



Wrocław, 11.08.2023

Prof. dr hab. inż. Dariusz Hreniak
Oddział Spektroskopii Optycznej
INTiBS PAN we Wrocławiu

Recenzja pracy doktorskiej mgr Natalii Majewskiej pt. *Optymalizacja własności optycznych jonów chromu poprzez modyfikację matrycy krystalicznej oraz zastosowanie wysokiego ciśnienia*

Przestawiona do recenzji praca doktorska mgr Natalii Majewskiej powstała w wyniku badań przeprowadzonych pod kierownictwem naukowym dr. hab. Sebastiana Mahlika, prof. UG, jako promotora, w Zakładzie Spektroskopii Fazy Skondensowanej na Wydziale Matematyki, Fizyki i Informatyki Uniwersytetu Gdańskiego. Praca zawiera się w 53 stronach, do których dołączono kopie wszystkich publikacji i ma formę spójnego tematycznie cyklu sześciu artykułów (P1-P6) opublikowanych w recenzowanych czasopismach naukowych o wysokich wskaźnikach oddziaływania, w których w jednym (P4) Doktorantka jest pierwszym autorem podanym również do korespondencji, a w pozostałych wskazała na swoją wiodącą rolę w zaplanowaniu i przeprowadzeniu wszystkich badań spektroskopowych - z wyjątkiem badań podstawowych przedstawionych w publikacji [P2]. Zgodnie ze swoim oświadczeniem, opracowała również na potrzeby wchodzących do dysertacji artykułów wszystkie otrzymane dla nich wyniki pomiarów spektroskopowych oraz odegrała znaczącą rolę w ich interpretacji. Z uwagi na bardzo wyjątkową infrastrukturę spektroskopową, którą dysponuje grupa kierowana przez prof. Mahlika oraz doświadczenie tej grupy w badaniach wysokociśnieniowych a z drugiej strony chemiczny a nawet bardziej technologiczny profil współpracowników z *National*

Taiwan University nie mam żadnych podstaw, żeby podważać to oświadczenie. Natomiast formalnie brakuje może samych oświadczeń od współautorów, które mogłyby zamknąć sprawę wątpliwości innych zainteresowanych czytelników dysertacji.

Następnie, jeszcze przed streszczeniem pracy w języku polskim i angielskim przedstawiony jest spis wszystkich skrótów stosowanych w pracy a po streszczeniach zamieszczone jest **Wprowadzenie** do tematyki rozprawy mieszczące się na ośmiu stronach, w których Doktorantka w sposób bardzo przystępny opisuje stan wiedzy, wyzwania naukowe i możliwości aplikacyjne specyficznej grupy materiałów luminescencyjnych domieszkowanych jonami Cr^{3+} , jak również podstawy techniki pomiarów luminescencyjnych w warunkach wysokiego ciśnienia. Jak zostało w tej części podkreślone, wszystkie prace wchodzące w skład ocenianej rozprawy doktorskiej koncentrowały się właśnie na badaniu własności luminescencyjnych jonów Cr^{3+} w wybranych roztworach stałych, zatem przedstawione we wprowadzeniu informacje są wystarczające do czytelnika interesującego się spektroskopią optyczną do zrozumienia przedstawionych w dalszej części wyników eksperymentalnych i wyciągniętych z nich wniosków. Część opisowa zakończona jest listą odpowiednio dobranych i zacytowanych tekstów źródłowych, które obejmują 73 pozycje literaturowe. W kolejnym rozdziale zatytułowanym **Omówienie celu naukowego cyklu prac składających się na rozprawę doktorską**, Doktorantka w sposób syntetyczny przedstawia tezy badawcze, które w ogólności sprowadzają się do jednego celu naukowego, którym jest wyznaczenie i opisanie struktury energetycznej badanych układów i właściwości spektroskopowych jonu Cr^{3+} w wybranych matrycach krystalicznych (Ga_2O_3 , również w układzie z Al^{3+} , Sc^{3+} oraz In^{3+} oraz magnetoplumbitu: $\text{Sr}(\text{Al,Ga})_{12}\text{O}_{19}$) poprzez wykorzystanie zaawansowanych metod spektroskopowych, w szczególności technik pomiaru luminescencji czasowo-rozdzielczej w wysokich ciśnieniach hydrostatycznych. Wskazane też zostało w tym miejscu, że wszystkie materiały wykorzystane w badaniach zostały pozyskane od współpracowników z *National Taiwan University*.

