



Kraków, 2023-09-12

prof. dr hab. inż. Artur Błachowski  
Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie  
Katedra Geofizyki  
e-mail: [artur.blachowski@agh.edu.pl](mailto:artur.blachowski@agh.edu.pl)  
tel. 728-301-013

## RECENZJA ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

autor rozprawy:

**mgr inż. Edyta Iwona Pęsko**

tytuł rozprawy:

**„Layered iron chalcogenides intercalated with adducts of Lewis bases and alkali metals: synthesis and characterization”**

Rozprawa doktorska Pani mgr inż. Edyty Iwony Pęsko została zrealizowana na Wydziale Chemicznym Politechniki Warszawskiej pod opieką dr hab. inż. Anny Krztoń-Maziopa, prof. PW jako promotor oraz dr Alexandros Lappas z Foundation for Research and Technology - Hellas (Grecja) jako promotora pomocniczego. Celem badań, których owocem jest recenzowana rozprawa, była synteza selenków żelaza interkalowanych zasadami Lewisa z grupy amin oraz dodatkami litu lub sodu w wybranych przypadkach, a następnie charakterystyka ich właściwości fizyko-chemicznych. Wyznaczane właściwości to: 1) struktura krystaliczna przy użyciu proszkowej dyfrakcji rentgenowskiej (XRD), 2) zobrazowanie mikrostruktury przy użyciu mikroskopii elektronowej skaningowej i transmisyjnej (SEM, TEM), 3) skład chemiczny, przez wyznaczenie względnych proporcji pierwiastków składowych (EDS), 4) podatność magnetyczna w funkcji temperatury. Można się domyślić, że nadrzędnym celem było sprawdzenie możliwości syntezy (lub nawet odkrycie) nowych wysokotemperaturowych nadprzewodników na bazie selenku żelaza.

Rozprawa liczy aż 253 stron łącznie z załącznikami i jest podzielona na pięć rozdziałów oraz cztery załączniki.

Rozdział 1 zawiera przedstawienie celu badań stanowiących niniejszą rozprawę doktorską. Autorka podkreśla w nim zainteresowanie naukowe jakie wywołują chalcogenki żelaza interkalowane różnymi związkami i metodami, jako materiały o wysokich temperaturach krytycznych nadprzewodnictwa. Zauważa wciąż nierozwiązany problem syntezy materiałów o wysokiej czystości fazowej.

Rozdział 2 zawiera rozszerzony przegląd literatury dotyczącej tematyki rozprawy, a moim zdaniem nawet wybiegający poza zakres rozprawy. Przedstawiono w nim materiały warstwowe i ich możliwe warianty interkalacji, zaczynając od grafitu i jego nadprzewodzących związków  $KC_8$ ,  $KHgC_8$  i  $RbHgC_8$ , poprzez azotki halogenków i dichalcogenki metali przejściowych, a kończąc na tetragonalnych chalcogenkach żelaza. Szczegółowo opisano układ podwójny Fe-Se oraz budowę krystaliczną i właściwości fizyko-chemiczne (w tym nadprzewodzące) selenku żelaza  $\beta\text{-FeSe}_{1-x}$ . W dalszej części rozdziału przedstawiono bardzo szczegółowo literaturowe dane na temat syntezy selenku żelaza oraz

