



Poznań, 27 sierpnia, 2021

Prof. dr hab. Andrzej Katrusiak

Recenzja rozprawy doktorskiej
pt. *Weryfikacja symetrii sieci krystalicznej i magnetycznej wybranych materiałów*
mgra Piotra Fabrykiewicza,
doktoranta na Wydziale Fizyki Uniwersytetu Warszawskiego

Czy dyfraktometria jest idealną metodą wyznaczania symetrii kryształów? Wydawałoby się że tak, ponieważ właśnie dyfraktometrycznie najdokładniej wyznacza się parametry sieciowe oraz precyzyjnie można mierzyć intensywności refleksów zależnych od symetrii grup dyfrakcyjnych i przestrzennych. Jednak krystalografowie już tradycyjnie borykają się z problemami wyznaczając symetrię kryształów i ich strukturę jedynie na podstawie danych dyfrakcyjnych. Znaczący temat wiedzą, że opisane w literaturze przypadki błędnie wyznaczonych symetrii kryształów stanowią jedynie czubek góry lodowej. W niektórych przypadkach kontrowersje i spory toczą się latami. Niestety, większość prac korygujących błędy wyznaczenia symetrii jest przeważnie ignorowanych i pomijanych (bez odnośników) w późniejszej literaturze. Powodem większości błędów nie jest brak metod rozstrzygających czy zbyt niska precyzja obecnie dostępnej aparatury badawczej, ale albo bezkrytyczna akceptacja wyników literaturowych, albo coraz częściej zauważany pośpiech, wkraczający również w pracę naukowców, obecnie ocenianych głównie według ilości ich artykułów i prestiżem czasopism naukowych; a czasami winna jest „niedostatecznie dociekliwa” sztuczna inteligencja decydujących o symetrii, bez udziału ludzi, urządzeń pomiarowych. Mgr Piotr Fabrykiewicz zdaje się „płynąć pod prąd” tego trendu, zagłębiając się w szczegóły metodologiczne i starając się dotrzeć do granic poznania dostępnych na obecnym poziomie rozwoju dyfraktometrycznej aparatury pomiarowej.

Mgr Piotr Fabrykiewicz w 2015 roku ukończył studia licencjackie a w roku 2017 studia magisterskie (z wyróżnieniem) na Wydziale Fizyki Uniwersytetu Warszawskiego. Pracę magisterską zatytułowaną "Jednoskośna symetria struktury krystalicznej kalcytu, CaCO_3 " przygotował pod kierunkiem prof. Radosława Przeniosła. W 2017 roku mgr Piotr Fabrykiewicz podjął studia doktoranckie

w Instytucie Fizyki Doświadczalnej na Wydziale Fizyki Uniwersytetu Warszawskiego. W trakcie tych studiów odbył krótkie staże naukowo-badawcze w Maier-Leibnitz Zentrum w Garching, Niemcy, w ISIS Facility, Rutherford Appleton Laboratory, Anglia, oraz w ALBA Synchrotron w Barcelonie w Hiszpanii. Jest współautorem 11-tu opublikowanych artykułów naukowych, czterech w *Acta Crystallographica A*; dwóch w *Acta Crystallographica B*; jednego w *J. Applied Crystallography*, jeden w *Physical Rev. B*, oraz trzech w *Physica B*; brał udział w 6-ciu konferencjach, przedstawiając 3 komunikaty ustne i 3 komunikaty plakatowe.

Pod kierunkiem prof. Radosława Przeniosła z Instytutu Fizyki Doświadczalnej, Wydziału Fizyki UW, mgr Piotr Fabrykiewicz przygotował rozprawę doktorską pod tytułem: *Weryfikacja symetrii sieci krystalicznej i magnetycznej wybranych materiałów*.

