

Prof. dr hab. Ryszard Poprawski  
Instytut Fizyki  
Politechniki Wrocławskiej  
50-370 Wrocław  
Wybrzeże Wyspiańskiego 27  
[ryszard.poprawski@pwr.edu.pl](mailto:ryszard.poprawski@pwr.edu.pl)

Wrocław, 30 września 2014 r.

**Recenzja rozprawy doktorskiej  
magister inżynier Beaty Staškiewicz**

z Instytutu Fizyki Doświadczalnej  
Uniwersytetu Wrocławskiego

pt. „*Badania Przemian Fazowych w Kryształach Hybrydowych Halogenków Kadmu z Kationami Organicznymi*”

Przedstawiona mi do recenzji rozprawa doktorska magister Beaty Staškiewicz, której promotorem jest prof. dr hab. Zbigniew Czapla, została przygotowana w Zakładzie Fizyki Dielektryków Instytutu Fizyki Doświadczalnej Uniwersytetu Wrocławskiego. Rozprawa składa się z czterech rozdziałów, podsumowania, dwóch dodatków oraz spisu literatury zawierającego 190 pozycji. Całość rozprawy zawarta jest na 184 stronach maszynopisu.

Temat rozprawy zgodnie z jej tytułem stanowią badania właściwości fizycznych, struktury, dynamiki sieci krystalicznej oraz przemian fazowych w kryształach hybrydowych halogenków kadmu z kationami organicznymi o strukturze perowskitu. Kryształy te dzięki możliwości zmiany ich składu pozwalają na uzyskiwanie materiałów o szerokim spektrum właściwości fizycznych interesujących ze względów aplikacyjnych oraz badań podstawowych. Tematykę rozprawy należy uznać za aktualną i interesującą. Przedmiotem badań są trzy kryształy:  $[(\text{CH}_3)_2\text{CHNH}_3]_4\text{Cd}_3\text{Cl}_{10}$  oznaczany symbolem IPACdCl,  $\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{NH}_3\text{CdBr}_4$  oznaczany jako DAPCdBr oraz  $\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{NH}_3\text{CdCl}_4$  – DAPCdCl, zawierające jako część organiczną odpowiednio grupy izopropylaminowe oraz diaminowe natomiast część nieorganiczną stanowią halogenki kadmu.

We wstępie (podrozdział 1.1) autorka wprowadza podstawowe pojęcia dotyczące związków hybrydowych. Tytuł podrozdziału 1.2 „Prace innych autorów” sugeruje, że autorka przedstawi wyniki dotychczasowych badań kryształów stanowiących przedmiot rozprawy. Ten podrozdział stanowi kontynuację wstępu.

Celem rozprawy były badania właściwości fizycznych: przenikalności elektrycznej, kalorymetryczne i dylatometryczne wymienionych wyżej kryształów, wyznaczenie sekwencji przemian fazowych, badania struktury poszczególnych faz, termicznych zmian dynamiki sieci krystalicznej oraz opis mechanizmów przemian fazowych.

W rozdziale 2 przedstawiono klasyfikację organiczno–nieorganicznych związków hybrydowych, metody ich otrzymywania, specyfikę ich właściwości fizycznych oraz przykłady zastosowań. Tą część rozdziału uważam za ważną i interesującą. Moim zdaniem podrozdziały od 2.5.1 do 2.5.5 są zbędne. W tych podrozdziałach przedstawiono właściwości i występowanie kadmu, chloru i bromu. Tego typu informacje można znaleźć w podręcznikach chemii nieorganicznej i nie wnoszą istotnych informacji do recenzowanej rozprawy.

W rozdziale 3 przedstawiono metody otrzymywania kryształów stanowiących przedmiot rozprawy oraz metody eksperymentalne stosowane do ich badania. Warto zwrócić uwagę na szeroko zakrojoną współpracę z ośrodkami naukowymi i specjalistami posiadającymi wysokiej klasy sprzęt badawczy oraz doświadczenie w prowadzeniu badań struktury, dynamiki sieci krystalicznej oraz właściwości fizycznych różnego typu kryształów w szerokim zakresie temperatur.

W rozdziale czwartym przedstawione zostały wyniki badań eksperymentalnych oraz analiza i dyskusja uzyskanych wyników pomiarów. Większość tego rozdziału stanowi tłumaczenie z języka angielskiego na język polski ośmiu prac wykonanych w zespole prof. Czapli, doktorantka jest współautorką czterech z tych prac.

Rozdział 5 stanowi krótkie podsumowanie rozprawy.

