

Dr hab. inż. Agnieszka Grabias
Sieć Badawcza Łukasiewicz – Instytut Mikroelektroniki i Fotoniki
Centrum Technologii Materiałów Elektronicznych
ul. Wólczyńska 133
01-919 Warszawa

Warszawa, 15.02.2021

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr inż. Karoliny Siedliskiej

pt. „Otrzymywanie, struktura i właściwości magnetyczne delafosytów na bazie żelaza”

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska została wykonana na Wydziale Elektrotechniki i Informatyki Politechniki Lubelskiej pod kierunkiem promotora dr hab. Elżbiety Jartych, prof. uczelni. Rozprawa dotyczy z jednej strony technologii wytwarzania dwóch związków o strukturze krystalicznej delafosytów: AgFeO_2 oraz CuFeO_2 , a z drugiej strony – opisu ich struktury i właściwości magnetycznych. Materiały te należą do grupy materiałów multiferroikowych, wykazujących sprzężenie magnetoelektryczne. Materiały multiferroikowe są aktualnie intensywnie badane ze względu na ich unikalną kombinację właściwości i perspektywiczne możliwości wykorzystania w różnorodnych zastosowaniach, zwłaszcza w szybko rozwijających się obszarach zastosowań jak np. mikroelektronika, pamięci magnetyczne czy różnego rodzaju czujniki. Badane w rozprawie delafosyty wykazują magnetyczne uporządkowanie w temperaturach znacznie niższych niż temperatura pokojowa, co ogranicza ich potencjalne zastosowanie pod kątem właściwości multiferroikowych. Jednak wykazano, że takie materiały mogą mieć inne zastosowania niezwiązane bezpośrednio ze sprzężeniem magnetoelektrycznym, np. w takich obszarach jak fotowoltaika, fotokataliza czy produkcja wodoru, jak również ze względu na właściwości antibakteryjne. Dlatego podjęcie tej tematyki badawczej przez Doktorantkę uważam za uzasadnione. Przedstawiona do recenzji praca ma charakter badań podstawowych i podejmuje próbę wyjaśnienia różnic we właściwościach magnetycznych pomiędzy związkami otrzymanymi różnymi metodami syntezy. Warto również podkreślić, że delafosyty, zawierające w swojej strukturze jony srebra i miedzi, stanowią wyzwanie technologiczne jeśli chodzi o syntezę tych związków w postaci proszków.

Jak zaznacza Autorka głównym celem pracy była synteza związków AgFeO_2 oraz CuFeO_2 w postaci polikrystalicznych proszków metodami tzw. „niskotemperaturowymi”, jak również określenie ich właściwości strukturalnych i magnetycznych. Do tego celu wykorzystane zostały trzy różne metody wytwarzania proszków: współstrącanie z roztworów wodnych, synteza hydrotermalna i synteza mechaniczna. Głównymi metodami badawczymi w celu charakterystyki wytworzonych proszków były dyfrakcja promieniowania rentgenowskiego i spektroskopia efektu Mössbauera. Dodatkowo jako metody uzupełniające zastosowano skaningową mikroskopię elektronową do obrazowania mikrostruktury oraz technikę SQUID do badań magnetycznych. Dla wybranych próbek pomiary metodą spektroskopii efektu Mössbauera wykonane zostały również w niskich temperaturach (3.7 – 20 K), natomiast pomiary techniką SQUID przeprowadzone były w zakresie od 300 K do

1.7 K. Dobór ww. technik badawczych w celu charakterystyki struktury i właściwości magnetycznych proszków AgFeO_2 oraz CuFeO_2 był prawidłowy. Warto zaznaczyć, że wybór metody spektroskopii mössbauerowskiej jako głównej techniki badawczej pozwolił na badanie lokalnego otoczenia jąder ^{57}Fe i określenie występujących oddziaływań nadsubtelnych w zakresie przejść magnetycznych w zależności od składu materiału i metody jego otrzymywania.

Rozprawa obejmuje w sumie 120 stron i składa się z 7 rozdziałów. Rozdziały są poprzedzone krótkim wstępem, który jest zwięzłym wprowadzeniem do tematyki i zawartości pracy. Rozdział 1 stanowi teza pracy i cel badań. Część literaturowa zawarta jest w rozdziałach 2 i 3 (strony 15-40). Część eksperymentalna obejmuje rozdziały 4-7 i zawiera się w sumie na 62 stronach. Na końcu zamieszczone zostało podsumowanie wraz z wnioskami oraz bogata bibliografia licząca 177 pozycji. Praca zawiera 49 rysunków oraz 8 tabel. Układ rozprawy jest logiczny i przejrzysty a jej tytuł dobrze odzwierciedla prezentowane wyniki badań. Ponadto na stronach 9-10 zamieszczono przydatny przy lekturze rozprawy wykaz ważniejszych oznaczeń i skrótów.

