

Warszawa, 5 sierpnia 2023

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr Houri Sadat Rahimi Mosafer pt.: “Influence of transition metal content on structure and thermal expansion of $Ca_{10.5-x} TM_x (VO_4)_7$ (TM=Co, Ni, Cu) orthovanadates”

Przedstawiona do oceny rozprawa doktorska Pani mgr Rahimi Mosafer dotyczy struktury

krystalicznej i jej zmian w szerokim zakresie temperatur, szeregu ortowanadianów wapnia podstawianych jonami metali przejściowych. Praca została wykonana w Instytucie Fizyki PAN pod kierunkiem promotora prof.dr hab. Wojciecha Paszkowicza i kopromotora dr Romana Minikayeva.

Badane materiały tlenkowe krystalizują w strukturze whitlockitu- β - $Ca_3(PO_4)_2$ (grupa przestrzenna R3c) i umożliwiają inkorporację w periodyczną strukturę $Ca_3(VO_4)_2$ jonów innych pierwiastków zmieniając jej właściwości oraz, w zależności od wartościowości jonu, ogólny wzór strukturalny. Praca skupia się na materiałach o podstawionych jonach kobaltu, niklu lub miedzi w szerokim zakresie stężeń, próbując również wyznaczyć granice rozpuszczalności. Materiały w postaci spieczonych proszków badane są metodą wysokorozdzielczej proszkowej dyfrakcji rentgenowskiej i analizowane metodą szerokokątowego udokładniania parametrów struktury znaną jako metoda Rietvelde. Doktorantka dość szczegółowo analizuje zmiany struktury krystalicznej, możliwe domieszki innych faz, położenie jonów metali przejściowych podstawiających jony wapnia na którychś z pięciu różnych miejsc sieciowych, elementy strukturalnego nieporządku, anizotropową rozszerzalność temperaturową sieci i wyznacza temperaturę Debye kryształu. Analizy w temperaturze pokojowej prowadzone są w zakresie 0-1 parametru x ogólnego wzoru strukturalnego $Ca_{10.5-x} TM_x (VO_4)_7$ obejmując siedem próbek o różnym stężeniu x, dla każdego metalu przejściowego (TM). Zakres pracy jest więc bardzo bogaty i obejmuje analizy próbki niepodstawionej $Ca_3(VO_4)_2$ oraz podstawionych Ni i Cu dla x=0.5 w zakresie niskich temperatur 4-290 K (12 temperatur), w temperaturze pokojowej, oraz w wysokich temperaturach do 1100 K (18 temperatur). Pomiar laboratoryjne w wysokich temperaturach przeprowadzono dla kilku stężeń wszystkich podstawianych metali. Dla dwóch metali, Co i Cu o stężeniu x=0.5 przeprowadzono wysokorozdzielcze pomiary dyfrakcyjne na europejskim synchrotronie ESRF w Grenoble (linia ID22) w ośmiu temperaturach, od pokojowej do 1100 K. Pomiary te umożliwiły nie tylko analizę rozszerzalności cieplnej ale również pełną analizę ewolucji struktury. Tak bogaty materiał doświadczalny dostarcza cennych danych źródłowych dla możliwych prób technologicznego wykorzystania badanych materiałów. Autorka porównuje ich właściwości z literaturowymi wynikami badań podstawienia $Ca_3(VO_4)_2$ jonami metali ziem rzadkich, badanych dość intensywnie w ostatnich latach. Zainteresowanie wynika z ciekawych nieliniowych właściwości optycznych tych materiałów umożliwiających efektywną generację

drugiej harmonicznej i wysokiej i trwałej wydajności luminescencji przy małej szkodliwości dla środowiska. Mogą więc mieć zastosowanie zarówno w technikach laserowych jak i w technologii białych diód LED.

