



Poznań, dnia 25.07.2023

Prof. UAM dr hab. Marcin Runowski
Wydział Chemii UAM
ul. Uniwersytetu Poznańskiego 8
61-614 Poznań

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Natalii Majewskiej

Rozprawa doktorska Pani mgr inż. Natalii Majewskiej pod tytułem „*Optymalizacja własności optycznych jonów chromu poprzez modyfikację matrycy krystalicznej oraz zastosowanie wysokiego ciśnienia*” wykonana została w Zakładzie Spektroskopii Fazy Skondensowanej Instytutu Fizyki Doświadczalnej, na Wydziale Matematyki, Fizyki i Informatyki Uniwersytetu Gdańskiego pod kierunkiem promotora dr. hab. Sebastiana Mahlika, prof. Uniwersytetu Gdańskiego. Rozprawa napisana została w języku polskim i składa się z cyklu sześciu publikacji naukowych o spójnej tematyce, które ukazały się w renomowanych czasopismach międzynarodowych o bardzo wysokich współczynnikach wpływu, takich jak *Journal of American Chemical Society* (IF = 15), *Chemistry of Materials* – 3 prace (IF = 8.6), *Journal of Materials Chemistry C* (IF = 6.4), *ACS Energy Letters* (IF = 22). Dysertacja Pani mgr inż. Natalii Majewskiej liczy łącznie 214 stron, z czego 53 strony obejmują część wstępną i komentarz do prac naukowych wchodzące w jej skład, a pozostała część to kopie tych publikacji. Praca doktorska ma klasyczny układ, typowy dla tego typu dysertacji naukowych, poczynając od wykazu publikacji, streszczeniach w języku polskim i angielskim, wprowadzeniu, omówieniu celów badań, omówieniu wyników, poprzez podsumowanie, bibliografie, wykaz osiągnięć naukowych, kończąc na kopiach publikacji wchodzących w skład rozprawy.

Prace wchodzące w skład rozprawy skupiają się na badaniach dotyczących wpływu modyfikacji matrycy krystalicznej i wysokiego ciśnienia na własności luminescencyjne jonów chromu (III). Głównym celem podjętych badań było polepszenie właściwości spektroskopowych materiałów, tj. luminoforów, które mogą być użyte jako emiterzy w zakresie bliskiej podczerwieni, co pozwala na ich dalsze wykorzystanie w diodach emitujących w zakresie 750-1100 nm.



Praca doktorska skupia się na badaniu różnych stałych roztworów, takich jak $\text{Ga}_{1,98-x}\text{Al}_x\text{O}_3:0,02\text{Cr}^{3+}$ (GAOC), $\text{Ga}_{1,994-x}\text{Sc}_x\text{O}_3:0,006\text{Cr}^{3+}$ (GSOC), $\text{Ga}_{1,98-x}(\text{Al}_{0,68}\text{In}_{0,32})_x\text{O}_3:0,02\text{Cr}^{3+}$ (GIOC) i $\text{SrAl}_{11,88-x}\text{Ga}_x\text{O}_{19}:0,12\text{Cr}^{3+}$ (SAGOC). Autorka dążyła do zrozumienia i określenia właściwości luminescencyjnych tych materiałów oraz struktury energetycznej jonu Cr^{3+} . Dodatkowo, porównała wpływ ciśnienia mechanicznego i chemicznego na luminescencję jonów Cr^{3+} .

W przypadku pierwszego materiału, tj. GSOC, Autorka przeprowadziła pomiary luminescencyjne, które pozwoliły potwierdzić drobne zmiany w mikrostrukturze krystalicznej. Dalej, w przypadku GIOC, zbadała wpływ kontrolowanego nieuporządkowania krystalitów na właściwości spektroskopowe, tj. luminescencyjne tego materiału. Wykorzystując technikę spektroskopii wysokociśnieniowej, Doktorantka określiła położenie stanów energetycznych jonu Cr^{3+} w funkcji siły pola krystalicznego, jak również opracowała diagramy energetyczne biorące pod uwagę zmianę parametrów Racah. Wykazała również wpływ przejścia fazowego na właściwości luminescencyjne jonów Cr^{3+} . Pod wpływem wysokiego ciśnienia (w komorze diamentowej), udało się jej otrzymać nowy, optycznie aktywny materiał o polepszonych właściwościach luminescencyjnych, który może być zastosowany jako efektywny emiter podczerwieni.

