

**Wydział Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego****Prof. dr hab. Jerzy Sokolnicki****Zespół Materiałów Luminescencyjnych****ul. Fryderyka Joliot-Curie 14****50-383 Wrocław****Tel. +48 71 3757344****[jerzy.sokolnicki@uwr.edu.pl](mailto:jerzy.sokolnicki@uwr.edu.pl)**

|                                                                                |            |      |
|--------------------------------------------------------------------------------|------------|------|
| POLITECHNIKA POZNAŃSKA<br>WYDZIAŁ INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ I FIZYKI TECHNICZNEJ |            |      |
| DNIA                                                                           | 30-10-2025 | DNIA |
| WPŁYNEŁO                                                                       |            |      |

DF-63/117/2025

Wrocław, 10 października 2025 r.

**Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Wioletty Dewo**

Rozprawa doktorska Pani mgr Wioletty Dewo pt. *Badania Spektroskopii Ramana i Wysokorozdzielczej Luminescencji Krystalicznych Warstw Perowskitów i Granatów* powstała w Zakładzie Spektroskopii Optycznej Instytutu Badań Materiałowych i Inżynierii Kwantowej Wydziału Inżynierii Materiałowej i Fizyki Technicznej Politechniki Poznańskiej pod kierunkiem promotora dr hab. Tomasza Runka, prof. PP, przy udziale promotora pomocniczego dr Vitaliya Gorbenko. Rozprawa powstała w oparciu o pięć publikacji naukowych Autorki, które ukazały się w renomowanych czasopismach naukowych: *Materials Research Bulletin* (IF=5.3), *Journal of Luminescence* (IF=3.3), *Journal of Physical Chemistry C* (IF=4.1), *Spectrochimica Acta A* (IF=4.0), *Optical Materials X*.

Rozprawa doktorska Pani Wioletty Dewo mieści się na 144 stronach i ma formę komentarzy do cyklu artykułów naukowych. Obejmuje:

- wstęp teoretyczny, w którym Autorka wyjaśnia, dlaczego materiały scyntylacyjne w postaci krystalicznych warstw perowskitów i granatów są lepszym rozwiązaniem niż ich monokrystaliczne analogi,
- cel pracy, jakim jest szeroka charakterystyka spektroskopowa krystalicznych warstw perowskitów i granatów przy pomocy spektroskopii Ramana i wysokorozdzielczej luminescencji,
- streszczenie w języku polskim i angielskim,
- spis skrótów,
- rozdziały od 1 do 6, w których omówiono zastosowanie materiałów na bazie perowskitów i granatów, struktury krystaliczne tych materiałów,

metody syntezy, ze szczególnym uwzględnieniem metod Czochralskiego i epitaksji z fazy ciekłej, metody badawcze i aparaturę badawczą,

- rozdział 7, część badawcza, w którym zamieszczono publikacje wchodzące w skład dysertacji doktorskiej wraz z komentarzami,

- rozdział 8, podsumowanie i wnioski,

- rozdział 9, ankieta dorobku naukowego,

- rozdział 10, oświadczenia współautorów, potwierdzające dominujący udział Doktorantki w publikacjach uwzględnionych w dysertacji doktorskiej.

Jest pierwszym autorem w 4 z 5 publikacji.

- rozdział 11, bibliografia.

Recenzowana rozprawa doktorska stanowi cykl artykułów naukowych, w których przedstawiono badania kompozytowych materiałów luminescencyjnych na bazie cienkich warstw monokrystalicznych (z ang. SCF) i monokryształów (z ang. SC) perowskitów i granatów, otrzymanych metodą epitaksji z fazy ciekłej (z ang. LPE). Jako scyntylatory, materiały kompozytowe mogą znaleźć zastosowanie w medycynie nuklearnej, w badaniach geologicznych, w monitorowaniu składu promieniowania mieszanych wiązek jonizacyjnych, czy systemach kontroli jakości. Cienkie warstwy perowskitów i granatów, w przeciwieństwie do odpowiednich monokryształów, nie są jeszcze dokładnie przebadane, lub badania dotyczyły całej objętości próbki, dlatego podjęty przez Doktorantkę temat badawczy jest bardzo aktualny i powinien przyczynić się do lepszego poznania tej grupy materiałów oraz zrozumienia procesów zachodzących podczas ich tworzenia. Główne metody badawcze stosowane przez Autorkę to spektroskopia Ramana i wysokorozdzielcza spektroskopia luminescencyjna. Mikroskopia Ramana jest cennym narzędziem do badania cienkich warstw krystalicznych dzięki swojej zdolności do dostarczania przestrzennych informacji o składzie chemicznym i strukturze materiału. Pozwala to na charakteryzację kryształów z wysoką rozdzielczością przestrzenną, analizę ich polimorfizmu, identyfikację defektów, badanie zmian w strukturze podczas procesów technologicznych, a także na analizę