metod jego interkalacji takich jak: reakcja wysokotemperaturowa, interkalacja chemiczna (solwotermiczna), interkalacja elektrochemiczna oraz metody alternatywne. Zebranie i przegląd tak obszernych danych literaturowych w jednym miejscu uważam za bardzo wartościowy i ciekawy. Moim zdaniem, Autorka mogłaby jeszcze dołożyć własne wnioski wynikające z tak pracowitego przeglądu literatury. Na przykład na stronie 35 znajduje się odniesienie do całej serii publikacji dotyczących układu  $A_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$  ( $A = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ), z którego Autorka określa zakresy wartości parametrów odstępstwa od stechiometrii '122', czyli  $x$  i  $y$ . Mając tak liczne dane można by pokusić się o dalszą ciekawą interpretację relacji pomiędzy  $x$  i  $y$  względem osiąganych wartości temperatury krytycznej nadprzewodnictwa  $T_c$ . Proszę o taką interpretację w ramach obrony rozprawy. Z drugiej strony, niektóre wspomniane w tym rozdziale zagadnienia, ważne z punktu widzenia tematu rozprawy, są potraktowane zdawkowo. Na przykład wspomniane na stronie 36 zagadnienie mikro-separacji fazowej na fazę nadprzewodzącą i magnetyczną, rodzi pytanie, o jaki zakres „mikro” chodzi? Czy też wspomniane na stronie 42 związki wykazujące dużą wartość  $T_c$  sięgającą 43 K, ale ze współistniejącym nadprzewodnictwem i magnetyzmem, rodzą pytanie, o jakim rodzaju współistnienia jest mowa i jaka jest relacja (konieczność(?) współwystępowania) między tymi zjawiskami? W końcowej części Rozdziału 2 Autorka przedstawia możliwe perspektywy wykorzystania selenku żelaza podkreślając prostotę jego struktury i osobliwe właściwości takie jak nadprzewodnictwo. Przedstawia też właściwości, których selenek żelaza  $\beta\text{-FeSe}_{1-x}$  raczej nie wykazuje, a jest to wspomniany na stronie 45 i 46, antyferromagnetyzm tego związku. Proszę o wyjaśnienie tej sprawy na obronie. Wspomniane są też zastosowania interkalowanych selenków żelaza o których dotychczas nie słyszałem, np. czy rzeczywiście produkuje się z nich druty nadprzewodzące? Ponadto proszę o wyjaśnienie w jaki sposób ten niemagnetyczny związek mógłby być wykorzystany w spintronice, o czym wspomina Autorka na stronie 46 cytując ciekawe publikacje z Nature, ale dotyczące arsenku galu.

Rozdział 3 zawiera opis metod eksperymentalnych stosowanych w ramach wykonanych badań dotyczących niniejszej rozprawy doktorskiej. W Tabeli 1 zebrano wykaz odczynników stosowanych jako substraty podczas syntez. Następnie Autorka szczegółowo przedstawia „krok po kroku” metody syntez związków  $\text{FeSe}_{0.98}$  (polikryształy) i  $\text{K}_{0.8}\text{Fe}_{1.6}\text{Se}_2$  (monokryształy). Opiera się przy tym na metodach syntez wypracowanych przez innych badaczy tych związków, jak np. E. Pomjakushina et al., Phys. Rev. B (2009), czy też Promotor niniejszej rozprawy A. Krzton-Maziopa et al., Journal of Physics: Condensed Matter (2011) i A. Krzton-Maziopa et al., Journal of Crystal Growth (2012). Przedstawiono również opis eksperymentu *in situ* wykonanego w przenośnym reaktorze „własnej produkcji” zaprojektowanym przez Promotora pomocniczego niniejszej rozprawy dr Alexandros Lappas, wyprodukowanego i przetestowanego w Grecji, a badania *in situ* z jego wykorzystaniem wykonano na słynnym synchrotronie National Synchrotron Light Source-II w USA. Z treści rozprawy ciężko określić, czy Autorka brała udział w tych eksperymentach w USA. Cytowana jest tu publikacja Promotora pomocniczego i Promotor, czyli A. Lappas and A. Krzton-Maziopa, Annual Report for grant (2021). W dalszej części Rozdziału 3 znajduje się opis eksperymentalnych metod charakterystyki fizyko-chemicznej syntezowanych związków, i są to: proszkowa dyfrakcja rentgenowska XRD, również z wykorzystaniem promieniowania synchrotronowego w wersji PDF (pair distribution function) stosowanej do badania materiałów nanostrukturalnych i amorficznych, niedostępnych dla klasycznych dyfraktometrów rentgenowskich; mikroskopia elektronowa skaningowa i transmisyjna (SEM, TEM); podatność magnetyczna w funkcji temperatury w wersji ZFC i FC; spektroskopia promieniowania charakterystycznego X do analizy składu pierwiastkowego (EDS); oraz w wybranych przypadkach dodatkowe metody takie jak spektroskopia w podczerwieni (FTIR), Ramana i emisyjna spektroskopia atomowa (AES). Rozdział 3 kończy przedstawienie pirydyny jako głównego związku stosowanego do interkalacji, wraz z dodatkiem Li i Na oraz

