

Prof. dr hab. Andrzej J. Wojtowicz.  
Instytut Fizyki, Wydział Fizyki,  
Astronomii i Informatyki Stosowanej  
Uniwersytet M. Kopernika w Toruniu  
ul. Grudziądzka 5  
87-100 Toruń

Toruń, 24 lutego 2024

RECENZJA PRACY DOKTORSKIEJ  
magistra Damiana Włodarczyka

Praca doktorska magistra Damiana Włodarczyka, zatytułowana „Synthesis and physicochemical properties of novel, tungstate-oxide double perovskites and their derivatives doped with selected rare-earth ions” powstała w Instytucie Fizyki Polskiej Akademii Nauk w Warszawie, pod kierunkiem promotora, prof. dra hab. Andrzeja Suchockiego.

Niniejsza recenzja tej pracy została przygotowana na prośbę Rady Naukowej Instytutu Fizyki PAN i jej Przewodniczącego, prof. dra hab. Tomasza Storego (pismo z dnia 10.07.2023 r).

Ogólna charakterystyka rozprawy

Tematyka pracy doktorskiej magistra Damiana Włodarczyka jest zgodna z podanym wyżej tytułem. Praca jest obszerna i liczy 189 stron, jednak duża jej część to Bibliografia (46 stron, prawie 600 pozycji) i Uzupełnienie (40 stron).

Właściwa praca składa się z abstraktu (w języku angielskim i polskim) i trzech części, zatytułowanych Wstęp i Cele, Badania i Dyskusja oraz Wnioski. Rozdział zatytułowany Badania i Dyskusja, jak można było oczekiwać, jest najobszerniejszy i podzielony na ponumerowane mniejsze podrozdziały w konsekwentnym, logicznym porządku, ułatwiającym czytanie pracy i śledzenie rozwijanych przez autora wątków. Tę najważniejszą, właściwą część pracy podsumowuje rozdział Wnioski. Pracę kończy obszerna Bibliografia i Uzupełnienie.

Analiza zawartości rozprawy

Porównanie wersji abstraktu w języku angielskim i polskim umocniło mnie w przekonaniu, wynikłym z wstępnej lektury całej rozprawy, że decyzja o wyborze języka angielskiego nie była najszcześniejsza. Autor wykazuje tendencję do używania barwnego i żywego języka i po polsku wychodzi mu to zdecydowanie lepiej; być może najprostsze wyjaśnienie tego stanu rzeczy jest takie, że ambicje literackie prowadzą do nie najlepiej dobranych, czasem rzadkich, często przerysowanych angielskich terminów, które zatrzymują przeciętnego jak chodzi o znajomość języka angielskiego czytelnika jak np. recenzent, utrudniając czytanie pracy. Dla przykładu, na str. 66 mamy nieformalne wyrażenie „from the get-go” zamiast po prostu „from the beginning/start”, na str. 155 mamy "a targeted form of this undesired impurity" (najczęściej jak coś jest "targeted" to chyba nie jest "undesired", co ma być tym „impurity” skoro Ce jest stechiometrycznym składnikiem materiału, może raczej chodzi o defekt? itd), na stronach 154 i 155, mamy "quite a few" (tak normalnie to „quite a few”, inaczej niż „a few”, rozumie się wg google’a jako „a fairly large number” tymczasem Autor wylicza dwie; str. 154, lub trzy; str 155, inne zidentyfikowane fazy, o które chodziło Autorowi). Pojawiają się też rzadko używane, czasem trochę egzotyczne wyrażenia, jak np. na str 49, "unbeknownst", dla którego Merriam Webster podaje 13 synonimów, z których każdy jest częściej używany i bardziej zrozumiały, jak

np. unknown, unaware, unfamiliar, ignorant, unsuspected, unrecognized, unacquainted, unperceived, itd., charakteryzując je także jako „out of use except in dialect or uneducated speech” (cytowanie z Fowler, 1926). Z przytoczonych synonimów najwłaściwszy, moim zdaniem, jest pierwszy, zrozumiały chyba dla każdego. Przykładem mechanicznego i moim zdaniem błędnego użycia słowa prawdopodobnie wyszukanego w słowniku jest czasownik withhold, na str 13, w zdaniu „That withholds the most truth for the lower border-line...”. Myślę, że Autor chciał powiedzieć, że „coś” (w tym przypadku chodzi o zmiany parametru Goldschmidta związane z odstępstwem od idealnej struktury) pozostaje w nowym kontekście w dużym stopniu prawdziwe (withhold, retain - zatrzymać), ale w zwrocie „to withhold the truth” mamy do czynienia ze świadomym ukryciem prawdy, albo z prewencyjnym zatrzymaniem czy pozbawieniem czegoś (jak w zwrocie „to withhold the tax”, czyli „pobrać zaliczkę na podatek”). Innym preferowanym przez Autora ale niezbyt często używanym i nie zawsze właściwie użytym terminem jest „divulge”. Np w słowniku Merriam-Webster ani „divulge into” ani „divulge upon” nie występuje, co sugeruje, że konstrukcje takie, użyte przez Autora w funkcji idiomu, może w ogóle nie być poprawne.

Myślę, że dobrym zwyczajem, niezależnie od języka w którym piszemy, jest by w tekście naukowym, nie literackim, unikać zaskakiwania czytelnika, starać się mu wyjść naprzeciw; ułatwiać, a nie utrudniać czytanie i zrozumienie tego co piszemy. Moim zdaniem, Autor nie zawsze przestrzega tej prostej i pożytecznej zasady. Czytanie tej pracy dla uważnego czytelnika stanowi często, moim zdaniem, spore wyzwanie (jak chodzi o rozszyfrowanie co właściwie chce przekazać Autor) i do problemów z tym związanych będą niestety jeszcze wracał.

Już w abstrakcie pojawiają się też niejasności z terminologią. Związki, które są tematem rozprawy, są pochodnymi prostych wolframianów, takich jak  $BaWO_4$ , wolframian baru, o chemicznym wzorze ogólnym  $A_xRE_yW_zO_{6z}$ . Jednak pisząc o tych związkach, Autor dość swobodnie i zamiennie używa terminów takich jak "tungstates", "cerates", "praseodymates" podczas gdy terminy te chyba odnoszą się do związków zawierających molekularne aniony tlenowe (oxyanions), w których centralny jon metalu jest jonem odpowiednio, wolframu, ceru lub prazeodymu. W szczególności domieszkowanie perowskitów takich jak wolframianu baru, strontu czy wapnia jonami takimi jak cer lub prazeodym, na pewno nie wymaga zmiany nazwy samego podstawowego związku; sam Autor kilka stron dalej pisze, że jony te podstawiają Ba a nie W (myślę, że przez pomyłkę Autor pisze, że będzie tak "ideologically" co nie ma chyba wielkiego sensu, chyba, że tak naprawdę Autor miał na myśli, że będzie tak "w idealnym", czyli w najprostszym (najbardziej prawdopodobnym) przypadku. Oczywiście dla podwójnych perowskitów powstaje problem z terminologią, jednak wydaje mi się, że dla wielu autorów podwójny perowskit o formule  $A_2MWO_6$ , nadal jest wolframianem (tungstate double perovskite). Ale mogę się mylić, nie jestem chemikiem.

Razi mnie też, widoczny już w abstrakcie, brak konsekwencji, który oscyluje na krawędzi błędu logicznego. Już w pierwszych zdaniach Autor podkreśla możliwość wystąpienia wyjątkowych własności optycznych i scyntylacyjnych otrzymywanych związków, przy czym ta wyjątkowość nie wiadomo z czego ma wynikać, gdyż niedomieszkowane proste wolframiany często nie są wydajnymi emiterami czy scyntylatorami. Chyba największą karierę, przynajmniej w świecie scyntylatorów i detektorów promieniowania X, zrobiły niektóre wolframiany, takie jak wolframiany wapnia, kadmu i cynku (detekcja promieniowania X) i ołowiu, który zrobił karierę jako materiał scyntylacyjny co prawda o bardzo niskiej wydajności ale za to o bardzo dużej gęstości. Zastosowano go w LHC do detekcji cząstek o wysokich energiach, gdzie niska wydajność scyntylatora nie jest problemem a duża gęstość i odporność radiacyjna stanowią zalety tego materiału.

