Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych
im. W. Trzebiatowskiego,
Polska Akademia Nauk, Wrocław
Adres: ul. Okólna 2, 50-422 Wrocław, Tel.: 71 3954 021, Fax: 71 344 1029 E-mail: intibs@intibs.pl
Internet: http://intibs.pl

Wrocław 1 października 2023

Recenzja pracy doktorskiej

magistra Damiana Włodarczyka pt.
„Synthesis and physicochemical properties of novel, tungsten-oxide double perovskites and their derivatives doped with selected rare-earth ions",
tytuł polski: ***„Synteza i właściwości fizykochemiczne nowych podwójnych perowskitów z tlenkiem wolframu i ich pochodnych domieszkowanych wybranymi jonami metali ziem rzadkich"***

wykonanej w Oddziale Fizyki i Technologii Nanostruktur Półprzewodników Szerokoprzerwowych - ON4, Instytutu Fizyki Polskiej Akademii Nauk

pod kierunkiem prof. dr hab. Andrzeja Suchockiego

Celem pracy doktorskiej magistra Damiana Włodarczyka było wytworzenie i dokładne opisanie nowych materiałów, które mogłyby posiadać lepsze właściwości optyczne lub scyntylacyjne w porównaniu do swoich szelitowych poprzedników AWO_4 (gdzie A = Ca, Sr, Ba, Pb) a zwłaszcza w porównaniu do $BaWO_4$.

Autor opierając się na wynikach poprzednich badań własnych oraz danych literaturowych dotyczących $BaWO_4$:RE (gdzie RE to jony ziemi rzadkiej) przyjął założenie, że powyższa formuła szelitu rozszerzyłaby się w kierunku podwójnego perowskitu, gdyby RE zostało w całości wprowadzone do matrycy, nie jako domieszki, ale jako część nowej struktury. Opierając się na danych z pracy Vasala, S.; Karppinen, M. $A_2B'B''O_6$ Perovskites: A Review. Progress in Solid State Chemistry. Pergamon May 1, 2015, pp 1–36, zaproponował wytworzenie nowych materiałów o następujących wzorach chemicznych Ba_2CeWO_6 (BCW), Ba_2PrWO_6 (BPW), a także Sr_2CeWO_6, oraz Ca_2CeWO_6. Po syntezie dwa pierwsze związki

okazały się podwójnymi perowskitami, natomiast w przypadku dwóch następnych powstały odpowiednio $Sr_9Ce_2(WO_6)_4$ (SCWO) oraz $Ca_3Ce_2(WO_6)_2$ (CCWO). Autor dokonał również syntezy współdomieszkowanych jonami Pr^{3+} oraz Yb^{3+} następujących struktur: BCW - 0,5 % każdy z jonów, SCWO – po 5% oraz (CCWO) po 2,5 %. Oprócz matrycy BPW powstała również BPW: Ce^{3+} (7.5 %).

Rozprawa doktorska magistra Damiana Włodarczyka została przygotowana w formie 150 stronicowej monografii w języku angielskim. Składa się z czterech rozdziałów poprzedzonych Wstępem, po których umieszczono Wnioski, Bibliografię oraz Dodatek.

Kolejne rozdziały to w pierwszej kolejności część doświadczalna w którym opisano sprzęt i oprzyrządowanie użyte w doktoracie oraz warunki syntezy i reagenty. Autor zastosował najpierw metody mokrej chemii tj. Pechiniego, hydrotermalną i solwo-termalną. Są to metody, które sprawdziły się w syntezie podwójnych perowskitów wolframowych i molibdenowych np. Ba_2MgWO_6, Ba_2MgMO_6. Jednak, jak słusznie zauważył autor pojawiają się poważne problemy w przypadku próby syntezy wybranych przez niego związków. Po pierwsze, w metodach tych należy w pierwszym wypalaniu dokładne usunąć organiczne zanieczyszczenia zawsze obecne w tych syntezach. Należy to wykonać poprzez wypalanie w powietrzu co prowadzi do utleniania i Pr^{3+} i Ce^{3+} do ich czterowartościowych postaci. Po drugie metody te zawsze pozostawiają grupy OH- , które mogą skutecznie wygaszać emisję. Zatem Autor zastosował metodę wysokotemperaturowej syntezy w ciele stałym z wielokrotnym wygrzewaniem – do czterech razy – w kontrolowanej (o obniżonym ciśnieniu) atmosferze i mieleniem próbek po każdym etapie syntezy.

