

dr hab. Anna Gągor, prof. INTiBS PAN

Oddział Badań Strukturalnych INTiBS PAN

**Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Houri Sadat Rahimi Mosafer
zatytułowanej: „Influence of transition metal content on structure and
thermal expansion of $\text{Ca}_{10.5-x}\text{TM}_x(\text{VO}_4)_7$ (TM=Co, Ni, Cu) orthovanadates”**

Praca wykonana pod kierunkiem promotora prof. dra hab. Wojciecha Paszkowicza oraz promotora pomocniczego dra Romana Minikayeva w Instytucie Fizyki Polskiej Akademii Nauk.

Rozprawa doktorska przygotowana przez mgr Houri Sadat Rahimi Mosafer dotyczy analizy strukturalnej nowych, wieloskładnikowych tlenków o strukturze typu whitlockite- β - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, przeprowadzonej w oparciu o dane dyfrakcji proszkowej otrzymanej na konwencjonalnym dyfraktometrze proszkowym oraz na źródłach synchrotronowych, w szerokim zakresie temperatur (od 4 do 1150 K). Na podstawie wyników otrzymanych z udokładnień struktur krystalicznych metodą Rietvelda wyznaczono dodatkowo rozszerzalność cieplną oraz temperatury Debya. Badania zostały uzupełnione pomiarami analizy elementarnej metodą EDS. Materiały analizowane przez doktorantkę otrzymane zostały przez partnerów naukowych w Instytucie Fizyki PAN oraz w Laboratorium CRISMAT, Normandie Universite w Cean, we Francji.

W pracy skoncentrowano się na trzech seriach związków o wzorze strukturalnym $\text{Ca}_{10.5-x}\text{TM}_x(\text{VO}_4)_7$ ($0 \leq x \leq x_{\text{lim}}$), w którym TM reprezentuje dwuwartościowe metale przejściowe: Co(II), Ni(II), Cu(II), natomiast granicę rozpuszczalności x_{lim} wyznaczono z pomiarów zależności $V(x)$. **Należy podkreślić, że wyniki otrzymane dla każdej rodziny zostały opublikowane w renomowanych czasopismach naukowych z bazy JCR, takich jak Dalton Transaction, CrystEngComm, Crystals.**

1. **H. S. Rahimi Mosafer**, W. Paszkowicz, R. Minikayev, M. Kozłowski, R. Diduszko, and M. Berkowski, "The crystal structure and thermal expansion of novel

substitutionally disordered $\text{Ca}_{10}\text{TM}_{0.5}(\text{VO}_4)_7$ (TM= Co, Cu) orthovanadates”, Dalton Transactions 50, 14762-14773 (2021).

2. J. Sánchez-Martin, D. Errandonea, **H. S. Rahimi Mosafer**, W. Paszkowicz, R. Minikayev, R. Turnbull, M. Berkowski, J. Ibáñez-Insa, C. Popescu, A. Fitch, P. Rodríguez-Hernández, ”The pressure and temperature evolution of the $\text{Ca}_3\text{V}_2\text{O}_8$ crystal structure using powder X-ray diffraction”, CrystEngComm 25, 1240-1251 (2023).
3. **H. S. Rahimi Mosafer**, W. Paszkowicz, R. Minikayev, C. Martin, M. Kozłowski, O. Chukova, Y. Zhydachevskyy, and S. Nedilko, ”Crystal Structure, Thermal Expansion and Luminescence of $\text{Ca}_{10.5-x}\text{Ni}_x(\text{VO}_4)_7$ ”, Crystals 13, 853 (2023)

Są to bardzo dobre czasopisma, reprezentujące wysoki poziom naukowy. **Warto podkreślić że w dwóch pracach doktorantka jest pierwszym, wiodącym autorem.**

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska mgr Houri Sadat Rahimi Mosafer to dysertacja licząca 116 stron, na którą składa się osiem rozdziałów zawierających: R1 - wprowadzenie do rodziny związków $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ (8 stron); R2 - opis głównych technik badawczych użytych w rozprawie (11 stron); R - 3 opis metod syntezy wraz z metodologią dyfrakcji rentgenowskiej (4 strony); R4 - wyniki analizy strukturalnej dla związków $\text{Ca}_{10.5-x}\text{TM}_x(\text{VO}_4)_7$ (10 stron); R5 - wyniki otrzymane dla związków $\text{Ca}_{10.5-x}\text{TM}_x(\text{VO}_4)_7$ w wysokich temperaturach (10 stron); R6 - wyniki analizy strukturalnej $\text{Ca}_{10.5-x}\text{TM}_x(\text{VO}_4)_7$ przeprowadzonej w niskich temperaturach (5 stron); następnie przedstawiona jest dyskusja (R7, 4 strony) oraz wnioski w R8. Całość poprzedzona jest streszczeniem w języku polskim oraz języku angielskim, listą publikacji oraz listą rysunków, tabel oraz skrótów użytych w pracy. Na końcu rozprawy Autorka zamieszcza materiały dodatkowe w suplemencie A, B oraz C wraz z obszerną listą referencji liczącą 103 pozycje. **Układ pracy jest bardzo przejrzysty, całość zredagowana jest bardzo starannie, w sposób bardzo przemyślany, co sprawia, że pracę czyta się z dużą przyjemnością.**