W swoich badaniach mgr. Fabrykiewicz zastosuje metody dyfraktometrii proszkowej w celu ustalenia symetrii kryształów o strukturze korundu: (i) hematytu, czyli tlenku żelaza (III), $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$, dla którego stwierdzono właściwości antyferromagnetyczne i fluktuacje magnetyczne w płaszczyźnie (001); (ii) izostrukturnego tlenku chromu (III), Cr_2O_3 , w którym występuje sprzężenie magneto-elektryczne; (iii) izostrukturnego tlenku wanadu (III), V_2O_3 , ulegającego przejściu fazowemu typu przewodnik-izolator; (iv) tlenków nie zawierających kationów magnetycznych tlenku glinu (III), Al_2O_3 , i (v) tlenku tytanu (III), Ti_2O_3 ; kryształów o strukturze rutylu (grupa przestrzenna $P4_2/mnm$): (vi) tlenku manganu (IV), $\beta\text{-MnO}_2$, w którym występuje helikalna modulacja magnetyczna; (vii) fluorku manganu (II), MnF_2 , o antyferromagnetycznym kierunku [001]; (viii) tlenku ołowiu (IV), $\beta\text{-PbO}_2$, nie zawierającym kationów magnetycznych; oraz (ix) metalicznego chromu, Cr, o regularnej strukturze bcc, o właściwościach antyferromagnetycznych do temperatury 312 K, kiedy staje się paramagnetyczny. Badania dyfrakcyjne przeprowadzone były z użyciem rentgenowskiego promieniowania synchrotronów ALBA-CELLS w Barcelonie, European Synchrotron Radiation Facility (ESRF) w Grenoble, Diamond Light Source w Chilton, oraz badań neutronograficznych w Helmholtz-Zentrum Berlin, Institut Laue Langevin (ILL) w Grenobl oraz w ISIS w Chilton.

Doktorant szczegółowo przedstawił metodykę badań opartą głównie na analizie poszerzeń refleksów dyfrakcyjnych, na udokładnianiu profili refleksów dyfraktogramów proszkowych [metodą Rietvelda, ale B. van Laar, H. Schenk, *Acta Cryst.* (2018). A74, 88-92] oraz na powiązaniu symetrii grup magnetycznych z symetrią kryształów. Na podstawie wyników pomiarów i analiz doktorant określił niższą symetrię badanych kryształów, na przykład dla materiałów magnetycznych i niemagnetycznych typu korundu symetrię grupy przestrzennej $C2/c$, a dla struktur typu rutylu symetrię grupy przestrzennej $Pnmm$. Szczegóły badań i wyników doktorant opublikował w 8-miu artykułach naukowych.

Do tekstu rozprawy zakradła się pewna liczba nieścisłości i błędów, z których kilka z obowiązku recenzenta wymieniam. Na przykład, na stronie 11 wzór 1.7 i jego opis nie są dokładne, gdyż pomijają

