



Prof. nzw. dr hab. Agata Kamińska

Warszawa, 5.IX. 2016 r.

Wydział Matematyczno-Przyrodniczy. Szkoła Nauk Ścisłych

Uniwersytet Kardynała Stefana Wyszyńskiego

ul. Dewajtis 5

01-815 Warszawa

&

Instytut Fizyki Polskiej Akademii Nauk

Al. Lotników 32/46

02-668 Warszawa

e-mail: agata.kaminska@uksw.edu.pl

RECENZJA

Pracy doktorskiej **mgr Agaty Lazarowskiej**

p.t. „*Badanie przejść promienistych jonów lantanowców w wybranych materiałach*

dielektrycznych metodami spektroskopii wysokociśnieniowej”

wykonana na zlecenie Dziekana Wydziału Matematyki, Fizyki i Informatyki

Uniwersytetu Gdańskiego

1. Charakterystyka i ocena rozprawy

Praca doktorska mgr Agaty Lazarowskiej została wykonana w Instytucie Fizyki Doświadczalnej Uniwersytetu Gdańskiego pod opieką promotora prof. dr. hab. Marka Grinberga oraz promotora pomocniczego dr. Sebastiana Mahlika. Rozprawa dotyczy badań optycznych własności materiałów luminescencyjnych (dielektryków domieszkowanych wybranymi jonami lantanowców), w których wiodącą techniką badawczą była spektroskopia wysokociśnieniowa w połączeniu ze spektroskopią czasowo – rozdzieloną z użyciem kamery smugowej. Zastosowanie tych zaawansowanych metod badawczych umożliwiło uzyskanie informacji o naturze centrów luminescencyjnych występujących w badanych materiałach niedostępnych przy pomocy innych metod.

Tematyka podjęta w rozprawie jest bardzo aktualna, gdyż dotyczy zrozumienia i opisu procesów rekombinacji promienistej w materiałach domieszkowanych jonami lantanowców, których potencjalne zastosowania w wydajnie świecących urządzeniach optycznych i

optoelektronicznych stymulują od kilkunastu lat intensywne prace badawcze. Celem tych prac jest m.in. znalezienie nowych luminoforów, w szczególności do lamp na bazie diod luminescencyjnych, które charakteryzowałyby się określonymi i w pełni kontrolowanymi parametrami spektralnymi takimi jak: barwa świecenia, wydajność kwantowa, czas świecenia czy szerokość pasma emisji. Parametry te są ściśle związane z oddziaływaniami pomiędzy domieszką jonu lantanowca i siecią krystaliczną oraz oddziaływaniami pomiędzy samymi domieszkami. Prace badawcze zawarte w niniejszej rozprawie dotyczą tych właśnie zagadnień. Obejmują one przede wszystkim badania procesów przekazu energii pomiędzy matrycą a domieszką oraz określenie wpływu lokalnego otoczenia domieszki na jej własności optyczne. Do tego typu badań znakomicie nadaje się spektroskopia wysokociśnieniowa, gdyż zmieniając ciśnienie hydrostatyczne oddziałujące na badany materiał, a co za tym idzie – zmieniając odległości pomiędzy jonami, z których ten materiał jest zbudowany oraz siłę wytwarzanego przez nie pola krystalicznego, można w kontrolowany i płynny sposób zmieniać zarówno poziomy energetyczne wprowadzanych domieszek, jak i strukturę energetyczną stanów pasmowych matrycy, a ponadto w niektórych przypadkach można również generować strukturalne przejścia fazowe i przez to bezpośrednio badać wpływ zmian struktury krystalicznej na własności optyczne domieszki.

Na przedstawioną rozprawę składa się cykl załączonych dwunastu publikacji naukowych (11 opublikowanych + jedna w recenzji) poprzedzonych streszczeniem w języku angielskim, krótkim wprowadzeniem teoretycznym, omówieniem celu naukowego cyklu prac, bardziej szczegółowym omówieniem otrzymanych wyników oraz podsumowaniem i spisem podstawowej bibliografii składającym się z 22 pozycji (poza bibliografią zawartą w publikacjach). W publikacjach tych przedstawione są wyniki badań pięciu różnych domieszek jonów lantanowców: Eu^{3+} oraz Eu^{2+} , Pr^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} i Ce^{3+} w kilkunastu różnych matrycach krystalicznych.