W rozdziale 1 Autorka przedstawiła tezę i cel badań swojej rozprawy doktorskiej wraz z krótką motywacją dotyczącą podjęcia się rozwiązania problemu technologii otrzymywania związków na bazie żelaza o strukturze delafosytów w postaci polikrystalicznych proszków oraz wyjaśnienia ich właściwości multiferroikowych. Zarówno teza jak i cel badań zostały dość jasno sformułowane, jednak w przypadku drugiej części tezy należy się zastanowić czy „dobór odpowiednich warunków syntezy” nie pokrywa się ze sformułowaniem „optymalizacja parametrów procesu” – z samej rozprawy trudno się zorientować co Autorka miała dokładnie na myśli. Ponadto określenie „metody niskotemperaturowe” wydaje się niefortunne ze względu na fakt, iż zwyczajowo ten termin kojarzy się z temperaturami kriogenicznymi. Jest zrozumiałe, że Autorka używa tego terminu w celu odróżnienia metod tzw. „wysokotemperaturowych” od metod „niskotemperaturowych”, jednak metoda jako taka pozostaje ta sama a jedynie warunki procesu syntezy są różne. Według mnie stosowanie sformułowania „metody niskotemperaturowe” wymagałoby jasnego zdefiniowania na użytek rozprawy (np. temperatura procesu poniżej 500 K), którego zabrakło w pracy a zwłaszcza w rozdziale 1: „Teza i cel badań”. Do obu tych uwag Autorka będzie miała okazję odnieść się w czasie obrony swojej pracy doktorskiej.

Rozdział 2 stanowi przegląd literatury, wprowadzający w tematykę materiałów multiferroikowych. Podrozdział 2.1 obejmuje ogólną charakterystykę tej grupy materiałów, w którym przedstawiona została historia materiałów o właściwościach multiferroikowych. Podrozdział 2.2 poświęcono grupie materiałów, do której przynależą delafosyty wybrane do badań w ramach pracy doktorskiej tj. multiferroikom magnetoelektrycznym, wykazującym sprzężenie magnetoelektryczne. Zaprezentowany został podział tych materiałów na dwa typy w zależności od źródeł pochodzenia magnetyzmu i ferroelektryczności. Dla przypadku jednofazowych multiferroików magnetoelektrycznych typu I opisano i zilustrowano przykłady mechanizmów odpowiedzialnych za pojawienie się spontanicznej polaryzacji elektrycznej. W przypadku multiferroików typu II opisane zostały możliwe mechanizmy sprzężenia magnetoelektrycznego. W dalszej części (podrozdział 2.3) przedstawiono przykłady zastosowań materiałów wykazujących sprzężenie magnetoelektryczne,

w szczególności w urządzeniach do przechowywania danych, czujnikach pola magnetycznego i fotowoltaice. Rysunki zamieszczone w rozdziale 2 w bardzo czytelny sposób ilustrują przekazywane treści.

Rozdział 3 poświęcony został materiałom o strukturze delafosytu, w tym wybranym do badań w ramach niniejszej rozprawy związkom AgFeO_2 oraz CuFeO_2 . Na początku (podrozdział 3.1) przedstawiona została w sposób szczegółowy struktura krystaliczna delafosytów ze szczególnym uwzględnieniem występowania dwóch odmian krystalograficznych tj. romboedrycznej (podtyp $3R$) oraz heksagonalnej (podtyp $2H$). W podrozdziale 3.2 na podstawie obszernego przeglądu literatury omówione zostały w sposób bardzo szczegółowy właściwości elektryczne i magnetyczne badanych związków AgFeO_2 oraz CuFeO_2 . Większy nacisk został położony na właściwości magnetyczne, co jest zrozumiałe ze względu na przedstawiane w pracy badania własne Autorki. Stwierdzenie na str. 30, że „podczas gdy magnetyzm CuFeO_2 jest dokładnie zbadany i opisany w literaturze, nadal mało wiadomo na temat właściwości magnetycznych analogicznego związku AgFeO_2 ” wydaje się zbyt ogólnym stwierdzeniem, zwłaszcza w kontekście rys. 11, na którym zaprezentowano uporządkowania magnetyczne dla obu podtypów związku AgFeO_2 a w przypadku CuFeO_2 tylko dla jednego podtypu ($3R$). W tym miejscu przydałby się dokładniejszy opis problemu. Następnie w podrozdziale 3.3 Autorka prezentuje bogaty literaturowy przegląd różnych metod wytwarzania delafosytów AgFeO_2 oraz CuFeO_2 , w którym różnicuje metody pod względem temperatury procesu na wysokotemperaturowe i niskotemperaturowe. W tym miejscu brakuje jednak jednoznacznie zdefiniowanego kryterium takiego różnicowania. Rozdział 3 zakończony jest przeglądem zastosowań różnych związków typu ABO_2 (podrozdział 3.4), przy czym Autorka nie wspomina o zastosowaniach tego typu związków ze względu na ich właściwości magnetyczne.