Wstęp (R1) zawiera wszystkie niezbędne informacje pozwalające na wprowadzenie czytelnika w tematykę rozprawy. Dotyczą one danych na temat rodziny $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ oraz struktury krystalicznej minerału whitlockite, w którym występuje 5 pozycji obsadzanych przez atom wapnia M1-M5, o różnej koordynacji (liczba koordynacyjna zmienia się od 4 do 9). Pozwala to na szeroką modyfikację składu chemicznego tych związków poprzez odpowiednie podstawienia, ukierunkowaną na otrzymanie odpowiednich właściwości fizycznych, Dzięki podstawieniom wapnia jonami metali ziem rzadkich uzyskano między innymi wydajne

generatory drugiej harmonicznej oraz materiały na wLEDs (white light emitting diodes). Podane jest także uzasadnienie badań tych materiałów w szerokim zakresie temperatur. Jedno z nich dotyczy braku doniesień na temat zachowania tlenków wanadu(V) wapnia z domieszką metali przejściowych w wysokich oraz niskich temperaturach. W końcowej części rozdziału Autorka definiuje cele pracy doktorskiej.

Praca doktorska ma na celu dostarczenie kompleksowych danych strukturalnych dla serii tlenków wanadu(V) wapnia (TCV) zawierających dwuwartościowe jony kobaltu, niklu i miedzi; określenie stabilności fazowej oraz maksymalnego stężenia domieszki, jaką można wprowadzić do struktury podstawiając jony wapnia; wyznaczenie współczynnika rozszerzalności cieplnej oraz jego zachowania w tych materiałach. Doktorantka podkreśla, że badania te wypełniają lukę w wiedzy dotyczącej tej grupy TCV.

Rozdział drugi wprowadza czytelnika w zasady dyfrakcji rentgenowskiej, przedstawia źródła promieniowania rentgenowskiego z podziałem na lampy rentgenowskie i źródła synchrotronowe, opis geometrii Bragg-Brentano i Debya-Scherrera używanych w dyfrakcji proszkowej. Opisuje metodę Rietvelda udokładnienia struktury krystalicznej, podstawy związane z wyznaczaniem współczynnika rozszerzalności cieplnej oraz wyznaczania stałej Debye. Opis teoretyczny jest ukierunkowany na pomoc w analizie przedstawionych w dysertacji wyników, stąd oceniam go bardzo dobrze.

W rozdziale trzecim mgr Houri Sadat Rahimi Mosafer przedstawia metody syntezy badanych materiałów oraz metodologię przeprowadzonych pomiarów dyfrakcji rentgenowskiej. **W tym miejscu należy podkreślić, że część badań została przeprowadzona z wykorzystaniem promieniowania synchrotronowego na stacji ID22 w Grenoble, co nie tylko wymagało przygotowania odpowiedniego projektu ale przede wszystkim „zdobycia” czasu pomiarowego w konkursie organizowanym przez Komitet Naukowy stacji.** Potwierdza to aktualność, oryginalność i wagę prowadzonych badań.

Wyniki badań własnych zostały przedstawione w rozdziałach 4-6. W rozdziale czwartym, doktorantka wykonała pomiary oraz analizę fazową i strukturalną dla 16 materiałów. Określiła w sposób ilościowy skład fazowy, granicę rozpuszczalności (x_{lim}), zależność parametrów sieci krystalicznej w funkcji składu, oraz ustaliła pozycję w jakiej lokują się jony dwuwartościowej domieszki na podstawie analizy odległości międzyatomowych. **Jednym z najważniejszych wyników otrzymanych w tej części rozprawy jest identyfikacja pozycji M5 jako miejsca wbudowania domieszki w strukturze.** W rozdziale 5 doktorantka

przedstawia wysokotemperaturowe zmiany parametrów sieci dla wszystkich 16 próbek. Dla każdego składu wyznacza tzw. temperaturę przegięcia (załamania) w której zmienia się stosunek c/a ; oraz wyznacza współczynniki rozszerzalności cieplnej. Dla składów $\text{Ca}_{10}\text{Co}_{0.5}(\text{VO}_4)_7$ oraz $\text{Ca}_{10}\text{Cu}_{0.5}(\text{VO}_4)_7$ podane zostały parametry struktury w oparciu o wysokotemperaturową dyfrakcję promieniowania synchrotronowego. Należy zauważyć, że dla tego typu materiałów zgodność danych synchrotronowych oraz tradycyjnych jest bardzo duża. Pokrywają się zarówno parametry sieci, jak i T_{inf} . Na podstawie obserwacji zmiany obsadzenia pozycji M5 doktorantka formuje hipotezę o przyczynie zmian w rozszerzalności cieplnej w wysokich temperaturach.