W pracy doktorskiej Autorka porównuje wpływ ciśnienia mechanicznego i chemicznego na właściwości luminescencyjne jonów Cr^{3+} , wykorzystując materiały GAOC, GSOC i SAGOC jako reprezentatywne przypadki. W następstwie przeprowadzonych badań, Doktorantka słusznie określiła, iż wpływ obydwu rodzajów ciśnień jest analogiczny dla materiału GAOC, ale nie dla GSOC. Dodatkowo, udało się jej zinterpretować i określić definitywnie naturę szerokopasmowej luminescencji domieszkowanych jonami Cr^{3+} magnetoplumbitów. Autorka wykazała, że ich luminescencja jest efektem tworzenia się par jonów $\text{Cr}^{3+}\text{-Cr}^{3+}$, a nie ma nic wspólnego z przejściem jonów chromu (III) ze stanu wzbudzonego ${}^4\text{T}_2$ do stanu podstawowego ${}^4\text{A}_2$, jak mogłoby się wydawać na podstawie analizy wcześniejszych doniesień literaturowych.

Cała rozprawa zaczyna się od konkretnego opisu celu i motywacji do przeprowadzenia badań. Następnie Doktorantka przedstawia informacje dotyczące swojej działalności naukowej, a także streszczenia publikacji w języku polskim i angielskim. Główną część pracy stanowią dołączone publikacje poprzedzone wprowadzeniem, opisem metod eksperymentalnych, omówieniem



najważniejszych wyników, ich dyskusją i wnioskami, jak również obszernym przeglądem literatury. Ponadto, rozpatrywana rozprawa prezentuje spójny i starannie wykonany materiał. Zawiera nowatorskie i intrygujące rezultaty eksperymentów oraz dogłębną analizę uzyskanych danych. Prezentowane pomiary i ich analiza jednoznacznie świadczą o starannym przygotowaniu Doktorantki do pracy laboratoryjnej. Warto nadmienić, iż przedstawiona rozprawa jest interdyscyplinarna, łącząc elementy chemii, fizyki i inżynierii materiałowej. Tematyka poruszana w rozprawie jest bardzo aktualna, ponieważ dotyczy materiałów optycznie aktywnych do wykorzystania w diodach LED emitujących w bliskiej podczerwieni (NIR), jak również mające potencjał aplikacyjny w obszarze sensorów ciśnienia i temperatury. Co więcej prezentowane badania były prowadzone we współpracy międzynarodowej z grupą prof. Ru-Shi Liu (światowej sławy badacz w obszarze spektroskopii luminescencyjnej) z Materials Chemistry Laboratory, Department of Chemistry, National Taiwan University, jak również w ramach licznych grantów badawczych, których Kandydatka była kierownikiem lub wykonawcą.

W kwestii formalności, przedstawiona praca jest bez zarzutu, a wkład autorski Pani mgr inż. Natalii Majewskiej został jasno określony. Autorka rozprawy jest pierwszym autorem w jednej pracy, niemniej jednak z przedstawionych informacji wynika jasno, iż miała również bardzo istotną rolę w tworzeniu pozostałych prac, gdzie udział jej był kluczowy w zakresie spektroskopii optycznej (zarówno eksperymentalny jak i teoretyczny), która to stanowi trzon wspomnianych prac. Pozostali autorzy dokładnie określili swoje zaangażowanie w poszczególne prace i potwierdzili dominującą rolę Doktorantki w ich powstaniu. Nie mam więc żadnych wątpliwości, że wkład mgr inż. Natalii Majewskiej w realizacji tematu doktoratu jest dominujący.

Uwagi:

- Doktorantka opisuje wyniki badań w sposób dość oszczędny w słowach. W niektórych miejscach warto było by pokusić się o szerszy opis omawianych efektów.
- Autorka napisała: „Jon Cr^{3+} ma trzy elektrony na powłoce d”, natomiast bardziej poprawnie powinno się użyć sformułowania „Jon Cr^{3+} ma trzy elektrony na podpowłoce d”