W rozdziale 4 omówione zostały w dość zwięzły sposób trzy zastosowane w pracy metody otrzymywania proszków wraz z ich zaletami i ograniczeniami. Szczegóły eksperymentalne dotyczące preparatyki proszków AgFeO_2 oraz CuFeO_2 opisane zostały w rozdziale 5.

W rozdziale 6 przedstawione zostały eksperymentalne metody badawcze, które zostały wykorzystane w pracy do charakteryzacji otrzymanych przez Autorkę próbek delafosytów: dyfrakcja promieniowania rentgenowskiego, spektroskopia efektu Mössbauera, skaningowa mikroskopia elektronowa i technika SQUID. Dwie pierwsze techniki stanowią główne metody badawcze i są nieco obszerniej omówione. Przedstawione podstawy technik eksperymentalnych zostały dobrze przygotowane i mogą być pomocne dla potencjalnego czytelnika w zrozumieniu wyników badań prezentowanych w rozprawie.

W rozdziale 7 Autorka przedstawia własne wyniki badań (strony 58-102). Na początku rozdziału zamieszczono informację odnośnie tego, które z zastosowanych trzech metod wytwarzania proszków okazały się skuteczne w uzyskaniu materiałów o strukturze delafosytu, jak również szczegółowe informacje dotyczące pomiarów badanych próbek technikami XRD, spektroskopii mössbauerowskiej, SEM i SQUID. W rozprawie przedstawione zostały wyniki badań dla proszków AgFeO_2 otrzymanych metodą współstrącania (podrozdział 7.1) i metodą hydrotermalną (podrozdział 7.2) oraz proszków CuFeO_2 otrzymanych metodą mechanicznej syntezy (podrozdział 7.3) i metodą hydrotermalną (podrozdział 7.4). Wyniki te obejmują szczegółową analizę fazową i

strukturalną, zarówno jakościową jak i ilościową, wizualizację morfologii proszków, określenie oddziaływań nadsubtelnych zarówno w stanie paramagnetycznym jak i w zakresie temperatur przejść magnetycznych oraz charakterystykę zależności namagnesowania w funkcji temperatury. Porównanie wyników badań pozwoliło na wykazanie wpływu metody syntezy proszków, a w szczególności wynikającej z tego morfologii i składu proszku, na różnicę we właściwościach magnetycznych badanych delafosytów. Na specjalną uwagę zasługuje analiza widm mössbauerowskich, które opracowane zostały zarówno przy użyciu składowych dyskretnych jak i rozkładów pól nadsubtelnych. Obie metody dostarczyły interesujących informacji dotyczących struktury nadsubtelnej badanych proszków, co wraz z wykreślonymi temperaturowymi zależnościami różnych parametrów nadsubtelnych czy innych współczynników umożliwiło identyfikację poszczególnych składowych ze względu na ich właściwości magnetyczne. Wykonane przez Autorkę badania naukowe oraz ich dyskusja stanowią spójną całość.

Prezentacja wyników badań wykonana została w sposób bardzo przejrzysty. Zarówno analiza wszystkich wyników jak i ich dyskusja są przeprowadzone w sposób obszerny i wyczerpujący i w ogólności prawidłowo, aczkolwiek poniżej przedstawiam kilka uwag wyrażających pewne wątpliwości, które mi się nasunęły.