Te nowe związki, pochodne od wolframianów baru, strontu i wapnia, miały wg Autora otwierać nowe możliwości badań i zastosowań ale pod koniec abstraktu Autor stwierdza, że ostatecznie jego wyniki wskazują, że są one słabymi choć stabilnymi fosforami. Ale stabilność tę sam kwestionuje już w następnym zdaniu, gdzie pisze, że zachodzą w nich procesy nieodwracalne co nie bardzo godzi się ze stabilnością i prowadzi do zastosowań jednorazowych, jak pisze Autor, "use-and-forget manner". To wyrażenie z kolei to albo bardzo rzadko spotykany idiom, albo wynalazek samego Autora, być może zainspirowanego wyrażeniem „fire-and-forget”, używanym w słownictwie militarnym i programowaniu.

Pojawia się też słowo "persistent" i znowu nie jestem pewien o co właściwie chodzi Autorowi. Czy chodzi, jak wyżej, o trwałość związku, czy może chodzi o fosforescencję, tym bardziej, że pojawia się sprzyjający tej interpretacji kontekst; Autor wspomina w tym miejscu o przejściach charge-transfer do poziomów leżących poniżej dna pasma przewodnictwa. Pojawia się także magnetyzm i wszystko razem ma prowadzić do możliwości kontynuacji pracy zapoczątkowanej tą rozprawą lub ma stanowić inspirację dla innych badań prowadzonych w dalszej przyszłości. Nie bardzo jestem przekonany, że te propozycje są oczywiste i z pewnością Autor nie podejmuje próby ich głębszego uzasadnienia, ani we wstępie ani nigdzie indziej. To co jest oczywiste dla laika, to problem z kompensacją ładunku, którego nie będzie np. w takim przykładowym podwójnym perowskicie jak  $Ba_2MgWO_6$ .

Kolejna część rozprawy, Wstęp i Cele, zaczyna się od przedstawienia widm absorpcji i luminescencji niedomieszkowanego i domieszkowanego cerem wolframianu baru,  $BaWO_4$  i  $BaWO_4:Ce$ . Niedomieszkowany materiał ma być punktem wyjścia, jak pisze Autor, "do dalszych rozważań" a domieszkowanie Ce, Pr i Yb ma pomóc w ocenie potencjału badanych materiałów w zastosowaniach do konwersji w dół i sensorów promieniowania NUV w związku z termometrią znacznie poniżej  $0^\circ C$ . Z wyjątkiem zdawkowej uwagi o długościach fal emisji własnej niedomieszkowanego wolframianu baru pokazane widma nie są w ogóle omawiane; Autor pokazuje tylko rysunek z pracy Pinattiego ze współpracownikami wspominając o możliwości transferu energii z wolframianu do jonów ziem rzadkich.

A jednak może warto byłoby w tym miejscu skomentować pokazywane widma i wspomnieć np. o mechanizmie luminescencji własnej w  $BaWO_4$ , o tym, że badany czysty  $BaWO_4$  w wykonanych przez Autora pomiarach (co zakładam, nie widząc przy rysunkach odnośników do literatury), pokazuje typowe widmo emisji a także widmo absorpcji z dwoma maksimumami o większym i mniejszym natężeniu (jeśli dobrze pamiętam z klasycznych prac m.in. Blassego ze współpracownikami, odpowiadałyby one dozwolonym przejściom singlet-singlet i wzbronionym singlet-tryplet), przerwa energii wzbronionych oszacowana z tego widma wynosiłaby ok. 4,8 eV (260 nm) a  $BaWO_4:Ce$  i  $BaWO_4:Ce, Na$  pokazują dodatkowe pasmo absorpcji najprawdopodobniej związane z Ce, którego natężenie rośnie mniej więcej liniowo z koncentracją kodomieszki Na. Z drugiej strony, pokazane na kolejnych rysunkach widma emisji przy różnych ciśnieniach przyłożonych do próbki są typowe dla grupy  $WO_4$  i nie ujawniają żadnego wkładu od Ce, i to pomimo wzbudzenia 325 nm, dokładnie w pasmo absorpcji związane z domieszką Ce. Trzeba jednak zauważyć, że eksperyment nie przesądza definitywnie, czy ta emisja jest czy jej nie ma, gdyż Autor pokazuje (Rys. 1 i Rys. 5) widma od 400 do 800 nm, a emisja Ce, gdyby wystąpiła, powinna mieć maksimum dla około 350-370 nm (przyjmując sprzężenie liniowe i typowe przesunięcie Stokesa). Jeśli rzeczywiście emisja Ce nie występuje to mogłoby to świadczyć o wysokim położeniu  $Ce^{3+/4+}$  w przerwie energii wzbronionych, co mogłoby z kolei skutkować zależnością natężenia tego pasma od koncentracji współdomieszki Na i mieć duże znaczenie dla ewentualnego transferu energii z Ce, wspomnianego przez Autora w kontekście możliwych zastosowań badanych materiałów. O braku wkładu Ce do

radioluminescencji i widm PHS donosi Kaczmarek ze współpracownikami w abstrakcie umieszczonym w internecie [https://www.researchgate.net/publication/330143109\\_BaWO4Ce\\_Single\\_Crystals\\_Codoped\\_with\\_Na\\_Ions](https://www.researchgate.net/publication/330143109_BaWO4Ce_Single_Crystals_Codoped_with_Na_Ions). Interesujący i nie bez znaczenia dla rozprawy jest przecież fakt, że jednym z celów pracy Kaczmarka ze współautorami była ocena scyntylacyjnych własności tego materiału i że była ona negatywna. Przy okazji, skoro jest mowa o scyntylacji w/w materiałów, wydaje się, że Autor zakłada, że wzbudzenie światłem o długości fali 325 nm prowadzi do emisji identycznej jak przy wzbudzeniu promieniowaniem jonizującym, co nie musi być prawdą. Sam Autor na kolejnych rysunkach, np. na Rys. 6, pokazuje widma dla wzbudzenia 270 nm, które wyraźnie różnią się od widm otrzymanych wcześniej dla wzbudzenia 325 nm.

Widma emisji badanych materiałów pod ciśnieniem pokazują także przejście fazowe i sytuacja robi się, jak chodzi zarówno o opis jak i interpretację tego co pokazuje eksperyment, dość skomplikowana. Autor dokłada w tym miejscu na paru stronach wybrane wyniki, interpretacje, tabele z licznych publikacji (cytowania skaczą z liczby około trzydziestu do stu kilkudziesięciu), twierdzi, że opierając się na tych cytowanych danych należy, w celu interpretacji wyników dla czterech badanych materiałów, rozszerzyć klasę rozpatrywanych materiałów w kierunku podwójnych perowskitów i innych materiałów pochodnych, wspomina Perovskiego, procesy ewolucji gwiazd; demonstuje swoją erudycję wyliczając chyba wszystkie znane współczesne zastosowania materiałów stałocielnych, cytując "a popular subject of interest nowadays: optoelectronics, piezoelectric sensors; widely considered magnetism associated with antiferro- or ferromagnetism, memory-storage devices, supported by superconductivity; photocatalysts used in energy conservation just like fuel- or solar cells are also at grasping range." twierdząc, cytując dalej, "such broad technological scope withholds a large field of compounds ranging from metallic, semiconducting to even insulating properties using different dopants at adjustable temperatures" i dalej pisze: "It would be a shame not to explore them". Widząc w poprzednim długim zdaniu czasownik "withholds" zastanawiam się, co właściwie Autor miał na myśli, większy sens być może miałby w tym miejscu czasownik "upholds", może „supports”, a najprościej byłoby chyba powiedzieć „requires”, a dokładniej „requires to consider a larger field...".