- Kolejne niedoprecyzowane określenie Doktorantki to: „Jest to spowodowane mieszaniem się wyższego stanu 4T_2 ze stanem 2E ”. W tym przypadku powinno się powiedzieć raczej: „wyżej energetycznego stanu” bądź „stanu o wyższej energii”.
- Następnie Doktorantka podała: „Czas zaniku luminescencji Cr^{3+} w „pośrednim” polu krystalicznym również silnie zależy od temperatury. W niskich temperaturach, kiedy głównie obserwuje się emisję liniową...” – co znaczy sformułowanie w „niskich temperaturach”? Powinno się wskazać zakres wartości temperatury o którym mówimy, gdyż w zależności od prowadzonych badań przez „niskie temperatury możemy rozumieć wartości bliskie 0 K, przedział 4-10 K, 10-50 K, 100-200 czy nawet okolice 273 K.
- Wymieniając zmiany właściwości w kryształach, które są konsekwencją zmiany objętości na skutek przyłożonego ciśnienia, warto by wspomnieć o silnej zależności współczynnika załamania światła (szczególnie dla materiałów plazmonicznych) od przyłożonego ciśnienia, a więc wielkości bardzo ważnej ale często pomijanej przy badaniach ciśnieniowych.
- Autorka niepotrzebnie kilkakrotnie podaje w nawiasach wartości ciśnienia w innej jednostce, tj. pisząc np. „30 GPa (300 kbar), dalej 40 GPa (400 kbar), etc. Jednokrotne wskazanie w zupełności by wystarczyło.
- Doktorantka napisała: „W celu generacji wysokiego ciśnienia hydrostatycznego wykorzystano komory diamentowe typu Merrilla-Bassetta, wytwarzające ciśnienia do 40 GPa (400 kbar).” – z tego zdania można by wywnioskować, że w komorach Merilla-Basetta nie da się wytworzyć ciśnienia powyżej 40 GPa, co nie jest prawdą, gdyż w odpowiednich warunkach można z powodzeniem osiągnąć znacznie większe wartości ciśnienia. Czy w takim razie Autorce chodziło o to, że w swoich badaniach maksymalna osiągnięta wartość ciśnienia wynosiła około 40 GPa?
- W badaniach wysokociśnieniowych jako czynnik przenoszący ciśnienie był olej silikonowy. Należy podkreślić, że medium takie jest hydrostatyczne do około 2 GPa. Natomiast w załączonych publikacjach podane jest, że badaniach wysokociśnieniowe (do 40 GPa) były prowadzone w warunkach hydrostatycznych przy użyciu oleju silikonowego (poli(dimetylosiloksan)). Chciałbym

się dowiedzieć co może powiedzieć Doktorantka na ten temat, jak również czy brano pod uwagę wpływ braku hydrostatyczności na powtarzalność i odtwarzalność pomiarów (np. przy ustalaniu wartości ciśnienia obserwowanych przemian fazowych).

Warto nadmienić, że aby prowadzić badania wysokociśnieniowe w warunkach hydrostatycznych przy wyższych wartościach ciśnienia, używane są np. tzw. oleje „Dapfne” hydrostatyczne do ok 4 GPa (po podgrzaniu nawet do ok 6 GPa); mieszanina metanol/etanol/woda (16/3/1) hydrostatyczna do ok 10.5 GPa; czy media gazowe hydrostatyczne nawet do kilkudziesięciu GPa, np. hel hydrostatyczny do ok 35-40 GPa.

- W badaniach ciśnieniowych przedstawionych w pracach wchodzących w skład rozprawy doktorskiej używano jako optycznego czujnika ciśnienia związku $\text{KMgF}_3:0,5\% \text{Eu}^{2+}$, który to charakteryzuje się niewielkim przesunięciem linii emisyjnej rzędu 0.1 nm/GPa. Chciałbym się dowiedzieć dlaczego używano w badaniach takiego czujnika, a nie powszechnie stosowanego rubinu – Al_2O_3 ($d\lambda/dp = 0.365$ nm/GPa) czy boranów strontu domieszkowanych Sm^{2+} ($d\lambda/dp = 0.25$ nm/GPa), co było motywacją użycia takiego właśnie czujnika?

- Doktorantka napisała w pracy: „W sumie przebadano 36 różnych materiałów, otrzymanych za pomocą syntezy w ciele stałym, charakteryzujących się wydajnością kwantową powyżej 75 %, gdzie dla większości z nich osiąga ona wartość powyżej 90 %” – czy chodziło o całkowitą (ang. „overall”) czy wewnętrzną (ang. intrinsic/internal) wydajność kwantową? Ponadto, warto by wyznaczyć i podać również wartość jasności luminescencji („ang. *brightness*), która to jest bardziej informatywna jeśli chodzi o faktyczną efektywność luminoforów, gdyż bierze pod uwagę również jaka ilość fotonów padających zostaje faktycznie zaabsorbowana przez próbkę (więcej informacji na ten temat można znaleźć np. w pracy: „*K.-L. Wong, J.-C. G. Bünzli and P. A. Tanner, J. Lumin., 2020, 224, 117256*”).

