



AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA
IM. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE

POLITECHNIKA GDAŃSKA
BIURO RADY DYSCYPLINY NAUKOWEJ
INŻYNIERIA MATERIAŁOWA

Wpłynęła data 13.01.2026
L.dz. 3/2026
Podpis [signature]

Wydział Fizyki i Informatyki Stosowanej

dr hab. inż. Wojciech Tabiś, prof. AGH
Katedra Fizyki Ciała Stałego
ul. Reymonta 21b (paw. D-7, pok. 124)
30-059 Kraków
wtabis@agh.edu.pl
+ 48 12 617 5734

Kraków, 2026-01-07



RPW/970/2026 P
Data: 2026-01-12

RECENZJA rozprawy doktorskiej

mgr. inż. Hanny Świątek

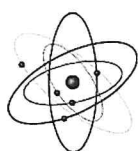
pt. „**Synteza i badania własności fizycznych wybranych
trójskładnikowych pniktodów**”

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska została wykonana pod kierownictwem naukowym prof. dr. hab. inż. Tomasza Klimczuka w Instytucie Nanotechnologii i Inżynierii Materiałowej, na Wydziale Fizyki Technicznej i Matematyki Stosowanej Politechniki Gdańskiej.

Uwagi ogólne:

Niniejsza rozprawa doktorska poświęcona jest syntezie, charakteryzacji strukturalnej oraz badaniom własności fizycznych nowych i słabo poznanych związków międzymetalicznych, należących do rodzin: $ATPn$, AMg_2Pn_2 oraz $A_4T_7Pn_6$, gdzie A oznacza metal ziem alkalicznych lub iterb, T to metal przejściowy, a Pn to pniktogen. Motywacją do podjęcia badań była możliwość otrzymania nowych faz krystalicznych oraz potrzeba systematycznego poznania ich struktury i własności fizycznych, w szczególności w kontekście materiałów o potencjalnie nietrywialnej strukturze elektronowej oraz nadprzewodnictwa.

W rozprawie przedstawiono szeroko zakrojone badania eksperymentalne obejmujące opracowanie lub ulepszenie procedur syntezy monokryształów i próbek polikrystalicznych metodami topnikowymi oraz reakcji w stanie stałym, analizę struktury krystalicznej z wykorzystaniem dyfrakcji rentgenowskiej, a także badania własności transportowych, magnetycznych oraz termodynamicznych. Praca zawiera systematyczną charakterystykę badanych związków wraz z omówieniem zależności pomiędzy składem



Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie
Wydział Fizyki i Informatyki Stosowanej

al. A. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków, tel. +48 12 617 2951, +48 12 633 3740, fax +48 12 634 00 10
e-mail: fizagh@fis.agh.edu.pl, www.fis.agh.edu.pl/
nr konta bankowego: 96 1240 4722 1111 0000 4858 2922
Regon: 000001577, NIP: 675 000 19 23

chemicznym, strukturą krystaliczną i obserwowanymi własnościami fizycznymi.

Istotną część rozprawy stanowią badania związków z rodziny $A_4T_7Pn_6$, w tym identyfikacja i szczegółowa charakterystyka związku $Mg_4Pd_7As_6$, dla którego przeprowadzono analizę strukturalną oraz systematyczne badania własności nadprzewodzących. Uzupełnieniem zasadniczych wyników są liczne próby syntezy innych pokrewnych układów, które pozwoliły na określenie zakresu stabilności badanych faz oraz ograniczeń zastosowanych metod syntezy.

Tematyka rozprawy wpisuje się w aktualne kierunki badań nad nowymi materiałami międzymetalicznymi o złożonych własnościach elektronowych i magnetycznych. Rozprawa doktorska mgr inż. Hanny Świątek stanowi spójne opracowanie obejmujące pełny cykl badań materiałowych, od syntezy i analizy struktury po szczegółową charakteryzację własności fizycznych badanych związków.

