

Wrocław, 17.08.2016.

Prof. dr hab. Eugeniusz Zych  
Kierownik Zespołu Materiałów Luminescencyjnych  
tel.: (71) 375 7248  
e-mail: eugeniusz.zych@chem.uni.wroc.pl

## RECENZJA ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

Pani Mgr Agaty Lazarowskiej

Praca doktorska Pani mgr Agaty Lazarowskiej nosi tytuł „Badanie przejść promienistych jonów lantanowców w wybranych materiałach dielektrycznych metodami spektroskopii wysokociśnieniowej”. Rozprawa powstała na Wydziale Matematyki, Fizyki i Informatyki Uniwersytetu Gdańskiego, w Zakładzie Spektroskopii Fazy Skondensowanej, a jej promotorem jest prof. dr hab. Marek Grinberg, kierownik Zakładu. Promotorem pomocniczym jest dr Sebastian Machlik. Bazą rozprawy jest dwanaście publikacji naukowych opatrzonych komentarzem Autorki. Zdecydowana większość prac ukazała się w czasopismach o tzw. *Impact Factorze* IF~2-5, są to więc bardzo dobrze notowane czasopisma.

Rozprawa Pani mgr Agaty Lazarowskiej wpisuje się w nurt głównej tematyki zakładu kierowanego przez prof. Marka Grinberga. Badania wpływu ciśnienia na właściwości spektroskopowe materiałów luminescencyjnych to ważna dziedzina pozwalająca lepiej zrozumieć procesy spektroskopowe w takich materiałach. W konsekwencji, wyniki badań ciśnieniowych ułatwiają modelowanie nowych materiałów i bardziej świadome dobieranie składów chemicznych nowych luminoforów.

Jak wspomniałem, na rozprawę składa się dwanaście publikacji. W siedmiu z nich Autorka jest pierwszym autorem, a w pozostałych pięciu drugim. Już to wskazuje na Jej wiodącą rolę w realizacji tematu. Dodatkowo, współautorzy prac złożyli oświadczenia, które jednoznacznie wykazują, że ich współuczestnictwo w publikacjach to efekt poszerzenia badań o eksperymenty, które nie mogły być wykonane w macierzystej jednostce, a które wniosły konkretną wartość do wyników realizowanego tematu

badawczego. W moim przekonaniu, nie ma żadnych wątpliwości, że wkład Autorki w realizację tematu doktoratu jest dominujący.

W kontekście powyższych uwag chcę podkreślić, że bardzo podoba mi się taki sposób realizacji tematu doktorskiego. Dzięki współpracy krajowej i międzynarodowej, Autorka zgromadziła materiał badawczy naukowo dużo bardziej wartościowy, pełny, spójny i jednoznaczny w swej wymowie, niż gdyby opierała się na możliwościach badawczych tylko macierzystego zakładu. Jest to droga do podnoszenia jakości badań i uczestniczenia w de facto międzynarodowych grupach badawczych, a nawet takich grup tworzenie. Pochwalam taki sposób uprawiania badań. Jest to nie tyle „robienie doktoratu”, co prowadzenie poważnych badań, a doktorat jest tylko jednym z efektów.

Całość rozprawy rozpoczyna:

- lista grantów i stypendiów, które stanowiły istotne wsparcie dla Autorki w trakcie pracy nad doktoratem
- lista publikacji wchodzących w skład osiągnięcia naukowego będącego przedmiotem doktoratu
- lista publikacji, które nie zostały ujęte w temacie doktoratu, a których mgr Lazarowska jest współautorką (jest tych prac pięć)
- abstraktem w języku angielskim.

Główną część rozprawy stanowi załącznik w postaci dwunastu wspomnianych publikacji. Poprzedza go:

1. Wprowadzenie umieszczone na stronach 8-15,
2. Omówienie celu naukowego cyklu prac i osiągniętych wyników – strony 16-19,
3. Omówienie cyklu prac i osiągniętych wyników składających się na rozprawę – strony 20-46,
4. Podsumowanie – strony 47-49.