układu cząsteczkowego. Spektroskopia luminescencyjna pozwala badać emisję z jonów metali przejściowych domieszkowanych do materiałów kompozytowych, dynamikę stanów wzbudzonych a także transfer energii między jonami domieszkowanymi. Daje możliwość oceny przydatności danego materiału jako scyntylatora.

Przebadano następujące materiały:  $\text{YAlO}_3/\text{YAlO}_3$ ,  $\text{Mn-XAlO}_3$  ( $\text{X}=\text{Y}$ ,  $\text{Tb}$ )/ $\text{YAlO}_3$ ,  $\text{Ce-Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}/\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ,  $\text{Mn}$ ,  $\text{Mn}$ ,  $\text{Ce-TbAl}_5\text{O}_{12}/\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ,  $\text{Ce-Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}/\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  lub  $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ . Innowacyjne podejście zaprezentowane przez Autorkę pozwoliło na rejestracje widm Ramana i luminescencji pochodzących od warstwy SCF, warstwy przejściowej i podłoża. Metoda spektroskopii Ramana została wykorzystana bardzo efektywnie a uzyskane wyniki Doktorantka zinterpretowała solidnie, wykazując się ich bardzo dobrym zrozumieniem. Bardzo istotne było włączenie do badań obliczeń teoretycznych i odniesienie ich do wyników badań eksperymentalnych. Charakterystyka luminescencyjna badanych materiałów kompozytowych jest, moim zdaniem, mniej dogłębna. Badania mają głównie charakter jakościowy i ograniczają się do dyskusji widm emisyjnych wprowadzonych aktywnych domieszek dla różnych energii wzbudzenia. Uważam, że do pełnej charakterystyki luminescencyjnej należałoby w przyszłości zarejestrować widma absorpcyjne lub wzbudzenia emisji, a także czasy zaniku luminescencji i wyznaczyć wydajność procesów emisyjnych. Ponieważ badane materiały są potencjalnymi scyntylatorami będzie można ocenić ich przydatność pod tym względem. Wysokorozdzielcza spektroskopia luminescencyjna pozwoliła też na wykrycie domieszek nieintencjonalnych w postaci różnych jonów lantanowców. Ich obecność jest zapewne spowodowana użyciem substratów o czystości 4N i nie jest immanentną cechą badanych materiałów.

Chociaż wszystkie wysnute przez Doktorantkę wnioski są ważne do najciekawszych osiągnięć rozprawy zaliczam te, które mają charakter ogólny:

- opracowanie metody badawczej pozwalającej na rejestrację i interpretację widm Ramana oraz wysokorozdzielczej luminescencji pochodzących odpowiednio od warstwy SCF, warstwy przejściowej i podłoża;
- przypisanie pasm pojawiających się w widmach Ramana wszystkich badanych materiałów do drgań konkretnych jonów i grup molekularnych występujących w strukturach krystalicznych perowskitów i granatów;
- stwierdzanie, że w przypadku wszystkich badanych materiałów widma Ramana są silnie zdominowane przez ruchy tlenu (odkształcenia oktaedrów  $\text{AlO}_6$ ). Translacje jonów ( $\text{RE}^{3+}$ ) zajmujących pozycje A w strukturze krystalicznej perowskitów i granatów mają częściowy wkład w drgania aktywne ramanowsko poniżej  $300\text{ cm}^{-1}$ . Natomiast atomy  $\text{Al}^{3+}$  zajmujące pozycje krystalograficzne B mają zerowy wkład w drgania;
- wykorzystując metodę XRD do wyznaczenia wartości stałych sieci dla warstwy SCF i podłoża struktur homoepitaksjalnych (np. YAP/YAP, YAG:Ce/YAG) udowodniono, że warstwy SCF charakteryzują się niską koncentracją defektów międzywęzłowych  $\text{Y}_{\text{Al}}$  (antisite defects) oraz wysoką jakością strukturalną (obserwujemy jedynie piki przypisane do fazy perowskitu lub granatu) w porównaniu do podłoża;
- wykorzystanie map Ramana do zobrazowania warstwy przejściowej, naprężeń mechanicznych pojawiających się w badanych materiałach podczas ich krystalizacji oraz relaksacji tych naprężeń;
- udowodnienie, że warstwy SCF badane w ramach realizowanej pracy doktorskiej charakteryzują się mniejszą liczbą defektów strukturalnych powstających w procesie wzrostu (np.  $\text{Y}_{\text{Al}}$ ) oraz mniejszą liczbą śladowych i nieintencjonalnych zanieczyszczeń w postaci jonów  $\text{Ln}^{3+}$  w porównaniu do monokrystalicznego podłoża.