Układ rozprawy doktorskiej:

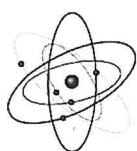
Przedłożona do recenzji rozprawa została przygotowana w formie monografii liczącej 125 stron maszynopisu w języku angielskim. Praca zawiera kolejno „Abstract” w języku angielskim, „Streszczenie” w języku polskim, „Contents” oraz rozdział „Aim and Scope of the Work”. Część wprowadzającą stanowi rozdział „Introduction”, zawierający zwięzły opis podstawowych zagadnień związanych z tematyką rozprawy, natomiast rozdział „Methodology” obejmuje opis zastosowanych metod syntezy oraz charakteryzacji badanych próbek. Zasadniczą część rozprawy tworzą rozdziały „ $ATPn$ Compounds”, „ AMg_2Pn_2 Compounds” oraz „ $A_4T_7Pn_6$ Compounds”, poświęcone syntezie, analizie struktury krystalicznej oraz badaniom własności fizycznych otrzymanych związków, a część tę zamyka rozdział „Summary”, w którym zestawiono najważniejsze wyniki i wnioski wynikające z przeprowadzonych badań. Rozprawę uzupełnia „Appendix: A Supplementary Material for Chapter 5”, zawierający kopię artykułu *Uncovering surface states of the Dirac semimetal $BaMg_2Bi_2$* , który zostanie opublikowany w *Physical Review B*, prezentującego wyniki badań będących bezpośrednią konsekwencją niniejszej rozprawy. Całość dopełniają „Bibliography” licząca 88 pozycji literaturowych, „List of Figures” oraz „List of Tables”.

Zawartość oraz wartość naukowa rozprawy:

Rozdział 1 zawiera zwięzłe wprowadzenie, w którym Autorka przedstawiła syntetycznie motywację do podjęcia badań, określiła cele pracy i sformułowała hipotezę. Przedstawiła również ogólny zarys badań.

Rozdział 2 poświęcony został omówieniu podstawowych zagadnień związanych z szeroko rozumianymi materiałami kwantowymi. W szczególności przedstawiono zwięzły rys historyczny nadprzewodnictwa, obejmujący odkrycie tego zjawiska oraz podstawowe modele opisujące stan nadprzewodzący, w tym modele Londonów, Ginzburga–Landaua oraz BCS. W rozdziale tym zaprezentowano również podstawową charakterystykę klas materiałów będących przedmiotem niniejszej rozprawy, tj. związków typu $ATPn$, AMg_2Pn_2 , $A_4T_7Pn_6$

Rozdział 3 zawiera opis zastosowanej metodologii badawczej. Przedstawiono metody syntezy materiałów, obejmujące reakcje w stanie stałym dla próbek polikrystalicznych oraz metodę wzrostu z topnika (flux growth) dla monokryształów. Omówiono również podstawowe techniki



Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie

Wydział Fizyki i Informatyki Stosowanej

al. A. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków, tel. +48 12 617 2951, +48 12 633 3740, fax +48 12 634 00 10

e-mail: fizagh@fis.agh.edu.pl, www.fis.agh.edu.pl/

nr konta bankowego: 96 1240 4722 1111 0000 4858 2922

Regon: 000001577, NIP: 675 000 19 23

charakteryzacji otrzymanych materiałów, w tym proszkową dyfrakcję rentgenowską (pXRD) oraz analizę składu chemicznego metodą EDX. Zaprezentowano także metody pomiarów własności fizycznych z wykorzystaniem systemu PPMS wyposażonego w magnes o indukcji do 9 T, obejmujące pomiary transportu elektrycznego, pojemności cieplnej oraz magnetyzacji metodą VSM, a także pomiary magnetyczne przeprowadzone za pomocą magnetometru SQUID na Uniwersytecie Johnsa Hopkinsa w Baltimore.

Rozdział 4 stanowi jeden z głównych rozdziałów rozprawy i poświęcony jest syntezie oraz charakteryzacji związków z rodziny $ATPn$. W podrozdziale 4.1 przedstawiono procedury syntezy oraz warunki wzrostu monokryształów związków zawierających metale ziem alkalicznych Ca, Sr i Ba, a także Yb. Omówiono otrzymywanie monokryształów związków $CaAgBi$, $CaAgAs$, $SrAgBi$, $SrAgAs$, $BaAgBi$ i $BaAgAs$ oraz $YbAgBi$ i $YbCuBi$ z zastosowaniem metody self-flux, głównie z wykorzystaniem topnika bizmutowego.