W kolejnym rozdziale **Omówienie osiągniętych wyników w cyklu prac składających się na rozprawę doktorską** Doktorantka przedstawia uzyskane wyniki w rozbiciu na dwa główne zagadnienia badawcze, z których pierwszy w podrozdziale **Luminescencja jonu Cr^{3+} w matrycy Ga_2O_3 modyfikowanej jonami Al, Sc oraz In** oraz drugi w kolejnym pod nazwą **Wydajna szerokopasmowa luminescencja par Cr^{3+} - Cr^{3+}** . Znacznie bardziej obszerne w treść pierwsze

z powyższych zagadnień badawczych (9 stron) prezentuje najważniejsze rezultaty uzyskane w pracach [P1-P5]. W ramach tego przewodnika przedstawione są wyniki i wnioski obejmujące zarówno te uzyskane w wyniku przeprowadzenia klasycznych, stacjonarnych pomiarów luminescencyjnych, jak i bardziej zaawansowanych metodologicznie pomiarów czasowo-rozdzielczych i pomiarów ciśnieniowych. Zaproponowana i wykorzystana w pracach metodologia jest dobrana w sposób odpowiedni a jej kolejność logiczna, pozwalająca na dopełnienie uzyskiwanej wiedzy w kolejnych etapach badań. Doktorantka przedstawia w tej części dysertacji zgromadzone dane dotyczące struktury energetycznej jonu Cr^{3+} w kolejnych związkach, analizując wpływ wprowadzania innych jonów w miejsce Ga^{3+} na właściwości spektroskopowe jonu Cr^{3+} . Uzyskane rezultaty są analizowane nie tylko dla danego materiału ale zestawione z wynikami uzyskanymi dla innych badanych próbek. W przypadku analizy właściwości Ga_2O_3 badania zostały uzupełnione o badania dyfrakcji rentgenowskiej, która doskonale potwierdza fakt zaobserwowania przejścia fazowego $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ do $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ uzyskanego przy wyższych stężeniach domieszki Al^{3+} . Naprawdę trudno znaleźć w tej części słabe strony zarówno od strony wykorzystanego warsztatu badawczego jak i wyciąganych wniosków. Konkluzje są spójne a dzięki przedyskutowaniu wyników uzyskanych dla różnych modyfikacji chemicznych badanych próbek materiałów możliwe było wyciągnięcie ogólnych, ważnych dla dyscypliny naukowej wniosków końcowych przedstawionych w ostatniej części dysertacji. Z obowiązku recenzenta i mojej własnej ciekawości naukowej chciałbym dopytać natomiast o wyznaczoną wewnętrzną wydajność kwantową (IQE), która w [P1] w przypadku próbki domieszkowanej $x=0.006$ Cr^{3+} wyniosła aż 94,6%. Na tej podstawie próbka ta została wybrana przez autorów do dalszych szczegółowych badań. Nie potrafiłem znaleźć w publikacji [P1] informacji o szczegółach samego pomiaru ale założyłem, że wykorzystano w tym celu ten sam układ opisanych w publikacji [P2] („IQE measurement was conducted using a UV to NIR absolute PL quantum yield spectrometer (C1534-12; Hamamatsu Photonics K.K.) equipped with a NIR PL measurement unit (C13684-01; Hamamatsu Photonics K.K.) consisting of a high-power Xe lamp unit (L13685-01; Hamamatsu Photonics K.K.) and a 475 nm filter for excitation”). Z drugiej strony na Rys. 6 przedstawiono wynik pomiaru emisji z diody elektroluminescencyjnej pokrytej badanym luminoforem, która jak można zrozumieć z opisu w tabeli ma maksimum emisji 450 nm. Ponieważ jak wskazano w SUPPORTING INFORMATION do [P1] otrzymano czyste

