

Dr hab. Ewa Malicka, prof. UŚ
Wydział Nauk Ścisłych i Technicznych
Instytut Chemii
ul. Szkolna 9
40-006 Katowice
e-mail: ewa.malicka@us.edu.pl

Katowice, 02.12.2021 r.

Recenzja

rozprawy doktorskiej mgr inż. Marty Karolewicz

pt. *"Nowe materiały oparte na domieszkowanym molibdenianie(VI) wapnia – ich synteza, charakterystyka i możliwości aplikacyjne"*

Od wielu lat trwają poszukiwania nowych materiałów optycznych do produkcji wydajniejszych źródeł światła w grupie nieorganicznych materiałów ceramicznych jakimi są molibdeniany(VI) i wolframiany(VI) metali domieszkowane jonami ziem rzadkich. Związki te ze względu na wysoką trwałość termiczną i unikalne właściwości spektroskopowe znalazły zastosowanie m.in. jako lasery krystaliczne czy wysokowydajne luminofory.

W tę tematykę badawczą wpisuje się recenzowana rozprawa doktorska Pani mgr inż. Marty Karolewicz wykonana pod kierunkiem dr hab. inż. Elżbiety Tomaszewicz, prof. ZUT, która powstała w Katedrze Chemii Nieorganicznej i Analitycznej Wydziału Technologii i Inżynierii Chemicznej Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie.

Cel i założenia pracy zostały jasno przez Doktorantkę sformułowane. Podstawowym celem pracy była synteza nowych, wielofunkcyjnych roztworów stałych opartych na molibdenianie(VI) wapnia domieszkowanym jonami metali ziem rzadkich RE^{3+} , takimi jak: Pr^{3+} , Nd^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} i Yb^{3+} oraz współdomieszkowanym jonami manganu oraz wolframu. Realizacja tego celu obejmowała również: wyznaczenie zakresu homogeniczności otrzymanych roztworów stałych, określenie ich gęstości i temperatury topnienia, sprawdzenie trwałości termicznej oraz zbadanie ich właściwości optycznych, magnetycznych i dielektrycznych.

Do realizacji założonych celów Doktorantka zastosowała szereg metod badawczych, w tym: metodę dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego, metody spektroskopowe (w podczerwieni (IR),



w zakresie promieniowania widzialnego (UV-Vis) i nadfioletu), różnicową analizę termiczną połączoną z termograwimetrią (DTA-TG), metodę piknometryczną i pirometryczną, metodę rozpraszania wiązki laserowej, wysokorozdzielczej mikroskopii transmisyjnej (HRTEM), elektronowej mikroskopii skaningowej połączonej z ilościową analizą rentgenowską (SEM/EDX) oraz metodę elektronowego rezonansu paramagnetycznego (EPR).

Pod względem formalnym praca ma klasyczny układ treści typowy dla opracowań opartych na eksperymencie. Zawiera spis treści, wykaz używanych skrótów, część literaturową, cel i zakres pracy, część eksperymentalną, dyskusję wyników badań własnych, podsumowanie i wnioski z przeprowadzonych badań, spis rysunków i tabel, bibliografię oraz streszczenie w języku polskim i angielskim.

Rozprawa doktorska liczy 145 stron, zawiera 10 tabel oraz 63 rysunki, które są udokumentowaniem przeprowadzonych badań. Cytowana literatura obejmuje 278 pozycji właściwie dobranych i związanych z tematyką rozprawy, pochodzącą w większości z ostatniego dwudziestolecia. Doktorantka dołączyła również do pracy wykaz dorobku naukowego w postaci publikacji i udziałów w konferencjach.