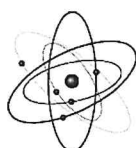
Zaprezentowano wpływ składu wsadu, nadmiaru srebra, rodzaju topnika oraz profilu temperaturowego na przebieg wzrostu i morfologię kryształów. Strukturę krystaliczną otrzymanych próbek scharakteryzowano na podstawie proszkowej dyfrakcji rentgenowskiej, z wyznaczeniem parametrów sieciowych oraz identyfikacją ewentualnych faz wtórnych. W podrozdziale opisano również próby częściowego podstawiania dwuwartościowego kationu A jonami metali ziem rzadkich (La, Eu) w związkach $SrAgBi$, $SrAgAs$, $BaAgBi$ i $BaAgAs$, motywowane badaniami struktury elektronowej. Przedstawiono także obserwacje dotyczące stabilności chemicznej wybranych związków oraz ograniczeń zastosowanych metod syntezy.

Podrozdział 4.2 poświęcono badaniom własności fizycznych monokrystalicznych związków z rodziny $ATPn$. Oporność właściwa próbek $CaAgBi$, $SrAgBi$, $YbCuBi$ oraz $YbAgBi$, mierzona w zakresie temperatur od 1,9 K do 300 K, wykazała metaliczny charakter przewodnictwa dla wszystkich badanych związków, z umiarkowanymi wartościami oporności resztkowej (RRR), porównywalnymi z danymi literaturowymi.

W niskich temperaturach dla $SrAgBi$ oraz $YbAgBi$ zaobserwowano obniżenie rezystywności, jednak nie stwierdzono jednoznacznych oznak przejścia do stanu nadprzewodzącego w dostępnym zakresie pomiarowym. Przedstawiono również wyniki pomiarów magnetorezystancji w temperaturze 1,9 K i w polu magnetycznym do 9 T, które wykazały dodatnią magnetorezystancję dla wszystkich próbek, przy czym najwyższe wartości uzyskano dla $YbCuBi$.

Analiza pojemności cieplnej w zakresie temperatur od 1,9 K do 260 K nie ujawniła przejść fazowych, a dopasowanie danych w niskich temperaturach wskazuje na znikomy wkład elektronowy ($\gamma \approx 0$). Wyznaczone temperatury Debye'a nie wykazują jednoznacznego trendu systematycznego. Dla związków zawierających iterb przeprowadzono dodatkowo pomiary podatności magnetycznej, które wskazują na niemagnetyczny stan jonów Yb^{2+} oraz obecność jedynie śladowych domieszek paramagnetycznych.

Rozdział 5 poświęcony jest badaniom związków z rodziny AMg_2Pn_2 , gdzie A to Ba lub Sr, oraz Pn to Bi lub Sb. Przedstawione zostały wyniki syntezy, charakteryzacji strukturalnej oraz wybranych badań własności fizycznych czterech związków: $BaMg_2Bi_2$, $BaMg_2Sb_2$, $SrMg_2Bi_2$ oraz $SrMg_2Sb_2$.



W podrozdziale 5.1 opisano procedury wzrostu monokryształów metodą topnikową, z wykorzystaniem różnych proporcji pierwiastków wsadowych oraz profili temperaturowych. Osobno omówiono syntezę bizmutków i antymonków, wskazując na problemy związane z równoczesnym wzrostem faz wtórnych oraz sposoby ich eliminacji poprzez modyfikację stosunku $Mg:Pn$. Przedstawiono morfologię otrzymanych kryształów oraz wpływ parametrów syntezy na ich rozmiar i jakość.

Podrozdział 5.2 zawiera charakterystykę strukturalną i fizyczną otrzymanych monokryształów. Strukturę krystaliczną wszystkich czterech związków określono na podstawie proszkowej dyfrakcji rentgenowskiej, potwierdzając krystalizację w tej samej grupie przestrzennej oraz wyznaczając parametry sieciowe. Przeprowadzono analizę stabilności chemicznej związków w powietrzu oraz analizę składu chemicznego metodą EDX.