We wprowadzeniu Doktorantka podała uzasadnienie tematyki pracy oraz zastosowanej metody badawczej. Przedstawiła w zwarty sposób aktualny stan wiedzy o naturze i typach przejść elektronowych w układzie matryca-centrum luminescencji w zależności od wzajemnych relacji energetycznych pomiędzy położeniem poziomów energetycznych domieszki względem pasma walencyjnego i pasma przewodnictwa matrycy. Sposób przedstawienia tych najważniejszych założeń i pojęć wykorzystywanych w prowadzonych badaniach świadczy o dobrym zrozumieniu tematyki podjętej przez Doktorantkę.

Omawiając cel naukowy cyklu prac wchodzących w skład rozprawy mgr Agata

Lazarowska podzieliła przedstawiane prace badawcze na dwie główne grupy tematyczne:

- 1) badanie procesów przekazu energii pomiędzy siecią a domieszką, ze szczególnym uwzględnieniem roli stanów ekscytonowych takich jak STE (*Self trapped Exciton*) czy ITE (*Impurity Trapped Exciton*) – procesy te analizowane są we wszystkich publikacjach i dotyczą przede wszystkim indukowanych ciśnieniem zmian wzajemnych relacji pomiędzy poziomami energetycznymi domieszki oraz pasmem przewodnictwa matrycy, wpływających na energie i efektywności emisji promienistej,
- 2) badanie związków pomiędzy parametrami charakterystycznymi dla danej struktury krystalicznej a własnościami optycznymi jonu oraz uwzględnienie wpływu lokalnego otoczenia domieszki na jej własności optyczne – tych zagadnień dotyczy pięć publikacji wchodzących w skład rozprawy.

Wszystkie omawiane zagadnienia badane są z zastosowaniem wysokich ciśnień hydrostatycznych generowanych przy pomocy komór diamentowych. Trzeba zaznaczyć, że jest to skomplikowana technika badawcza, która oprócz dużych zdolności pomiarowych wymaga także bardzo dużej precyzji, cierpliwości oraz opanowania dość wyrafinowanej techniki przygotowania pomiarów. Doktorantka zastosowała tę technikę w połączeniu z pomiarami czasowo-rozdzielonymi prowadzonymi w szerokim zakresie temperatur, co umożliwiło uzyskanie wielu ważnych i cennych danych. Ponadto oprócz pomiarów fotoluminescencji przeprowadziła również pomiary widm wzbudzenia w ciśnieniu atmosferycznym, co dostarczyło wielu dodatkowych informacji o badanych układach. Do kompletu badań optycznych brakuje tu jednak pomiarów absorpcji, które m.in. umożliwiłyby bezpośrednie wyznaczenie krawędzi absorpcji badanych matryc, a także obserwację pasm absorpcji nieaktywnych w procesach emisji.

Pomimo tego braku uzyskane dane oraz przeprowadzona ich drobiazgowo analiza obejmująca konstrukcję odpowiednich diagramów konfiguracyjnych dla układów matryca-centrum luminescencji umożliwiły wyjaśnienie przyczyn ciśnieniowego wygaszania lub indukowania niektórych przejść promienistych, jak np. wygaszania luminescencji Eu^{3+} przy ciśnieniowej transformacji matrycy YVO_4 ze struktury cyrkonu o szerszej przerwie energetycznej do struktury szelitu o węższej przerwie energetycznej, czy przejść radiacyjnych $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_4$ jonów Pr^{3+} w niobianach strontowo-barowych lub przejść $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$ jonów Pr^{3+} w niobianie litu ze względu na tworzenie tzw. PTE (*Praseodymium Trapped Exciton*). Te ostatnie efekty obserwuje się, gdy energia PTE staje się porównywalna z energią poziomu $^3\text{P}_0$ lub $^1\text{D}_2$, umożliwiając nieradiacyjny

transfer energii wzbudzenia. W analogiczny sposób wyjaśniono m.in. gaszenie luminescencji domieszek Pr^{3+} i Tb^{3+} w matrycy $\text{Gd}_2(\text{WO}_4)_3$.