Tytuł rozprawy odpowiada zaprezentowanym wynikom badań. Struktura pracy jest przejrzysta i spójna, dobrze koreluje z koncepcją i zakresem wykonywanych badań. Część literaturowa pracy stanowi czytelne wprowadzenie do tematyki pracy doktorskiej, Doktorantka pokazuje w niej dobrą znajomość literatury przedmiotu. W tej części pracy Autorka omówiła aktualny stan badań dotyczący właściwości fizykochemicznych wybranej grupy molibdenianów(VI) i wolframianów(VI) metali ziem rzadkich oraz molibdenianu(VI) wapnia i molibdenianu(VI) manganu(II). Doktorantka przedstawiła metody ich otrzymywania, strukturę krystaliczną oraz najważniejsze wyniki badań dotyczące ich właściwości optycznych, magnetycznych i elektrycznych. Autorka w sposób interesujący opisała ich praktyczne zastosowanie m.in. w optoelektronice i katalizie.

Część eksperymentalna rozprawy doktorskiej obejmuje wykaz stosowanych odczynników, opis metod syntezy i metodyki pomiarów oraz metod obliczeniowych, które zostały w pracy zastosowane. Doktorantka omówiła syntezę roztworów stałych w postaci poli-, nano- i monokrystalicznej na bazie molibdenianu(VI) wapnia otrzymanych metodą wysokotemperaturowej reakcji w fazie stałej, metodą spalania, metodą współstrącenia z roztworu oraz metodą Czochralskiego.



Dla wszystkich roztworów stałych opisanych w części doświadczalnej pracy Doktorantka omówiła strukturę krystaliczną i morfologię próbek, przeprowadziła analizę widm w podczerwieni (IR), ultrafiolecie (UV) i zakresie widzialnym (vis) oraz z pomiarów elektronowego rezonansu paramagnetycznego (EPR). Tylko dla kilku roztworów omówiono właściwości elektryczne, dielektryczne oraz magnetyczne. Jest to po części związane z tym, że prawie wszystkie badane roztwory były izolatorami oraz paramagnetykami, ponieważ jony ziem rzadkich są jonami paramagnetycznymi z silnie ekranowaną podpowłoką 4f. Z kolei jony magnetyczne metali 3d miały zbyt niskie stężenia w próbce, aby mogły brać udział w oddziaływaniach magnetycznych dalekiego zasięgu.

W tym miejscu pragnę podkreślić interdyscyplinarny charakter prowadzonych przez Panią mgr inż. Martę Karolewicz badań oraz umiejętność współpracy z innymi zespołami badawczymi, których efektem są wspólne publikacje w renomowanych czasopismach. Część badań została wykonana w ramach współpracy naukowej z Wydziałem Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego, Instytutem Fizyki Wydziału Nauk Ścisłych i Technicznych Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach, Instytutem Inżynierii Materiałowej Wydziału Inżynierii Materiałowej i Mechatroniki Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie, Katedrą Fizyki Technicznej, Wydziału Inżynierii Materiałowej i Mechatroniki Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie oraz Instytutem Fizyki PAN w Warszawie.

Przedstawiona w pracy metodyka badań nie budzi zastrzeżeń. Opis i dyskusja wyników badań dowodzą o dobrej znajomości warsztatu badawczego Doktorantki z zakresu chemii materiałów oraz badań fizykochemicznych, w tym metod rentgenograficznych, spektroskopowych, badań właściwości dielektrycznych oraz magnetycznych. Wyniki badań własnych zostały zaprezentowane w sposób jasny i czytelny, a ich interpretacja wskazuje na dojrzałość naukową Doktorantki.

Badania te wykazały korelację między rodzajem domieszek i ich stężeniem w strukturze molibdenianu(VI) wapnia CaMoO_4 a właściwościami fizykochemicznymi otrzymanych roztworów stałych.

