

Warszawa, 23 października 2023

Prof. dr hab. Radosław Przeniosło
Wydział Fizyki
Uniwersytetu Warszawskiego
ul. Pasteura 5
02-093 Warszawa

**Opinia o osiągnięciu naukowym dr inż. Edyty Piskorskiej-Hommel zatytułowanym
„Wyznaczenie struktury lokalnej oraz elektronowej materiałów funkcjonalnych za
pomocą rentgenowskiej spektroskopii absorpcyjnej”
oraz o jej działalności naukowej, dydaktycznej i organizacyjnej.**

Ocena osiągnięcia naukowego

Przedstawione do oceny osiągnięcie naukowe dr inż. Edyty Piskorskiej-Hommel zatytułowane „*Wyznaczenie struktury lokalnej oraz elektronowej materiałów funkcjonalnych za pomocą rentgenowskiej spektroskopii absorpcyjnej*” stanowi cykl dziewięciu wieloautorskich artykułów naukowych opublikowanych w czasopiśmie z listy filadelfijskiej. Publikacje są zdecydowanie jednotematyczne i dotyczą zagadnień wymienionych w tytule. Wyniki prac są ważne zarówno z punktu widzenia badań podstawowych, jak też mają istotne znaczenie w możliwych zastosowaniach badanych materiałów. Badania dotyczą wielu zagadnień, w szczególności są to elementy półprzewodnikowe: kropki kwantowe CdSe [H1], GaN domieszkowany manganem [H2-H4] katalizatory na bazie Fe₃O₄ domieszkowanego Pd [H5], katalizatory na bazie CeO₂ domieszkowanego Pd [H6-H7] a także tzw. sieci metalo-organiczne czyli układy porowate które mogą mieć zastosowanie m.in. jako sita jonowe, ogniwa paliwowe lub multiferroiki [H8]. Ostatnia praca [H9] dotyczy badania przejścia fazowego typu porządek-nieporządek w związku RbNbWO₆ o strukturze zdeformowanego pyrochloru. Podstawą badań jest znakomita selektywność metody rentgenowskiej spektroskopii absorpcyjnej na wybrany pierwiastek – metoda może dostarczyć informacji o geometrii otoczenia atomów wybranego pierwiastka i może być stosowana nawet dla stosunkowo małych stężeń a także dla układów z częściowym nieporządkiem. Przedstawione badania mają charakter interdyscyplinarny i chociaż łączy je zastosowana metoda spektroskopii rentgenowskiej która jest tradycyjnie przypisana do fizyki, to uzyskane wnioski są także ważne dla rozwoju chemii, inżynierii materiałowej i nanotechnologii.

Kandydatka opisała wyniki pomiarów kropek kwantowych CdSe hodowanych na podłożach ZnSe [H1] wykonanych dwoma metodami, tj. EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) na linii BM-08 w ESRF Grenoble oraz metodą DAFS (Diffraction Anomalous Fine Structure) na linii BM-02 w ESRF Grenoble. Badania EXAFS uśredniające po całej objętości próbek wykazały średnią zawartość ok. 40% Cd. W przedstawionych badaniach szczególnie ważna była selektywność metody DAFS która dostarcza informacji o obszarach otaczających jony Cd, ale tylko w obszarach które spełniają warunki dyfrakcji, tj. odpowiadają wybranym wartościom odległości międzypłaszczyznowej. Uzyskano stąd informację, że we wnętrzu kropek kwantowych odległości najbliższych sąsiadów Cd-Se oraz Zn-Se są takie same jak dla zrelaksowanej struktury $Cd_xZn_{1-x}Se$ i odnotowuje się niskie naprężenia. W obszarach poza kropkami kwantowymi zawartość Cd jest znacznie podwyższona, może sięgać do ok. 70% i jest tam znacznie większy nieporządek. Kandydatka skomentowała wpływ metody Migration Enhanced Epitaxy (MEE) zastosowanej podczas wzrostu warstwy przykrywającej, która jej zdaniem prowadzi do powstawania obszarów wzbogaconych w Cd. Badania kropek kwantowych CdSe hodowanych na podłożach ZnSe przedstawione w pracy [H1] uważam za najważniejsze dokonanie w całym Autoreferacie. Moja wysoka ocena wynika z zastosowania kombinacji metody DAFS i EXAFS która daje najdokładniejsze 'lokalne' informacje jak i też ze względu na ważne zastosowania kropek kwantowych we współczesnej technologii.