Odnosnie analizy wyników otrzymanych metodą XRD mam następujące komentarze:

- w podrozdziałach 7.1 i 7.2 brakuje dokładniejszego opisu jaką metodą wykonywana była analiza ilościowa udziału obu podtypów AgFeO_2 . Z tego co wiem baza PDF2, na którą powołuje się Autorka, nie zawiera danych niezbędnych do wykorzystania w obliczeniach strukturalnych. Czy stosowano jakiś wzorec?
- dla dyfraktogramu rentgenowskiego na rys. 21 przy tak rozmytych i pokrywających się liniach wyznaczanie średniej wielkości krystalitów metodą Scherrera, która nie uwzględnia innych czynników powodujących poszerzenie linii dyfrakcyjnych, musi być obarczone dużym błędem. O ile wniosek Autorki dotyczący wydłużenia krystalitów w kierunku osi c wydaje się uzasadniony, to już średnie wielkości krystalitów szacowane dla pozostałych kierunków różnią się zbyt znacznie (~ 15 nm vs. kilka nm), co nie jest wiarygodne;
- w mojej opinii lepiej byłoby zastąpić stosowany przez Autorkę termin „wierzchołki dyfrakcyjne” zwyczajowo używanym terminem „linie dyfrakcyjne”, a zwłaszcza źle brzmi sformułowanie „kształt poszczególnych wierzchołków dyfrakcyjnych” (str. 59) – proponowałabym „profil poszczególnych refleksów dyfrakcyjnych”, ta sama uwaga dotyczy sformułowania „poła powierzchni pod odpowiednimi wierzchołkami dyfrakcyjnymi” na str. 87;
- występuje też niekonsekwencja w nazewnictwie kierunku krystalograficznego c w całej pracy, np. na stronie 59 oraz we wstępie występuje kierunek krystalograficzny z , podczas gdy na str. 27 wprowadzone było oznaczenie kierunku c , chociaż już na str. 28 w podpisie pod rys. 9 jest „płaszczyzna (x, z) ”;
- dla wszystkich próbek brakuje porównania obliczonych parametrów sieci krystalicznej z wartościami wzorcowymi.

Odnosnie wyników uzyskanych metodą spektroskopii mössbauerowskiej mam następujące uwagi:

- w pracy nie wyjaśniono skąd w widmach mössbauerowskich zarejestrowanych w temperaturze pokojowej są tak duże różnice w absorpcji (5% vs. 10%) próbek AgFeO_2 otrzymanych różnymi metodami;
- na str. 65 Autorka stwierdza że „w zakresie temperatur 3.7-10 K wzajemny stosunek pól powierzchni składowych jest w przybliżeniu zachowany i wynosi 30:70”, co jest niezgodne z wynikami w Tabeli 2, w której dla temperatury 3.7 K stosunek ten wynosi 39:61. W mojej opinii wynika to z gorszego dopasowania widma mössbauerowskiego, na którym ewidentnie brakuje jeszcze jednej składowej magnetycznej (rys. 24 przy 3.7 K), co jest zresztą potwierdzone rozkładem pól nadsubtelnych na rys. 26b;
- na stronie 67 Autorka pisze, że rozkłady nadsubtelnych pól magnetycznych uzyskano metodą Hesse-Rübartscha, zakładając korelację wartości przesunięcia izomerycznego i przesunięcia kwadrupolowego z wartością pola nadsubtelnego – w tym miejscu przydałaby się konkretna informacja o jaką korelację chodzi (liniową?), poza tym brakuje cytowania do pracy opisującej metodę Hesse-Rübartscha;
- str. 69 – w kontekście dyskusji wyników nasuwa się pytanie czy możliwe jest oszacowanie udziałów obu podtypów AgFeO_2 na podstawie opracowania widma mössbauerowskiego składowymi D i S2 w przypadku widma zarejestrowanego w temperaturze 16 K, która jest nominalnie mniejsza od T_{NI} dla podtypu 2H i jednocześnie nominalnie większa od T_{NI} dla podtypu 3R? Warto zaznaczyć, że względne udziały składowych D i S2 odpowiadają szacunkowym udziałom faz, wyznaczonym w oparciu o pomiary metodą XRD;
- na stronie 77 nieprecyzyjne jest stwierdzenie, że wartości parametrów oddziaływań nadsubtelnych dla dubletu zarejestrowanego w niskich temperaturach są zbliżone do wartości dla dubletu zarejestrowanego w temperaturze pokojowej, ponieważ dotyczy to wyłącznie wartości rozszczepienia kwadrupolowego, natomiast zarówno przesunięcie izomeryczne jak i szerokość linii mają większe wartości;
- jest dla mnie niezrozumiałe dlaczego widma mössbauerowskie na rys. 42 i rys. 43 są przedstawione bez dopasowanych składowych, czytelnik powinien mieć możliwość oceny sposobu dopasowania, umieszczenie wartości wszystkich parametrów nadsubtelnych jedynie w tabelach jest pewnym uproszczeniem sposobu prezentacji wyników;
- czy podjęto próbę opracowania asymetrycznego dubletu na rys. 46 przy pomocy rozkładu rozszczepień kwadrupolowych?