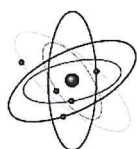
Zaprezentowano również wyniki pomiarów pojemności cieplnej w zakresie temperatur od 1,8 K do 200 K, które nie ujawniły obecności przejść fazowych. Analiza danych niskotemperaturowych została przeprowadzona z uwzględnieniem wkładów elektronowych i fononowych, a na jej podstawie wyznaczono współczynniki Sommerfelda oraz temperatury Debye'a. Podjęto także próby pomiarów oporności elektrycznej, jednak ze względu na degradację próbek w trakcie pomiarów nie uzyskano wiarygodnych danych transportowych.

Rozdział 6 poświęcony jest badaniom związków z rodziny $A_4T_7Pn_6$, skoncentrowanym na układach magnez–metal przejściowy–pniktogen. Punktem wyjścia rozdziału jest opis identyfikacji i syntezy wcześniej nieopisanego związku $Mg_4Pd_7As_6$, otrzymanego w toku prób syntezy innej fazy. Przedstawiono również motywację do poszukiwania analogów związków $Mg-Pd-Pn$ w kontekście doniesień literaturowych dotyczących nadprzewodnictwa w układach magnezowych.

W podrozdziale 6.1 opisano syntezę $Mg_4Pd_7As_6$ metodą reakcji w stanie stałym, w tym dobór prekursorów oraz wieloetapowe wygrzewania prowadzące do ograniczenia udziału faz ubocznych. Strukturę krystaliczną związku wyznaczono na podstawie proszkowej dyfrakcji rentgenowskiej z zastosowaniem rafinacji metodą Rietvelde, wraz z podaniem parametrów sieciowych i obsadzeń pozycji krystalograficznych. Omówiono wpływ niewielkich zmian temperatury syntezy na pojawianie się faz towarzyszących oraz przedstawiono próby wzrostu monokryształów z zastosowaniem topnika ołowiowego, zakończone analizą produktów reakcji.

W tej samej części rozdziału przedstawiono charakteryzację właściwości fizycznych $Mg_4Pd_7As_6$, obejmującą pomiary magnetyzacji ZFC/FC, izotermicznych krzywych $M(H)$, wyznaczenie pól krytycznych H_{c1} i H_{c2} , pomiary oporności elektrycznej w funkcji temperatury i pola magnetycznego oraz analizę danych w pobliżu przejścia nadprzewodzącego. Zaprezentowano również pomiary pojemności cieplnej w szerokim zakresie temperatur i pól magnetycznych, wraz z analizą wkładów elektronowych i fononowych oraz wyznaczeniem parametrów termodynamicznych i parametrów w formalizmie Ginzburga–Landaua.

Podrozdziały 6.2 i 6.3 zawierają opis prób otrzymania i charakteryzacji związków $Mg_4Ir_7As_6$ oraz $Mg_4Rh_7As_6$, obejmujących syntezy polikrystaliczne oraz próby wzrostu monokryształów metodą topnikową, analizę fazową metodą pXRD oraz wstępne pomiary magnetyczne w kierunku identyfikacji ewentualnego nadprzewodnictwa.



W podrozdziale 6.4 zestawiono dodatkowe próby syntezy innych związków z rodziny 4-7-6 i pokrewnych układów (*m.in.* $Mg_4Pt_7As_6$, $Mg_4Rh_7P_6$, $Mg_4Pd_7P_6$, a także serie $RE_4Ir_7Sb_6$ oraz $T_4Ir_7Ge_6$), z przedstawieniem zastosowanych metod (reakcje w stanie stałym, syntezy topnikowe, stapianie łukowe), identyfikacji produktów na podstawie pXRD oraz informacji o nieuzyskaniu docelowych faz w części eksperymentów.

Rozdział 7 stanowi zwięzłe podsumowanie i najważniejsze wnioski.

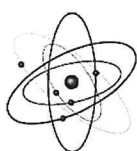
Podsumowując, rozprawa ma strukturę zwięzłą i przejrzystą. Poszczególne rozdziały zawierają informacje dotyczące zarówno literatury w zakresie prowadzonych badań jak i metodologii, analizy oraz dyskusji wyników. Ułatwieniem dla czytelnika byłoby zwięzłe streszczenie poszczególnych rozdziałów umieszczone we Wstępie lub na początku każdego indywidualnego rozdziału. Nie wpływa to jednak na wartość naukową rozprawy.

