



Instytut Fizyki PAN

02-668 Warszawa, Al. Lotników 32/46

Tel. 22 843 68 61

Fax 22 847 52 23

Dr hab. Agata Kamińska, prof. IF PAN, prof. UKSW

Instytut Fizyki Polskiej Akademii Nauk

Al. Lotników 32/46

02-668 Warszawa

&

Instytut Nauk Fizycznych

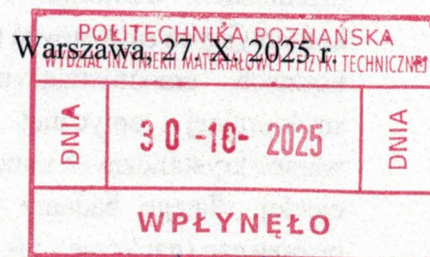
Wydział Matematyczno-Przyrodniczy. Szkoła Nauk Ścisłych

Uniwersytet Kardynała Stefana Wyszyńskiego

ul. Dewajtis 5

01-815 Warszawa

e-mail: kaminska@ifpan.edu.pl



RECENZJA ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

mgr inż. Wioletty Dewo

p.t. „*Badania spektroskopii Ramana i wysokorozdzielczej luminescencji
krystalicznych warstw perowskitów i granatów*”

przygotowana na zlecenie Rady Naukowej Dyscypliny Inżynieria Materiałowa
Politechniki Poznańskiej

Rozprawa doktorska mgr inż. Wioletty Dewo została wykonana w Zakładzie Spektroskopii Optycznej Instytutu Badań Materiałowych i Inżynierii Kwantowej na Wydziale Inżynierii Materiałowej i Fizyki Technicznej Politechniki Poznańskiej pod opieką promotora dr hab. Tomasza Runki, prof. PP oraz promotora pomocniczego dr Vitaliyego Gorbenki.

Ogólna charakterystyka rozprawy

Rozprawa dotyczy badań własności warstw krystalicznych perowskitów i granatów domieszkowanych wybranymi jonami lantanowców i/lub manganu, otrzymanych metodą epitaksji z fazy ciekłej (*Liquid Phase Epitaxy*, LPE). Wiodącą techniką badawczą w przedstawionej rozprawie jest spektroskopia Ramana oraz wysokorozdzielcza luminescencja. Zastosowanie nowatorskiej metody rejestracji widm ramanowskich oraz luminescencji wzdłuż przekroju poprzecznego przełamanych próbek z wykorzystaniem konfokalnego mikroskopu optycznego pozwoliło na zobrazowanie warstwy przejściowej, naprężeń mechanicznych pojawiających się w badanych materiałach podczas ich krystalizacji oraz relaksacji tych

naprężeń, a ponadto umożliwiło śledzenie zmian koncentracji domieszek intencjonalnych i nieintencjonalnych obecnych w podłożu, warstwie przejściowej oraz warstwie krystalicznej (Single Crystalline Film, SCF) z submikrometrową rozdzielczością przestrzenną.

Tematyka podjęta w rozprawie jest bardzo aktualna. Warstwy krystaliczne perowskitów i granatów domieszkowanych aktywnymi optycznie jonami znajdują zastosowanie w wielu dziedzinach: od fotoniki i optoelektroniki po medycynę i detekcję promieniowania. Możliwość komercyjnych zastosowań tych materiałów wymaga wytwarzania ich metodami o minimalnych kosztach, umożliwiającymi jednocześnie otrzymywanie materiałów o dobrej jakości strukturalnej i optycznej. Jedną z najważniejszych metod otrzymywania wysokiej jakości warstw krystalicznych materiałów takich jak perowskity tlenkowe i granaty jest epitaksja z fazy ciekłej, dlatego badanie warstw wytworzonych tą metodą ma duże znaczenie zarówno poznawcze (naukowe), jak i aplikacyjne (technologiczne).

