



UNIWERSYTET
MIKOŁAJA KOPERNIKA
W TORUNIU

Wydział Fizyki, Astronomii
i Informatyki Stosowanej

prof. Winicjusz Drozdowski
Katedra Fizyki Stosowanej
Instytut Fizyki
Uniwersytet Mikołaja Kopernika
ul. Grudziądzka 5
87-100 Toruń

Toruń, 18 sierpnia 2023 r.

Ocena rozprawy doktorskiej mgr inż. Natalii Majewskiej
pt. „Optymalizacja własności optycznych jonów chromu poprzez modyfikację matrycy
krystalicznej oraz zastosowanie wysokiego ciśnienia”

Przedmiotem badań przeprowadzonych przez Panią mgr inż. Natalię Majewską i opisanych w publikacjach stanowiących przedłożoną mi do oceny pracę doktorską były własności luminescencyjne tlenków Ga_2O_3 , $(\text{Ga},\text{Al})_2\text{O}_3$, $(\text{Ga},\text{Sc})_2\text{O}_3$, $(\text{Ga},\text{Al},\text{In})_2\text{O}_3$ i $\text{Sr}(\text{Al},\text{Ga})_{12}\text{O}_{19}$ aktywowanych jonami Cr^{3+} . Modyfikacja ich składu (tj. stosunków Ga:Al, Ga:Sc czy Ga:Al:In) miała na celu wytypowanie kandydatów na nowe materiały nadające się na emitery światła w zakresie bliskiej podczerwieni. Nowatorskim elementem było użycie metody wysokociśnieniowej, która jest w pewnym sensie techniką komplementarną i skutecznie wspomaga inżynierię materiałową. Przyjmuje się bowiem, że zewnętrzne ciśnienie mechaniczne, działaniu którego poddaje się próbkę, jest równoważne wewnętrznemu ciśnieniu chemicznemu powstającemu wskutek zmiany wyjściowego składu związku (choć zdarzają się wyjątki, czego przykład omówiono w rozprawie). Część zadań badawczych wykonano w ramach realizacji trzech grantów Narodowego Centrum Nauki: Preludium 21 (kierowanego przez Autorkę pracy doktorskiej) oraz Opus 12 i Opus 17, w których p. Majewska była doktorantką-stypendystką.

Wybór badanych materiałów był zapewne spowodowany niezwykle szybko rosnącą popularnością samego tlenku galu (głównie $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$). Warto tu wspomnieć, że wyróżnia się dwa rodzaje tlenku galu: podtlenek galu Ga_2O i trójtlenek galu Ga_2O_3 , przy czym w odniesieniu do drugiego z nich używa się zwykle określenia skróconego (tlenek zamiast trójtlenek). Jest on przykładem związku polimorficznego, znanych jest bowiem sześć odmian krystalograficznych trójtlenku galu: $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ o układzie heksagonalnym, $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ o układzie jednoskośnym,

γ -Ga₂O₃ i δ -Ga₂O₃ o układzie kubicznym, ϵ -Ga₂O₃ o układzie heksagonalnym oraz κ -Ga₂O₃ o układzie rombowym. Spośród nich najbardziej stabilną odmianę stanowi β -Ga₂O₃ o temperaturze topnienia ok. 1800 °C. Ten fakt wraz z możliwością hodowli kryształów bezpośrednio z fazy ciekłej powoduje, że to właśnie z β -Ga₂O₃ wiąże się najwięcej nadziei na różnorodne zastosowania. Unikalne połączenie półprzewodnictwa i przezroczystości w obszarze głębokiego nadfioletu stwarza możliwość projektowania nowoczesnych urządzeń elektronicznych i optoelektronicznych, wiele nadziei wiąże się też z właściwościami luminescencyjnymi (w tym przy wzbudzeniu promieniowaniem jonizującym). Nic więc dziwnego, że na całym świecie prowadzone są intensywne prace nad tym materiałem, zarówno w zakresie badań podstawowych, jak i typowo pod kątem aplikacyjnym. Sam kierowałem projektem polsko-niemieckim nakierowanym na optymalizację własności scyntylacyjnych β -Ga₂O₃ i muszę przyznać, że bardzo żałuję, iż nie zaplanowałem w nim eksperymentów wysokociśnieniowych, które mogłyby uzupełnić lub nawet zastąpić podjęte próby poszerzenia przerwy energetycznej poprzez hodowlę kryształów β -(Ga,Al)₂O₃.