Pomimo tej deklaracji, podkreślającej znaczenie i konieczność prowadzenia badań podwójnych perowskitów, w końcowych akapitach tego rozdziału Autor stwierdza, że w większości materiały te są zbyt skomplikowane dla zastosowań praktycznych, i że w związku z tym zdecydował skupić się w swoich rozważaniach i badaniach na materiałach prostszych. W konsekwencji duża część tego rozdziału, poświęcona rozważaniom struktury tych materiałów nie jest w pracy niezbędna, choć wskazuje na fakt, iż Autor zdaje sobie sprawę z potencjalnego znaczenia metod krystalochemii, które zresztą w pewnym zakresie wykorzystuje (parametr Goldschmidta) do scharakteryzowania struktur otrzymanych próbek. Jednakże jest ona dla czytelnika niespecjalisty trudna w czytaniu; używane przez Autora parametry nie są zdefiniowane, ich zależności chyba nie są oczywiste nawet dla specjalisty skoro prawie każda z nich jest poparta cytowaniem kolejnych publikacji (około 100 odnośników we fragmencie rozprawy liczącym raptem kilka stron).

Kolejna, najobszerniejsza część pracy, Badania i Dyskusja, liczy 73 strony i składa się z 4 rozdziałów. W pierwszym podrozdziale rozdziału 1, o numerze 1.1, Autor opisuje aparaturę pomiarową do badań spektroskopowych i strukturalnych, a w drugim, 1.2, charakteryzuje warunki syntezy i wylicza stosowane odczynniki chemiczne. Celem, który został osiągnięty połowicznie, były podwójne perowskity,  $Ba_2CeWO_6$  (BCW),  $Ba_2PrWO_6$  (BPW),  $Sr_2CeWO_6$  (SCW) i  $Ca_2CeWO_6$  (CCW). Okazało się, że dwa ostatnie materiały pomimo różnych zabiegów,

to poczwórny perowskit,  $\text{Sr}_9\text{Ce}_2\text{W}_4\text{O}_{24}$  (SCWO) i ilmenit  $\text{Ca}_3\text{Ce}_2\text{W}_2\text{O}_{12}$  (CCWO). Jeśli dobrze zrozumiałem Autora oznaczałoby to inny efektywny rozkład ładunku w komórce elementarnej dotyczący jonów B i B', czyli Ce i W ( $9+ \text{BB}'$ , zamiast  $8+ \text{BB}'$ ), a nie po prostu inny stan ładunkowy jonów Ce ( $4+$  zamiast  $3+$ ) lub wolframu, ( $6+$  zamiast  $5+$ ).

W pierwszym podrozdziale rozdziału 2, o numerze 2.1, Autor przedstawia mikro- i makroskopowe zdjęcia otrzymanych próbek (BCW, BPW, SCWO i CCWO, Rys. 13), a w kolejnym, o numerze 2.2, wyniki pomiaru XRD i ich analizy (czyli zmierzone dyfraktogramy i dopasowania metodą Rietvelda) oraz modele przestrzenne komórek elementarnych (Rys. 14, 15, 16 i 17, oraz tabele 5, 6, 7 i 8).

Przed prezentacją w tym podrozdziale wyników XRD dla materiałów domieszkowanych (Pr i Yb podstawiające, w idealnym przypadku, Ce, w BCW, CCWO i SCWO), Autor przypomina, że celem było uzyskanie transferu energii z obszaru ultrafioletu do obszaru widzialnego (dla domieszkowania Pr) i podczerwieni (dla domieszkowania Yb). Zaplanowano podstawienie 0,5, 2,5 i 5% jonów Ce w wymienionych wyżej materiałach. Z kolei do BPW (z Pr) wprowadzono 7,5% Ce. Autor zwraca także uwagę na możliwe komplikacje związane z nietypowymi podstawieniami; jeśli możliwe jest np. wbudowanie się Ce w węzle zajmowanym przez Ba (lub Sr, czy Ca) a nie przez jon wolframu, to zastąpienie części jonów Ce przez Pr/Yb może spowodować pojawienie się jonów Pr/Yb w węzłach Ba/Sr/Ca. Oczywiście otwarta jest też możliwość wystąpienia oprócz dominującej, także dodatkowych faz krystalicznych, obserwowanych dla materiałów niedomieszkowanych.

Prezentacja wyników pomiarów dyfraktogramów dla materiałów domieszkowanych to cztery panele przedstawione łącznie jako Rys. 18. panel a) to BCW:Pr(0,5%),Yb(0,5%), b) to BPW:Ce(7,5%), c) to SCWO:Pr(10%),Yb(10%) i d) to CCWO:Pr(5%),Yb(5%). Zgodność punktów eksperymentalnych z dopasowaniem metodą Rietvelda jest bardzo dobra dla wszystkich czterech domieszkowanych materiałów.

W kolejnym trzecim podrozdziale 2.3 Autor prezentuje wyniki pomiarów techniką XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy, spektroskopia fotoelektronowa) i XAS (X-ray Absorption Spectroscopy, spektroskopia absorpcyjna) z użyciem promieniowania rentgenowskiego. Widma zmierzone obiema technikami są z grubsza równoważne i piki w tych widmach odpowiadają krawędziom absorpcji promieniowania X charakterystycznym dla jonów pierwiastków wchodzących w skład badanego materiału. Zależność energii fotonów X odpowiadających tym krawędziom od np. stanu ładunkowego badanego jonu daje możliwości uzyskania interesujących informacji, które Autor dobrze wykorzystuje. Interesującym i praktycznie ważnym przykładem jest Ce w BCW i CCWO oraz Pr w BPW gdzie przez porównanie z widmami referencyjnymi dla krawędzi M, Autor był w stanie potwierdzić występowanie tych jonów w stanie ładunkowym  $3+$  i  $4+$  a także wyznaczyć stosunek ich obsadzeń (Rys. 19). Nie bardzo rozumiem, dlaczego Autor pisze, że widma referencyjne zmierzył w "czasie wolnym" albo może „przy okazji”, ("at own leisure") dla  $\text{CeO}_2$  i  $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3$ ; (tlenek ceru;  $\text{Ce}^{4+}$  i węglan ceru;  $\text{Ce}^{3+}$ ); w końcu gdyby ich nie zmierzył trudniej byłoby stwierdzić, które podzbiory pików są związane z którym stanem ładunkowym jonów Ce i Pr (dla Pr widma referencyjne Autor zmierzył dla  $\text{Pr}_2\text{O}_3$ ;  $3+$  i  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ ; trochę więcej niż  $3+$ ).

Dla jonu wolframu pojawiają się kolejne powłoki i w szczególności krawędź absorpcji  $\text{O}_{2,3}$  odpowiadająca elektronom 4f (30-40 eV) decydującym o stanie ładunkowym wysoko zjonizowanego jonu W ( $4+$ ,  $5+$  i  $6+$ ), która pozwala, po rozłożeniu złożonego pasma na składowe, ustalić wkłady, a więc także względne stosunki koncentracji jonów W w różnych stanach ładunkowych (Rys. 20).