Celem podjętych badań było określenie różnic w jakości strukturalnej i koncentracji defektów pomiędzy kryształami perowskitów i granatów otrzymanymi metodą Czochralskiego (podłoża) a warstwami otrzymanymi za pomocą metody LPE. Cel ten został osiągnięty poprzez szczegółową analizę różnic występujących w widmach Ramana oraz widmach wysokorozdzielczej luminescencji warstw i podłoży, wyciągając wnioski dotyczące procesów transferu energii w badanych materiałach oraz identyfikując śladowe zanieczyszczenia w postaci jonów lantanowców występujących w niedoskonale czystych materiałach wsadowych używanych w procesie krystalizacji. W przeprowadzonej analizie Doktorantka uwzględniła również powstawanie naprężeń w warstwie SCF i warstwie przejściowej, które mogą wpływać na ich właściwości mechaniczne i optyczne. Połączenie mikroskopii ramanowskiej ze spektroskopią luminescencyjną wysokiej rozdzielczości uważam za bardzo ciekawą koncepcję badawczą, która umożliwiła uzyskanie informacji niedostępnych lub trudno dostępnych przy użyciu innych metod.

Analiza i ocena zawartości rozprawy

Zasadniczą część rozprawy stanowi cykl załączonych pięciu publikacji naukowych oraz uzupełnienie, na które składa się omówienie potencjału aplikacyjnego perowskitów i granatów, ich struktury krystalicznej, metod otrzymywania, a także fizycznych podstaw stosowanych metod pomiarowych oraz opis aparatury badawczej. Treść rozprawy jest zgodna z jej tytułem. Rozprawa liczy 143 strony i jest podzielona na 11 rozdziałów. Rozpoczyna ją spis treści, wstęp, krótki opis celu pracy i uzasadnienie tematyki badawczej oraz streszczenie w języku polskim i angielskim. Niestety we wstępie, w którym Autorka wspomina o zaletach mikroskopii Ramana, brakuje jakiegokolwiek wzmianki o wysokorozdzielczej luminescencji, która również stanowi ważną metodę badawczą zastosowaną w rozprawie i wymienioną w jej tytule. Jest ona wspomniana dopiero w rozdziale poświęconym omówieniu celu pracy i uzasadnienia tematyki badawczej. Część tę kończy spis skrótów stosowanych w rozprawie. Takie przedstawienie ma duże zalety, bo łatwo jest do nich sięgnąć podczas czytania, jednak brak w nich uporządkowania, np. alfabetycznego, a ponadto brakuje w nim niektórych skrótów, które pojawiają się w rozprawie (jak np. PLD wprowadzony na str. 13, czy WLED wprowadzony na str. 90).

W pierwszym rozdziale Autorka przedstawiła obszernie zastosowania materiałów na bazie perowskitów i granatów. W rozdziale tym na str.14 znalazły się dwa błędy merytoryczne:

- 1) defekty o angielskiej nazwie „antisite defects” zostały błędnie przetłumaczone na „defekty w pozycjach międzywęzłowych”, podczas gdy prawidłowe tłumaczenie, to tzw. defekty antypołożeniowe i z tymi głównie mamy do czynienia w omawianych materiałach, a nie z defektami w pozycjach międzywęzłowych, których angielska nazwa to „interstitial defects”; niestety ta błąd powtarza się kilkakrotnie w pozostałej części rozprawy (na str.6, 10, 60, 101 i 114);
- 2) luminescencja w zakresie 6,0-4,75 eV, to ściśle mówiąc zakres UV C lub głęboki nadfiolet, natomiast zakres 4,75-2,2 eV obejmuje nie „bliski UV”, tylko szeroką część widma od dolnej granicy energetycznej promieniowania UV C (4,75 eV odpowiada fali o długości 261 nm), poprzez UV B i UV A, aż do zakresu widzialnego sięgającego zielono-żółtego obszaru widmowego (2,2 eV odpowiada fali o długości 563 nm).

Generalnie rozdział ten robi wrażenie kompilacji informacji zebranych z różnych źródeł i dość chaotycznie poskładanych.

Drugi rozdział, obejmujący 15 stron, zawiera szczegółowe opisy struktury krystalicznej perowskitów i granatów oraz różnych deformacji występujących w tych strukturach. Jest on napisany starannie i wskazuje na dużą wiedzę Doktorantki w tym zakresie, zabrakło mi tu tylko wzorów chemicznych kryształów takich jak pirop, almandyn, czy glossular wymienionych jako przykłady granatów występujących w naturze.