W mojej opinii do istotniejszych wyników badań otrzymanych przez Doktorantkę, należy m. in. wykazanie, że (1) wszystkie otrzymane roztwory stałe krystalizują w strukturze typu szelitu, dzięki czemu było możliwe przeprowadzenie analiz porównawczych, (2) wykazanie, że ze wzrostem stężenia jonów Mn^{2+} oraz jonów metali ziem rzadkich RE^{3+} w sieci krystalicznej szelitów



maleje ich temperatura topnienia a wzrasta liniowo ich gęstość, (3) ujawnienie, że szerokość przerwy energetycznej zmienia się nieliniowo wraz ze wzrostem stężenia jonów Mn^{2+} lub jonów Mn^{2+} i RE^{3+} , oraz że wszystkie nano- i mikrokrystaliczne roztwory stałe są izolatorami, a monokryształy są półprzewodnikami i nie wykazują anizotropii właściwości optycznych, (4) wykazanie, że wraz ze stopniem wbudowania jonów Mn^{2+} oraz jonów RE^{3+} w sieć krystaliczną szelitów rośnie wartość energii Urbacha czyli wzrasta stopień zdefektowania sieci krystalicznej, (5) pokazanie, że w zakresie temperatur 76-300 K nowe domieszkowane materiały charakteryzują się niskimi stratami energii oraz przenikalnością elektryczną, której wartość nie zależy od temperatury, częstotliwości zewnętrznego pola elektrycznego oraz zawartości jonów Mn^{2+} i RE^{3+} .

Ważnym osiągnięciem pracy jest zaobserwowanie silnego wzrostu termoelektrycznego współczynnika mocy ($S^2\sigma$) ze wzrostem zawartości neodymu w roztworze

$Ca_{1-3x-y}Mn_y□_xNd_{2x}(MoO_4)_{1-3x}(WO_4)_{3x}$. Podobny wpływ efektu rozmiarowego obserwowany jest w innych roztworach stałych m.in. w roztworze $Ca_{1-3x-y}Co_y□_xGd_{2x}(MoO_4)_{1-3x}(WO_4)_{3x}$, (gdzie: $0,0050 \leq x \leq 0,2000$; $y=0,02$) opublikowanym w czasopiśmie *Materials* 14 (2021) 3692(14). W pracy opublikowanej w tym czasopiśmie Doktorantka jest współautorem.

Poniżej przedstawiam kilka uwag szczegółowych do dalszej dyskusji, które jednak nie wpływają na moją pozytywną opinię na temat poziomu naukowego recenzowanej rozprawy.

1) W roztworze stałym molibdenianu(VI) wapnia domieszkowanego jonami Mn^{2+} Autorka pisze, że intensywność oddziaływań antyferromagnetycznych wzrastała wraz ze wzrostem zawartości jonów manganu(II) ($3d^5$), na co miała wskazywać rosnąca wartość momentu efektywnego (μ_{eff}). Nic bardziej mylnego. W próbkach tego roztworu w przedziale temperatur 2-300 K nie ma oddziaływań dalekiego zasięgu. Być może one są, ale poniżej 2 K, poza zakresem pomiarowym. Ujemne wartości paramagnetycznej temperatury Curie-Weissa świadczą tylko o tym, że mamy do czynienia z oddziaływaniami antyferromagnetycznymi krótkiego zasięgu. Analizując dane przedstawione w tabeli 1 w publikacji *J. Nanopart. Res. (poz. 234)* widać, że wartość μ_{eff} koreluje dobrze z efektywną liczbą magnetonów Bohra (p_{eff}) co oznacza tylko, że jony manganu są na II stopniu utlenienia i o stężeniu zgodnym ze wzorem chemicznym.

2) Dla próbki $Ca_{1-x}Mn_xMoO_4$ o stężeniu jonów Mn^{2+} ($x = 0,05$) Autorka zamieszcza rysunki przenikalności dielektrycznej (ϵ_r) i tangensa stratności ($tg\delta$), którego wartość w maksimum wynosi około 30 %.



Jest to znacząca stratność energetyczna, która może być związana z przejściem elektrycznym i reorientacją dipolową. O jakie przejście może tu chodzić? Proszę o ustosunkowanie się do tego pytania podczas obrony doktoratu.