Kolejne rysunki pokazują wyniki pomiarów XAS i XPS dla innych jonów i krawędzi absorpcji; Rys. 21 dla krawędzi K tlenu, Rys. 22 dla M baru, Rys. 23 dla M strontu i Rys. 24 dla krawędzi L wapnia, dla czterech niedomieszkowanych materiałów; a podsumowanie dla pomiarów XPS zawarto w Tabeli 10. Podrozdział 2.3 zawiera też wyniki pomiarów XPS i XAS dla materiałów domieszkowanych, przedstawione na Rys. 25 i w Tabeli 11. Pomiary te wykonano w obszarze energii odpowiadających elektronom 3d Ce, Pr i Yb. Analiza po dekonwolucji widm i rozseparowaniu pików pozwoliła na ustalenie stosunków koncentracji  $Ce^{3+}/Ce^{4+}$ ,  $Pr^{3+}/Pr^{4+}$  i  $Yb^{2+}/Yb^{3+}$ , ważnych dla potencjalnych zastosowań opartych na emisji z tych jonów.

Ostatni podrozdział o numerze 2.4, zawiera wyniki pomiarów i analiz widm Ramana i FTIR dla czterech niedomieszkowanych materiałów, BCW, BPW, SCWO i CCWO. Rys. 26 przedstawia zmierzone widma Ramana i FTIR; są one dla każdego materiału komplementarne jak można było się spodziewać. Nie bardzo rozumiem, dlaczego Autor pisze, że są „niesamowicie (wręcz magicznie) identyczne” („eerily identical”), jeśli już to ewentualnie „similar”, z czym niechętnie, ale mógłbym się ostatecznie zgodzić. Wydaje mi się, że słowo „eerily” rzadko występuje w tekstach naukowych w dziedzinach ścisłych i są po temu dobre powody. Owszem, widma ramanowskie i podczerwone dla czterech materiałów badanych przez Autora są podobne; ściślej to niosą podobną informację, co nie jest zaskakujące i myślę, że obserwowane różnice i korelacje dałoby się jakościowo względnie łatwo zrozumieć. Autor niestety pomija ten krok i, choć informacja taka jest zawarta w analizie opartej na teorii grup prowadzącej do przypisania obserwowanym w widmach oscylacjom kompleksów molekularnych odpowiednich reprezentacji nieprzywiedlnych i przedstawionej w Tabeli 12, a potem w Tabelach 13, 14 i 15, jednak brakuje mi komentarza, który ułatwiłby z jednej strony zapoznanie się z fizycznymi podstawami wykonanej przez Autora analizy teorio-grupowej, z drugiej zrozumienie i docenienie roli i wkładu Autora do tego specyficznego fragmentu badań nad podwójnymi perowskitami i ich pochodnymi. Dobry przykład daje tu praca Andrews i współpracowników, Raman studies of  $A_2MWO_6$  tungstate double perovskites, Dalton Trans. 2015.

W podsumowaniu tego podrozdziału Autor dyskutuje prawdopodobną genezę kilku mniej znaczących pików, które przypisuje zanieczyszczeniom lub defektom. Zwraca także uwagę na możliwość, w przypadku nadmiaru tlenu, pojawienia się fazy  $BaWO_4$ , która oprócz własnego rozpraszania może, dzięki wyższej wydajności fotoluminescencji, wprowadzić dodatkowy sygnał maskujący subtelniejszy czyli słabszy choć oczekiwany sygnał związany z rozpraszaniem przez dominującą i pożądaną fazą krystalograficzną.

Rozdział 3, Badania polimorfizmu i stabilności, zawiera 5 podrozdziałów. W pierwszym, 3.1, Autor przedstawia badania widm Ramana w funkcji ciśnienia hydrostatycznego i temperatury („i” a nie „vs”). Na Rys. 27 prezentowane są widma Ramana zmierzone w temperaturze pokojowej dla rosnących i następnie malejących ciśnień, dla podwójnych perowskitów BCW i BPW. Wyznaczone z tych widm położenia pików w funkcji ciśnienia są przedstawione na Rys. 28. Punkty eksperymentalne układają się na prostych a współczynniki dopasowań zebrane są w Tabeli 16. Na podstawie tych wyników Autor wyklucza możliwość wystąpienia przejść fazowych w tym zakresie ciśnień (do 20 GPa) dla tych dwóch materiałów, ale nie wyklucza tej możliwości dla dwóch kolejnych powołując się na 9 publikacji i oczywisty niedyskusyjny ale niewiele wnoszący argument, że każdy eksperyment ciśnieniowy ma jakieś ograniczenie od strony wysokich ciśnień.

Wyniki dla dwóch pochodnych wolframianów (SCWO i CCWO) Autor przedstawił na Rys. 29, 30 i w Tabeli 17. Zawierają one widma Ramana i parametry dopasowań położenia pików zmierzone i otrzymane w wyniku analizy dla tych materiałów w funkcji ciśnienia i w

temperaturze pokojowej. W odróżnieniu od podwójnych perowskitów, nie są one jednoznaczne. Autor dyskutuje obserwowane efekty zwracając uwagę na obecność/brak odwracalności i wielkość histerezy, uwzględniając możliwość zmiany fazy i/lub generacji defektów oraz szerszy kontekst wynikający głównie z cytowanej literatury.

Na rysunkach 31 i 32 i w Tabelach 18 i 19 Autor przedstawia widma Ramana dla czterech materiałów zmierzone w funkcji temperatury (niezbyt zgodnie z podpisami pod rysunkami) dla ciśnienia atmosferycznego (ambient pressure) oraz położenia pików w zależności od temperatury i wyniki dopasowań liniowych w postaci współczynników nachyleń prostych. W dyskusji tych wyników Autor stara się przedstawić złożony i niejednoznaczny obraz przejść fazowych; ostatecznie jednak odsyła do literatury do obliczeń DFT i analiz teorio-grupowych publikowanych przez Howarda i współpracowników i do umieszczonego w Uzupełnieniu rysunku A.14 opartego na tych analizach. Sugeruje także porównanie ich do swoich wyników eksperymentalnych (być może dla potwierdzenia, choć jest to moja interpretacja tego co pisze Autor; użyte przez Autora wyrażenie „counter against” zamiast „compare” sugerowałoby możliwość braku zgodności pomiędzy teorią z literatury i eksperymentem Autora). Jest to kolejny przykład, moim zdaniem, niejasności i niejednoznaczności dodatkowo generowanej przez niejasne i niejednoznaczne użycie angielskich terminów; szczególnie niepożądane gdy sam przedmiot badań Autora jest dość skomplikowany i wyniki badań Autora mogą być, bez jego winy, niejasne i niejednoznaczne.

W drugim podrozdziale rozdziału 3, z numerem 3.2, Autor przedstawia na Rys. 33 widma absorpcji XAS w niskich temperaturach dla czterech badanych materiałów w obszarze krawędzi M dla Ce/Pr (Rys. 33 a), Ba (Rys. 33 c), krawędzi L wapnia (Rys. 33 b) i M baru (Rys. 33 c i d). Podstawowe cechy tych widm, takie jak położenia obserwowanych linii i ich natężenia są, w pierwszym przybliżeniu poza które Autor nie wychodzi, zgodne z oczekiwaniami. Dyskusja, nie po raz pierwszy w tej pracy, trochę dziwi; nie wiem co ma oznaczać, że wyniki nie są „outstanding”; mnie się wydają przyzwoite i zgodne, jak pisałem wyżej, z oczekiwaniami. Domieszki dają znacznie niższy sygnał niż jony macierzyste dla danego materiału; być może ocena natężeń wymagałaby jakiejś kalibracji całego układu, jednak Autor nie podejmuje żadnej próby choćby wstępnej analizy ilościowej, która byłaby chyba możliwa bez żadnej kalibracji. Natomiast o przejściach fazowych poniżej 200 K, o których Autor wspomina w kontekście pomiarów XAS, ostatecznie, o ile dobrze zrozumiałem Autora, nic konkretnego nie da się na podstawie tych pomiarów i tak powiedzieć.