Rozdział drugi poświecono na przedstawienie wyników charakterystyki fizykochemicznej otrzymanych materiałów. W szczególności przedstawiono wyniki obrazowania SEM oraz morfologii – stwierdzono, że próbki są wielkości setek nanometrów, analizy XRD zaopatrzone w starannie wykonaną analizę Rietvelda potwierdzającej czystość fazową otrzymanych próbek. Autor analizuje skład próbek za pomocą badania charakterystyk widm rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronów (ang. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS)) a także spektroskopii absorpcyjnej promieniowania rentgenowskiego (ang. X-ray absorption spectroscopy (XAS)). Badanie te potwierdziły obecność w próbkach zarówno prazeodymu jak i ceru na trzecim i czwartym stopniu utlenienia także współistnienia W^{6+} i W^{4+}. W rozdziale tym Autor przedstawia wyniki badań spektroskopii Ramana i FTIR które pozwoliły mu na zdefiniowanie drgań sieci.

Rozdział trzeci poświęcił autor na badania ciśnieniowo-temperaturowe polimorfizmu i stabilności otrzymanych próbek. Zbadano zależności widm Ramana od ciśnienia mierzone w różnych temperaturach. Położenie pików Ramana w funkcji ciśnienia. Widma Ramana w funkcji temperatury od kriogenicznej do pokojowej, oraz zmian położenia piku w zależności od temperatury. Zmierzono widma XAS w temperaturze kriogenicznej a także widma EPR dla wszystkich badanych, niedomieszkowanych wolframianów w temperaturach kriogenicznych i pokojowych. W rozdziale tym znajdują się również wyniki pomiarów różnicowej kalorymetrii skaningowej (ang. Differential Scanning Calorimetry (DSC)) oraz termograwimetrii (ang. Thermogravimetry (TG)) w celu zbadania stabilności materiałów. Podobnemu celowi służyły badania widm Ramana oraz XRD w wysokiej temperaturze, które wykazały pierwsze oznaki rozkładu już w około 570 K.

Rozdział czwarty przedstawia wyniki badań optycznych otrzymanych próbek. W szczególności Autor przedstawia widma wzbudzenia i emisji. Analizuje widma XPS w temperaturze otoczenia obu niedomieszkowanych podwójnych perowskitów wolframianowych badające zmiany stanów jonowych kluczowych jonów miejsca B po krótkiej (odpowiednio 15 i 30 minut) ekspozycji bliskiego ultrafioletu, bada zjawiska przenoszenia ładunku i zjawiska fotowybielania. Poprzez badanie zmian fotoluminescencji w czasie perowskitów BCW:Pr,Yb (0,5%) i BPW:Ce (7,5%) w temperaturze pokojowej pod wpływem intensywnego promieniowania λ_{exc}= 210 nm w powietrzu stwierdza procesy utlenienia (widma są podobne do widm $BaWO_4$:Ce/Pr). Autor określił również na podstawie widm odbiciowych wartości energii pasma wzbronionego badanych próbek, które wynoszą zaledwie 3,16, 2,46, 2,37 oraz 2,21 eV dla BCW, BPW, SCWO oraz CCWO, odpowiednio.

Według mnie najważniejszym osiągnięciem doktoranta jest uzyskanie nowych struktur perowskitów oraz dwóch innych wolframianów a także bardzo dokładne zbadanie ich morfologii, widm rentgenowskich XPS, XAS, widm Ramana i FTIR. Dodatkowo Autor poświęcił wiele czasu na badania ciśnieniowe tych nowych materiałów i co więcej pomiary te wykonywał w niskich temperaturach. Wymagało to doskonałych umiejętności od eksperymentatora, cierpliwości i zabierało dużo czasu. Należy zatem podkreślić ogrom pracy eksperymentalnej mgr Damiana Włodarczyka nie tylko w laboratoriach pomiarowych ale podczas syntezy.