Brak w rozprawie spisu treści, choć jego obecność byłaby pomocna w czytaniu, ale wymagałaby ponumerowania także stron z publikacjami.

W omówieniu cyklu prac Autorka zamieściła najważniejsze rozważania związane z badanymi efektami ciśnieniowymi w badanych materiałach. Wszystkie one są ciekawe. Ich detaliczne opisywanie w recenzji uznaję za zbędne. Chcę wszakże zwrócić uwagę na badania  $(\text{Sr},\text{Ba})\text{Nb}_2\text{O}_6:\text{Pr}$ . Autorka zbadła m. in. przebieg stosunku intensywności emisji fotoluminescencyjnej do intensywności poświaty (Autorka mówi: luminescencji przedłużonej w czasie) w funkcji ciśnienia. Już samo badanie jest ciekawe, wnioski, choć jakościowe, także pozwalają lepiej rozumieć procesy spektroskopowe, w tym czasowe pułapkowanie energii w stanach defektowych. Autorka słusznie zwraca uwagę, że techniczna niemożność wykonania pomiaru termoluminescencji nie pozwala z analizą pójść o krok dalej. W tym kontekście zastanawiam, się, czy nie można w przyszłości spróbować pomiaru ze wzbudzeniem podwójną wiązką tak, by jedna (o stałej energii) wzbudzała odpowiednio jony  $\text{Pr}^{3+}$ , a druga, modulowana w pewnym zakresie długości fal miałaby za zadanie poszukiwanie energii zdolnej do uwalniania elektronów z ich pułapek. Pomiar dla różnych ciśnień mógłby być wykonany albo w temperaturze pokojowej albo niskiej, aby obniżyć udział fononów w pobudzaniu spułapkowanego elektronu. Doświadczenie jest technicznie trudne, wymagałoby zestawienia aparatury „pod eksperyment”. Niemniej jednak, Autorka mogłaby w trakcie odpowiedzi na recenzje ustosunkować się do możliwości i sensu takiego eksperymentu z Jej punktu widzenia i na bazie własnych doświadczeń.

Do najważniejszych wyników pozwalających na oryginalne rozwiązanie postawionego problemu naukowego zaliczam:

1. Wiarygodne zdefiniowanie mechanizmów przepływu energii wzbudzenia między siecią krystaliczną matrycy, a badanymi aktywatorami. W ramach tych badań dobrze zostały także zbadane i opisane procesy czasowego pułapkowania energii wzbudzenia w stanach metastabilnych, np.  $\text{Pr}^{3+}$  w  $\text{Sr}_{0.33}\text{Ba}_{0.67}(\text{NbO}_2)_3:\text{Pr}^{3+}$ .
2. Zanalizowanie oddziaływania stanów ekscytownych w różnych matrycach z jonami domieszki i wytłumaczenie wpływu ciśnienia na te procesy.
3. Rozszerzenie tzw. modelu Dorenbosa wiązania elektronu  $4f^1$  w jonie  $\text{Ce}^{3+}$  na większy zakres ciśnień i wykazanie zgodności otrzymanych wyników z obliczaniem *ab initio*.

4. Wykazanie różnego wpływu efektu tzw. ciśnienia chemicznego i mechanicznego na zachowania spektroskopowe materiałów. Zjawiska badano dla  $Y_3Al_{5-x}Ga_xO_{12}:Ce$  i  $(Sr,Ba)Si_2O_2N_2:Eu^{2+}$ .
5. Wykazanie, że w przypadku linowych łańcuchów na spektroskopowe właściwości jonów  $Eu^{2+}$  w wyższych ciśnieniach wpływ ma także druga sfera koordynacyjna.

#### Uwagi:

W tekście w języku polskim czytelnik znajduje pojedyncze niezręczności językowe, usterki edytorskie i nieprecyzyjne określenia. Na stronie 8 autorka mówi o „domieszkowaniu niewielkimi koncentracjami... jonów metali...” Lepiej brzmiałoby, jak sądzę, „domieszkowanie jonami metali o niewielkich koncentracjach” lub podobnie, aby uniknąć wrażenia, że domieszkujemy koncentracjami, zamiast jonami metali.