Kolejny rozdział przedstawia dwie metody wzrostu monokryształów i warstw krystalicznych, tj. metodę Czochralskiego oraz epitaksji z fazy ciekłej. Ponieważ wszystkie próbki badane w ramach rozprawy zostały otrzymane metodą LPE na podłożach otrzymanych metodą Czochralskiego, taki wybór tematyki rozdziału uważam za jak najbardziej uzasadniony.

Czwarty rozdział zawiera skondensowany opis fizycznych podstaw spektroskopii Ramana, natomiast piąty dotyczy zjawiska luminescencji ze szczególnym uwzględnieniem przejść wewnątrzkonfiguracyjnych 4f-4f i międzykonfiguracyjnych 5d-4f jonów lantanowców w matrycach krystalicznych. Rozdziały te stanowią opis zjawisk, na których opierają się wyniki uzyskane w rozprawie, niestety obydwa są napisane dość chaotycznie i zawierają błędy i nieścisłości, co powoduje, że zamiast porządkować wiedzę na temat opisywanych zjawisk raczej ją zaburzają. Na przykład w opisie wzoru (4.3) tensor o składowych χ_{jk} opisany jest jako podatność dielektryczna materiału, a w kolejnym akapicie nazwany jest tensorem polaryzowalności. Tymczasem te dwie wielkości, choć z sobą powiązane, nie są równoważne: tensor polaryzowalności (oznaczany najczęściej α_{jk}) jest wielkością fizyczną wymiarową (Cm^2/V w układzie SI) opisującą mikroskopową reakcję pojedynczych cząsteczek na zewnętrzne pole elektryczne (z uwzględnieniem pola lokalnego sąsiednich dipoli), natomiast tensor podatności dielektrycznej jest wielkością bezwymiarową opisującą makroskopową reakcję materiału na makroskopowe zewnętrzne pole elektryczne. Podatność dielektryczna jest w przybliżeniu proporcjonalna do średniej polaryzowalności cząsteczek, ale w mojej opinii w rozprawie doktorskiej takie nieścisłości nie powinny mieć miejsca.

Niestety w rozdziale piątym takich nieścisłości i kontrowersyjnych sformułowań jest jeszcze więcej. W rozdziale tym Autorka często powołuje się na referencję 142, którą można znaleźć w Internecie i po jej przejrzeniu znalazłam wszystkie błędy, które znajdują się w rozprawie. Postawy fizyczne opisanych zjawisk można znaleźć w wielu bardziej wiarygodnych źródłach dostępnych w angielskiej lub polskiej wersji językowej, jak np. G. K. Woodgate, *Struktura atomu*, PWN, Z. Leś, *Wstęp do spektroskopii atomowej*, PWN, czy B. Henderson, G. F. Imbusch, *Optical Spectroscopy of Inorganic Solids*, Clarendon Press, Oxford. Już sam opis zjawiska, nazwanego przez Autorkę „prostym zjawiskiem luminescencji” bazujący na rys.5.1 jest mylący. Z rysunku tego wcale nie wynika, że „promieniowanie wzbudające absorbowane jest przez jony aktywatora (A) do matrycy”, bo dyskretny poziom energetyczny oznaczony na tym rysunku jako „e” sugeruje raczej poziom wzbudzony aktywatora, z którego następuje przejście nieradiacyjne na niższy poziom wzbudzony aktywatora oznaczony „nr” i dopiero z tego poziomu zachodzi przejście radiacyjne (emisja fotonu). W zasadzie poziom „e” mógłby być rozumiany jako poziom należący do pasma przewodnictwa matrycy, jednak taki schemat luminescencji przedstawia się zwykle nieco inaczej. Z kolei w wyjaśnieniu pochodzenia przesunięcia Stokesa Doktorantka użyła niezbyt trafnego terminu „izolowane linie absorpcji i emisji”. Z kontekstu wynika, że chodzi tu o wąskie linie absorpcji lub emisji nazywane zwykle w literaturze liniami zerofononowymi, jednak ten termin nie pojawił się w Rozprawie. Natomiast omawiając degenerację termów atomowych w podrozdziale 5.1, wypadkowy spinowy moment pędu został nazwany całkowitym spinowym momentem pędu, co jest bardzo mylące, bo S może być liczbą całkowitą lub wielokrotnością $\frac{1}{2}$, w zależności od tego, czy liczba elektronów tworzących term atomowy jest parzysta, czy nieparzysta. Kolejna nieścisłość dotyczy stwierdzenia, że hamiltonian podany we wzorze (5.2) dotyczy jonu wieloelektronowego w polu magnetycznym, co sugeruje obecność zewnętrznego pola magnetycznego. Taka postać hamiltonianu (pomijając błędny czynnik $\frac{1}{2}$ w trzecim członie) opisuje jon bez zewnętrznego pola magnetycznego, a jedynym polem magnetycznym jest pole związane z orbitalnym i spinowym momentem pędu elektronów, o czym warto było wspomnieć. Opis niektórych członów równania 5.2 też nie jest właściwy: drugi człon nie opisuje „energii Coulomba jądra atomowego” jak twierdzi Autorka, lecz energię potencjalną elektronów w polu jądra atomowego. Trzeci człon rzeczywiście opisuje energię kulombowskiego odpychania elektronów o indeksach i i j , natomiast czynnik $\frac{1}{2}$ nie tylko nie wiąże się z zakazem Pauliego, ale jest tu zbędny, ponieważ przy sumowaniu po $i > j$ każda para elektronów zostanie uwzględniona tylko raz. Podobny błąd jest powtórzony w równaniu (5.3).