Jestem również pełen podziwu nad wytrwałością pana Włodarczyka i uporem aby zbadać nowo otrzymane polikryształy. Gdyby w naszej grupie przytrafiły się próbki, które tak słabo świecą to najprawdopodobniej nie badał bym ich w ogóle tylko włożył je do szuflady.

Musze jednak stwierdzić, że z dotychczasowych prac doktorskich które przypadło mi recenzować ta sprawiła mi najwięcej pracy i sporo kłopotu. Być może dlatego, że przynosi niejednoznaczne wyniki.

Nie mam zastrzeżeń do interpretacji i wyników przedstawionych w rozdziale drugim i trzecim, natomiast rozdział czwarty przynosi wiele pytań na które nie znajduję odpowiedzi. Jestem pewien np., że pomiary wartości energii przerwy energetycznej Eg są poprawne. Wskazuje na to nie tylko wynik przedstawiony na rys. 58 ale również fotografie tych próbek na rys. 13, które są tylko potwierdzeniem albo też zapowiedzią bardzo małej wartości Eg w tych materiałach. Dlatego emisje zaobserwowane przez Autora z obszaru ultrafioletu są dla mnie ogromnym zaskoczeniem. Nie potrafię tego wyjaśnić inaczej, jak zjawiskami indukowanymi - jak pisze Autor – olbrzymią energią lasera wzbudzającego. Być może zostało zaobserwowane nowe zjawisko, albo też podążając za obserwacjami mgr Włodarczyka wzbudzane są jony Pr^{3+} (na powierzchni próbki), w innych matrycach niż badane struktury. Wprawdzie XRD pokazuje brak obcych faz ale jest to pomiar, który wykrywa je gdy jest ich więcej niż 5 %. Być może ekspozycja na silne światło lasera powoduje powstanie plazmy …, według mnie to zagadnienie pozostaje do wyjaśnienia w przyszłości, dlatego nie oczekuję aby doktorant wykonywał dodatkowe pomiary przed obroną swojej pracy.

Emisja w pełnokoncentracyjnych kryształach była obserwowana już w latach 70 XX w. Okazało się nawet , że mogą to być kryształy laserowe, w tym wypadku chodzi tu o pięcio i cztero fosforany. Lista cytowanych prac wypełnia w większości potrzeby tej pracy ale zabrakło mi w ogromnej liczbie przytoczonych odnośników – 581 pozycji – prac dotyczących np. PrP_5O_{14} których współautorem był prof. Franciszek Kaczmarek. Ich analiza pozwoliła by doktorantowi na przewidzenie trudności w uzyskaniu emisji z pełnokoncentracyjnych związków z Pr i Ce. Proszę przeanalizować odległości pomiędzy jonami Pr czy Ce w pięcio i cztero fosforanach i porównać te wartości do odległości w badanych przez siebie matrycach. Ciekawa była by również analiza procesów wygaszania w matrycach prazeodymowych jak i również w tych w których Pr^{3+} jest domieszkowany. Można posłużyć się tutaj modelami dla pełno koncentracyjnych matryc pięcio fosforanów innych jonów np. Nd. Chodzi tu o mechanizmy relaksacji krzyżowej – czy są prawdopodobne, modelu dyfuzji i wielofononowego procesu niepromienistego. W związku z tym, inaczej można by przypisać linie przejść w widmach emisji jonów Pr^{3+}, gdyż nie spotkałem się w żadnym materiale tlenkowym z emisją z poziomu $^3P_2$, nawet w kryształach fluorkowych charakteryzujących się bardzo niskimi drganiami sieci. M.J. Weber na przykład, donosi, ze w niskich temperaturach obserwował w

LaF_3: Pr^{3+} jedynie emisję z poziomów $^3P_0$ oraz $^1D_2$, a w wyższych poprzez termalizację obsadzany był poziom $^3P_1$ wraz $^1I_6$.