Praca doktorska mgr inż. Natalii Majewskiej składa się z siedmiu rozdziałów poprzedzonych streszczeniem (w wersji polskiej i angielskiej), chociaż tak naprawdę jej zasadniczą część stanowią zamieszczone w ostatnim rozdziale publikacje naukowe, którym poświęcę uwagę w dalszej części recenzji. Rozdział pierwszy to wprowadzenie czytelnika w tematykę badawczą, bardzo pomocne w późniejszym właściwym zrozumieniu wyników eksperymentalnych, interpretacji i wniosków. Dzięki niemu osoba niezajmująca się na co dzień spektroskopią jonów metali przejściowych może szybko przyswoić sobie niezbędny formalizm (diagramy we współrzędnych konfiguracyjnych, diagramy Tanabe-Sugano, parametry opisujące przejścia między poziomami, itp.). Drugi z rozdziałów przedstawia cel ogólny i cele szczegółowe podjętych przez p. Majewską badań. Kilkunastostronicowy rozdział trzeci jest starannym omówieniem najważniejszych wyników zawartych w publikacjach stanowiących podstawę rozprawy doktorskiej. Ograniczenie prezentacji wyników do badań przeprowadzonych przez lub z wiodącym udziałem p. Majewskiej ułatwia ocenę jej wkładu do poszczególnych artykułów. Należy tu zaznaczyć, że udział ten został potwierdzony odpowiednimi oświadczeniami podpisanymi przez współautorów, dzięki czemu nie mam cienia wątpliwości co do znacznego zaangażowania Autorki w prowadzone prace badawcze. Kolejny rozdział to podsumowanie zawierające kluczowe wnioski wynikające z przeprowadzonych badań. Rozdział piąty jest spisem literatury, do której p. Majewska odwoływała się wcześniej. W przedostatnim rozdziale wymienione są natomiast osiągnięcia naukowe Autorki (pozostałe publikacje, wystąpienia konferencyjne, udział w projektach, odbyte staże zagraniczne i krajowe, patent oraz nagrody i wyróżnienia). Rozdział siódmy, jak wyżej wspominałem, jest wydrukiem publikacji, na których bazuje rozprawa. Jest to sześć prac wieloautorskich opublikowanych w latach 2020-2023 w bardzo dobrych czasopiśmie: *Chemistry of Materials* (3), *ACS Energy Letters*, *Journal of the American Chemical Society* oraz *Journal of Materials Chemistry C*:

- Publikacja [P1] dotyczy własności luminescencyjnych fosforu $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{:Cr}$ w zakresie podczerwieni oraz możliwości jego zastosowania w rolnictwie i ogrodnictwie do nocnego oświetlania roślin. Wszystkie pomiary spektroskopowe zostały wykonane, opracowane i zinterpretowane przez p. Majewską. Artykuł zacytowano 78 razy (Scopus).
- Publikacja [P2] koncentruje się na kształcie widm i kinetyce luminescencji jonów Cr^{3+} w matrycy $\text{Ga}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ w zależności od relacji zawartości Ga:Al. P. Majewska zbadała spektroskopowo kilkanaście próbek różniących się wartością x , po czym wykazała, że analogiczne zmiany własności luminescencyjnych można uzyskać poddając próbkę Ga_2O_3 działaniu zewnętrznego ciśnienia mechanicznego. Warto wspomnieć o zaobserwowanym przez Autorkę przejściu fazowym $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$, zarówno pod wpływem ciśnienia chemicznego ($x \approx 1.6$), jak i mechanicznego ($p \sim 100$ kbar). Praca uzyskała 10 cytowań (Scopus).
- Publikacja [P3] typu „letter” przedstawia badania analogiczne do tych opisanych w [P2], tyle że przeprowadzone dla matrycy $\text{Ga}_{2-x}\text{Sc}_x\text{O}_3$ i bez zastosowania metody wysokociśnieniowej. P. Majewska odpowiadała w całości za część spektroskopową. Liczba cytowań wynosi 76 (Scopus).
- Publikacja [P4] jest najdłuższą z zestawu [P1-P6] i jedyną, w której p. Majewska jest pierwszym autorem. Oświadczenia potwierdzają, że odegrała w niej wiodącą rolę: od zaplanowania badań, poprzez ich wykonanie i interpretację, skończywszy na przygotowaniu manuskryptu. Obiektem badań były tu fosfory $\text{Ga}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_3\text{:Cr}$ i $\text{Ga}_{2-x}\text{Sc}_x\text{O}_3\text{:Cr}$, a za najciekawszy wynik uważam obserwację, że w przypadku matrycy $\text{Ga}_{2-x}\text{Sc}_x\text{O}_3$ (w przeciwieństwie do $\text{Ga}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_3$) ciśnienie mechaniczne nie jest równoważne ciśnieniu chemicznemu. Dzięki tej właśnie pracy jestem w pełni przekonany co do samodzielności i dojrzałości naukowej p. Majewskiej (czego oczekujemy raczej od kandydata do stopnia doktora habilitowanego niż doktora). Brakuje jeszcze cytowań, ale wynika to z faktu, iż artykuł ukazał się on-line przed dwoma miesiącami.
- Publikacja [P5] również wpisuje się w nurt poszukiwań nowych emiterów podczerwieni bazujących na tlenku galu. Opisano w niej badania spektroskopowe fosforu $\text{Ga}_{2-x}(\text{Al}_{0.68}\text{In}_{0.32})_x\text{O}_3\text{:Cr}$ dla wartości x z zakresu 0.0-0.8, które uzupełniono techniką wysokociśnieniową. Odpowiednie pomiary przeprowadziła p. Majewska. Liczba cytowań - obecnie 4 (Scopus) - będzie zapewne rosła, gdyż praca ukazała się w listopadzie ubiegłego roku.
- Publikacja [P6] poświęcona jest nieco innym, bardziej złożonym materiałom o strukturze magnetoplumbitu, tj. $\text{SrAl}_{12-x}\text{Ga}_x\text{O}_{19}\text{:Cr}$. Wykazano w niej m.in., że dodatkowa, szerokopasmowa emisja podczerwona pochodzi od par jonów $\text{Cr}^{3+}\text{-Cr}^{3+}$. Za część spektroskopową odpowiadała p. Majewska. Praca uzyskała już 71 cytowań (Scopus).

Należy podkreślić, że artykuły [P1-P6], na których oparta jest rozprawa doktorska mgr inż. Natalii Majewskiej, są obszernie (wzbogacone tzw. materiałami uzupełniającymi), posiadają logiczną strukturę, zostały przygotowane bardzo starannie i zawierają dużą liczbę

klarownych wykresów prezentujących dane pomiarowe wraz z analizą. Dzięki lekturze tych artykułów, jak również wcześniejszych rozdziałów rozprawy, mogę z czystym sumieniem potwierdzić cenny wkład Autorki w poszukiwania nowoczesnych materiałów luminescencyjnych emitujących z bliskiej podczerwieni, jak również godną najwyższego uznania jej dociekliwość badawczą. Ten skrajnie pozytywny obraz dopełnia imponujący sumaryczny dorobek naukowy młodej badaczki: łącznie blisko trzydzieści publikacji, w tym kilka pierwszoautorskich, czynny udział w grantach (w tym kierowanie jednym z nich), aktywność konferencyjna i liczne staże naukowe.

Podsumowując moją recenzję stwierdzam, że praca doktorska Pani mgr inż. Natalii Majewskiej spełnia bez cienia wątpliwości wszystkie ustawowe wymogi¹. Autorka w pełni potwierdziła swoją wiedzę i umiejętności w zakresie spektroskopii optycznej (z uwzględnieniem metody wysokociśnieniowej) oraz samodzielnie rozwiązała kilka interesujących problemów postawionych sobie wcześniej jako cele pracy. W związku z powyższym wnoszę o dopuszczenie p. Majewskiej do obrony. Wysoka jakość przeprowadzonych badań, dokładna interpretacja wyników, znaczący udział w publikacjach stanowiących podstawę rozprawy oraz wyjątkowo bogata aktywność naukowa pozwalają mi natomiast wnioskować o przyznaniu p. Majewskiej wyróżnienia.

Signature Not Verified
Dokument podpisany przez Winicjusz
Drozdowski; Dziekan WFAiIS
Data: 2023.08.18 10:37:58 CEST

¹ Ustawa „Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce” z 20 lipca 2018 r. z późn. zm.