Celem pomiarów EPR przedstawionych w podrozdziale 3.3 jak pisze Autor, było ustalenie stanu ładunkowego jonów Ce, Pr i W w czterech badanych, otrzymanych przez Autora niedomieszkowanych materiałach. Na Rys. 34 Autor przedstawia „schłodzone kriogenicznie widma EPR” (cytuję za Autorem) dla tych materiałów. Porównując z widmami domieszkowanego cerem prekursora swoich materiałów ( $\text{BaWO}_4:\text{Ce}$ ) opublikowanym w cytowanej w tym miejscu literaturze, stwierdza, że odpowiadają one jonowi  $\text{Ce}^{3+}$  natomiast nie potwierdza identyfikacji jonu  $\text{Pr}^{4+}$ ; oba te jony mają odgrywać ważną rolę w zjawisku charge-transfer i przejść fazowych obserwowanych w widmach Ramana o czym, jak zapewnia Autor, będzie więcej w Rozdziale 4.

W podrozdziale 3.4, Badania stabilności metodą DSC (Differential Scanning Calorimetry) i TG (Thermogravimetry), Autor przedstawia skany DSC (Rys. 35) dla czterech badanych materiałów w dwóch atmosferach (powietrze i  $\text{N}_2$ ). Porównując otrzymane wyniki dla obu atmosfer Autor identyfikuje dwa zakresy temperatur w których zmiany sygnału DSC, znacznie silniej eksponowane w powietrzu, związane są z dekompozycją badanych materiałów. Inne zachodzące

procesy to odparowanie wody (dehydratacja), topnienie i rekrytalizacja, utlenianie W do 6+ itd. Celem Autora było m.in. zidentyfikowanie „prawdziwych” („genuine”) przejść fazowych niezwiązanych z rozkładem (decomposition) badanych materiałów. Nie bez znaczenia jest także wiedza o zachowaniu się badanych materiałów w typowych warunkach zewnętrznych ze względu na przewidywane zastosowania (powietrze i wysokie temperatury).

Pomiary termograwimetryczne (Rys. 36) potwierdzają wnioski z pomiarów DSC co do identyfikacji dwóch zakresów temperatur związanych z dekompozycjami w atmosferze zewnętrznej (powietrze); są też, mam nadzieję, że nie błędnie, łatwe do zrozumienia dla fizyka; ogrzewanie próbek w azocie zmniejsza jej masę przez uwolnienie z niej wody, a w powietrzu zwiększa, poprzez reakcje chemiczne angażujące tlen atmosferyczny. Reakcje chemiczne proponowane przez Autora na podstawie literatury („dictated by the literature”; chodzi o równania 2 i 3; równanie 1 to odwodnienie i odparowanie wody) nie przeczą takiej prostej interpretacji; dla przykładu „angażowanie tlenu” w jego równaniach reakcji chemicznych dla dekompozycji 1 to utlenianie Ce lub Pr do 4+ ( $Ce_2O_3$  przechodzi w  $2CeO_2$ , podobnie dla Pr) (dekompozycja 1 zachodzi dla ok 550 K) i utlenianie W z 4+ do 6+ dla dekompozycji 2 (800 K). Szusnie Autor podkreśla, że temperatury te wyznaczają górny limit dla zastosowań badanych materiałów „...the culmination point peaks. This is also the terminus (endpoint) of stability and usage in the air, as later, one will end up with a totally different blend of products at their disposal...”. Przytaczam część tego paragrafu gdyż niezle obrazuje on, dla mnie trochę irytujący styl, Autora. Mam także podejrzenie, że ten fragment tekstu może wynikać z literackiej inspiracji; inna możliwość to efekt twórczej weny z zaskakującą u polskiego Autora (nie-anglosasa) świadomością postępowych trendów w angielskiej gramatyce.

Rys. 37 i Tabela 20 przedstawiają molowe ciepła właściwe badanych materiałów w funkcji temperatury, mierzone w powietrzu dla wszystkich badanych materiałów. W tabeli Autor podaje wartości średnie  $C_p$  i maksymalne temperatury wyznaczone z danych pokazanych na Rys. 37.

Podrozdział 3.5 jest poświęcony detekcji termicznej dekompozycji badanych materiałów przy użyciu XRD i Ramana i jest ściśle związany z poprzednim podrozdziałem. Wyniki pomiarów Autor przedstawił na Rys. 38 (w powietrzu), a w dyskusji porównuje je z wynikami przedstawionymi na Rys. A17 (w azocie,  $N_2$ ).

Ponieważ rozróżnienie, jeśli dobrze zrozumiałem, pomiędzy dekompozycją a przejściami fazowymi w badanych materiałach nie jest możliwe, Autor szuka rozstrzygnięcia w pomiarach XRD, mierząc dyfraktogramy (Rys. 39 i 40), a potem bada temperaturowe zależności parametrów strukturalnych wyznaczonych z dyfraktogramów (Rys. 41, 42, 43, 44). Zależności te są w dobrym przybliżeniu liniowe, a wartości parametrów z dopasowań liniowych są zebrane w Tabeli 21. Ostatecznie Autor przyznaje, że pomiary te też wydają się nierozstrzygające (pisze w swoim kontrowersyjnym stylu, że są „uneventful”). Być może, jeśli nie można stwierdzić występowania przejść fazowych w wyższych temperaturach to należy przyjąć, że ich po prostu nie ma i nie jest to źle dla zastosowań, w których wyższe temperatury mogą wystąpić (Autor wcześniej wspomina o panelach fotowoltaicznych na dachach budynków). Ale takiego stwierdzenia w tekście pracy nie widzę.

Rozdział 4, Optyczne badania materiałów czystych i domieszkowanych ziemiami rzadkimi (Optical studies with and without RE dopants) to ostatni rozdział omawianej największej i najważniejszej części pracy Badania i Dyskusja (Research & Discussion). Składa się z czterech podrozdziałów, z których pierwszy, z numerem 4.1, poświęcony jest luminescencji.

Pierwszy podrozdział, z numerem 4.1, Luminescencja – widma wzbudzenia i emisji, rozpoczyna się wstępnym paragrafem, z którego nie jestem pewien, co wynika, czy co miało wynikać. Z



jednej strony Autor twierdzi, że dotychczasowe wyniki stworzyły solidną bazę czy punkt wyjścia dla badań luminescencyjnych z potencjalną możliwością odkrycia jakichś niesprecyzowanych zjawisk, a także dowiodły, że jest szansa, że materiały te będą mogły być zastosowane z sukcesem w przemyśle, z drugiej zaś, jak pisze Autor, okazały się słabymi i nietrwałymi strukturalnie fosforami. Cytuję za Autorem: „... All this detailed research up to now set a firm base towards divulging possible phenomena that could be encountered in this most promising field of study. It has proven worthwhile since there is still a chance for those materials to benefit the industry despite them turning out to be weak, unstable phosphors of volatile/alternating structural nature...”.

W następnych paru zdaniach, z pełnym zrozumieniem których także mam kłopot, Autor sugeruje, że zastosowanie bardziej złożonych technik czy procedur i możliwość dysponowania większymi niż typowe dla standardowej pracy doktorskiej środkami i czasem, pozwoliłyby osiągnąć więcej i stwierdza, że to co osiągnął musi na razie wystarczyć wobec przyjętych założeń początkowych i zakresu literatury, cytuję „...with more sophisticated techniques, one could confirm a few of the most questionable properties but with more available time & resources reaching outside standard Ph.D. capabilities. Even though a lot must be done addressing all of the registered phenomena thoroughly, the chosen scope of literature and the given initial R&D approach must suffice for now...”. I nie chodzi tutaj tylko o trudności ze zrozumieniem; powiedziałbym, że jest to cokolwiek zdumiewająca i chyba nie bardzo na miejscu wypowiedź.