Nie do końca prawdziwe jest również stwierdzenie (str.53), że efektem działania lokalnego pola krystalicznego oprócz występowania rozszczepienia zdegenerowanych stanów energetycznych jonów Ln^{3+} wynikającego z wpływu pola krystalicznego, może być również poszerzenie linii w widmach emisji. Nie jestem pewna, czy dobrze rozumiem, co Doktorantka miała na myśli – czy fakt, że obserwacja poszerzenia linii jest możliwa np. wtedy, gdy rozszczepienie zdegenerowanych stanów energetycznych jest mniejsze od rozdzielczości aparatury pomiarowej, czy oddziaływanie elektron-sieć. Kolejna nieścisłość znajduje się na str. 54, gdzie Autorka pisząc „przejścia elektronowe między powłokami 4f” ma zapewne na myśli „przejścia elektronowe między elektronami powłoki 4f”, a to zupełnie zmienia fizyczny sens zdania.

Błędny jest również komentarz na str. 55, w którym Doktoranka stwierdza że, cyt. „gdy jony Y^{3+} (promień jonowy 101,9 pm) zastąpione zostaną większymi jonami np. Gd^{3+} (promień jonowy 105,3 pm) w widmie obserwowane będzie przesunięcie maksimum pasma emisji w stronę czerwieni.” Opisany efekt jest dokładnie odwrotny, gdyż zastąpienie jonu mniejszego w sieci krystalicznej większym jonem powoduje zwiększenie odległości między sąsiednimi jonami, co prowadzi do osłabienia siły pola krystalicznego skutkującego mniejszym rozszczepieniem poziomów energetycznych 5d i w konsekwencji - przesunięcia maksimum pasma emisji w stronę błękitu (wyższych energii).

Rozdział szósty zawiera krótki opis aparatury badawczej użytej do uzyskania wyników eksperymentalnych zawartych w rozprawie.

Rozdział siódmy przedstawia uzyskane wyniki, na które składa się zbiór pięciu publikacji. Każda z nich poprzedzona jest zwięzłym opisem zawartości oraz uzyskanych wyników. Wspólnym mianownikiem wszystkich publikacji są pomiary widm ramanowskich, a w publikacjach 2-5 również widm fotoluminescencji zarejestrowane z przekroju poprzecznego warstwy krystalicznej (SCF), warstwy przejściowej i podłoża z submikrometrową rozdzielczością przestrzenną dzięki wykorzystaniu systemu mikroramanowskiego wyposażonego w konfokalny mikroskop optyczny sprzężony z trzema laserami wzbudzającymi (emitującymi światło o czterech długościach fali: 488 nm, 514,5 nm, 633 nm oraz 785 nm). Zgodnie z załączonymi oświadczeniami wszystkie pomiary wykonane z użyciem tego układu oraz opracowanie i analiza wyników eksperymentalnych zostały przeprowadzone przez Doktorantkę.