Inne drobne błędy to:

Str. 12. Perowskity nie zostały odkryte przez Lwa Perowskiego ale przez Gustawa Rose, niemieckiego mineraloga na cześć swojego kolegi również zafascynowanego minerałami ministra spraw wewnętrznych Rosji podczas caratu Mikołaja I.

Str. 12. Błędem jest stwierdzenie: „Perovskites alone are a group of rock-salt type minerals" (Same perowskity to grupa minerałów typu soli kamiennej...). Myślę, że doktorant został wprowadzony w błąd stwierdzeniem z pracy cytowanej pod nr 37 „the cations alternate in all three dimensions, creating a rock-salt-type arrangement". Tu chodzi o ułożenie kationów A oraz B tak jak w soli kamiennej ale TYP STRUKTURY jest inny. To jest perowskit, sól zbudowana jest z dwóch atomów a perowskit prosty z trzech. Proszę przeczytać jeszcze pracę „High-throughput crystal structure solution using prototypes", Sean D. Griesemer, Logan Ward, and Chris Wolverton, Phys. Rev. Materials 5, 105003 – Published 25 October 2021.

Tabela 7 – błąd w podanych wartościach kąta β.

Ciekawy jestem dlaczego synteza tych polikryształów nie przebiegała w atmosferze redukującej. W naszych laboratoriach gdy przygotowujemy próbki domieszkowane Pr^{3+} lub Ce^{3+} to zawsze stosujemy taką atmosferę aby uniknąć niechcianych Pr i Ce na czwartym stopniu utlenienia. Będę wdzięczny za wyjaśnienie podczas obrony.

Autor stwierdza na str. 49 „...unfortunately, Yb^{2+} has [XE] 4f14 6s2 electron configuration, which is optically inactive". Taka konfiguracje posiada atom Yb, natomiast jon Yb^{2+} posiada konfigurację $[XE]4f^{14}$ i ta konfiguracja jest nie aktywna optycznie, ale niektóre matryce domieszkowane Yb^{2+} mogą być zastosowane w oświetleniu WLED, gdyż emisja międzykonfiguracyjna 5d -4f jest w nich wydajna.

Duża trudnością w czytaniu tej pracy sprawił mi styl mgr Włodarczyka, który jest opisowy i sprawia wrażenie błądzenia myśli autora wokół tematu bez bezpośredniego przedstawienia zagadnienia jak jest to przyjęte w publikacjach naukowych. Na przykład, pomimo tego, że rozdział został zatytułowany „Introduction and Aims" to nie udało mi się znaleźć w nim jasno sformułowanych celów pracy i założeń. Na szczęście znalazłem to w streszczeniu co przytoczyłem na początku swojej recenzji. Rozdział ten kończy się natomiast zdaniem: „Można teraz zobaczyć, dlaczego niektórzy ludzie (tak jak ja) zdecydowali się na szybkie- schładzanie (zamrażają) swoje materiały podczas ostatnich etapów reakcji w stanie stałym." Jest ostatnie

zdanie akapitu w „Introduction and Aims" traktującego o perowskitach 2D metalo-organicznych do ogniw słonecznych.

Wszystkie te powyższe uwagi nie wpływają na w sumie moją pozytywną ocenę pracy doktorskiej mgr Damiana Włodarczyka. Cele postawione we wstępie zostały spełnione i autor uzyskał wartościowe wyniki. Biorąc również pod uwagę osiągnięte rezultaty oraz dotychczasowy dorobek mgra Damiana Włodarczyka, który jest współautorem już 21 prac stwierdzam, że rozprawa doktorska pana magistra Damiana Włodarczyka pt. „***Synthesis and physicochemical properties of novel, tungsten-oxide double perovskites and their derivatives doped with selected rare-earth ions***" 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 o dopuszczenie mgr Włodarczyka do publicznej obrony w celu uzyskania stopnia doktora.

Wrocław 1 października 2023

Z poważaniem

Przemysław Dereń

Prof. Dr hab. Przemysław Dereń