W drugiej części dotyczącej półprzewodników kandydatka przedstawiła badania GaN domieszkowanego manganem, tj. $Ga_{1-x}Mn_xN$ dla zawartości $x=0.05, 0.07$ oraz 0.1 [H2]. Pomiar w obszarze bliskim krawędzi absorpcji K manganu, tzw. XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) wykazały podobny kształt sygnału XANES dla zawartości Mn od 0.05 do 0.10, tj dla każdej zawartości $0.05 < x < 0.1$ zarówno wartościowość jak i lokalne otoczenie jonów manganu są bardzo podobne. Badania potwierdziły, że znakomita większość atomów Mn podstawia pozycje zajmowane przez Ga w sieci krystalicznej GaN, a znaczna mniejszość pozycje międzywęzłowe. W pracy [H3] zmierzono widma EXAFS dla wiązki skierowanej w kierunku prawie równoległym i prawie prostopadłym do osi c. Badania te pokazały obecność tlenu w bliskim otoczeniu Mn dla wszystkich zbadanych składów a także obecność luk azotowych dla próbek o zawartości Mn 0.10. Badania EXAFS oraz XANES przeprowadzone dla wzorców zawierających jony Mn^{4+} , Mn^{3+} oraz Mn^{2+} pokazały, że w GaN domieszkowanym Mn dominują jony Mn^{3+} [H4]. Prace półprzewodnikowe [H1-H4] zostały opublikowane w latach 2012-2018 przez spore zespoły badawcze ale warto podkreślić, że badania DAFS, EXAFS i XANES, których głównym wykonawcą była Kandydatka, zajmują tu dominującą rolę.

W następnej części pracy opisane są badania katalizatorów na bazie Fe_3O_4 domieszkowanych Pd [H5]. Związki te były przygotowane metodą flame-spray pyrolysis, dzięki której można otrzymać tlenki bez metalicznych aglomeratów Pd. Otrzymano tą metodą próbki o zawartościach Pd od 0.1% do 10%. Motywacją w/w badań jest możliwość konwersji

mieszaniny CO oraz H₂ na węglowodory w wyniku tzw. reakcji Fishera-Tropscha co daje możliwość zastosowania w przemyśle petrochemicznym. Kandydatka opisała badania EXAFS na krawędzi Pd oraz Fe które wykazały znaczne zmiany otoczenia Pd oraz Fe podczas działania katalizatora, co prowadzi m.in. do powstawania metalicznych skupisk, szczególnie w próbkach o zawartości Pd 10%. Uzyskane wyniki mają znaczenie dla optymalizacji procesu przygotowywania i użytkowania katalizatorów. Praca [H5] zyskała spore uznanie społeczności badaczy i ma już 29 cytowań, i jest najwyżej cytowaną pracą w kolekcji H1- H9.

Kandydatka opisała też badania drugiej rodziny katalizatorów, opartych o CeO₂ domieszkowanych Pd oraz Yb [H6]. Nowością metodologiczną było wykonanie badań EXAFS in-situ z katalizatorem w warunkach roboczych, tj. podczas cykli wygrzewania i chłodzenia w kontrolowanej atmosferze utleniającej i redukującej. Najważniejszym wnioskiem z tych badań, jest wykazanie zdolności do samoregeneracji podwójnie domieszkowanego katalizatora CeO₂ (Pd,Yb). W pracy [H7] opisane są wyniki pomiarów XANES na linii L₃ Ce dla tych samych materiałów. Ważnym wnioskiem jest pokazanie że w warunkach redukujących w temperaturach rzędu 70-80°C rośnie zawartość Ce³⁺ kosztem Ce⁴⁺ [H7].

W następnej części Autoreferatu Kandydatka opisała badania sieci metalo-organicznycch z jonami żelaza typu DetAF₂Fe oraz DMAFe₂, tj. opartymi o mrówczany [H8]. Badania EXAFS dla krawędzi K żelaza zostały wykonane dla temperatur w pobliżu przejścia fazowego porządek-nieporządek ok. 155K dla DMAFe₂ oraz ok. 240K dla DetAF₂Fe. Badania wykazały, że zarówno poniżej jak i powyżej temperatury przejścia fazowego występuje podobna liczba jonów Fe²⁺ oraz Fe³⁺ ale zmienia się stopień uporządkowania, tj. zmienia się czynnik Debye'a-Wallera.

W ostatniej części przedstawiono badania związku z rodziny zdefektowanych pyrochlorów RbNbWO₆ [H9]. Układ ten wykazuje przejście fazowe od symetrii tetragonalnej do regularnej w temperaturze 395K. Przeprowadzone badania stanowią kontynuację badań dyfrakcji rentgenowskiej które wykazały istnienie częściowego nieporządku w fazie wysokotemperaturowej. Informację o charakterze tego częściowego nieporządku była uzyskana z rozpraszania dyfuzyjnego (praca w Journal of Solid State Chem. (2015) wykonana bez udziału Kandydatki) i miała charakter częściowo jakościowy. Kandydatka wykonała pomiary EXAFS na linii L₃ wolframu i wyznaczyła rozkład odległości W-O dla obydwu faz [H9]. Badania metodą EXAFS pokazały, że pomimo znaczących różnic w obrazie dyfrakcyjnym kryształu przed i po przejściu fazowym, lokalne otoczenie atomów wolframu ma podobną geometrię w obydwu fazach.

