



**POLITECHNIKA  
GDAŃSKA**

WYDZIAŁ FIZYKI TECHNICZNEJ  
I MATEMATYKI STOSOWANEJ

dr hab. inż. Tomasz Klimczuk  
Wydział Fizyki Technicznej i Matematyki Stosowanej  
Politechnika Gdańska  
ul. G. Narutowicza 11/12  
80-233 Gdańsk  
e-mail: tomasz.klimczuk@pg.edu.pl

Gdańsk, 3 maja 2018 r.

**Ocena osiągnięć naukowo-badawczych dr inż. Anny Krztoń-Maziopy  
przygotowana na wniosek Centralnej Komisji do Spraw Stopni i Tytułów**

Poniższa ocena została przygotowana na podstawie przesłanego wniosku wraz z następującymi załącznikami:

- odpis dyplomu doktorskiego dr inż. Anny Krztoń-Maziopy
- autoreferat w języku polskim i angielskim
- wykaz publikacji naukowych
- oświadczenia współautorów o wkładzie w badania naukowe będące podstawą wniosku
- artykuły stanowiące jednotematyczny cykl publikacji.

Pani Anna Krztoń-Maziopa tytuł doktora nauk chemicznych (w zakresie chemii) uzyskała w marcu 2006 roku na Wydziale Chemicznym Politechniki Warszawskiej. Tytuł rozprawy doktorskiej: „Heterogeniczne ciecze elektoreologiczne zawierające polimery o sprzężonym układzie wiązań podwójnych”.

W listopadzie 2010 roku Pani Krztoń-Maziopa rozpoczęła staż po-doktorski w grupie prof. Condera w Paul Scherrer Institute (PSI) w Szwajcarii. Całkowicie zmieniła tematykę badawczą i weszła w nurt poszukiwań nowych materiałów nadprzewodzących.

Rozprawę habilitacyjną stanowi jednotematyczny cykl 13 publikacji z lat 2011–2016, zatytułowany „Wpływ ciśnienia chemicznego na strukturę, właściwości elektryczne

i magnetyczne warstwowych chalcogenków metali przejściowych”. W sześciu przedstawionych pracach dr inż. Krztoń-Maziopa występuje jako pierwszy autor. We wszystkich pracach współautorem jest prof. Conder (Paul Scherrer Institute), który pełnił rolę mentora w trakcie stażu po-doktorskiego Pani Krztoń-Maziopy w PSI.

Prace zostały opublikowane w 6 różnych periodykach: Journal of Physics: Condensed Matter (H1, H2, H4, H6, H7, H10, H13), Physical Review Letters (H3, H9), Journal of Crystal Growth (H5), Physica Status Solidi RRL (H8), Solid State Communications (H11), Journal of Magnetism and Magnetic Materials (H12). Sumaryczny impact factor przedłożonych publikacji wynosi 40 z imponującą łączną liczbą 610 cytowań (dane na dzień 17.01.2018). Zastanawiać może, dlaczego tak istotne, bardzo dobrze cytowane prace, ukazały się w Journal of Physics: Condensed Matter, czasopiśmie o stosunkowo niskim IF ~2,5. Odpowiedzią na tę wątpliwość jest to, że publikacje ukazywały się w formie Fast Track Communications (H1, H2, H6) i były publikowane w zaledwie 5-6 tygodni od chwili przesłania do Edytora. Niezwykłe tempo współprowadzonych przez Panią Krztoń-Maziopę projektów naukowych i bardzo wysoka liczba cytowań publikacji pokazują, jak konkurencyjne i ważne były to badania. Uważam, że grupa prof. Condera z PSI w latach 2011-2012 była liderem w dziedzinie poszukiwań i badań nadprzewodników na bazie FeSe. W znacznej części dzięki opracowanym przez Panią dr Krztoń-Maziopę metodom wzrostu kryształów związków  $AFe_{2-x}Se_2$  i opracowaniu syntezy polikrystalicznych związków  $Li_x(C_5H_5N)_yFe_{2-z}Se_2$  i  $LaO_{0.5}F_{0.5}BiSe_2$ .

Wszystkie prace, ze względu na charakter prowadzonych badań, są pracami wieloautorskimi. Wkład Pani habilitantki został oszacowany i potwierdzony przez współautorów i – w przypadku najważniejszego prac – waha się między 45% a 70%.