jej pochodne inne aminy aromatyczne takie jak pikuliny, chinoliny, imidazol i inne.

Rozdział 4 (najobszerniejszy, od strony 67 do 150) przedstawia wyniki badań i ich dyskusję. Autorka zaczyna od przedstawienia wyników badań dla  $\text{Li}_x(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_y\text{Fe}_{2-z}\text{Se}_2$  z wykorzystaniem promieniowania synchrotronowego, wykonanych na wspomnianym wcześniej synchrotronie w USA. Syntezowane materiały, poza wspomnianym selenkiem żelaza interkalowanym litem i pirydyną, wykazywały występowanie innych niepożądanych faz takich jak  $\alpha\text{-Fe}$ ,  $\text{Li}_2\text{Se}$  i  $\text{FeSe}$ . Syntezy wykonywano dla różnych koncentracji interkalantów litu i pirydyny oraz manipulując czasem poszczególnych etapów syntezy w celu znalezienia receptury skutkującej jak najbardziej jednofazowym materiałem. Szczególnie interesujące są wyniki badań *in situ* umożliwiające śledzenie postępu reakcji interkalacji i zmian strukturalnych w czasie. Autorka zaznacza, że badania te zostały wykonane przez grecką grupę badawczą FORTH, a sama aktywnie uczestniczyła w części eksperymentalnej oraz w dyskusjach dotyczących analiz strukturalnych podczas posiedzeń grupy badawczej. Badania doprowadziły do stwierdzenia, że zasadniczy wpływ na wydzielanie się obcych faz ma wyjściowa koncentracja litu w czasie syntezy. Przy okazji, z powinności Recenzenta wytykam, że błędnie zapisano koncentrację roztworu litu w pirydynie na str. 77 (gdzie jest 1.0M) lub w opisie Fig. 18 (gdzie jest 1.4M). Moim zdaniem, bardzo ważne wyniki z pomiarów synchrotronowych zaprezentowane są na Fig. 21, gdzie pokazano zmiany lokalnej struktury tetraedrów Fe-Se w strukturze interkalowanego związku w czasie syntezy. Uważa się, że właśnie te parametry (w szczególności odległość pomiędzy płaszczyznami żelaza i selenu) mają zasadniczy wpływ na wartość temperatury krytycznej nadprzewodnictwa w tych związkach. Zatem określono optymalny czas syntezy nadprzewodnika  $\text{Li}_x(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_y\text{Fe}_{2-z}\text{Se}_2$ . Wyniki tych badań zostały opublikowane w *Inorganic Chemistry* (2022), a mgr Edyta Paśko jest współautorem artykułu.