Język naukowy oraz strona edytorska rozprawy:

Język naukowy rozprawy jest staranny i precyzyjny, a sposób prezentacji zagadnień przez Autorkę nie budzi wątpliwości co do ich poprawnego zrozumienia. Oprawa graficzna pracy jest rzetelna, a przedstawione rysunki i wykresy są czytelne oraz właściwie opisane. Poza pojedynczym błędnym odwołaniem do rysunku 2.1 zamiast do rysunku 2.7, uchybienia edytorskie mają charakter nieznaczny i nie wpływają na merytoryczną ocenę rozprawy.

Uwagi i pytania do dyskusji podczas obrony:

- W rozdziale dotyczącym syntezy monokryształów związków z rodzin $ATPn$ oraz AMg_2Pn_2 przedstawiono liczne modyfikacje składu wsadu oraz profilu temperaturowego. Czy Autorka może wskazać, które z zastosowanych parametrów syntezy miały decydujący wpływ na jakość i rozmiar otrzymanych monokryształów, a które miały znaczenie drugorzędne? Jaka była strategia przy optymalizacji warunków syntezy?
- W badaniach oporności elektrycznej dla związków $SrAgBi$ oraz $YbAgBi$ zaobserwowano obniżenie rezystywności w niskich temperaturach, interpretowane jako efekt pochodzenia pozafazowego. Jakie dodatkowe eksperymenty mogłyby jednoznacznie potwierdzić lub wykluczyć objętościowy charakter nadprzewodnictwa w tych układach?
- W rozdziale poświęconym związkowi $Mg_4Pd_7As_6$ przedstawiono szczegółową analizę pól krytycznych. W szczególności górne pole krytyczne H_{c2} zostało wyznaczone na podstawie kryterium połowy spadku oporu w przejściu do stanu nadprzewodzącego. Z definicji jednak H_{c2} odpowiada polu, przy którym nadprzewodnictwo zostaje całkowicie wygaszone; w konsekwencji powinno ono być wyznaczone z krzywych oporu jako pole, przy którym pojawia się pierwsze odstępstwo oporu od przebiegu metalicznego przy obniżaniu temperatury. Proszę o komentarz, w jaki sposób zastosowanie takiego kryterium wpłynęłoby na wartości H_{c2} przedstawione w rozprawie oraz na wynikające z nich wnioski.
- W pracy zaprezentowano liczne próby syntezy związków pokrewnych z rodziny $A_4T_7Pn_6$, które nie doprowadziły do otrzymania docelowych faz. Jakie wnioski dotyczące stabilności tych układów oraz ograniczeń stosowanych metod syntezy można wyciągnąć na podstawie tych nieudanych prób?



Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie
Wydział Fizyki i Informatyki Stosowanej

al. A. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków, tel. +48 12 617 2951, +48 12 633 3740, fax +48 12 634 00 10
e-mail: fizagh@fis.agh.edu.pl, www.fis.agh.edu.pl/
nr konta bankowego: 96 1240 4722 1111 0000 4858 2922
Regon: 000001577, NIP: 675 000 19 23

- W kilku przypadkach stwierdzono znaczną wrażliwość badanych związków na działanie powietrza oraz degradację próbek w trakcie pomiarów transportowych. Czy Autorka widzi możliwość zastosowania alternatywnych metod przygotowania próbek lub technik pomiarowych, które pozwoliłyby obejść te ograniczenia?

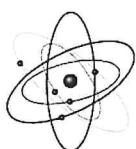
Osiągnięcia pracy:

Synteza nowych związków międzymetalicznych stanowi jeden z kluczowych elementów współczesnych badań w dziedzinie nauki o materiałach oraz fizyki i chemii ciała stałego, mających fundamentalne znaczenie zarówno poznawcze, jak i aplikacyjne. Proces ten wymaga dużej systematyczności, wytrwałości oraz umiejętności krytycznej analizy wyników pośrednich. Pomimo że nie wszystkie planowane układy udało się otrzymać w postaci jednofazowych materiałów, związki zsyntetyzowane w ramach niniejszej rozprawy stanowią istotny wkład w rozwój wiedzy o nowych materiałach międzymetalicznych.