Osiągnięcia przedstawione w dokumentacji do wniosku Pani Krztoń-Maziopy można zestawić w sposób następujący:

1. wzrost kryształów i badania właściwości fizycznych związków  $AFe_{2-x}Se_2$ , gdzie  $A = K, Rb, Cs$  i przedstawione w publikacjach [H1, H3, H4, H5, H7, H8, H12, H13];
2. synteza i badania hybrydowych (organiczno-nieorganicznych) nadprzewodników na bazie żelaza [H6, H9, H12, H13];
3. synteza i badania nadprzewodnictwa w  $LaO_{0.5}F_{0.5}BiSe_2$  [H10, H13];
4. wzrost kryształów i badania właściwości fizycznych  $BaFe_2Se_3$  [H2, H11, H13].

Ad. 1

Odkrycie nadprzewodnictwa w związkach rodziny RFeAsO (1111), następnie AeFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> (122) i AFeAs (111) rozpoczęło nowy etap badań nadprzewodnictwa. Cechą wspólną struktury krystalicznej we wszystkich wyżej wspomnianych rodzinach materiałowych są płaszczyzny FeAs. Naturalnym było pytanie, czy jest możliwa synteza związku chemicznego, w którym płaszczyzny FeAs lub bardziej ogólnie FeX, będą występować bez dodatkowych warstw separujących (RO, Ae lub A – gdzie R oznacza ziemię rzadką, Ae oznacza metal ziem alkalicznych i A jest metalem alkalicznym).

Odkrycie nadprzewodnictwa w FeSe ( $T_c = 8.5$  K) i ponad czterokrotny wzrost  $T_c$  pod wpływem ciśnienia zewnętrznego do  $T_c = 36.5$  K ( $p = 7.5$  GPa) spowodowało ogromne zainteresowanie związkami na bazie selenku żelaza. Naturalnym było założenie, że  $T_c$  w FeSe powinno być wysokie, o ile uda się wprowadzić „separatory” aktywnych warstw FeSe, które powodowałyby wzrost tzw. chemicznego ciśnienia.

Interkalacja potasu do struktury FeSe, opisana przez grupę z Chin, w istocie doprowadziła do obserwacji zjawiska nadprzewodnictwa w K<sub>0.8</sub>Fe<sub>2</sub>Se<sub>2</sub> z  $T_c = 28$  K. Tylko 7 tygodni później ukazuje się praca [H1], w której Pani Krztoń-Maziopa opisuje udaną syntezę i właściwości nadprzewodzące Cs<sub>0.8</sub>Fe<sub>2</sub>Se<sub>2</sub>. Co istotne, habilitantka otrzymała materiał w postaci dużych monokryształów wyhodowanych metodą Bridgmana, dzięki czemu możliwe było przeprowadzenie szeregu badań w kierunku potwierdzenia postulowanego współlistnienia fazy antyferromagnetycznej i nadprzewodnikowej. Interesujące jest to, że mimo czterokrotnie większej masy atomowej Cs w porównaniu do K, temperatura przejścia do stanu nadprzewodzącego dla obu związków pozostaje niemal identyczna (27.4 K dla Cs<sub>0.8</sub>Fe<sub>2</sub>Se<sub>2</sub> i 29.5 K dla K<sub>0.8</sub>Fe<sub>2</sub>Se<sub>2</sub>). Jakkolwiek zostało to w pracy [H1] odnotowane, nie zostało wprost skomentowane.

Na szczególną uwagę zasługuje opracowanie metody wzrostu kryształów AFe<sub>2</sub>Se<sub>2</sub>, których wymiar jest w zasadzie ograniczony średnicą użytej ampuły kwarcowej. Aspekty techniczne często nie są dostatecznie doceniane przez innych badaczy, w szczególności tych, którzy nie zajmują się bezpośrednio syntezą. Zaproponowanie ampuł kwarcowych do wzrostu kryształów Cs<sub>0.8</sub>Fe<sub>2</sub>Se<sub>2</sub> było co najmniej odważne. Wiadomo, że pary cezu atakują kwarc, a tym samym konieczne jest stosowanie: podwójnych ampuł i... nadmiaru cezu. Szereg innych parametrów związanych z procesem wzrostu kryształów zostało przez Panią Krztoń-Maziopę zoptymalizowanych i w efekcie otrzymała monokryształy A<sub>0.8</sub>Fe<sub>2</sub>Se<sub>2</sub> (A = K, Rb, Cs). Jakkolwiek można użyć ampuł wykonanych z materiału, który nie reaguje z metalami alkalicznymi, to ze względu na koszty, właśnie wybór ampuł kwarcowych był znakomitym pomysłem i po części zapewnił ponad 200 cytowań pracy [H1].

