi właściwościami tych materiałów- i poszukiwaniem takiego związku zajęła się w ramach rozprawy?,
- str. 19, ostatnie zdanie na tej stronie „Po kilku dniach zebrano docelowe materiały w postaci.... kształtach”, powinno być „Po kilku dniach zebrano materiały docelowe w postaci.... kształtach”,
- str. 26, zdanie „Jeśli czas opóźnienia.....od czasu, w jakim materiał potrzebuje, aby....w drugi”, powinno być „Jeśli czas opóźnienia.....od czasu, jaki materiał potrzebuje, aby....w drugi”; następne zdanie „Może to być związane.....pola elektrycznego, takimi jak polaryzacja dielektryczna (Rys. 5.3 b [103]”, powinno być „Może to być związane.....pola elektrycznego, jak np. polaryzacja dielektryczna (Rys. 5.3 b [103]”; zdanie „Czasowa zmienność....., gdy materiał nie reaguje natychmiast na zmiany.....(.....materiały polimerowe)”, powinno być „Czasowa zmienność....., gdy materiał reaguje z opóźnieniem na zmiany.....(.....materiały polimerowe)”,
- str. 27, pierwsze zdanie na tej stronie „Dla badanych związków w pracy doktorskiej.....”, powinno być „W pracy doktorskiej.....”,
- str. 30, drugie zdanie na tej stronie „Zasady działania.....zbliżone do tych stosowanych.....”, powinno być „Zasady działania.....zbliżone do stosowanych.....”,
- str. 66, ostatnie zdanie na tej stronie „Należy podkreślić, że wartość.....porównywalna z innymi związkami na bazie.....[126]”, powinno być „Należy podkreślić, że wartość.....porównywalna z wartościami polaryzacji dla innymi związków na bazie.....[126]”,
- str. 74, ostatnie zdanie na tej stronie „W przypadku.....nie wykazuje w swoim przebiegu żadnych zmian i anomalii, które.....przemiany fazowej”, powinno być „W przypadku.....nie wykazuje w swoim przebiegu zmian i anomalii, które.....przemiany fazowej”,

- str. 76, ostatnie zdanie na tej stronie, jest „Dodatkowo, dla dalszych.....warunki syntezy i otrzymywania kryształów”, powinno być „Dodatkowo, dla dalszych.....warunki otrzymywania kryształów”,
- w spisie literatury, pozycje (74) i (76) są identyczne, ponadto sposób zapisu pozycji różni się kilku miejscach od przyjętego.

Przedstawione wyżej uwagi o charakterze krytycznym i polemicznym, do których Doktorantka będzie miała okazję ustosunkować się podczas obrony swojej pracy doktorskiej, nie zmieniają mojej wysoce pozytywnej opinii o recenzowanej pracy.

Reasumując, pragnę podkreślić, iż rozprawa doktorska Pani mgr inż. Eweliny Jach poszerza wiedzę na temat otrzymywania i właściwości badanych materiałów, jest ważnym wkładem w rozwój zagadnień poznawczych i aplikacyjnych fizyki materiałów funkcjonalnych, w tym ferroelektryków i stanowi oryginalne dzieło naukowe prezentujące rozważania naukowe, jak i rozwiązanie postawionego problemu naukowego. Stanowi również autorskie opracowanie podjętej tematyki naukowo-badawczej, co potwierdza uzyskanie przez Autorkę dysertacji ogólnej wiedzy teoretycznej oraz umiejętności samodzielnego prowadzenia badań naukowych. Stwierdzam zatem, że recenzowana rozprawa w pełni spełnia wymogi ustawy o stopniach i tytułach naukowych określone w art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (z późniejszymi zmianami), jak i zwyczajowe i wnoszę o dopuszczenie jej Autorki do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Kraków, dnia 16.06.2025.