fazowo próbki Ga₂O₃ w bardzo szerokim zakresie stężenia jonów Cr³⁺ to czy zmierzono może widma wzbudzenia dla tych próbek, żeby w pełni wiarygodnie porównać wartości IQE dla różnych stężeń uwzględniając rzeczywiste położenie maksimum pasma wzbudzenia? Czy Doktorantka dysponuje też czasami zaniku luminescencji w funkcji stężenia Cr³⁺ dla tych próbek i czy mogłaby wskazać, czy mają może one charakter jednowykładniczy również dla wyższych stężeń? Dodatkowo w [P3] znaleźć można informację, że wraz ze wzrostem stężenia Sc³⁺ (o większym promieniu jonowym niż Ga³⁺) zaobserwowane jest przesunięcie w stronę dłuższych fal, czy również w tym przypadku uwzględniono ten fakt w eksperymentalnym wyznaczeniu IQE ?

Bardzo interesujące są również badania związku wytworzonego w komorze diamentowej pod wysokim ciśnieniem. W publikacji [P5] przedstawiono charakterystykę spektroskopową nowego materiału (α -Ga_{1,18}Al_{0,544}In_{0,256}O₃:0,02Cr³⁺) wytworzonego w komorze diamentowej pod wysokim ciśnieniem. Wykazano, że próbka w tej nowej fazie α wykazuje luminescencję jonu Cr³⁺, korzystniejszą z punktu widzenia zastosowań jako luminofor do diodowych emiterów podczerwieni. Wynik ten potwierdza interdyscyplinarny charakter prowadzonych przez doktorantkę badań, który obejmuje nie tylko analizę i modelowanie właściwości fizycznych na podstawie danych eksperymentalnych ale również badania, które są typowe dla szeroko pojętej inżynierii materiałowej.

W kolejnym podrozdziale Doktorantka dokonuje analizy otrzymanych wyników (z publikacji [P6]), które mają potwierdzić postawioną hipotezę o widocznej na zarejestrowanych widmach luminescencji zidentyfikowanej jako emisja klasterów (par) jonowych Cr³⁺-Cr³⁺ obserwowanych w związkach. Również w tej części w mojej opinii wyniki eksperymentalne zostały uzyskane w sposób odpowiedni i wiarygodny a wyciągnięte konkluzje są spójne i potwierdzone niezależnymi badaniami spektroskopowymi. Argumentacja co do potwierdzenia charakteru obserwowanej emisji szerokopasmowej jest przekonująca. Poprzez pomiary czasów życia (zbyt długi jak na przejście bez zmiany spinu) i pomiarów luminescencji w funkcji ciśnienia luminescencja (przesunięcia maksimum emisji szerokopasmowej w kierunku niższych energii) ta najprawdopodobniej nie jest związana z przejściami optycznymi bez zmiany spinu (w Cr³⁺ ⁴T₂ → ⁴A₂) jak wcześniej to tłumaczono w innych pracach, a z przejściami ze zmianą spinu o mniejszym prawdopodobieństwie, np. właśnie z par jonowych Cr³⁺.

Brakuje mi natomiast po raz kolejny badań dla próbek różnych stężeń jonów Cr^{3+} . Czy jest szansa na pozyskanie takich materiałów? Czy można założyć, że przy odpowiednio niskim stężeniu jonów Cr^{3+} nie będzie obserwowana ich klasteryzacja i w rezultacie szerokopasmowa emisja z par będzie nieobecna? Czy byłyby otrzymane próbki o wyższych stężeniach Cr^{3+} , dla których intensywność pasma Cr^{3+} - Cr^{3+} rośnie? Czy możliwe byłoby wyznaczenie położenia pasma energii pary nie poprzez pomiary widm wzbudzenia a po prostu przez pomiar absorpcji w zakresie UV-VIS?