Rysunek 2 na stronie 11 prezentuje użyteczny schemat pozycjonowania stanów podstawowych jonów  $Ln^{3+}$  i  $Ln^{2+}$  względem pasm walencyjnego i przewodnictwa matrycy. Pomimo prezentacji z użyciem konkretnej skali energii Autorka nie podaje dla jakiej matrycy jest to schemat, a byłoby to użyteczne dookreślenie schematu. Pewną wątpliwość budzi w komentarzu do tego schematu stwierdzenie, że  $Dy^{3+}$  będzie efektywnie pułapkował dziurę. Jego poziom podstawowy jest (na schemacie) umieszczony w paśmie walencyjnym co takiemu pułapkowaniu nie będzie sprzyjać. Recenzent chętnie usłyszałby komentarz w tej sprawie.

Niezręczne, a wręcz niepoprawne jest żargonowe określenie (na stronie 16) oświetlenia diodowego jako „lampy”.

Zamiast „ilość” centrów luminescencyjnych należałoby pisać „liczba” centrów (np. str. 17). To rozróżnienie niepoliczalnych (ilość) i policzalnych wielkości (liczba).

Analizując wyniki dla  $YVO_4:Eu^{3+}$  Autorka wskazuje na brak emisji przy wzbudzeniu w zakresie widzialnym, ale nie podaje bliżej jaki to zakres. Zakres widzialny jest energetycznie szeroki i należałoby doprecyzować takie określenia. W przypadku tego materiału Autorka stwierdza, że faza szelitu jest gęściej upakowana niż cyrkonu, a jako podstawę tego stwierdzenia podaje mniejszą wielkość jej komórki elementarnej. To jeszcze nie dowód, gdyż inne mogą być liczby  $Z$  dla obydwu struktur. To nie tyle błąd, co brak precyzji opisu.

Podpis pod Rys. 6 nie zawiera informacji dla jakiej matrycy przedstawione na nim są diagramy konfiguracyjne jonu  $\text{Pr}^{3+}$ . Taka informacja winna być podana w podpisie, a nie tylko w tekście pracy.

W podsumowaniu Autorka stwierdza, że określono wielkość zmian energii stanu podstawowego domieszek jonów lantanowców, i że współczynnik tych zmian wynosi  $20\text{-}40\text{ cm}^{-1}$ . Powinno tu być podane na jaką wartość zmiany ciśnienia. Bez takiej informacji wartości te nie sposób analizować i dyskutować.

Autora zamiast „wzór” (o wzorze matematycznym) pisze „formuła”, co nie wydaje się językowo szczęśliwym rozwiązaniem (np. na stronie 36).

W publikacjach takich usterek i nieścisłości już się nie dostrzega, co wskazuje, że wstępna część rozprawy zyskałaby na precyzyjniejszej jej korekcie.

Uwagi powyższe nie obciążają wartości merytorycznej rozprawy doktorskiej Pani mgr Agaty Lazarowskiej. Wartość ta jest wysoka i jest efektem dobrze zaplanowanej i zrealizowanej pracy badawczej Doktorantki. Zaprezentowane wyniki i sposób ich przedstawienia wskazują, że Pani Agata Lazarowska jest sprawnym eksperymentatorem, potrafi prawidłowo dobrać i właściwie wykorzystać techniki fizykochemiczne do badań materiałów luminescencyjnych. Wykazała się też umiejętnością wykorzystywania modeli teoretycznych oraz ich twórczej adaptacji dla zanalizowania właściwości badanych układów spektroskopowych. Nie mam wątpliwości, że rozprawa doktorska Pani mgr Agaty Lazarowskiej spełnia ustawowe i zwyczajowe wymogi stawiane rozprawom doktorskim. Z przekonaniem wnoszę o dopuszczenie Pani mgr Agaty Lazarowskiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

  
Prof. dr hab. Eugeniusz Zych