- Kandydatka napisała: „...podczas gdy własności luminescencyjne par zwyczajowo objawiają się...”
– powinno być: „...podczas gdy własności luminescencyjne par jonów zwyczajowo objawiają się...”

- W moim odczuciu w części opisowej wyników warto by trochę bardziej precyzyjnie podawać zmiany badanych i obserwowanych wartości. Jako przykład można przytoczyć zdanie napisane przez Doktorantkę: „Przedstawione w publikacji [P1] badania widm emisji w funkcji temperatury materiału



GOC wykazały, że całkowita intensywność luminescencji ($^2E + ^4T_2 \rightarrow ^4A_2$) spadła jedynie w nieznacznym stopniu wraz ze wzrostem temperatury od 10 do 400 K.” – co znaczy w „nieznacznym stopniu”? Warto by w takich przypadkach podawać np. przybliżoną wartość procentową danej zmiany.

- Ponadto, w trakcie pisania pracy nie uniknięto błędów językowych, głównie literówek, takich jak choćby: „mały” zamiast „miały” w streszczeniu pracy, „Określono” zamiast „Określono”, „Wyjaśnieniono” zamiast „Wyjaśniono” w podsumowaniu. Niemniej jednak, pracę czyta się bardzo dobrze a wspomniane błędy występują rzadko i nie utrudniają jej czytania.

Podsumowanie

Niniejsze uwagi nie zmniejszają wartości merytorycznej pracy doktorskiej Pani mgr inż. Natalii Majewskiej, która w pełni spełnia najwyższe standardy naukowe na światowym poziomie. W mojej ocenie, praca doktorska ma znaczącą wartość naukową, ponieważ przedstawia kompleksowe badania nad wpływem modyfikacji matrycy krystalicznej na właściwości luminescencyjne jonów Cr^{3+} , które były prowadzone przy zastosowaniu zaawansowanej metody wysokociśnieniowej spektroskopii luminescencyjnej. Ponadto, rozprawa doktorska mgr inż. Natalii Majewskiej stanowi wartościowy wkład w rozwój nauki i techniki, gdyż odkrycia zawarte w tej pracy mają potencjał do realnego zastosowania zarówno w nauce jak i w przemyśle, tj. w optoelektronice, inżynierii materiałowej i technikach oświetleniowych.

Praca doktorska mgr inż. Natalii Majewskiej nie tylko dostarcza nowej wiedzy, ale również wpisuje się w szerszy kontekst badań naukowych dotyczących materiałów optycznych. Jej badania pomagają lepiej zrozumieć mechanizmy luminescencji jonów Cr^{3+} oraz możliwości modyfikacji tych właściwości poprzez manipulację matrycą krystaliczną i wprowadzanie czynników zewnętrznych, takich jak wysokie ciśnienie.

Ponadto, warto nadmienić, iż Doktorantka posiada obecnie znaczący dorobek naukowy, tj. 28 publikacji w prestiżowych czasopismach o wysokim współczynniku wpływu, cytowanych już 546 razy (dane wg. Google Scholar na dzień 24.07.2023). Jej aktywność naukową uzupełniają liczne wystąpienia na konferencjach naukowych, pobyt na zagranicznych stażach badawczych, jak również czynny udział w (6) grantach naukowych w roli kierownika (2) bądź wykonawcy (4).



W podsumowaniu pragnę potwierdzić, iż nie ulega dla mnie żadnej wątpliwości, że recenzowana rozprawa doktorska Pani mgr inż. Natalii Majewskiej, zatytułowana „*Optymalizacja własności optycznych jonów chromu poprzez modyfikację matrycy krystalicznej oraz zastosowanie wysokiego ciśnienia*” spełnia ustawowe wymagania określone w art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (tj. Dz.U. z 2023 r. poz. 742 ze zm.) stawiane rozprawom doktorskim i może być dopuszczona do obrony. Wnoszę o dopuszczenie mgr inż. Natalii Majewskiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Ponadto, w związku z wielką wagą naukową rozprawy doktorskiej, szerokim zakresem prowadzonych prac, jak również innowacyjnością przedstawionych wyników badań w obszarze wysokociśnieniowej spektroskopii luminescencyjnej, wnoszę też do Rady Dyscypliny Nauki Fizyczne Uniwersytetu Gdańskiego o wyróżnienie rozprawy doktorskiej Pani mgr inż. Natalii Majewskiej.