Już wstępne badania pokazały, że  $\text{Cs}_{0.8}\text{Fe}_2\text{Se}_2$  nadprzewodzi z  $T_c = 27$  K. Co więcej, temperatura krytyczna bardzo dobrze wpisuje się w trend obserwowany dla  $\text{FeSe}$  poddanemu zewnętrznemu ciśnieniu – Fig. 4 publikacji [H1], a tym samym dowodzi korelacji nadprzewodnictwa i tzw. „ciśnienia chemicznego”.

Otrzymane kryształy były następnie poddane badaniom strukturalnym, magnetycznym i transportowym. Dzięki użytym wyrafinowanym technikom badawczym, takim jak dyfrakcja neutronów, spektroskopia mionów, pomiary oporu elektrycznego pod ciśnieniem, możliwe było potwierdzenie współlistnienia nadprzewodnictwa i uporządkowania antyferromagnetycznego z  $T_N = 478.5$  K [H3].

#### Ad. 2

Projekt związany z nadprzewodnikami hybrydowymi na bazie selenku żelaza dowodzi gruntownego przygotowania chemicznego Pani dr Krztoń-Maziopy. O ile synteza związków opisanych w pozostałych trzech punktach mogła być – moim zdaniem – przeprowadzona przez doświadczanego fizyka zajmującego się preparatyką, to synteza  $\text{Li}_x(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_y\text{Fe}_{2-z}\text{Se}_2$  byłaby co najmniej trudna. Pani dr Krztoń-Maziopa opracowała metodę na wprowadzenie adduktów litowo-pirydynowych między warstwy  $\text{FeSe}$ , a tym samym otrzymała nowy związek chemiczny wykazujący nadprzewodnictwo w temperaturze krytycznej  $T_c = 45$  K. Jest to temperatura bliska rekordowej  $T_c = 55$  K dla rodziny nadprzewodników na bazie żelaza – obserwowanej dla  $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ . Zwracam uwagę, że  $\text{Li}_x(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_y\text{Fe}_{2-z}\text{Se}_2$  jest nadprzewodnikiem, dla którego temperatura krytyczna  $T_c$  jest jedną z najwyższych opisanych kiedykolwiek przez polskiego naukowca. Pani dr Krztoń-Maziopa zauważyła, że aby otrzymać objętościowe nadprzewodnictwo (silny sygnał Meissnera) dla  $\text{Li}_x(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_y\text{Fe}_{2-z}\text{Se}_2$ , konieczny jest dodatkowy proces wygrzewania próbek w stosunkowo niskiej temperaturze wynoszącej  $215^\circ\text{C}$ .

Pewnym niedosytem w oczywistym sukcesie Habilitantki, jest brak wyjaśnienia podwójnego przejścia oporowego do stanu nadprzewodnictwa. Pomiar temperaturowej zależności oporu elektrycznego w polu magnetycznym sięgającym 9T (wstawka na rysunku 5), sugeruje bardzo wysokie drugie pole krytyczne ( $H_{c2}$ ). Oszacowanie  $H_{c2}$  jest w tym przypadku dość kłopotliwe. Powodem jest występowanie wspomnianej wyżej drugiej fazy nadprzewodzącej.

W pracy [H6] znaleźć można doniesienie o udanej syntezie związków z cięższymi metalami alkalicznymi: Na, K i Rb. Dyfraktogramy wraz z analizą LeBail’ą są przekonującym dowodem na otrzymanie związków  $\text{Na}_x(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_y\text{Fe}_{2-z}\text{Se}_2$ ,  $\text{K}_x(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_y\text{Fe}_{2-z}\text{Se}_2$  i  $\text{Rb}_x(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_y\text{Fe}_{2-z}\text{Se}_2$ , jednak silny sygnał diamagnetyczny nie był obserwowany.

W publikacji, która ukazała się w prestiżowym Physical Review Letters [H9], grupa z PSI przedstawiła wyniki badań spektroskopii mionów ( $\mu$ SR) na próbce  $\text{Li}_x(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_y\text{Fe}_{2-z}\text{Se}_2$  przygotowanej przez Panią dr Krztoń-Maziopę. Technika  $\mu$ SR pokazała: (1) współistnienie uporządkowanej fazy magnetycznej i nadprzewodnictwa; (2) dwuwymiarowy charakter nadprzewodnictwa; (3) występowanie dwóch przerw energetycznych (typu s) związanych ze zjawiskiem nadprzewodnictwa. Nie jest dla mnie jasne, dlaczego do badań  $\mu$ SR wybrana została próbka  $\text{Li}_x(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_y\text{Fe}_{2-z}\text{Se}_2$  z  $T_c$  około 40 K (5 K niższym niż w próbce opisanej w [H6]) i silnym sygnałem magnetycznym w stanie normalnym, który najpewniej pochodzi od nieprzereagowanego żelaza.