We wspomnianych badaniach służących szczegółowej analizie relacji energetycznych pomiędzy poziomami domieszek i ekscytonów związanych na domieszkach brakuje choćby próby uwzględnienia ciśnieniowych zmian przerw energetycznych badanych matryc, a wręcz raz i wspomniane *explicite* przez Doktorantkę (str. 31 rozprawy) założenie braku zmian przerwy energetycznej ze wzrostem ciśnienia, podczas gdy wiadomo, że zmiany te bywają wielokrotnie wyższe od ciśnieniowych zmian nie tylko wewnątrz-konfiguracyjnych przejść typu $f-f$, ale również między-konfiguracyjnych przejść typu $f-d$. Przy braku znajomości zależności ciśnieniowych przerw energetycznych matryc znacznie mniej kontrowersyjne byłoby stwierdzenie, że analizowane są względne zmiany położenia energetycznych poziomów domieszki i dna pasma przewodnictwa lub maksimum pasma walencyjnego. Na szczęście dyskutując kolejne wyniki (str. 38 rozprawy) Doktorantka sama zauważa, że uwzględnienie zmian ciśnieniowych pasm matrycy jest jednak ważne i możliwe – i zostały one w pełni uwzględnione w analizie wpływu wysokiego ciśnienia na własności spektroskopowe dwóch granatów: $\text{Y}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$ (YAGG) i $\text{Y}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ (YGG) domieszkowanych jonami Ce^{3+} . Te badania uważam za najpełniejsze i w związku z tym szczególnie interesujące, gdyż wykazano w nich, że możliwe jest nie tylko określenie zmian energii stanu podstawowego $4f^1$ oraz wzbudzonego $5d^1$ względem energii dna pasma przewodnictwa, ale również oszacowanie wartości przesunięć stanów $4f^1$ i $5d^1$ oraz stanów pasmowych w stosunku do poziomu próżni.

Nie do końca przekonuje mnie natomiast dyskusja nierównoważności wpływu tzw. zewnętrznego ciśnienia mechanicznego oraz wewnętrznego ciśnienia chemicznego na strukturę energetyczną Ce^{3+} w opisywanych materiałach. O strukturze energetycznej tej domieszki decyduje bowiem nie tylko odległość od otaczających ją anionów, ale również nawet drobne zmiany w ich symetrii powodujące zmiany wielkości rozszczepienia konfiguracji $5d$. Jak wiadomo, dodekaedryczne otoczenie jonów lantanowców w analizowanej rodzinie granatów nie ma idealnej symetrii kubicznej, lecz podlega dystorsji tetragonalnej, której stopień jest różny w różnych granatach. Dlatego też porównywanie wpływu tzw. zewnętrznego ciśnienia mechanicznego oraz wewnętrznego ciśnienia chemicznego powinno służyć raczej do wyciągania wniosków jakościowych, tzn. wyznaczania ogólnych trendów niż do wniosków ilościowych. Takie podejście potwierdzają moim zdaniem wyniki prezentowane w ostatniej, najnowszej publikacji włączonej do

rozprawy, dotyczącej wpływu składu oraz wysokiego ciśnienia na własności spektroskopowe serii materiałów $(\text{Sr}_{0.98-x}\text{Ba}_x\text{Eu}_{0.02})\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2$ ($x=0.49, 0.75, 0.98$). Użycie ciśnienia chemicznego (poprzez zmianę stosunku większych jonów Ba^{2+} do mniejszych jonów Sr^{2+}) oraz ciśnienia mechanicznego uzyskiwanego w komorach z kowadłami diamentowymi jako komplementarnych metod badawczych umożliwiło znalezienie relacji pomiędzy przejściami fazowymi a parametrami strukturalnymi (długością wiązań czy parametrów komórki elementarnej), a także opracowanie diagramu fazowego $(\text{Sr}_{0.98-x}\text{Ba}_x\text{Eu}_{0.02})\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2$, który pokazuje zależność pomiędzy chemicznym (wyrażonym przez stosunek Sr^{2+} do Ba^{2+}) i mechanicznym efektem kompresji kryształu wywołanym ciśnieniem. Dodatkowo badania prezentowane w tej publikacji wykazały wpływ lokalnej symetrii jonów domieszki (do drugiej sfery koordynacyjnej włącznie) na jej własności optyczne.

Podsumowując wyniki prezentowane w niniejszej rozprawie, ogromny materiał doświadczalny zgromadzony w trakcie stosunkowo niedługiego okresu realizacji pracy doktorskiej jest imponujący i pomimo niewielkich braków zasługuje na wyróżnienie nie tylko ze względu na jego wartość poznawczą, ale również systematyczność i wyznaczony cel prowadzonych badań.

2. Uwagi ogólne

Recenzowana rozprawa jest logiczna i przemyślana. Praca została wykonana bardzo rzetelnie, jest kompletna, zawiera nowe, interesujące i szerokie badania eksperymentalne oraz szczegółową analizę uzyskanych wyników. W sześciu z dwunastu publikacji wchodzących w skład rozprawy mgr Agata Lazarowska jest pierwszą autorką. Na całkowity jej dorobek składa się w sumie 17 publikacji (w tym jedna w recenzji i jedna w druku); w ośmiu z nich Doktorantka jest pierwszą autorką. 14 z tych publikacji znajduje się w bazie Web of Science. Według danych z tej bazy z dn. 1.IX.2016 r. liczba cytowań tych publikacji była równa 34 (31 bez samocytowań), a indeks Hirscha opublikowanych prac = 4.