Dalsza część Rozdziału 4 dotyczy syntezy interkalowanych selenków żelaza przy użyciu metody solwotermalnej w różnych temperaturach i różnych czasach syntezy. Nieco dziwnie brzmi znajdujący się tu tytuł podrozdziału „*Ethylenediamine – influence of conditions on XRD patterns*”, w którym Autorka przedstawia wpływ warunków syntezy na skład fazowy otrzymanych materiałów, a zmierzone dyfraktogramy są odzwierciedleniem ich wielofazowości, nanokrystaliczności lub amorficzności. Przedstawione w Rozprawie liczne zdjęcia uzyskane z mikroskopów elektronowych SEM i TEM pozwoliły Autorce na interpretację morfologii syntezowanych materiałów. Trzeba jednak zaznaczyć, że ze względu na dużą zawartość związków organicznych i związanym z tym słabym przewodnictwem uzyskanych materiałów, używane w badaniach mikroskopowych powiększenie (maksymalne jakie znalazłem w Rozprawie to  $8 \cdot 10^4 \times$ , a w większości zdjęć znacznie mniejsze rzędu  $10^3 \times$ ) powoduje, że są to zdjęcia świadczące raczej o makrostrukturze tych materiałów. Autorka słusznie w ostrożny sposób interpretuje te wyniki w porównaniu z mikrostrukturą jaką wykazały badania dyfrakcyjne, w szczególności wskazujące na nanokrystaliczność lub nawet amorficzność syntezowanych materiałów. Zaprezentowane zdjęcia zestawione dla różnych powiększeń, jak np. Fig. 55, mogą świadczyć również o fraktalnej strukturze syntezowanych materiałów. Szkoda, że w Rozprawie nie znajduje się więcej takich zestawień, co mogłoby ewentualnie dać większe rozeznanie w tej kwestii. Proszę o przyjrzenie się jeszcze tej sprawie i ewentualne zaprezentowanie na obronie odpowiednich zestawień zdjęć dla różnych powiększeń. Z nieco mniejszą ostrożnością podchodzi Autorka do wyników składu pierwiastkowego uzyskanych metodą spektroskopii dyspersyjnej EDS, gdzie relacje pomiędzy koncentracjami poszczególnych pierwiastków interpretuje jako dowód powstawania konkretnych związków chemicznych, w szczególności interkalowanych selenków-żelaza. Przy znacznej wielofazowości syntezowanych materiałów oraz często ich słabej krystaliczności (XRD) wyniki EDS należy raczej traktować jako sugestie powstania konkretnych związków. Autorka dołożyła starań, aby zbadać zawartości trudnego do detekcji

litu w syntezowanych materiałach, który to pierwiastek (trzeci w układzie okresowym) jest poza zakresem badań EDS. W tym celu zastosowała emisyjną spektroskopię atomową (AES). Natomiast przekonywującym dowodem na wprowadzenie litu wraz z etylenodiaminą w strukturę selenku-żelaza są zaprezentowane widma odbiciowej spektroskopii w podczerwieni (ATR-IR), a w przypadku sodu wraz z chinoliną potwierdzeniem interkalacji selenku-żelaza są wyniki uzyskane ze spektroskopii Ramana.