3) Autorka pisze, że w roztworze stałym $\text{Ca}_{1-x}\text{Mn}_x(\text{MoO}_4)_{0,5}(\text{WO}_4)_{0,5}$, oddziaływania antyferromagnetyczne ujawnione w badaniach EPR nie zostały potwierdzone badaniami na magnetometrze, z których wynika, że oddziaływania te są ferromagnetyczne. Niekoniecznie jest tu sprzeczność. EPR mierzy oddziaływania na cząsteczce (lokalnie, bo to jest rezonans), natomiast magnetometr mierzy oddziaływania z całej objętości próbki. W pierwszym przypadku zaobserwowano tylko oddziaływania antyferromagnetyczne (poz. lit. 122), a w drugim – ferromagnetyczne dla $x \leq 0,10$ oraz antyferromagnetyczne dla $x > 0,10$ (poz. lit. 248). Proszę się do tego zagadnienia ustosunkować podczas obrony doktoratu.

Pod względem redakcyjnym rozprawa doktorska przygotowana została bardzo starannie, a występujące w pracy usterki edytorskie są nieliczne i nie umniejszają wartości pracy.

Drobną niedogodnością dla czytelnika jest bardzo mała czcionka na rysunkach przedstawiających fragmenty dyfraktogramów proszkowych badanych związków, powiększenie tych rysunków poprawiłoby ich czytelność.

Spełniając obowiązek recenzenta, chciałabym również zwrócić Doktorantce uwagę na nieliczne niezręczne i błędne sformułowania, do których zaliczam:

- w rozdziale „Cel i zakres pracy” (strona 23) pojawia się sformułowanie jednego z celów pracy: „*Obliczenie danych krystalograficznych otrzymanych materiałów proszkowych*”

Użyłabym raczej sformułowania: „*Obliczenie wartości parametrów strukturalnych na podstawie danych krystalograficznych otrzymanych dla materiałów proszkowych*”

- w rozdziale (strona 26), pojawia się sformułowanie: „*W ramach współpracy naukowej wykonano badania metodami:*
- *strukturalne oraz właściwości magnetycznych i elektrycznych*”

Właściwe byłoby pominięcie wyrazu „metodami”, wówczas

„*W ramach współpracy naukowej wykonano badania:*

- *strukturalne oraz właściwości magnetycznych i elektrycznych*”.

- za niepoprawny uważam zapis wskaźników Millera w nawiasie kwadratowym [112], [103] i [004] (strony 95, 106), ponieważ w nawiasach kwadratowych umieszcza się wskaźniki kierunków [mnp], natomiast wskaźniki Millera płaszczyzn w okrągłym (hkl).



- błąd w zapisie wzoru chemicznego molibdenian(VI) ołowiu(II), jest $PbWO_4$, powinno być $PbMoO_4$ (strona 13).

Na zakończenie chciałbym się odnieść do dorobku naukowego Doktorantki, który jest godny podkreślenia. Na ogólny dorobek Doktorantki składa się łącznie 10 publikacji, które ukazały się w czasopismach z listy *Journal of Citation Report (JCR)*, w czterech z nich Doktorantka jest pierwszym autorem.

Z przedstawionych w dorobku naukowym publikacji 5 dotyczy zagadnień będących przedmiotem rozprawy doktorskiej. Prace te ukazały się w renomowanych czasopismach (m.in. *Ceramics International, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, Journal of Nanoparticle Research, Materials Letters*).

Kolejne prace obejmujące wyniki badań zawarte w przedstawionej rozprawie są w przygotowaniu, a ich oryginalność daje dużą szansę na opublikowanie ich w liczących się czasopismach naukowych.

Doktorantka jest również współautorem 3 patentów oraz 5 komunikatów ustnych i 16 plakatów naukowych przedstawionych na konferencjach zagranicznych i krajowych.