Widma wzbudzenia i emisji dla czterech badanych materiałów Autor przedstawił na Rys. 45 i 46. Źródłem wzbudzenia była lampa Xe (Rys. 45) i laser 210 nm (Rys. 46). Rysunki są mało czytelne; Autor kolorami koduje widma, opisane w okienkach, ale z przeczytaniem tych opisów miałem kłopot nawet korzystając z lupy. Szerokie pasma w absorpcji i emisji (Rys. 45) są, jak pisze Autor, typowe i w przypadku długości fali w emisji powyżej 630 nm, związane są z defektami typu luki po tlenie i międzywęzłowo ułożone jony tlenu. Stwierdzenia te nie są poparte analizą widm czy rozumowaniem opartym na wiedzy o mikroskopowej strukturze emitujących centrów. Autor cytuje 10 prac i rozumiem, że zachęca czytelnika żeby sobie te prace przeczytał, jeśli chce zrozumieć o co chodzi. W całej rozprawie Autor nic nie pisze o mechanizmie emisji własnej choćby w najprostszym wolframianie, powiedzmy  $BaWO_4$ , prototypowym dla badanych materiałów. Żeby sobie przypomnieć jak interpretuje się szerokie pasma emisji w najprostszym wolframianie, skorzystałem z internetu i poprzez klasyczną pracę Krogera z 1947 roku, z listy prac ją cytujących, wybrałem, myślę że dość reprezentatywną pracę Patil et al, Enhanced blue emission of  $CaWO_4$  in  $BaWO_4/CaWO_4$  nanocomposite.

Mniej ważna, choć ciekawa uwaga zawarta w abstrakcie pracy Krogera dotyczy wydajności emisji własnej różnych wolframianów; natomiast z pracy Patila et al, która jest dostępna bezpłatnie, dowiedziałem się kilku rzeczy przydatnych dla zrozumienia wyników Autora zawartych w tej rozprawie. Po pierwsze przypomnienie; emisja własna obu wolframianów z pracy Patila i współpracowników, to ekscyton związany na molekularnym jonie  $WO_4$ . Ze względu na, z jednej strony nadmiar (względem liczby jonów W) z drugiej deficyt (w odniesieniu do wszystkich kationów) jonów tlenu w podwójnych wolframianach-perowskitach, można z grubsza zrozumieć, skąd się bierze centrum  $WO_x$  i/lub międzywęzłowy tlen, które pojawiają się na rysunku i poniżej rysunku 45 w tekście rozprawy. Po drugie emisję własną w prostych wolframianach można wzbudzić nie tylko poprzez odwrotne do emisji przejście optyczne charge transfer z tlenu na wolfram w jonie  $WO_4$ , ale także przez rekombinację swobodnych par e-h, wygenerowanych promieniowaniem jonizującym (UV, gamma lub X). Oczywiście to dzięki temu materiały te mogą być dobrymi detektorami promieniowania

jonizującego. W rozprawie słowa „bound exciton” i „molecular ion” nie występują, a okazja była, na co zresztą zwracałem uwagę już na początku tej recenzji przy okazji omawiania Rys. 1.

Dodatkowo Patil et al. pokazali, że swobodne elektrony i dziury mogą rekombinować na jonach  $\text{WO}_4$  w  $\text{CaWO}_4$  po generacji nie tylko w ziarnach  $\text{CaWO}_4$  ale także  $\text{BaWO}_4$  (stąd wzmocnienie niebieskiej emisji  $\text{CaWO}_4$ ). A więc występować musi transport nośników ładunku nie tylko w czystych wolframianach czy jednorodnych ziaren, ale także w nanokompozytach, czyli występuje migracja obu rodzajów ładunku poprzez interfejsy między ziarnami do ziaren  $\text{CaWO}_4$  z mniejszą przerwą energetyczną (złącze typu I). W szczególności oznacza to, że podpis pod Rys. 2 w rozprawie może być błędny; myślę, że rysunek obrazuje nie tyle mechanizm transferu energii jak sugeruje Autor, ile warunek konieczny, który musi być spełniony, by transfer energii mógł wystąpić. Natomiast ewentualne rozważania nad mechanizmem transferu energii i emisji w materiałach badanych przez Autora nie powinny pomijać możliwości migracji i rekombinacji nośników ładunku. Przechodząc od prostych do podwójnych perowskitów, w ramach przygotowań do pisania tej recenzji wyszukałem i przeczytałem także pracę o luminescencji niedomieszkowanych i domieszkowanych ziemiami rzadkimi (Ce, Eu i Dy) podwójnych perowskitów woframu i cynku (Luminescence Properties of Rare Earth-Doped Cubic Double Perovskite Tungstate  $\text{Ba}_{2(1-x)}(\text{Na},\text{RE})_x\text{ZnWO}_6$  (RE =  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$  and  $\text{Dy}^{3+}$ ) Phosphors, Dabre et al., PSS 2021). Autorzy zidentyfikowali pasmo emisji własnej w obszarze niebiesko-zielonym i stwierdzili wzmocnienie tej emisji przez domieszkowanie Ce przy optymalnej koncentracji 3mol%. Domieszkowanie Dy (2mol%) dało dominującą niebieską emisję (485 nm) a Eu (3 mol %) pomarańczową (597 nm). Dy i Ce można było wzbudzić poprzez dodatkowe pasma w bliskim ultrafiolecie i wszystkie trzy materiały dobrze wzbudzały się promieniowaniem jonizującym. Współdomieszkowanie Na zapewniało kompensację i minimalizację defektów wywołanych domieszkowaniem trójwartościowymi ziemiami rzadkimi. Wzmacnianie emisji własnej przez Ce nie jest sprzeczne z wynikami Autora, ale do myślenia daje znaczenie przypisywane przez Dabrego i współpracownikom centrów emisji własnej.

Wszystkie widma przedstawione na Rys. 46 Autor zmierzył na próbkach zawierających Pr i Ce i, z wyjątkiem Rys. 46 a, także Yb. Wszystkie widma otrzymano przy wzbudzeniu laserem 210 nm. Jest to tylko częściowo zgodne z celami, które sobie postawił Autor; interesuje go transfer energii za pośrednictwem jonów Ce do Pr, i obu jonów Ce i Pr do Yb, ale przecież także udział w takich transferach samych wolframianów poprzez centra emisji własnej o potencjalnym znaczeniu których pisałem przed chwilą.

W sumie nie jestem pewien, czy Autor wykorzystał do końca możliwości zmierzenia spektralnie rozdzielonych widm zidentyfikowanych centrów luminescencji (defektów  $\text{O}_i$ ,  $\text{V}_\text{O}$  i jonów Ce i Pr) aktywujących emisję jonów Yb. Wzbudzenie jonów Pr laserem 210 nm do stanu  $^1\text{S}_0$  umożliwiło pokazanie kaskady przejść promienistych w tym jonie, dominującej w BPW i BCW:Pr z wyraźnie większym udziałem Ce i centrów  $\text{WO}_x$  w CCWO:Pr,Yb i SCWO:Pr,Yb. Autor zakłada szybką relaksację bezpromienistą pomiędzy poziomami d w jonie Ce (ma rację, chyba jedyny przypadek jaki sobie przypominam, gdy zaobserwowano przejście promieniste z wyższego wzbudzonego stanu jonu  $\text{Ce}^{3+}$  to YAG:Ce). Nie pomaga to emisji Ce, ze względu na sprzężenie ze stanami d i f woframu w zaburzonym molekularnym jonie  $\text{WO}_x$ ; jak pisze Autor „... $^5\text{D}$  states entangled with  $\text{W } 5d/4f$  states.”, które to „splątanie” wiąże z niskim udziałem emisji Ce, pisząc o Ce, że „...emits poorly towards  $^2\text{F}$  levels”. Rzeczywiście, selektywne wzbudzenie (Rys. 45 c), wyróżniające Ce prowadzi do widm emisji ze znaczącym udziałem „defektu”  $\text{WO}_x$ .