W pierwszej publikacji, która ukazała się w czasopiśmie *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* (IF = 4,098, 140 punktów na tzw. liście ministerialnej czasopism naukowych) porównano symulacje teoretyczne widm Ramana z widmami eksperymentalnymi zarejestrowanymi z przekroju poprzecznego warstw SCF perowskitu itrowo-glinowego $YAlO_3$ (YAP) osadzonych na podłożu krystalicznym YAP dla różnych geometrii rozpraszania. Symulacje teoretyczne wykonano z wykorzystaniem teorii funkcjonału gęstości, stosując szereg różnych przybliżeń funkcjonału wymiennokorelacyjnego. W ten sposób wytypowano funkcjonał, który najlepiej przewiduje lokalną strukturę oktaedrów AlO_6 , co znalazło odzwierciedlenie w zgodności obliczonej i zaobserwowanej dynamiki sieci. Szczególnie interesującym i nieoczywistym wynikiem przeprowadzonej analizy jest wykazanie, że pasma pojawiające się w widmach Ramana są w większości przypisane do ruchów atomów tlenu, ruchy atomów itru dają wkład do drgań poniżej 300 cm^{-1} , natomiast atomy glinu nie dają wkładu do drgań. Pokazano również, że orientacja warstwy SCF jest odwzorowaniem orientacji podłoża, natomiast gęstość defektów antypołożeniowych w warstwie jest mniejsza niż w podłożu. Ten ostatni wniosek ma ważne znaczenie z punktu widzenia komercyjnych zastosowań warstw SCF (np. jako materiały scyntylacyjne), dla których wymagana jest jak najlepsza jakość strukturalna materiału.

Drugi artykuł opublikowany w czasopiśmie *The Journal of Physical Chemistry C* (IF = 4,177, 140 punktów ministerialnych) prezentuje wyniki kompleksowej charakteryzacji strukturalnej (badania dyfrakcji rentgenowskiej) oraz spektroskopowej (spektroskopia ramanowska i fotoluminescencyjna) warstw SCF perowskitu terbowo-glinowego $TbAlO_3$.

(TbAP) oraz YAP domieszkowanych jonami Mn^{2+} , krystalizujących na podłożach monokrystalicznych YAP. Wykazano, że różnice obserwowane w widmach Ramana warstwy SCF i podłoża są spowodowane nie tylko przez różnice mas atomowych jonów Tb^{3+} oraz Y^{3+} i długości wiązań Tb/Y – O, ale także przez zmiany długości wiązań w oktaedrach AlO_6 oraz kąta pochylenia oktaedrów. Wykonano również pomiary map Ramana, co umożliwiło zobrazowanie naprężeń występujących w próbce TbAP:Mn/YAP w obrębie warstwy przejściowej oraz oszacowanie jej grubości na około 1-1,5 μm . Ponadto zauważono różnice pomiędzy grubością warstwy SCF szacowaną na podstawie pomiarów masy próbki przed i po procesie wzrostu, a grubością wyznaczaną na podstawie występowania zmian w widmach Ramana podczas przechodzenia z warstwy SCF do podłoża. Doktorantka wytłumaczyła te różnice możliwymi nieprawidłowościami przy określaniu grubości warstw za pomocą metody wagowej, co nie jest zbyt konstruktywną konkluzją. W mojej opinii można było wyjaśnić ten problem korzystając z innych metod określania grubości warstw, np. z pomiarów dyfrakcji rentgenowskiej lub reflektometrii. Pomiary wysokorozdzielczej luminescencji próbki TbAP:Mn/YAP zarejestrowane podczas przemieszczania się wzdłuż przekroju poprzecznego próbki wykazały obecność nieintencjonalnych zanieczyszczeń jonami Nd^{3+} substratów wykorzystywanych podczas procesu krystalizacji metodą LPE. Mimo diskutowanych niezgodności pokazanie możliwości szacowania grubości warstwy przejściowej w materiałach kompozytowych oraz wykrywania i lokalizowania aktywnych optycznie domieszek to w mojej opinii najciekawsze wyniki tej pracy.