### **Pytania i uwagi:**

1. W rozprawie, dla większości przypadków, nie znalazłem informacji potwierdzających skład badanych materiałów. Czy Doktorantka mogłaby wyjaśnić w jaki sposób można potwierdzić skład i czystość fazową badanych materiałów kompozytowych?
2. Doktorantka wykazała, że warstwy SCF badane w ramach realizowanej pracy doktorskiej charakteryzują się mniejszą liczbą śladowych i nieintencjonalnych zanieczyszczeń w postaci jonów  $\text{Ln}^{3+}$  w porównaniu do monokrystalicznego podłoża. Jednak podłoże nie było domieszkowane jonami  $\text{Ln}^{3+}$ , więc skąd ich obecność i to w ilości większej niż w intencjonalnie domieszkowanej warstwie SCF? Dlaczego, zdaniem Doktorantki, rozkład jonów domieszkowanych w warstwie SCF jest niejednorodny, co wynika z badań luminescencyjnych?
3. Jednym z celów rozprawy było ustalenie jaka jest zależność pomiędzy naprężeniami mechanicznymi a właściwościami luminescencyjnymi warstw SCF. Chciałbym prosić Doktorantkę o krótki komentarz.

### **Podsumowanie**

Rozpatrywana rozprawa prezentuje spójny i starannie wykonany materiał. Zawiera nowatorskie i intrygujące rezultaty eksperymentów oraz dogłębną analizę uzyskanych danych, szczególnie wynikających ze spektroskopii Ramana, wzmocnioną teoretycznym modelowaniem badanego procesu. Prezentowane pomiary i ich analiza jednoznacznie świadczą o starannym przygotowaniu Doktorantki do pracy badawczej. Moje uwagi nie zmniejszają wartości merytorycznej pracy doktorskiej Pani mgr Wioletty Dewo, która w pełni spełnia najwyższe standardy naukowe na światowym poziomie. Uważam, że rozprawa doktorska ma znaczącą wartość naukową i dydaktyczną. Ponadto, stanowi wartościowy wkład w rozwój nauki i techniki, gdyż odkrycia zawarte w tej pracy mają potencjał

do realnego zastosowania zarówno w nauce jak i w przemyśle. Praca doktorska mgr Wioletty Dewo wpisuje się też w szerszy kontekst badań naukowych dotyczących materiałów optycznych, ponieważ Jej badania pomagają lepiej zrozumieć procesy zachodzące w warstwach SCF i materiałach kompozytowych. Ponadto, warto nadmienić, iż oprócz 5 publikacji uwzględnionych w rozprawie doktorskiej, dwóch nie uwzględnionych w rozprawie i trzech z poza bazy JCR, aktywność naukową Doktorantki uzupełniają wystąpienia na konferencjach naukowych, jak również czynny udział w grantach badawczych.

W podsumowaniu pragnę potwierdzić, iż nie ulega dla mnie żadnej wątpliwości, że recenzowana rozprawa doktorska Pani mgr Wioletty Dewo, zatytułowana *Badania Spektroskopii Ramana i Wysokorozdzielczej Luminescencji Krystalicznych Warstw Perowskitów i Granatów* spełnia ustawowe wymagania określone w art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz.U. z 2024.1571 t.j. z dnia 2024.10.24) stawiane rozprawom doktorskim i może być dopuszczona do obrony. Wnoszę o dopuszczenie mgr inż. Wioletty Dewo do dalszych etapów przewodu doktorskiego..

Jerzy Sokolnicki

A black rectangular redaction mark covers the signature of Jerzy Sokolnicki. To the left of the redaction, there is a blue ink mark that appears to be a stylized 'J' or a checkmark.