Pani mgr inż. Marta Karolewicz przedstawiła wszechstronną charakterystykę fizykochemiczną otrzymanych roztworów stałych, tj. ich właściwości strukturalne, optyczne, elektryczne i magnetyczne, które stanowią podstawę do badań aplikacyjnych w optoelektronice, jako luminoforów, laserów krystalicznych oraz materiałów dielektrycznych do produkcji bezstratnych kondensatorów.

Ocena pracy

W podsumowaniu pragnę podkreślić, że Doktorantka w pełni zrealizowała założony cel, uzyskując interesujące i oryginalne wyniki badań, które stanowią nowy i istotny wkład do rozwoju chemii materiałów. W szczególności dotyczy to zsyntezowania stabilnych jednofazowych roztworów wieloskładnikowych, które są paramagnetykami i izolatorami. Te własności są istotne w ich zastosowaniu w optoelektronice i w produkcji bezstratnych kondensatorów.

Pani mgr inż. Marta Karolewicz wykazała się dużą wiedzą i umiejętnościami w obszarze prowadzonych badań i stosowanych technik badawczych.

Mam nadzieję, że badania zaprezentowane w pracy doktorskiej będą kontynuowane i zakończą się kolejnymi interesującymi publikacjami w renomowanych czasopismach.



Przedstawione w pracy osiągnięcia stanowią oryginalne rozwiązanie problemu naukowego a przekazana do recenzji rozprawa doktorska Pani mgr inż. Marty Karolewicz pt. *"Nowe materiały oparte na domieszkowanym molibdenianie(VI) wapnia – ich synteza, charakterystyka i możliwości aplikacyjne"* w pełni spełnia wymagania konieczne do uzyskania stopnia naukowego doktora określone w Ustawie z dnia 20 lipca 2018 r. – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2020 r. poz. 85 ze zm.).

W związku z powyższym zwracam się do Senatu Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie z wnioskiem o przyjęcie rozprawy i dopuszczenie Pani mgr inż. Marty Karolewicz do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Uwzględniając znaczenie i aktualność tematyki badawczej oraz szeroki zakres przeprowadzonych badań wnoszę do Senatu Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie o wyróżnienie recenzowanej przeze mnie rozprawy.

Ewa Malicka



Uzasadnienie wniosku o wyróżnienie rozprawy doktorskiej

Praca doktorska Pani mgr inż. Marty Karolewicz zawiera nowy, obszerny oraz wartościowy materiał doświadczalny i została przygotowana na wysokim poziomie merytorycznym. Doktorantka posiada umiejętności z zakresu syntezy roztworów stałych oraz badań fizykochemicznych, w tym badań rentgenograficznych, badań spektroskopowych oraz analizy termicznej. Umiejętna interpretacja otrzymanych wyników badań świadczy o dojrzałości naukowej i dużej wiedzy Doktorantki w zakresie prezentowanych zagadnień. Potwierdza to również jej dorobek naukowy. Pani mgr inż. Marta Karolewicz jest współautorem 10 publikacji, w tym 5 ściśle związanych z tematyką rozprawy, które ukazały się w czasopismach o zasięgu międzynarodowym.

Jej dorobek naukowy uzupełnia 5 komunikatów ustnych oraz 16 prezentacji posterowych przedstawionych na konferencjach krajowych i międzynarodowych oraz 3 udzielone patenty.

Biorąc więc pod uwagę ciekawą tematykę badań, otrzymanie i zbadanie tak dużej liczby nowych roztworów stałych na bazie molibdenianu(VI) wapnia oraz opublikowanie części wyników badań w wysoko punktowanych czasopismach z listy filadelfijskiej, składam wniosek do Senatu Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie o wyróżnienie recenzowanej przeze mnie rozprawy doktorskiej.

Ewa Malicka

Katowice, 02.12.2021 r.