Kandydatka wykonując prace [H1-H5] w początkowych latach (2011-2018) zdobywała doświadczenie dołączając do większych zespołów badawczych. Wyraźnie widać, że prace [H6-H9] wykonane po 2018 były wykonywane w lokalnych i znacznie mniejszych zespołach badawczych. Ta część działalności pokazuje znaczącą samodzielność naukową dr inż. Edyty Piskorskiej-Hommel i świadczy pozytywnie o całości materiału będącego podstawą habilitacji. Kandydatka nie uwypukliła w Autoreferacie dwóch kwestii. Po pierwsze podała tylko bardzo pobieżne informacje o liniach pomiarowych przy synchrotronach które były zastosowane w badaniach. W całej habilitacji były to linie z trzech źródeł: ESRF, Hasylab, Soleil. Wiadomo, że dostęp do źródeł wymaga przejścia przez procedurę konkursu w trudnej międzynarodowej konkurencji, tzw. beamtime-proposals. W konkursie trzeba przedstawić projekt który ma szanse sukcesu - i nie jest to łatwe zadanie – a Kandydatka wykonała takich projektów bardzo dużo. Po drugie, nie uwypuklona została rola obliczeń modelowych widm EXAFS i XANES oraz obliczeń potrzebnych do dopasowywania widm. Kandydatka, przedstawiając prace [H1-H9] wykazała się dobrą znajomością warsztatową i sprawnością w używaniu specjalistycznego oprogramowania. W Autoreferacie znajduje się zwykle widmo EXAFS lub XANES a potem tabela z uzyskanymi parametrami, a trzeba zdawać sobie sprawę, że po drodze są dość złożone obliczenia.

Podsumowując osiągnięcie naukowe oparte o prace [H1-H9] uważam za ważne, interesujące, różnorodne i bardzo dobrze udokumentowane. Moja ocena jest zdecydowanie pozytywna.

Ocena dorobku naukowego (poza osiągnięciem przedstawionym do oceny)

Dr inż. Edyta Piskorska-Hommel jest współautorem 10 prac wykonanych podczas przygotowania doktoratu oraz 17 prac wykonanych po doktoracie (z wyłączeniem prac H1-H9) co daje łącznie 36 prac. Prace te dotyczą także techniki EXAFS zastosowanych do różnych układów, w większości półprzewodnikowych. W tej kolekcji prac wyróżniają się badania materiałów super-twardych na bazie BN (dwie prace mające ponad 50 cytowań) oraz prace o GaN (kilka prac o ponad 20 cytowaniach). Wszystkie prace Kandydatki były cytowane 306 razy (bez autocytowań), co daje dość wysoką średnią 8,5 cytowań na pracę. Indeks Hirscha, $h=10$ jest akceptowanym wynikiem dla kandydatów do habilitacji w dziedzinie fizyki.

Ocena działalności dydaktycznej i organizacyjnej

Dr Edyta Piskorska-Hommel jest znana w środowisku użytkowników promieniowania synchrotronowego. Od ponad 20 lat jest uczestnikiem krajowych i międzynarodowych konferencji organizowanych przez to środowisko. Brała udział w organizacji ośmiu konferencji naukowych. Jej działalność jest pozytywnie oceniana toteż od 2019 do chwili obecnej pełni funkcję Sekretarza Polskiego Towarzystwa Promienowania Synchrotronowego. Została też zaproszona do udziału w niemieckim Komitecie Committee Research with Synchrotron

Radiation. Była też kierownikiem jednego grantu NCN oraz wykonawcą w dwóch niemieckich grantach. Jej działalność organizacyjną na rzecz środowiska naukowego oceniam pozytywnie.

Jako pracownik IF PAN a następnie INTiBS we Wrocławiu dr inż Edyta Piskorska Hommel miała ograniczone możliwości prowadzenia pracy dydaktycznej i opieki nad studentami. Mimo to prowadziła wykłady dla doktorantów INTiBS i była promotorem pomocniczym dwóch doktoratów wdrożeniowych w INTiBS.

Podsumowanie

Po zapoznaniu się z opisem osiągnięcia naukowego oraz całościowego dorobku naukowego, organizacyjnego i dydaktycznego stwierdzam, że dr inż Edyta Piskorska-Hommel jest dojrzałą badaczką. Wykazała się dobrą motywacją, konsekwencją i intuicją fizyczną, dzięki którym osiągnęła istotne wyniki badań interdyscyplinarnych które są potencjalnie istotne w kilku dziedzinach, m. in. fizyce, chemii, nanotechnologii, inżynierii materiałowej. W mojej ocenie Kandydatka spełnia ustawowe i zwyczajowe kryteria wymagane przy habilitacji. Wnoszę o dopuszczenie dr inż. Edyty Piskorskiej-Hommel do dalszych etapów procedury habilitacyjnej.