Niezrozumiałym dla recenzenta jest opis metod badań w których autorka nie brała udziału, mam tu na myśli badania dwójłomności (podrozdziały: 3.2.8, 3.2.9, 3.2.10 i 3.2.11), kalorymetrię ac, badania ciśnieniowe, elipsometryczne oraz obliczenia struktury pasmowej. Nieuzasadnione jest zamieszczanie wyników tych badań oraz ich interpretacji w rozdziale 4, w którym zgodnie z tytułem przedstawione są wyniki badań eksperymentalnych przeprowadzonych przez autorkę rozprawy oraz ich interpretacja i dyskusja. **Pragnę zwrócić uwagę na to, że wyniki badań fatycznie wykonanych przez autorkę są na tyle ważne i interesujące, że wystarczają do pozytywnej oceny rozprawy.**

Wyniki pomiarów o których wspomniano wyżej należało krótko przedstawić w części rozprawy prezentującej stan wiedzy przed podjęciem badań i ewentualnie podczas dyskusji uzyskanych wyników.

Przedstawione w rozdziale 4.1 wyniki badań kalorymetrycznych (DSC) wyniki badań strukturalnych kryształów IPACdCl (rys. 4.2, 4.3,4. 4.5) (rys. od 4.6 do 4.10) pochodzą z pracy [132] A. Gągor, A. Waśkowska, Z. Czapla, S. Dacko, Acta Crystal. B67, 122 (2011), a wyniki badań kalorymetrycznych (ac) (rys. od 4.6 do 4.10) i ich analiza a także pomiary dwójłomności pod ciśnieniem atmosferycznym (rys. od 4.27 do 4.30) zaczerpnięto z pracy [135] J. Przesławski, M. Kos, Z. Czapla, Thermochemica Acta, 546, 49 (2012). Wyniki badań elipsometrycznych oraz

obliczenia struktury pasmowej (rys 4.21 – 4.26) zostały zaczerpnięte z pracy [141] B. Andrejewski, K. Dorywalski, M. Jaskulski, Z. Czapla, A. Patryn, N. Esser, *Materials Chem. & Phys*, 139, 170 (2013). Badania ciśnieniowe dwójłomności (rys 4.31 – 4.35) zostały przeprowadzone przez autorów pracy [149] P.P. Guranich, R.R. Mosul, A.G. Slivka, Z. Czapla, *Solid State Commun.*, 152, 1821 (2012).

Doktorantka brała udział w badaniach dielektrycznych, rozszerzalności termicznej oraz badaniach spektroskopowych kryształów IPACdCl. Wyniki tych badań wnoszą istotne informacje na temat przemian fazowych w tych kryształach (potwierdzono występowanie przemian fazowych w temperaturach 352.8, 293.5 i 293.5 K, wyznaczono zależność deformacji spontanicznej i zmian objętości kryształu od temperatury i indeks krytyczny dla przemiany fazowej zachodzącej w temperaturze 293.5 K) a także termiczne zmiany dynamiki sieci krystalicznej. Wyniki te stanowią istotne osiągnięcie autorki rozprawy.

Dla kryształów DAPCdCl wykonano badania kalorymetryczne metodą DSC, pomiary spektroskopowe w bliskiej i dalekiej podczerwieni oraz badania ramanowskie. Na podstawie tych badań określono temperaturowe zmiany dynamiki sieci krystalicznej oraz potwierdzono występowanie przemiany fazowej w temperaturze około 375 K. Mechanizm tej przemiany ma złożony charakter.

Dla DAPCdBr wykonano badania kalorymetryczne metodą DSC i DTA, badania termogravimetryczne, przenikalności elektrycznej w zakresie 300 – 380 K, badania spektroskopowe w podczerwieni i badania ramanowskie. Na podstawie badań wyznaczono strukturę tych kryształów w temperaturze pokojowej, potwierdzono występowanie przemian fazowych w temperaturach  $T_1 = 330$  i  $T_2 = 368$  K oraz zaproponowano mechanizmy tych przemian (jako przemiany typu porządek nieporządek oraz przesunięcie). Przemiany fazowe związane są ze zmianą dynamiki grup  $\text{NH}_3$  tworzących wiązania z atomami halogenków w warstwach anionowych.