Do pomiarów dyfrakcji w niskich temperaturach wykonanych na stacji synchrotronowej ID22 zostały wybrane 3 próbki: $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$, $\text{Ca}_{10}\text{Ni}_{0.5}(\text{VO}_4)_7$ and $\text{Ca}_{10}\text{Cu}_{0.5}(\text{VO}_4)_7$. Doktorantka wykonała serię pomiarów niskotemperaturowych i analogiczną analizę jak w poprzednim rozdziale, wyznaczając zależności temperaturowe parametrów sieci, odległości międzyatomowe oraz wyznaczając współczynnik rozszerzalności cieplnej korzystając z rozszerzenia drugiego rzędu funkcji Grüneisena. Wyznaczone zostały także temperatury Debya dla tych trzech składów. Doktorantka podsumowując ten etap badań stwierdza, że wyznaczone przez nią temperatury Debya mają jedynie wartość orientacyjną i nie są zbyt precyzyjne, a do wyznaczenia dokładnych wartości potrzebne są dalsze badania. Podczas dyskusji na publicznej obronie rozprawy chciałabym usłyszeć jakie badania doktorantka ma na myśli i jak duży jest szacowany zakres niepewności wyznaczonych przez nią parametrów. Dodatkowo, wprowadzenie domieszki do czystego $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ prowadzi do ujemnej liniowej rozszerzalności cieplnej w kierunku c , poniżej 20 K dla $\text{Ca}_{10}\text{Ni}_{0.5}(\text{VO}_4)_7$ oraz poniżej 50 K $\text{Ca}_{10}\text{Cu}_{0.5}(\text{VO}_4)_7$. Czy doktorantka zastanawiała się nad przyczyną takiego zachowania materiałów domieszkowanych?

Rozdział 7 przedstawia podsumowanie oraz dyskusję wyników w odniesieniu do danych literaturowych, ze szczególnym uwzględnieniem rozszerzalności cieplnej oraz anizotropii rozszerzalności cieplnej. W kryształach domieszkowanych, powyżej 800 K następuje wyraźny wzrost objętościowej rozszerzalności cieplnej, który doktorantka wyjaśnia zmniejszeniem obsadzenia pozycji M5. Czy podczas obrony doktorantka może rozwinąć ten wątek? Rysunek 5.19 w rozdziale 5 przedstawia zmianę obsadzenia pozycji M5 przez atomy domieszki, która następuje dopiero powyżej 900 K. W jaki sposób liczono to obsadzenie? Sumując do jedności z obsadzeniem Ca, czy oba parametry wyznaczono niezależnie? Ze wzrostem temperatury malało jedynie obsadzenie M5 czy także innych pozycji zajmowanych

przez wapń. Czy można wykluczyć, że zmiany te są związane z rozmyciem gęstości elektronowej w wysokich temperaturach a nie zmianą obsadzenia konkretnej pozycji? Jaka strategię zastosowano podczas udokładnienia, żeby zminimalizować korelacje między obsadzeniem M5 a parametrami przesunięcia atomów znajdujących się w tej pozycji? I w końcu, czy powyżej 900 K dane dyfrakcyjne nie wykazują zmian, które mogłoby potwierdzić lub wykluczyć procesy degradacji próbki?

Podsumowując wyniki zaprezentowane w R4-R6 za najważniejsze osiągnięcia doktorantki uważam:

- przeprowadzenie kompleksowej analizy strukturalnej dla nowej serii związków $\text{Ca}_{10.5-x}\text{TM}_x(\text{VO}_4)_7$, gdzie TM oznacza metale przejściowe Co(II), Ni(II) i Cu(II), wykorzystując metodę Rietvelda,
- oznaczenie granicy rozpuszczalności domieszek,
- wyznaczenie pozycji w jaką wbudowują się jony domieszek,
- odkrycie anizotropowych zmian rozszerzalności cieplnej w domieszkowanych materiałach,
- wyznaczenie zależności między temperaturą zmiany trendu w przebiegu c/a (tzw temperaturą przegięcia) a stężeniem domieszki,
- wyznaczenie temperatury Debye'a na podstawie przybliżenia Grüneisena $V(T)$ dla $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$, $\text{Ca}_{10}\text{Ni}_{0.5}(\text{VO}_4)_7$ i $\text{Ca}_{10}\text{Cu}_{0.5}(\text{VO}_4)_7$.