Badania spektroskopii Mössbauera dla wygrzewanej próbki  $\text{Li}_x(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_y\text{Fe}_{2-z}\text{Se}_2$  pokazały występowanie innych faz w skali mikroskopowej [H12].

#### Ad. 3

Pomimo niskiej temperatury krytycznej związku  $\text{LaO}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{BiSe}_2$  opisanego w publikacji [H10], uważam projekt i publikację za bardzo interesujące. Jest to związane z tym, że: (1) Pani dr Krztoń-Maziopa opracowała metodę syntezy i otrzymała nowy związek chemiczny; (2) materiał został gruntownie przebadany z zastosowaniem wyrafinowanych technik, takich jak dyfrakcja neutronów i spektroskopia mionów; (3) ostatnia z technik potwierdziła nadprzewodnictwo objętościowe w badanym materiale.

Pozornie związek ten nie wpisuje się w rodzinę omawianych tu innych nadprzewodników. Powodem, dla którego dr Krztoń-Maziopa dodała pracę [H10] do recenzowanego wniosku jest zapewne struktura krystaliczna typu  $\text{ZrCuSiAs}$ . Płaszczyznami „aktywnymi” zamiast  $\text{FeSe}$  są w tym przypadku płaszczyzny  $\text{BiSe}_2$ . Habilitantka zwraca uwagę na brak nadprzewodnictwa w związkach  $\text{LaO}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{BiTe}_2$ ,  $\text{LaO}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{SbS}_2$ , a także na dwukrotnie słabszy sygnał nadprzewodzący dla związku  $\text{LaO}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{BiS}_2$ . Ostatniego przypadku nie da się wytłumaczyć mniejszym efektem „ciśnienia chemicznego”. Podobnie trudno jest analizować i porównywać „ciśnienie chemiczne” występujące dla  $\text{LaO}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{SbS}_2$  i  $\text{LaO}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{BiSe}_2$ . Brakuje w tym przypadku podanych wartości odległości między warstwami  $\text{Bi}(\text{Sb})$  a  $\text{Se}(\text{S}$  lub  $\text{Te})$ .

#### Ad. 4

Pani dr Krztoń-Maziopa jako pierwsza otrzymała kryształy związku  $\text{BaFe}_2\text{Se}_3$ , a następnie przeprowadziła badania dyfrakcji promieniowania synchrotronowego w ESRF (linia BM1A), a także określiła strukturę magnetyczną  $\text{BaFe}_2\text{Se}_3$  za pomocą dyfrakcji neutronów (PSI). Wyniki zawarte są w publikacji [H2]. Już w samym tytule autorzy sugerują występowanie zjawiska nadprzewodnictwa ( $T_c = 11$  K), przy czym zwracają uwagę, że szacunkowa zawartość fazy nadprzewodzącej to tylko 1%. W istocie nadprzewodnictwo

w stechiometrycznym  $\text{BaFe}_2\text{Se}_3$  (pod normalnym ciśnieniem) nie zostało dotąd zaobserwowane.

Ponadto przeprowadzone zostały badania spektroskopii Mössbauera, które wykazały uporządkowanie magnetyczne i niestabilność  $\text{BaFe}_2\text{Se}_3$  w powietrzu [H11].

IOP Publishing docenił serię publikacji (JPCM) Pani dr Krztoń-Maziopy i przyznał jej 3 wyróżnienia (2011, 2012 i 2015) za: „substantial advances or significant breakthroughs, a high degree of novelty and significant impact on future research for IOP Select”.

Poza krytycznymi uwagami, które pojawiły się wyżej i dotyczyły konkretnych projektów, chciałbym dodać dwie związane z całością wniosku.

Po pierwsze – nie jest oczywiste dlaczego Pani dr Krztoń-Maziopa w swoich badaniach nie stosowała bardzo użytecznej metody eksperymentalnej, tj. pomiaru ciepła właściwego. Obok podatności magnetycznej, oporu elektrycznego, to właśnie analiza danych ciepła właściwego dostarcza informacje nt. zarówno stanu nadprzewodzącego, jak i normalnego. Przede wszystkim jednak potwierdza występowanie nadprzewodnictwa objętościowego. Jestem świadom, że ilość fazy nadprzewodzącej i magnetycznej zdecydowanie dokładniej określa pomiar spektroskopii mionów, który przez dr Krztoń-Maziopę był w wielu przypadkach stosowany.