W ramach dalszej charakterystyki właściwości fizyko-chemicznych Autorka przedstawia wyniki pomiarów podatności magnetycznej w funkcji temperatury w modzie *field-cooling* (FC) oraz *zero-field-cooling* (ZFC). Na ich podstawie interpretuje właściwości magnetyczne i nadprzewodzące syntezowanych materiałów. Oczywiście sprawę znacząco utrudnia wielofazowość uzyskanych materiałów, a w szczególności występowanie metalicznego żelaza i niepożądaných magnetycznych związków selenków-żelaza (jak np. heksagonalny  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$ ). Pomimo to, wyraźne załamanie (spadek) krzywej podatności magnetycznej ZFC w niskich temperaturach świadczy o udanej syntezie nadprzewodzących interkalowanych selenków-żelaza. W niektórych przypadkach udało się nawet uzyskać efekt Meissnera, czyli diamagnetyzm w stanie nadprzewodzącym, świadczący o dużej względnej objętości frakcji nadprzewodzącej i braku magnetycznych zanieczyszczeń. Oszacowane wartości temperatur krytycznych sięgające 30 – 40 K również potwierdzają, że są to związki uzyskane dzięki udanej interkalacji Fe-Se, a nie samo  $\beta\text{-FeSe}$ , którego  $T_c$  wynosi 8 K. W niektórych przypadkach Autorka interpretuje przebieg krzywej podatności magnetycznej jako dominujący wpływ obcych faz lub atomów żelaza nazywanych „interstitial”. Rodzi to pytanie, czy (gdzie) jest to Fe w strukturze intrkalowanego związku nadprzewodzącego? Czym różni się ono od „regularnych” atomów Fe w strukturze interkalowanego związku? Skąd wiadomo, że „interstitial” Fe wnosi inny wkład do podatności niż „regularne” Fe? Inne odczytane z przebiegu podatności właściwości syntezowanych związków, to superparamagnetyzm potwierdzający nanokrystaliczność syntezowanych materiałów widzianą też przez XRD, oraz ferromagnetyzm potwierdzający „zanieczyszczenie” syntezowanych materiałów metalicznym żelazem. Moim zdaniem w przypadku niektórych syntezowanych związków, jak np. selenku-żelaza interkalowanego sodem i chinoliną, Autorka zbyt pesymistycznie podchodzi do uzyskanych temperaturowych zależności podatności magnetycznej interpretując je jako objaw superparamagnetyzmu, a nie nadprzewodnictwa, tłumacząc to brakiem diamagnetyzmu. Być może jest to słuszna interpretacja, jednak wyraźny i gwałtowny spadek podatności w zakresie 30 – 40 K, typowym dla temperatur krytycznych interkalowanych selenków-żelaza, może świadczyć o udanej syntezie nadprzewodnika do którego Autorka dążyła.

Ostatni Rozdział 5 to sześciostronicowe podsumowanie i wnioski. Zasadniczą Rozprawę kończy obszerny wykaz literatury zawierający 249 pozycji.

Proszę, aby odpowiedzi na postawione w Recenzji znaki zapytania (?) przedstawiła Autorka w czasie obrony Rozprawy.

Dodam jeszcze „prywatną” uwagę, dotyczącą metody eksperymentalnej jaką jest spektroskopia Mössbauera  $^{57}\text{Fe}$ , która moim zdaniem mogłaby wnieść istotny wkład w badania prezentowanych w Rozprawie materiałów na bazie żelaza, a niestety nie została zastosowana. Zatem pozwolę sobie jeszcze na dodatkowe pytanie, czy dostrzega Autorka jaki wkład w badania opisanych w Rozprawie interesujących ją materiałów (wszystkich zawierających przecież Fe) mogłaby wnieść  $^{57}\text{Fe}$ -MS?

Pani mgr inż. Edyta Iwona Pęsko jest współautorem czterech cytowanych w Rozprawie artykułów, zawierających wyniki przedstawione w Rozprawie, które ukazały się w renomowanych czasopismach i w których zajmuje pierwsze lub drugie miejsce na liście autorów, a są to:

- [40] Journal of Physics: Condensed Matter 2018 <https://doi.org/10.1088/1361-648X/aabeb5>  
[133] Thin Solid Films 2020 <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2020.138121>  
[216] Journal of Solid State Chemistry 2022 <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2022.123024>  
[219] Inorganic Chemistry 2022 <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.1c03610>

Reasumując, przedstawioną do recenzji Rozprawę doktorską uważam za interesującą i wnoszącą istotny wkład w badania interkalowanych selenków-żelaza. Na szczególne docenienie zasługuje synteza lub próba syntezy licznych wariantów interkalowanych związków, co świadczy o zaangażowaniu, pracowitości i naukowej zawziętości Autorki. Właściwości fizyko-chemiczne uzyskanych materiałów zostały starannie zbadane opisanymi w Rozprawie metodami eksperymentalnymi, a uzyskane na ich podstawie wyniki zostały dociekliwie zinterpretowane.

Podsumowując, z przekonaniem stwierdzam, że niniejsza Rozprawa spełnia wymogi stawiane rozprawom doktorskim i wnioskuję o dopuszczenie mgr inż. Edyty Iwony Pęsko do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Artur Błachowski