3. Uwagi szczegółowe i uwagi o charakterze redakcyjnym

Rozprawa została napisana w sposób zrozumiały i czytelny, kolejność rozdziałów i treści jest przemyślana i logiczna, jej układ jest właściwy. Niestety mam zastrzeżenia do edytorskiej strony

rozprawy. Jakkolwiek nie wpływają one na jej wartość merytoryczną, jednak utrudniają jej czytanie i nadążanie za prezentowanymi wynikami. Poniżej przedstawiam kilka z nich:

- 1) rozprawa nie zawiera spisu treści, a w załączonej bibliografii brakuje numerów stron cytowanych publikacji,
- 2) rozprawa zawiera sporo literówek, błędów gramatycznych lub niezgrabnych sformułowań, jak np.:
 - str.14, Rys.3: „ ΔR_{IT} ” zamiast „ ΔR_{ITE} ”,
 - przypis na str. 15: „wielkość rozczepienia” zamiast „wielkość rozczepienia”, itp.
- 3) tytuł publikacji D11 wchodzącej w skład rozprawy podany na str.5 jest inny niż tytuł kopii tej publikacji załączonej do rozprawy (pozostałe dane się zgadzają).

Ponadto rozprawa zawiera kilka drobnych błędów merytorycznych, jak np.:

- 1) str.12: błędny opis przejść zaznaczonych na Rys.1: zgodnie z Rys.3 na str 14 przejście nr 3 powoduje powstanie jonu $Ln^{(\alpha+1)}$, natomiast przejście nr 4 powoduje powstanie jonu $Ln^{(\alpha-1)}$,
- 2) str.15: wspomniany „współczynnik sztywności” to raczej “moduł sprężystości”, podobna uwaga dotyczy „współczynnika sztywności sprężystości objętościowej” ze str.41,
- 3) str. 24: matryca krystaliczna $Sr_xBa_{1-x}Nb_2O_6$ może mieć wspomnianą przerwę energetyczną 3.36 eV dla konkretnej wartości x; zgodnie z pracą Andryovsky’ego et al. *Ferroelectrics* **426**, 194 (2012) $E_g(x)$ zależy od x i przyjmuje wartość minimalną dla $x=0.61$,
- 4) str.29, Rys.8 przedstawia „stosunek intensywności luminescencji przedłużonej w czasie do intensywności luminescencji krótkożyciowej”, a nie odwrotnie, jak sugeruje to aktualny podpis,
- 5) str.42: „parametry komórki elementarnej i średnia odległość R są zgodne z powyższymi przewidywaniami i największe dla YGG”, a nie najmniejsze,
- 6) str. 43: zamiast „należy wziąć pod uwagę wartość promienia jonowego Ce^{3+} , który wynosi 1.43 Å dla dwunastokrotnej koordynacji” powinno być „należy wziąć pod uwagę wartość promienia jonowego Ce^{3+} , który wynosi 1.143 Å dla ośmiokrotnej koordynacji”, która ma miejsce w przypadku domieszki Ce^{3+} w granatach,
- 7) str. 45: faza C zgodnie z informacją ze str. 43 jest fazą trójskośną, a nie rombowa.

Te drobne uchybienia i poczynione uwagi nie umniejszają wartości poznawczej całej rozprawy,

którą oceniam wysoko. Uważam, że rozprawa doktorska **mgr Agaty Lazarowskiej** p.t. „*Badanie przejść promienistych jonów lantanowców w wybranych materiałach dielektrycznych metodami spektroskopii wysokociśnieniowej*” prezentuje dobry poziom naukowy i jest oryginalnym oraz cennym osiągnięciem naukowym Doktorantki.

4. Wniosek końcowy

W konkluzji stwierdzam, że recenzowana rozprawa doktorska **mgr Agaty Lazarowskiej** p.t. „*Badanie przejść promienistych jonów lantanowców w wybranych materiałach dielektrycznych metodami spektroskopii wysokociśnieniowej*” spełnia z nadmiarem wszystkie wymagania stawiane rozprawom doktorskim, określone przez Ustawę o stopniach i tytule naukowym z dnia 14 marca 2003 roku (Tekst jednolity Dz. U. nr 0 z 2014, poz. 1852). i mgr Agata Lazarowska powinna zostać dopuszczona do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Biorąc pod uwagę wysoki poziom merytoryczny rozprawy wnoszę o jej wyróżnienie, jeżeli spełnione zostaną także pozostałe kryteria wyróżnienia.

Agata Kamińska

Prof. nzw. dr hab. Agata Kamińska