Trzecia publikacja ukazała się w czasopiśmie Optical Materials: X (IF - brak, 20 punktów ministerialnych). Przedstawia ona wyniki badań widm Ramana oraz wysokorozdzielczej luminescencji zarejestrowane z przekroju poprzecznego warstwy SCF granatu $Lu_3Al_5O_{12}$ (LuAG) domieszkowanej jonami Ce^{3+} otrzymanej na podłożu granatu $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG). Główne wyniki tej pracy, to:

- 1) wykazanie, że obszar występowania warstwy przejściowej można traktować jak roztwór stały $Y_{3(1-x)}Lu_{3x}Al_5O_{12}$ dla x zmieniającego się w zakresie od 0 do 1;
- 2) wykrycie śladowych zanieczyszczeń nieintencjonalnymi domieszkami jonów kilku lantanowców (Nd^{3+} , Yb^{3+} , Eu^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+}) poprzez przypisanie obserwowanych linii luminescencji do wewnątrzkonfiguracyjnych przejść $4f - 4f$ tych jonów i wykazanie, że ich koncentracja jest znacznie większa w materiale podłożowym niż w warstwie SCF (przez porównanie intensywności linii luminescencji mierzonych wzdłuż przekroju poprzecznego próbki).

W czwartej publikacji, która ukazała się w czasopiśmie Journal of Luminescence (IF = 4,177, 140 punktów ministerialnych) zaprezentowano wyniki badań fotokonwersji, widm Ramana oraz wysokorozdzielczej luminescencji przeprowadzonych na warstwach SCF niedomieszkowanego granatu $Tb_3Al_5O_{12}$ (TbAG) oraz TbAG domieszkowanego jonami Mn^{2+} i współdomieszkowanego jonami Mn^{2+} i Ce^{3+} . Wszystkie te warstwy otrzymano na podłożu YAG. Jest to bardzo ciekawa publikacja wpisująca się w badania możliwości zastosowania granatów TbAG:Mn i TbAG:Mn,Ce w technologii WLED (tj. białych diod elektroluminescencyjnych, ang. *White Light Emitting Diodes*). Właściwości fotokonwersyjne warstw SCF TbAG:Ce,Mn badano przy wzbudzeniu niebieską diodą LED o długości fali 464

nm (szkoda, że Autorka nie wspomniała o tym w opisie artykułu). Porównywano intensywności składowej żółtej (przejścia $5d \rightarrow 4f$ jonów Ce^{3+}) oraz czerwonej (przejścia ${}^4T^1 \rightarrow {}^6A^1$ wewnątrz konfiguracji $3d^5$ jonów Mn^{2+}) widma emisyjnego w zależności od grubości warstwy i koncentracji aktywatora. Wykazano, że:

- 1) między jonami Ce^{3+} i Mn^{2+} dochodzi do transferu energii,
- 2) współdomieszkowanie Mn^{2+} poszerza możliwość dostrojenia barwy emisji konwerterów WLED w zakresie czerwonym w porównaniu z wcześniej opracowanymi konwerterami SCF TbAG:Ce,
- 3) zwiększanie grubości warstw SCF powyżej $100\ \mu m$ ma niewielki wpływ na emisję składowej żółtej widma emisyjnego.

W konkluzji stwierdzono, że uzyskane warstwy SCF charakteryzują się wysoką jakością strukturalną oraz czystością składu wyższą niż czystość podłoża (podobnie jak w warstwach analizowanych w innych publikacjach załączonych do rozprawy), a badane materiały nadają się do potencjalnych zastosowań jako konwertery WLED.