Autor rozważa też rzeczywiście dość dziwną ostrą linię około 250-270 nm, którą interpretuje jako przejście charge transfer w wolframianie, czyli przejście pasmo-pasmo w języku teorii

pasmowej ciała stałego. Przejście takie, ze względu na znaczne sprzężenie (silna lokalizacja po relaksacji) powinno wykazywać znaczne poszerzenie spektralne choć, ze względu na przerwę energii szacowaną np. z Rys. 1, na około 250-260 nm, mogłoby wystąpić w tym mniej więcej zakresie długości fal.

Pojawia się też w dyskusji błąd; ponieważ  $\text{Pr}^{3+}$  to układ wieloelektronowy, nie można zatem mówić o przejściach elektronu z poziomu  $^1\text{S}_0$  na  $^3\text{P}$ . Nie bardzo można też wykluczyć możliwość bezpromienistej relaksacji jonu Pr ze stanu  $^1\text{S}_0$  do  $^3\text{P}$  tylko na podstawie obecności linii w emisji  $^1\text{S}_0 - 3\text{P}_{2,1,0}$ , tym bardziej, że udział emisji w depopulacji poziomu  $^1\text{S}_0$  jest rzeczywiście nieduży. Mam także wątpliwości co do poprawności identyfikacji przejść; czy emisja z  $^1\text{S}_0$  w tym zakresie spektralnym nie powinna być zdominowana przez spinowo-dozwolone przejście  $^1\text{S}_0$  na  $^1\text{I}_6$ ?

Generalnie dość niejasne rozważania Autora w tym miejscu rozprawy (omówienie rysunków 45, 46 i 47), albo dotyczą dobrze znanych, prostych zjawisk, jak np. faktu występowania kaskady przy wzbudzeniu jonu  $\text{Pr}^{3+}$  do stanu  $^1\text{S}_0$ , czy szybkiej relaksacji bezpromienistej pomiędzy poziomami d w jonie Ce (chyba jedyny przypadek jaki sobie przypominam, gdy zaobserwowano przejście promieniste z wyższego wzbudzonego stanu jonu  $\text{Ce}^{3+}$  to YAG:Ce). Dalej, Autor pisząc, że niezależnie od sprzężenia stanów d ceru, ze stanami d i f wolframu („ $^5\text{D}$  states entangled with W 5d/4f states”), myślę, że być może chciał powiedzieć, że jeśli wzbudzony stan jonu  $\text{Ce}^{3+}$  leży dostatecznie wysoko, być może nawet nakładając się na pasmo przewodnictwa to, ze względu na względnie duże prawdopodobieństwo spontanicznej jonizacji, prawdopodobieństwo emisji promienistej ze wzbudzonego jonu Ce maleje. Zdaje się, że Autor mocno stawia na opcję, w której emisja własna jest w rzeczywistości związana z zaburzonym molekularnym jonem, który oznacza  $\text{WO}_x$  i nazywa „defektem”. Wówczas to „splątanie” stanów  $^5\text{D}$  Ce i stanów 5d/4f W tłumaczyłoby zlewanie się pasm emisji Ce i „defektu” w próbkach zawierających Ce. Rzeczywiście selektywne wzbudzenie (Rys. 45 c), wyróżniające Ce prowadzi do innych widm emisji; całość jest dość spekulatywna ale nie wykluczona.

Kolejny, jak dla mnie dość zagmatwany fragment ze strony 81 zaczyna się od słów „furthermore, the most problematic aspect...”. Autor dziwi się, że w pewnym obszarze spektralnym (różowe insety na Rys. 46) nie ma linii emisyjnych Yb, które miałyby wystąpić wskutek zaplanowanego (przez Autora?) transferu energii rzekomo z Rys. 2 (na Rys. 2 w ogóle nie ma Yb) po wzbudzeniu jonu Pr. Autor sugeruje mechanizm angażujący dodatkowo kaskadę fotonów w jonie Pr (quantum cutting); efekt ma wystąpić nie w obszarze niebieskim ale czerwonym i odsyła do 7 prac, które mam sobie poczytać, cytuję za Autorem: „...The last, almost vacant region where Yb  $3+$  should have been, given theoretically planned energy transfer (Figure 2) and aforementioned quantum cutting (but instead of blue should be the red region). 294,297,298,306,307,490,491”. Warto dodać, że linie emisyjne Yb występują przy bezpośrednim wzbudzeniu jonu Yb (917 nm, Rys. 48), a więc, jak mi wydaje, po prostu postulowany przez Autora mechanizm nie działa w ogóle, lub może nie jest dość wydajny dla danych koncentracji jonów Pr i Yb.

Autor zwraca też uwagę na rzeczywiście ciekawe zjawisko zmiany natężenia stacjonarnej emisji Yb w zależności od czasu wzbudzania próbki BCW światłem NIR o długości fali 917 nm po i przed uprzednim naświetleniu światłem UV 210 nm z lampy Xe (Rys. 48 c) podczas gdy pozostałe próbki nie wykazywały takiego efektu. Pomiar XAS w obszarze krawędzi Yb  $\text{M}_{4,5}$  przed i po naświetlaniu światłem UV 210 nm wskazuje na względny wzrost koncentracji  $\text{Yb}^{3+}$  być może kosztem  $\text{Yb}^{2+}$  co tłumaczyłoby wzrost emisji jonów  $\text{Yb}^{3+}$  przy wzbudzeniu światłem NIR.

W podrozdziałach 4.2 i 4.3 Autor kontynuuje problem transferu ładunku (zmiany stanu ładunkowego jonów W, Pr i Ce) i zjawisk „wybielania wskutek naświetlania” (zmiany w czasie natężeń widm emisji i wzbudzenia) dla podwójnych perowskitów. Oprócz widm wzbudzenia i widm emisji (Rysunek 50), prezentuje widma XPS i EPR próbek BCW i BPW (Rysunek 51).

Po pobieżnym przejrzeniu kolejnych kilku stron zrezygnowałem z prób zrozumienia co właściwie i po co Autor mierzy i co o tym i dlaczego pisze. Komplikuje dalej sytuację wprowadzając pozostałe dwie próbki, dodatkowe procedury wygrzewania (w trakcie pomiaru?) w atmosferach utleniających lub redukujących. Okazuje się, że często obserwowane efekty są nieodwracalne, Autor odwołuje się nie tylko do przedstawianych na bieżąco wyników ale także do wyników zawartych w Uzupelnieniu i w licznie cytowanej literaturze. Dużo słów mało treści; dla przykładu Autor pisze: „... not only the PL is quickly diminished during compression but, it is also irreversible. Moreover, it is indefinitely quenched when exposed to radiation at the same place for an extended period of time (while maintaining a certain level of pressure)...” Próbką jest niestabilna i tyle, o czym tu mówić. Mimo tego dalej Autor pisze, ku mojemu zaskoczeniu: „That proves that the charge-transfer process is at least partially responsible and takes place mainly during light stimulation.” rozumiem, że jak wzbudzamy UV i XPS pokazuje zmiany stanu ładunkowego różnych jonów to tak właśnie jest, ale co to ma wspólnego z niestabilnościami w próbce, które mogą być wywołane różnymi czynnikami? No i przedostatnie zdanie w tym ciągu to prawdziwe oświecenie; cytuję: „Not much can be experimentally said & done to estimate how HP influences such a phenomenon (it definitely does, as can be seen in literature) 503–507 but, for sure, it seems hopeless to look into energy-transfer and band-gap-related phenomena if no actual response from the sample is received”. Zgadzam się z tym wnioskiem w stu procentach. Zeby wszystko było jasne, to w ostatnim zdaniu Autor proponuje, co należy zrobić, gdy „no actual response from the sample is received”, pisząc: „...so the only natural way to progress further is to drop HP & investigate the region at lower temperatures where the emission should naturally increase...” i na poparcie tego wniosku cytuje 6 publikacji, 508-513.