Druga uwaga dotyczy niefortunnego – moim zdaniem – tytułu osiągnięcia naukowego. Bezpośrednie powiązanie ciśnienia chemicznego i zjawiska nadprzewodnictwa znaleźć można jedynie w publikacjach nt.  $\text{Cs}_{0.8}\text{Fe}_2\text{Se}_2$  [H1],  $\text{LaO}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{BiSe}_2$  [H10] i pracy przeglądowej [H13]. Tytuł serii publikacji przedstawionych do recenzji powinien podkreślać fakt syntezy i badań stanu nadprzewodzącego nowych, warstwowych związków nadprzewodnikowych. Jakkolwiek opis osiągnięcia nie w pełni zgadza się z tytułem, to uważam, że opis jest jedynie materiałem pomocniczym w procesie recenzji i nie zwalnia recenzenta od zapoznania się z publikacjami [H1] – [H13]. Ich lektura utwierdza mnie w przekonaniu, że Pani dr Krztoń-Maziopa jest aktywnym naukowcem, współpracującym z wiodącymi ośrodkami naukowymi. Z całą pewnością powinna zbudować własną grupę naukową i dzielić doświadczenie ze swoimi doktorantami.

W podsumowaniu tej części recenzji pragnę podkreślić, że Pani Krztoń-Maziopa przeprowadziła syntezę i opisała trzy nowe materiały nadprzewodzące z temperaturami krytycznymi 27 K ( $\text{Cs}_{0.8}\text{Fe}_2\text{Se}_{1.96}$ ), 45 K ( $\text{Li}_x(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_y\text{Fe}_{2-z}\text{Se}_2$ ) i 2.6 K ( $\text{LaO}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{BiSe}_2$ ). Jest to wynik imponujący i jako taki może stanowić podstawę wniosku o przeprowadzenie postępowania habilitacyjnego.

## Ocena pozostałego dorobku naukowego i osiągnięć dydaktycznych

Poza 13 publikacjami stanowiącymi podstawę wniosku o postępowanie habilitacyjne, Pani dr Krztoń-Maziopa występuje jako współautorka kolejnych 36 prac, w tym aż 11 prac, które ukazały się w Physical Review B. Swoje wyniki Pani dr Krztoń-Maziopa prezentowała na wielu krajowych i międzynarodowych konferencjach naukowych, również jako zaproszony wykładowca. Pośrednio stanowi to potwierdzenie aktywnego udziału Habilitantki w omawianych tu projektach.

Osiągnięcia dydaktyczne to przede wszystkim przygotowanie i prowadzenie wykładów autorskich: „Chemia nieorganicznych materiałów funkcjonalnych” i „Materiały inteligentne – właściwości i zastosowania”. Należy również wspomnieć o pełnieniu roli promotora w 12 pracach magisterskich i 4 pracach inżynierskich. Jakkolwiek Pani dr Krztoń-Maziopa nie pełniła dotąd roli promotora pomocniczego, to od października ubiegłego roku jest opiekunem naukowym nad doktorantem.

**Uważam, że przedstawione przez Panią dr inż. Annę Krztoń-Maziopę jednotematyczne publikacje naukowe stanowią wartościowe osiągnięcie naukowe. Istotny wkład prac do chemii i fizyki ciała stałego, potwierdzony przez wyjątkowo wysoką liczbę cytowań, a co za tym idzie index H autorki, mogą stanowić podstawę dla Rady Wydziału Chemicznego Politechniki Warszawskiej do nominacji rozprawy habilitacyjnej do Nagrody Premiera RP.**

W oparciu o:

\* ustawę z dnia 14 marca 2003 o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule naukowym w zakresie sztuki (Dz.U. nr 65, poz. 595, Dz.U. z 2005 roku, nr 164, poz. 1365, Dz.U. z 2011 roku, nr 84, poz. 455);

\* rozporządzenie Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego z dnia 1 września 2011, w sprawie kryteriów oceny osiągnięć osoby ubiegającej się o nadanie stopnia doktora habilitowanego ( Dz.U. nr 196, poz. 1165);

**wnioskuje o dopuszczenie Pani dr inż. Anny Krztoń-Maziopy do dalszych etapów przewodu habilitacyjnego.**



dr hab. inż. Tomasz Klimczuk  
prof. nadzw. Politechniki Gdańskiej