Ostatnia publikacja, która ukazała się w czasopiśmie Materials Research Bulletin (IF = 5,3, 100 punktów ministerialnych), przedstawia wyniki charakteryzacji spektroskopowej (spektroskopia ramanowska i fotoluminescencyjna) oraz strukturalnej (dyfrakcja rentgenowska) warstw SCF granatów YAG domieszkowanych jonami Ce^{3+} otrzymanych na podłożach YAG oraz LuAG. Jest to bardzo interesujące dopełnienie wyników badań warstw SCF granatów LuAG domieszkowanych jonami Ce^{3+} otrzymanych na podłożach YAG, przedstawionych w trzeciej publikacji załączonej do niniejszej rozprawy. Jednym z ciekawych wyników tej publikacji jest obserwacja, że stała sieci dla warstwy YAG:Ce jest mniejsza niż stała sieci dla podłoża YAG, co powiązano z niską koncentracją defektów antypołożeniowych Y_{Al} w warstwach SCF w porównaniu do podłoża. Ponadto ponownie stwierdzono powstawanie warstwy przejściowej o mieszanym składzie pomiędzy warstwą SCF a podłożem, a także mniejszą koncentrację domieszek nieintencjonalnych w warstwie w porównaniu do podłoża.

W rozdziale ósmym mgr inż. Wioletta Dewo zebrała najważniejsze wnioski z przeprowadzonych badań.

Rozdział 9 zawiera szczegółowe podsumowanie dorobku naukowego Doktorantki, tj.:

- wykaz publikacji, obejmujący 7 pozycji w czasopismach indeksowanych w Journal Citation Reports (JCR) oraz 3 pozycje w punktowych monografiach naukowych spoza bazy JCR,
- spis konferencji z udziałem osobistym (3 wystąpienia ustne ogłoszone przez Doktorantkę i jedno ogłoszone przez Jej Promotora, 4 plakaty konferencyjne), konferencje bez udziału osobistego (6 wystąpień ustnych),
- udział w projektach badawczych (wykonawczyni w projektach NCN Opus i Sonata, oprócz dwóch wewnętrznych projektów Wydziału Inżynierii Materiałowej i Fizyki Technicznej),
- wykaz staży naukowych, szkoleń i dodatkowej aktywności.

W rozdziale 10 Autorka przedstawiła oświadczenia współautorów z wyszczególnieniem ich wkładu do publikacji zawartych w rozprawie. Niestety widać, że oświadczenia te zostały przygotowane metodą „kopiuj” „wklej” bez należytej weryfikacji treści, gdyż większość z nich jest identyczna do tego stopnia, że opis udziału zarówno Doktorantki, jak i Promotora w pierwszej publikacji obejmuje wykonanie pomiarów wysokorozdzielczej luminescencji, których ta publikacja nie zawiera. Z kolei deklarowany przez Doktorantkę udział w piątej publikacji w postaci przygotowania wersji roboczej manuskryptu jest mało prawdopodobny zważywszy na to, że jest ona w tej publikacji trzecią autorką, a udział w przygotowaniu wersji roboczej tego manuskryptu zadeklarował jego pierwszy autor, który jest też autorem korespondencyjnym. Oczywiście nie mam wątpliwości, że wkład mgr inż. Wioletty Dewo do publikacji zawartych w rozprawie był wystarczająco znaczący, żeby uwzględnić je w przedstawionej rozprawie doktorskiej, chciałabym jednak zwrócić uwagę na fakt, że tak niedbałe potraktowanie oświadczeń niepotrzebnie psuje ogólnie dobre wrażenie o zaprezentowanym dorobku.

Rozprawa zakończona jest spisem literatury liczącym 144 pozycje, który stanowi uzupełnienie referencji wymienionych w załączonym cyklu publikacji.

Uwagi ogólne

Recenzowana rozprawa jest spójna, logiczna i przemyślana. Zgromadzony i zanalizowany materiał doświadczalny zaprezentowany w niniejszej rozprawie uważam za cenny i ważny zarówno ze względu na potencjał aplikacyjny, jak i z poznawczego punktu widzenia. Praca została wykonana rzetelnie, przedstawia dobrze zaplanowane i przeprowadzone zadanie badawcze, którego wynikiem jest pokazanie, że połączenie mikroskopii ramanowskiej ze spektroskopią luminescencyjną wysokiej rozdzielczości umożliwia szczegółową charakteryzację właściwości strukturalnych i optycznych warstw krystalicznych oraz uzyskanie informacji niedostępnych lub trudno dostępnych przy użyciu innych metod. Ponadto przeprowadzone badania wykazały, że warstwy krystaliczne perowskitów i granatów otrzymywane za pomocą metody LPE są dobrymi kandydatami do różnego rodzaju zastosowań komercyjnych wymagających materiałów, które powinny charakteryzować się wysoką jakością strukturalną i optyczną oraz wysoką wydajnością, a mogą być otrzymane możliwie ekonomicznymi metodami.