Oceniana rozprawa rozpoczyna się od dwóch wstępnych rozdziałów opisujących literaturę historię badania kryształu związku wyjściowego $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$, jego strukturę, potencjalne zastosowania kryształów pochodnych oraz ogólne możliwości i znaczenie badań w wysokich i niskich temperaturach. Formułowany jest tu cel pracy obejmujący stabilność i ewolucję struktury proponowanej klasy kryształów (brak przejść fazowych) i wyznaczenie szeregu ważnych technologicznie właściwości badanych faz (jak współczynnik rozszerzalności temperaturowej). Część tę zamyka pobieżny przegląd wykorzystywanych technik charakteryzacji materiałów skupiony na proszkowej dyfrakcji rentgenowskiej, metodzie Rietvelda i metodach analizy temperaturowej rozszerzalności sieci krystalicznej umożliwiającymi również wyznaczenie temperatury Debye.

Rozdział 3 opisuje metodę syntezy badanych materiałów (uzyskanych we współpracy z laboratorium CRISMAT, Caen, Francja) oraz ich przygotowania do badań dyfrakcyjnych w różnych temperaturach. Kolejne rozdziały, 4,5,6 opisują wyniki analiz metodą Rietvelda oraz uzyskanej ewolucji parametrów sieciowych kolejno: w temperaturze pokojowej, w wysokich temperaturach i w niskich temperaturach. Rozprawę zamyka ogólna dyskusja i wnioski.

Układ pracy jest dość logiczny, ułatwieniem czytania jest lista rysunków i tablic w tekście oraz lista skrótów. Praca jest napisana w miarę poprawnym językiem angielskim, choć autorka nie ustrzegła się szeregu błędów językowych, jednak nie uniemożliwiających rozumienia tekstu. Recenzent czuje się powołany jedynie do analizy merytorycznej rozprawy i kwestie językowe dalej pomija.

Z obowiązku recenzenta wymieniam poniżej szereg krytycznych uwag i komentarzy.

- Na str.13 równanie 2.4 jest błędne- natężenie refleksu jest proporcjonalne do kwadratu czynnika struktury a nie, jak pisze autorka, do samego czynnika.

- W sekcji opisującej podstawy metody Rietvelda (str.21) wzory 2.8-2.12 ignorują fakt, że w ich mianowniku, zamiast natężenia mierzonego $Y_{\text{obs}}(i)$ powinno być $Y_{\text{obs}}(i)-\text{backg}(i)$, a więc odjęte tło pomiarowe (od uchwytu, kapilary itp.). Fakt ten jest jednak uwzględniony w stosowanym programie FullProf i nie wpływa na wyniki. Nie odjęcie tła we wzorach na czynniki zbieżności procedury w nieuzasadniony sposób obniża wartości tych czynników, które przestają opisywać jakość dopasowania. Problem został opisany w pracy Hill,Fischer, J. Appl. Cryst. (1990). 23, 462-468.

- Na str.22 wyjaśnienia do wzoru 2.13 nie są precyzyjne. Nigdzie nie zdefiniowano α_T natomiast $\alpha(T)$ jest zdefiniowane wzorem 2.14. Wzór ten jest jednak różny od ogólnego podanego w rozdz. 5 (równ. 5.1).

- Na przełomie stron 22 i 23 autorka pisze ewidentnie nieprawdziwe zdanie: "In a state of thermodynamic equilibrium, these atoms remain immobile and exhibit no discernible movement or displacement". To nie równowaga a stan minimum energii.

- Na str. 23 opis temperatury Debye (jak przepisany z www.sciencedirect.com): "The Debye temperature (θ_D) describes the temperature of a crystal's highest normal mode of vibration", jest żargonowy i niezręczny. Temperatura charakteryzuje stan ciała a nie modu. Może lepiej: "The Debye temperature (θ_D) describes the temperature at which a crystal's highest normal mode of vibration is excited".

- Na str.97 rys.B1 struktura wysokotemperaturowa jest źle zilustrowana. Skala obrazu dyfrakcyjnego jest zbyt spłaszczona, obraz rozmyty i nie ma skali natężenia. Taka ilustracja uniemożliwia ocenę jakości fitu.