**Przytoczone w rozprawie wyniki badań struktury, dynamiki sieci krystalicznej oraz właściwości fizycznych kryształów IPACdCl, DAPCdBr i DAPCdCl, wnoszą istotne informacje na temat struktury, przemian fazowych i zjawisk zachodzących w tych kryształach.**

**Tematykę rozprawy uznaję za wartą kontynuacji.**

Dobór prac cytowanych w rozprawie jest niezły, choć brakuje np. prac dotyczących dotychczasowych wyników badań kryształów DAPCdBr i DAPCdCl (np. prace Blinca i współpracowników). Układ rozprawy jest nieco chaotyczny, zawiera zbędne obszernie fragmenty o których częściowo wspominałem wyżej. **Autorka rozprawy nie zadała sobie trudu syntetycznej prezentacji wyników badań w których uczestniczyła, lecz w większości dysertacji ograniczyła**

**się do kompilacji niezbyt udanych tłumaczeń na język polski ośmiu prac dotyczących kryształów stanowiących przedmiot rozprawy.**

W pracy jest sporo żargonu, potknięć językowych, nieścisłości i powtórzeń np.:

- powtórzenia na str. 8 i 35,
- str. 108 „...następuje etapowo nagły spadek wartości częstotliwości”,
- dlaczego wprowadzane są pojęcia prototypowe fazy I, II i III (np. str 48–52)?,
- w tabeli 4.2 (str. 97) jest „waga” zamiast „masa cząsteczkowa”,
- str. 78 jest „kolanowej zmiany”, „Przemiana fazowa w temperaturze  $T_2(p)$  przy  $T < 300\text{MPa}$ , jest typem PF rzędu.”, mylone są pojęcia punktu potrójnego i punktu trójkrytycznego,
- str. 79 „wartość współczynnika ciśnienia”, zamiast pochodnej temperatury przemiany fazowej po ciśnieniu,
- na stronie 115 znajduje się zdanie „Krzywa DTA (patrz wstawka na rys. 4.58)...” – na rysunku brak wstawki,
- str. 59 pierwszy akapit w rozdziale 4.1.5 jest „Pomiar względnej zmiany rozszerzalności termicznej” zamiast „względnej deformacji termicznej”,
- podpis pod rys 4.9 jest „Temperaturowa zależność względnej zmiany entropii...” winno być „anomalnej części entropii”,
- str. 54 jest „Zanik sygnału ac przy przemianie fazowej III–IV wskazuje na jej ferroelestryczny charakter” – na podstawie badań kalorymetrycznych nie można wysuwać tego typu wniosku.
- Autorka stosuje sformułowania „Analiza tej własności fizycznej wykazuje ...” (np. str. 59), moim zdaniem lepiej jest napisać że „z analizy np. wyników badań dylatometrycznych wynika...”
- stopka str 54 – nieprawdziwe jest stwierdzenie „z ciągłym przejściem fazowym nie jest związana żadna nieciągłość w ciepłe właściwym”. Podczas przemian fazowych drugiego rodzaju entropia zmienia się w sposób ciągły a ciepło właściwe doznaje skoku. Nie jest prawdą, że pierwsza pochodna potencjału termodynamicznego to ciepło właściwe!
- str. 39 „Dla zakresów temperatur, gdzie wymiar kryształów zmieniał się liniowo z temperaturą , wyznaczono współczynnik liniowej rozszerzalności termicznej...” patrz rys 4.13 przedstawiający temperaturową zależność współczynników rozszerzalności termicznej kryształów IPACdCl na którym widoczne są anomalie współczynnika rozszerzalności termicznej w otoczeniu przemian fazowych.

Z treści rozprawy trudno wywnioskować czy rys. 4.59 i 4.58 przedstawiające strukturę kryształów DAPCdBBr wykonano korzystając z wyników badań przeprowadzonych przez autorkę rozprawy czy też na podstawie danych zaczerpniętych z literatury (jeśli wykonano je na podstawie danych literaturowych należało podać odnośnik literaturowy).

Większość podpisów pod rysunkami nie zawiera informacji jakiego materiału te rysunki dotyczą np.. rys. od 4.8 do 4.20 (należy się domyślać na podstawie umiejscowienia rysunku w rozprawie).

Streszczenie rozprawy nie przedstawia jej treści, a większość rozdziału 5 nie jest jej podsumowaniem. **Sądzę, że rozprawa wymaga starannej korekty.**

Doktorantka jest współautorką czterech publikacji w znaczących czasopismach naukowych: dwie prace w *Journal of Physics and Chemistry of Solids* (2013 i 2014), i po jednej pracy w *Curent Applied Physics* (2013), *Journal of Molecular Structure* (2014), i jednej (mniej znaczącej) pracy w czasopiśmie *Logistyka* (2014). Wszystkie wymienione wyżej prace dotyczą tematyki rozprawy doktorskiej.

**Mimo niezbyt wysokiej oceny strony redakcyjnej pracy i licznych uwag krytycznych, stwierdzam, że rozprawa doktorska mgr inż. Beaty Staśkiewicz pt. „Badania Przemian Fazowych w Kryształach Hybrydowych Halogenków Kadmu z Kationami Organicznymi” spełnia wymagania stawiane przez art. 13 ust. 1 Ustawy z 14 marca 2003 roku „o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki” i wnoszę o dopuszczenie jej autorki do dalszych etapów przewodu doktorskiego.**

R Poprawski