Jednocześnie stwierdzam, że Pani mgr Houri Sadat Rahimi Mosafer zrealizowała wszystkie cele zdefiniowane we wstępie. Aby tego dokonać doktorantka udokładniła kilkadziesiąt modeli struktury dla $\text{Ca}_{10.5-x}\text{TM}_x(\text{VO}_4)_7$ z różnym stężeniem domieszki, w różnych temperaturach. **Wyniki otrzymanych obliczeń (częściowo zaprezentowane w dysertacji i dodatkach A, B, oraz C) potwierdzają bardzo dobry warsztat badawczy związany z rozwiązaniem i udokładnieniem struktury krystalicznej, jakim wykazała się doktorantka.**

Przygotowana praca doktorska jest bardzo dobrze zredagowana. Jest jednak zrozumiałe, że zawsze w tego typu opracowaniach mogą pojawić się drobne błędy językowe, edytorskie, lub niefortunne sformułowania, niektóre z nich z recenzenckiego obowiązku zacytuję poniżej zaznaczając, że nie oczekuję dyskusji na ten temat podczas obrony.

Strona 4. Błąd w formule, jest $\text{Ca}_{2.85}\text{Gd}_{0.1}(\text{VO}_4)_7$, powinno być $\text{Ca}_{2.85}\text{Gd}_{0.1}(\text{VO}_4)_2$. Na tej samej stronie, w ostatnich dwóch formułach zawiodło formatowanie, jest VO_4 , powinno być VO_4 .

Strona 8. Fragment “..if the structure is remain at R3c, space group and what is maximum percentage of transition metal which can introduce, to this structure“ jest niefortunnie sformułowany. To samo dotyczy kolejnego zdania: “..structure stability are become of curiosity to check if there is any phase transition..”

Strona 13 “ causing the X-rays to diffract or scatter” powinno brzmieć “causing the X-rays to scatter and diffract”

Strona 17 zamiast „to allows for”, powinno być „to allow for”

Strona 25. Zamiast „there are two different starting point” powinno być „there are two different starting points”

Strona 25. Brak równowagi w reakcji (3.1)

Strona 27. Zamiast monochromataize powinno być monochromatized

Strona 39 Niefortunne sformułowanie “it can not be estimated very precise about solubility limit”

Strona 45. Zamiast $\text{Ca}_{2.9}\text{Me}_{0.1}(\text{PO}_4)_2$ powinno być $\text{Ca}_{2.9}\text{TM}_{0.1}(\text{PO}_4)_2$

Strona 45. Zamiast “investigation executed” powinno być “investigation was executed”, zamiast “which experimentally found”, powinno być “which was experimentally found”

Strona 53 Zamiast “material investigation” powinno być “material investigated:

Strona 57. Zamiast “are selected to measure” powinno być “were selected”

Strona 66 Zamiast coeeficient – coefficient

W dodatku A, B oraz C doktorantka przedstawiła wyniki udokładnienia struktury krystalicznej takie jak: wartości parametrów sieci, pozycje atomowe, odległości międzyatomowe. Często podając wartości numeryczne bez zaokrąglenia do cyfr znaczących np. 0.26760(356); 0.00000(0).

Chciałabym podkreślić, że powyższe uwagi nie wpływają w żaden sposób na bardzo pozytywną ocenę wyników otrzymanych przez Panią mgr Houri Sadat Rahimi Mosafer. Proszę je traktować przede wszystkim jako wskazówki, które mogą przydać się podczas dalszej pracy badawczej.

Podsumowując, przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska prezentuje wysoki poziom naukowy i stanowi cenny wkład w dziedzinie badań nad związkami do zastosowań w optoelektronice. Podjęta tematyka jest aktualna, a wyniki badań oraz ich interpretacja przedstawione są w sposób prawidłowy. W związku z powyższym stwierdzam, że rozprawa doktorska mgr Houri Sadat Rahimi Mosafer zatytułowana: „Influence of transition metal content on structure and thermal expansion of $\text{Ca}_{10.5-x}\text{TM}_x(\text{VO}_4)_7$ (TM=Co, Ni, Cu) orthovanadates” spełnia wymogi określone w art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. „Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce”, tekst ujednolicony ogłoszony w Dzienniku Ustaw: Dz.U. 2022 poz. 574 i wnioskuję do Rady Rady Naukowej Instytutu Fizyki Polskiej Akademii Nauk o dopuszczenie mgr Houri Sadat Rahimi Mosafer do publicznej obrony jej pracy doktorskiej.

Z poważaniem,

dr hab. Anna Gągor, prof. INTiBS PAN