Wyniki przedstawione w rozprawie zostały opublikowane w pięciu publikacjach. W czterech z nich mgr inż. Wioletta Dewo jest pierwszą autorką, w jednej trzecią autorką. Niestety w żadnej z publikacji Doktorantka nie jest autorką korespondencyjną. Na całkowity dorobek Doktorantki składa się w sumie 7 publikacji znajdujących się w bazie Web of Science. Według danych z tej bazy z dnia 20. X. 2025 r. liczba cytowań tych publikacji była równa 49 (38 bez samocytowań), a indeks Hirscha opublikowanych prac = 3, co dobrze świadczy o wartości tego dorobku.

Uwagi szczegółowe i uwagi o charakterze redakcyjnym

Rozprawa została napisana w sposób zrozumiały i czytelny, kolejność rozdziałów jest przemyślana i logiczna. Mam tylko niewielkie zastrzeżenia do edytorskiej strony rozprawy i dbałości o poprawność językową, jakkolwiek nie wpływa to znacząco na jej wartość merytoryczną. Niektóre z tych zastrzeżeń zostały wymienione w analizie zawartości rozprawy. Poniżej przedstawiam kilka kolejnych (pomijając drobne błędy gramatyczne i literówki).

- 1) Str.6, zdanie „Badanie wewnętrznej luminescencji, procesu transferu energii w tych związkach oraz identyfikację śladowych ilości zanieczyszczeń w postaci jonów lantanowców (Ln^{3+}) występujących naturalnie w materiałach wsadowych używanych w procesie krystalizacji.” wygląda na nie dokończone.
- 2) Na str. 15-16 w zdaniu „Epitaksjalny wzrost monokrystalicznych warstw $\text{GdAlO}_3\text{:Eu}$ został opisany przez Gorbenko i współpracowników.” - brakuje odsyłacza do wspomnianej publikacji.
- 3) Str.41, wyrażenie „bazuje się na doświadczeniu zdobytym empirycznie” - powtarza tę samą treść, bo każde doświadczenie z definicji jest empiryczne, czyli oparte na zmysłowym poznaniu rzeczywistości.
- 4) Na str. 57 referencja 126 jest na pewno błędna, bo dotyczy ona Jana Czocharalskiego, a nie układu do pomiarów ramanowskich. Być może błąd w numeracji referencji dotyczy również innych pozycji, nie sposób jednak je wszystkie sprawdzać.
- 5) Na str.58: zamiast „Innowacyjne podjęcie prezentowane w załączonych pracach...” powinno być „Innowacyjne podejście prezentowane w załączonych pracach...”

Te drobne uchybienia i poczynione uwagi nie umniejszają wartości poznawczej i aplikacyjnej całej rozprawy, którą oceniam dobrze. Uważam, że rozprawa doktorska **mgr inż. Wioletty Dewo pt. „Badania spektroskopii Ramana i wysokorozdzielczej luminescencji krystalicznych warstw perowskitów i granatów”** prezentuje dobry poziom naukowy i stanowi oryginalne oraz wartościowe osiągnięcie naukowe Doktorantki.

Podsumowanie i wniosek końcowy

W konkluzji stwierdzam, że recenzowana rozprawa doktorska **mgr inż. Wioletty Dewo pt. „Badania spektroskopii Ramana i wysokorozdzielczej luminescencji krystalicznych warstw perowskitów i granatów”** spełnia wymagania stawiane rozprawom doktorskim określone w ustawie z dnia 20 lipca 2018 r. „Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce” (tekst jednolity: Dz.U. z 2024 r. poz. 1571 z późn. zm.) i mgr inż. Wioletta Dewo powinna zostać dopuszczona do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Ag [redacted]