Treść wprowadzenia i przewodnika po publikacjach jest napisana poprawnie, co sprawia, że rozprawę czyta się z przyjemnością, liczba usterek językowych i błędów edycyjnych jest naprawdę znikoma (uwaga ta nie wymaga formalnej odpowiedzi, ale podaję ją z obowiązku recenzenta: Spis treści: „...modyfikowanej jonami Al, Sc oraz In” - jeśli jonami to Al^{3+} , Sc^{3+} i In^{3+} (albo „jonami glinu, skandu i indu”; str. 14 „mały”; str. 15 „mikrostrukturze krystalicznej” czy po prostu „strukturze krystalicznej” jeśli w rozumieniu krystalograficznym?; str. 16 „źródła promieniowani podczerwonego”; str. 16 „powszechnie stosowanych diod emitujących światło białe WLED” – oczywiście to skrót myślowy dioda w tych układach najczęściej emituje światło niebieskie lub ewentualnie NUV).

Oprócz samej dysertacji, bardzo dobre wrażenie robi również pozostała aktywność naukowa mgr Majewskiej: dwadzieścia dwie(!) publikacje, których jest współautorem, które nie wchodzi w skład rozprawy doktorskiej oraz bardzo duża liczba prezentacji na konferencjach, na których Doktorantka prezentowała własne wyniki (w sumie 11 konferencji w kraju i za granicą). Łączna liczba cytowań tych publikacji wynosi 251 (za WoS, na dzień 10.08.2023). Oprócz pełnienia roli wykonawcy w siedmiu projektach, Doktorantka była kierownikiem trzech projektów badawczych, co również dodatkowo potwierdza jej już nabytą samodzielność naukową.

Po analizie przedstawionych do oceny wyników uzyskanych przez Doktorantkę pozytywnie zatem oceniam samą dysertację, otrzymane rezultaty oraz sformułowane na ich podstawie wnioski. Opisanie powyżej uwagi i komentarze mają głównie charakter techniczny i nie pomniejszają bardzo wysokiej wartości naukowej przedstawionej rozprawy. **Uważam, że oceniana rozprawa doktorska mgr Natalii Majewskiej ubiegającej się o stopień naukowy doktora nauk fizycznych, spełnia z naddatkiem wymagania i warunki art. 187 ustawy z dnia**

20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce i wnioskuję o jej dopuszczenie do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Dodatkowo, w podsumowaniu, chciałbym podkreślić jeszcze raz, że oceniana dysertacja jest bardzo interesującą pracą naukową poszerzającą stan wiedzy w zakresie właściwości spektroskopowych jonu w Cr^{3+} w warunkach wysokiego ciśnienia ale również wykraczającej poza ten schemat badań. Jak wskazano powyżej, prezentowane wyniki i wyciągnięte przez Doktorantkę wnioski wnoszą niewątpliwie nową wiedzę w zrozumienie zjawisk w zakresie procesów promienistych i niepromienistych zachodzących w badanych materiałach luminescencyjnych. Rezultaty zostały przy tym przedstawione w taki sposób, m.in. poprzez uzupełnienie wniosków stricte naukowych parametrami użytkowymi docelowych urządzeń *pc*-LED, że łatwo sobie wyobrazić ich wdrożenie. Podnosi to w oczywisty sposób ich wartość i pozytywnie weryfikuje motywację do badań opisaną we wstępie dysertacji. Opublikowane artykuły wchodzące w skład rozprawy zostały dostrzeżone przez naukowe środowisko międzynarodowe i bardzo dobrze odebrane (cytowane już w sumie 222 razy (za WoS, na dzień 10.08.2023)). **Z tego powodu chcę złożyć wniosek o wyróżnienie rozprawy doktorskiej.**

Z poważaniem,