czynnik skali oraz refleksy nieekwiwalentne, na przykład 221 i 300 dla układu regularnego. W całej pracy często używane jest określenie „rozproszenie” lub „płaszczyzna rozproszenia” w rozumieniu „dyfrakcja” i „płaszczyzny dyfrakcji”; „piki” w rozumieniu „refleksy”; „linia światła” na str. 10 i 12 brzmi niefortunnie, lepiej „wiązka promieniowania” lub „linia pomiarowa”; także ignorowana jest ogólnie przyjęta nomenklatura (np. str. 16, 17) że wskaźniki Braggów *hkl* piszemy bez nawiasów, w odróżnieniu od wskaźników Millera dla płaszczyzn sieciowych pisanych w nawiasach okrągłych, (*hkl*), (np. str. 7, podpis rysunku 1.5: jest „powiększony region z relatywnie słabym pikiem (006)”, powinno być „powiększony zakres słabego refleksu 006”). Na str. 11 należy pamiętać że polaryzacja wiązki promieniowania silnie zależy od elementów optyki dyfraktometru, takich jak lustro i monochromatory, a nie tylko położenia detektora względem próbki. Na str. 12 w prawie Lamberta Beera występuje *liniowy* współczynnik absorpcji. Inne drobne uwagi zaznaczyłem w tekście. Z zagadnień merytorycznych pewien niedosyt odczuwam czytając opisy sposobu przygotowania i sprawdzenia jakości próbek. Wprawdzie zostały one podane, np. na str. 27-28, ale wiadomo że forma próbki może mieć znaczny wpływ na jej obraz dyfrakcyjny, na przykład ze względu na zanieczyszczenia, wielkość kryształitów, mozaikowość, preferowaną orientację czy reliktove naprężenia. Istotnym czynnikiem aparaturowym jest też rozbieżność wiązki promieniowania, ale na str. 10-11 niefortunnie omawiana jest optyka Bragg-Brentano przy liniach synchrotronowych o niemal równoległych wiązkach i próbce umieszczonej w kapilarze. Podobnie istotna jest rozbieżność wiązek pierwotnych neutronów, na przykład linii pomiarowej Polaris w ISIS. Jeszcze innym zagadnieniem, nieco pokrewnym do badań przedstawionych przez doktoranta, są analogie z wynikami spektroskopowymi wskazującymi na niższą niż przyjmowana powszechnie symetria faz paraelektrycznych materiałów dielektrycznych (na przykład prace Y. Moritomo). Jestem przekonany że doktorant wyjaśni te zagadnienia w trakcie obrony. Niemniej chcę pokreślić, że pomimo wymienionych i zaznaczonych przeze mnie zastrzeżeń oraz wskazanie interesujących mnie pokrewnych zagadnień, rozprawa doktorska mgr. Piotra Fabrykiewicza zasługuje na bardzo pozytywną ocenę. Szczegółowe omówienie wskazanych przeze mnie zagadnień wymagałoby niewątpliwie dodania kilkudziesięciu następnych stron. Tymczasem rozprawa w sposób zrównoważony przedstawia istotne aspekty badań, została przygotowana bardzo starannie, przejrzysto zredagowana i opatrzona jasnymi rysunkami ułatwiającymi zrozumienie przedstawianego materiału. Co najważniejsze, rozprawa ta przedstawia oryginalne i ciekawe wyniki uzyskane dla szerokiej grupy materiałów magnetycznych i struktur porównawczych.

W podsumowaniu stwierdzam, że recenzowana przeze mnie rozprawa doktorska mgra Piotra Fabrykiewicza stanowi znaczący wkład w poznanie symetrii ważnej grupy podstawowych materiałów magnetycznych oraz w metodykę badań dyfraktometrycznych kryształów o bardzo wysokiej

pseudosymetrii. Przygotowanie tej rozprawy wymagało od doktoranta szerokiej wiedzy oraz umiejętności powiązania wiedzy teoretycznej z planowaniem i przeprowadzaniem złożonych eksperymentów. Bardzo wysoko oceniam wartość merytoryczną przedstawionych w rozprawie badań i wyników oraz sposób ich prezentacji. Dlatego wnioskuję o dopuszczenie mgra Piotra Fabrykiewicza do obrony tez jego doktoratu.

Ponadto, ze względu na złożoność, wielowątkowość i obszerność badań obejmujących zarówno wyrafinowane pomiary eksperymentalne jak i dogłębną analizę teoretyczną, nowatorski charakter podjętego tematu badań nad właściwościami ważnej technologicznie grupy materiałów magnetycznych, wnoszę o wyróżnienie tej rozprawy doktorskiej. Szczegóły strukturalne i precyzyjnie wyznaczona symetria materiałów są podstawowymi informacjami pozwalającymi na efektywne zastosowania technologiczne. Na wyróżnienie zasługuje również fakt uwieńczenia badań przeprowadzonych przez mgra Piotra Fabrykiewicza ośmioma publikacjami w liczących się czasopismach specjalistycznych.

Andrzej Katrusiak