Do powyższych uwag na miejscu jest dodanie ogólnego komentarza dotyczącego metody Rietvelda. W metodzie tej trudno jest oszacować rzeczywisty błąd wyznaczonych parametrów strukturalnych. Jest to metoda gradientowej minimalizacji funkcji celu (ważonej sumy kwadratów lub modułów odchyień dyfraktogramu obliczonego od zmierzonego) i błąd parametrów w minimum podawany jest na czysto statystycznej podstawie. Jednak zmierzony dyfraktogram powinien zostać skorygowany na wszystkie znane czynniki grające rolę w pomiarze i błąd w tych korekcjach może przesunąć wartości niektórych parametrów w minimum. Zmiana taka może znacznie przekraczać czysto statystyczny błąd. Szczególnie dotyczy to wartości natężeń w pikach przeliczanych na wartości czynnika struktury i parametrów takich jak położenia atomów w komórce elementarnej, obsadzeń miejsc sieciowych czy parametru wychyleń atomów z położenia równowagi (czynnik Debye-Wallera D-W). Przykładowo, niewłaściwa korekcja natężeń na absorpcję promieni rtg. w preparacie może być częściowo korygowana przez czynniki D-W (z którymi jest skorelowana) ale w wyniku generuje szerokokątowe oscylacje natężeń pików mogące zmieniać wartości w/w parametrów w minium (np. powodować, że czynniki D-W w minimum są ujemne) . Dlatego wyniki metody Rietvelda są tylko tak dobre jak zastosowane korekcje.

Szkoda, że autorka w rozprawie nigdzie nie podaje wartości współczynników absorpcji badanych materiałów ani czynników D-W . Wydaje się, że byłoby to właściwe w rozprawie doktorskiej, która powinna opisywać elementy 'kuchni' metodycznej mogące pomóc przyszłym adeptom metody. Uniemożliwia to ocenę czy np. w pomiarach sprasowanych pastylek (geometria Bragga-Brentano) uzasadnione jest założenie nieskończonej absorpcji, czy też wymagana jest korekcja opisana przez Milberga (*Journal of Applied Physics* (1958) 29, 64) – korekcja nie włączona do stosowanego programu FullProf.

Recenzent zakłada, że wszelkie korekcje były właściwe, co w pewnym stopniu uzasadnione jest uzyskanymi dobrymi czynnikami zbieżności. Korekcja absorpcyjna nie powinna również wpływać na uzyskane parametry sieci ani na współczynniki rozszerzalności temperaturowej.

Powyższe uwagi nie zmieniają ogólnej pozytywnej opinii o pracy, która dostarcza wielu nowych danych doświadczalnych mogących mieć zastosowanie technologiczne. Doktorantka wykazała się sprawnością w posługiwaniu się techniką Rietvelda i w analizie wyników. Niewątpliwie cel pracy nakreślony we wstępnych rozdziałach został osiągnięty. Na podkreślenie zasługuje bardzo duży zakres uzyskanych danych źródłowych i dobra jakość samych pomiarów. Zostały one częściowo opisane w trzech pracach opublikowanych w czasopismach Dalton Transactions, CrystEngComm i Crystals. Są to prace wieloautorskie i recenzent czuje się upoważniony jedynie do merytorycznej oceny samej rozprawy będącej pracą autorską.

Oceniając pozytywnie recenzowaną pracę stwierdzam, że spełnia ona wymogi stawiane rozprawom doktorskim określone w art.13 *Ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym, oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki* z dnia 14 marca 2003 r. (Dz.U. Nr 65/2003 poz.595 z późniejszymi zmianami), w rozporządzeniu Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego w sprawie *szczegółowego trybu przeprowadzania czynności w przewodach doktorskim i habilitacyjnym oraz w postępowaniu o nadanie tytułu profesora* z dnia 19 stycznia 2018 r. (Dz.U. poz 261 z dnia 30 stycznia 2018 roku) oraz zwyczajowe. Wnoszę zatem do Rady Naukowej Instytutu Fizyki PAN o przyjęcie rozprawy i dopuszczenie Pani mgr Houri Sadat Rahimi Mosafer do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Zbigniew Kaszukur