Na szczególne podkreślenie zasługuje opracowanie i optymalizacja procedur syntezy monokryształów związków należących do rodzin $ATPn$, AMg_2Pn_2 oraz $A_4T_7Pn_6$, z wykorzystaniem metod topnikowych oraz reakcji w stanie stałym. Praca obejmuje systematyczne badania wpływu składu chemicznego, nadmiaru wybranych pierwiastków, rodzaju topnika oraz profilu temperaturowego na przebieg wzrostu kryształów, co umożliwiło otrzymanie materiałów o odpowiedniej jakości do dalszych badań strukturalnych i charakterystyki własności fizycznych. Monokryształy tych związków zostały użyte do pomiarów fotoemisyjnych na synchrotronie SOLEIL a wyniki badań zawarte w artykule naukowym zostaną opublikowane w *Physical Review B*.

Istotnym osiągnięciem pracy jest identyfikacja i szczegółowa charakterystyka wcześniej nieopisanego związku $Mg_4Pd_7As_6$, dla którego wykazano występowanie objętościowego nadprzewodnictwa. Przeprowadzona kompleksowa analiza strukturalna oraz badania magnetyczne, transportowe i termodynamiczne pozwoliły na pełne scharakteryzowanie tego materiału, w tym wyznaczenie podstawowych parametrów nadprzewodzących i ich interpretację w ramach klasycznych modeli teoretycznych. W szczególności wyniki uzyskane dzięki syntezie przeprowadzonej przez Autorkę oraz badaniom wykonanym we współpracy z zespołem z AGH zostały opublikowane w czasopiśmie *Advanced Electronic Materials* (2025), przy czym Autorka rozprawy jest pierwszym autorem tej publikacji.

Wyniki zgromadzone w rozprawie, obejmujące zarówno udane syntezy, jak i liczne próby zakończone niepowodzeniem, dostarczają cennych informacji na temat stabilności badanych faz, granic ich istnienia oraz ograniczeń stosowanych metod syntezy. Systematyczna analiza zależności pomiędzy strukturą krystaliczną a własnościami fizycznymi badanych związków przyczynia się do lepszego zrozumienia mechanizmów odpowiedzialnych za obserwowane zjawiska i stanowi solidną podstawę do dalszych badań nad nowymi materiałami międzymetalicznymi o złożonych własnościach elektronowych i magnetycznych.



Wnioski końcowe:

Podsumowując, stwierdzam, że założone przez doktorantkę cele zostały osiągnięte, a praca stanowi istotny przyczynek do rozwoju dziedziny nauk inżynieryjno-technicznych w dyscyplinie inżynieria materiałowa.

Biorąc pod uwagę wysoki stopień oryginalności przeprowadzonych badań, rzetelność realizacji syntez, staranność w dokumentacji oraz opracowaniu uzyskanych wyników, a także bardzo dobre przygotowanie monografii, stwierdzam, że przedstawiona mi do recenzji rozprawa doktorska, pomimo zgłoszonych drobnych uwag, **spełnia wszystkie ustawowe wymagania stawiane rozprawom doktorskim.**

W związku z powyższym wnioskuję do Rady Dyscypliny Naukowej Inżynieria Materiałowa Politechniki Gdańskiej o dopuszczenie pani mgr inż. Hanny Świątek do dalszych etapów postępowania doktorskiego.

Wojciech Tabiś

Signed by /
Podpisano przez:

Wojciech Tabiś Wojciech Tabiś

Date / Data:
2026-01-07 19:32



Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie
Wydział Fizyki i Informatyki Stosowanej

al. A. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków, tel. +48 12 617 2951, +48 12 633 3740, fax +48 12 634 00 10
e-mail: fizagh@fis.agh.edu.pl, www.fis.agh.edu.pl/
nr konta bankowego: 96 1240 4722 1111 0000 4858 2922
Regon: 000001577, NIP: 675 000 19 23