Analizując temperaturowe zależności natężeń luminescencji Pr w badanych próbkach Autor używa równań, częściowo przedstawionych w Dodatku (A1, A2 i A3) i w tekście rozprawy (Equation 4, 5 i 6). Trudno jest ocenić te równania gdyż brakuje w rozprawie opisu modelu; faktem jednak jest, że Autor otrzymuje dobre dopasowania i wyznacza z nich energie płytkich poziomów, które mają być odpowiedzialne za termiczne gaszenie tej luminescencji. Autor interpretuje te poziomy kojarząc je z płytkim poziomem, który ma odpowiadać stanowi  $^1S_0$  jonu  $Pr^{3+}$  gdzie położenie tego poziomu zmierzone w pomiarze gaszenia termicznego luminescencji miałoby być równe różnicy energii odpowiednich przejść w jonie  $Pr^{3+}$ . Autor nic nie pisze o tym, jaki jest jego pomysł na dalsze etapy tego mechanizmu, po termicznym zjonizowaniu wzbudzonego jonu  $Pr^{3+}$ .

Nie jestem także pewien, czy Autor zdaje sobie sprawę z tego, że jon  $Pr^{3+}$ , obojętnie czy w stanie podstawowym czy wzbudzonym, nawet w najprostszej ujęciu jest układem dwóch elektronów i przenoszenie energii przejść w takim układzie na schemat pasmowy w obrazie jednoelektronowym nie musi i prawdopodobnie nie jest, takie proste. Energia jonizacji jonu  $Pr^{3+}$  musi np. zależeć nie tylko od energii jonu  $Pr^{3+}$  w stanie podstawowym, ale także od energii jonu  $Pr^{4+}$  w stanie końcowym. Jon  $Pr^{4+}$  to będzie „ceropodobny” jon o konfiguracji 4f. Dodatkowo, by zamknąć cały cykl, jon  $Pr^{4+}$  musiałby łatwo i szybko wyemitować dziurę do pasma walencyjnego. Musiałoby także istnieć i zadziałać wydajne centrum rekombinacji swobodnych par elektron-dziura. To wszystko, lub coś podobnego, nie jest zupełnie niemożliwe, ale na tym

etapie jest to bardzo daleko posunięta spekulacja (moja), która miała na celu pokazanie problemu z podstawami fizycznymi w propozycji Autora.

Podrozdział 4.3 kończy się schematami pokazującymi poziomy energetyczne jonów Ce i Pr, oraz defektów  $O_i$  i  $V_o$ , a także potencjalne mechanizmy transferu energii pomiędzy nimi. Autor identyfikuje przejścia odpowiadające obserwowanym pasmom emisji, ale stwierdza, że transferu energii w żadnym z branych pod uwagę scenariuszy nie udało się mu zaobserwować. Na dodatek, ponieważ nie są to propozycje Autora, ich analiza i ocena właściwie nie ma wielkiego sensu.

W ostatnim podrozdziale 4.4 Oszacowania przerwy energetycznej i krawędzie absorpcji, Autor przedstawia wykresy zmierzonych widm odbicia i dopasowania do równania Kubelki-Munka, z których wyznacza przerwy energetyczne dla czterech badanych materiałów (Rys. 58). Z kolei teoretyczne oszacowania otrzymał Autor wykonując obliczenia struktury pasmowej tych materiałów (Rys. 59) przy pomocy oprogramowania VASP. W dyskusji Autor rozważa różne scenariusze, ale ostatecznie stwierdza, że temat wymagałby odrębnego potraktowania i osobnej rozprawy.

Podsumowanie pracy (Conclusions/Wnioski) jest bardzo obszerne (4 strony przy zmniejszonym rozmiarze czcionki). Składa się z dużej liczby (17) osobnych punktów, stanowiących łącznie raczej obszerne streszczenie rozprawy, w którym Autor powtarza rozważania i spekulacje zawarte w samej rozprawie, jednak z którego może trochę łatwiej wyłowić można konkretne wnioski.

Uwagi końcowe i konkluzja.

Rozprawa pana mgra Damiana Włodarczyka stanowi obszerny i szczegółowy opis jego działań mających na celu otrzymanie nowych materiałów o oczekiwanych wyjątkowo korzystnych własnościach optycznych i scyntylacyjnych i o potencjalnie wielu różnych zastosowaniach, m.in. w optoelektronice. Znaczący i przeważający wysiłek Autora był skierowany na otrzymanie materiałów i związane z tym badania strukturalne, a względnie mniejszy na badania luminescencyjnych własności tych materiałów w związku z zastosowaniami.

Okazało się, że znacznie łatwiej otrzymać można było podwójny perowskit oparty na (W,Ce) i Ba oraz (W,Pr) i Ba niż warianty podwójnego perowskitu oparte na pozostałych ziemiach alkalicznych (Ca i Sr). Jony metalu w nawiasach są centralnymi jonami w molekularnych jonach w skład których wchodzi jeszcze jony tlenu. W rezultacie Autor przyznaje, że pomimo wielu wysiłków, nie był w stanie osiągnąć pierwotny cel i zmodyfikował go, poprzestając na podwójnych perowskitach/wolframianach baru, ceru i prazeodymu ( $Ba_2CeWO_6$ ,  $Ba_2PrWO_6$ ), dołączając do nich dwa dodatkowe pochodne materiały, które udało mu się otrzymać z Ca i Sr i które zidentyfikował jako  $Sr_9Ce_2W_4O_{24}$  i  $Ca_3Ce_2W_2O_{12}$ . W otrzymanych podwójnych perowskitach, w przeciwieństwie do materiałów pochodnych, obawiać się można problemu z kompensacją i możliwością pojawienia się defektów. Rolę aktywatora pełnić miał jon Yb a Ce i Pr miały wspomagać oczekiwany wydajny transfer energii z danego wzbudzanego materiału. Także te oczekiwania nie spełniły się i emisję Yb otrzymał Autor wyłącznie przy bezpośrednim wzbudzeniu samego jonu. Zgodnie z oczekiwaniami, Ce wzmacniał emisję własną badanych materiałów a Pr pełnił rolę aktywatora generując typowe emisje Pr dla wzbudzenia w jon (włącznie z kaskadą fotonów) i także, choć chyba mniej wydajnie, przy wzbudzeniu samego materiału. Trudno jest także opierając się na wynikach Autora, mieć nadzieję na inne zastosowania, które Autor wymieniał we wstępie do rozprawy i którym poświęcił wiele miejsca w samej rozprawie.

Nie jestem chemikiem i trudno mi ocenić tę część działań Autora i poświęconą im dużą część rozprawy, której celem było otrzymanie materiałów. Znaczenie perowskitów dla współczesnych technologii jest duże i podjęcie badań szerokiej gamy materiałów na nich opartych, jest działaniem ryzykownym ale potencjalnie także bardzo ważnym. Autor nie trafił najlepiej, gorzej, że wydaje mi się, że jego wybory nie do końca były dobrze przemyślane i racjonalne. Oczywiście pozostaje pytanie, czy były to tylko jego wybory w związku z rosnącymi wymogami planowania badań i sprawozdawania. Nie ma jednak wątpliwości, że wykonał ogromną pracę w laboratorium chemicznym, w laboratoriach badawczych, a także pisząc tę rozprawę, którą pomimo różnych krytycznych uwag, cenię na tyle wysoko, by całość ocenić pozytywnie.

Podsumowując moją recenzję stwierdzam, że rozprawa Pana magistra Damiana Włodarczyka spełnia kryteria sformułowane w ustawie z 14 marca 2003 roku dla prac doktorskich. W związku z tym rekomenduję Radzie Naukowej Instytutu Fizyki PAN dopuszczenie jej Autora, Pana magistra Damiana Włodarczyka do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

*A. Wojtowicz*