W rozdziale 7 prezentacja wyników badań jest połączona z dyskusją tych wyników w zakresie porównania materiałów otrzymanych dwoma różnymi metodami. Wartość tej analizy byłaby większa, gdyby Autorka przeprowadziła na końcu rozdziału całościową dyskusję wyników własnych przy uwzględnieniu danych literaturowych. I tak Autorka kładzie nacisk na syntezę proszków metodami „niskotemperaturowymi”, ale w rozprawie zabrakło bezpośredniej konfrontacji parametrów procesu (temperatury) zastosowanych w pracy z danymi literaturowymi. Taka całościowa dyskusja na zakończenie rozdziału 7 zapewne by uwypukliła wartości prezentowanych wyników badań oraz pokazałaby nowatorskie podejście do syntezy delafosytów MFeO_2 (M: Ag, Cu) w postaci proszków. Autorka słusznie twierdzi, że w pewien sposób uporządkowała wiedzę na temat oddziaływań nadsubtelnych dla związku CuFeO_2 , jednak w tym kontekście niedosyt pozostawia Tabela 8, w której nie zostały umieszczone np. dane dla 5 K z pracy [176], ale przede wszystkim brakuje danych uzyskanych przez Autorkę, co dopełniłoby procesu porządkowania, analogicznie do Tabeli 6.

Zabrakło również dyskusji dotyczącej tego, że obniżenie temperatury syntezy często wpływa na wydłużenie czasu procesu oraz na jednorodność otrzymanych proszków, co z kolei może mieć wpływ na całkowity koszt wytwarzania tych materiałów, jak również na ich przydatność aplikacyjną – jak Autorka ustosunkowuje się do tego?

Wnioski końcowe (w liczbie 12) przedstawione na stronach 103-105 stanowią dość obszernie streszczenie wyników opisanych w rozdziale 7. Autorka stwierdza, że cel badawczy został osiągnięty a teza rozprawy została udowodniona. Dokładniejszego wyjaśnienia wymaga jednak zbyt ogólne moim zdaniem stwierdzenie: „Dobór odpowiednich parametrów procesu pozwolił na wskazanie metody, która pozwala uzyskać niskim kosztem materiał o wysokiej jakości” – brakuje sprecyzowania dlaczego i w stosunku do czego koszt jest niski, jak również jakie jest w tym przypadku kryterium wysokiej jakości materiału. Na końcu podsumowania zamieszczono informację o planach kontynuacji badań dotyczących magnetyzmu podtypu $2H\text{-CuFeO}_2$ ze względu na brak danych literaturowych na ten temat. W tym miejscu zabrakło jednak informacji jakie są perspektywy zastosowań badanych w pracy delafosytów otrzymanych w postaci proszków.

Pod względem edytorskim rozprawa została przygotowana bardzo starannie. Dotyczy to zarówno języka rozprawy jak i przedstawionych rysunków, które są bardzo czytelne. Terminologia i słownictwo są poprawne za wyjątkiem nielicznych uwag wymienionych powyżej. Z obowiązku recenzenta wymieniam inne drobne niedociągnięcia edytorskie, które jednak nie mają wpływu na ogólną pozytywną ocenę pracy:

- str. 11 „metodami ceramicznymi” – skrót myślowy, który wymaga rozwinięcia
- str. 23 „warstwy FeCoBS” – FeCoBSi, przy czym należy wspomnieć, że jest pewna niekonsekwencja w prezentacji składnika laminatu $(\text{Fe}_{80}\text{Co}_{20})_{78}\text{Si}_{12}\text{B}_{10}$ – powinno być FeCoSiB
- str. 35 „Aby zapobiec dekompozycji Ag_2O . Syntezę przeprowadzili w systemie zamkniętym...” – powinien być przecinek zamiast kropki
- str. 47 „Na podstawie widma XRD” – raczej dyfraktogramu rentgenowskiego
- str. 47 „mają wpływ” – mają wpływ
- str. 47 „rentgen-owskich”
- str. 49 „wpisuje się w współczesne” – we współczesne
- str. 49 „Z racji tego, że (...) [143]-[146]. Autorka ogranicza się...” – powinien być przecinek zamiast kropki
- str. 49 „Spektroskopia Mössbauera” – Spektroskopia efektu Mössbauera
- str. 50 „jest zbliżona co do wartości energii odrzutu” – do energii odrzutu
- str. 51, rys. 19 „absorber” – absorbent
- str. 53 „pomiędzy ładunkiem jądra, a elektronami” – bez przecinka
- str. 56 „może Zachodzić” – zachodzić
- str. 59 „o brawie brunatnej” – barwie
- str. 62 „jest stosunkowa wysoka wartość” – stosunkowo
- str. 62 oraz str. 65 „mössbauerowskie” – mössbauerowskie
- str. 65 „Koresponduje to wynikami badań” – z wynikami
- str. 71 „materiał jest dobrze wykryształizowany (...), a materiał nie przejawia cech amorficznych” – druga część zdania jest niepotrzebna

- str. 81 – dla danych literaturowych zależności średniej wartości pola nadsubtelnego od temperatury dla $3R\text{-AgFeO}_2$ jest niezgodność odnośnika [79] umieszczonego na rys. 36 z tekstem dotyczącym rys. 36, w którym cytowany jest odnośnik [68]
- str. 99 „sektet w 10 K” – sektet S1
- str. 100 „warstw z sfrustrowanymi” – ze sfrustrowanymi
- str. 117, odnośnik [137] „Wrzaszawa” – Warszawa
- str. 117, odnośnik [138] „Efekt Mössbauera” – Efekt Mössbauera
- str. 117, odnośnik [150] „Wrzaszawa” – Warszawa.

Przedstawiona do recenzji praca doktorska świadczy o dojrzałości naukowej mgr inż. Karoliny Siedliskiej oraz o jej obszernej wiedzy w przedmiocie badań. Autorka osiągnęła w rozprawie wyznaczone cele badawcze związane z charakterystyką struktury i właściwości magnetycznych związków AgFeO_2 oraz CuFeO_2 wytworzonych za pomocą różnych metod niskotemperaturowych. Wyniki badań zostały dość szczegółowo przeanalizowane. Zarówno wyniki eksperymentalne jak i ich interpretację uważam za wartościowe. Za najważniejsze osiągnięcie można uznać oryginalne opisy oddziaływań nadsubtelnych w zakresie przejść magnetycznych dla proszków AgFeO_2 otrzymanych metodami współstrącania i syntezy hydrotermalnej oraz powiązanie ich z morfologią proszków i właściwościami magnetycznymi. Nowością było również zastosowanie metody mechanicznej aktywacji do wytworzenia proszku CuFeO_2 , co umożliwiło obniżenie temperatury dalszej obróbki cieplnej. Wyniki uzyskane przez Autorkę nie są przełomowe, jednak stanowią oryginalny wkład do wiedzy o materiałach multiferroikowych, w szczególności w zakresie poszerzenia możliwości syntezy wybranych do badań delafosytów oraz charakterystyki ich oddziaływań nadsubtelnych w zakresie temperatur przejść magnetycznych.

Mgr inż. Karolina Siedliska ma w dorobku 9 publikacji, przy czym należy podkreślić, że w sześciu z nich jest pierwszym autorem, w tym pięciu prac związanych z tematyką delafosytów, które zostały opublikowane w recenzowanych czasopismach o zasięgu międzynarodowym w latach 2017-2019. Świadczy to o wiodącej roli Doktorantki w tematyce ściśle związanej z jej rozprawą doktorską. Na wyróżnienie zasługują zwłaszcza prace opublikowane w znanych i cenionych czasopismach: *Journal of Alloys and Compounds* ($\text{IF}_{2017r.} = 3.779$), *Ceramics International* ($\text{IF}_{2019/2020} = 3.830$), *Acta Physica Polonica A* ($\text{IF}_{2018r.} = 0.545$). Autorka rozprawy wykazała się odpowiednim dorobkiem publikacyjnym, co potwierdza jej przygotowanie do samodzielnej pracy naukowej.

Podsumowując, praca mgr inż. Karoliny Siedliskiej zawiera oryginalne i wartościowe wyniki badań i spełnia ustawowe wymagania stawiane rozprawom doktorskim. Moja ocena rozprawy jest pozytywna i wnioskuję o dopuszczenie mgr inż. Karoliny Siedliskiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

AGrabias

Agnieszka Grabias