



Poznań, 12 września 2025 r.

Recenzja

rozprawy doktorskiej mgr inż. Wioletty Dewo

Rozprawa doktorska Pani mgr inż. Wioletty Dewo pt. *Badania spektroskopii Ramana i wysokorozdzielczej luminescencji krystalicznych warstw perowskitów i granatów* została przygotowana na Wydziale Inżynierii Materiałowej i Fizyki Technicznej Politechniki Poznańskiej pod kierunkiem dr. hab. Tomasza Runki, prof. PP, oraz pod opieką dr. Vitaliya Gorobenki. Autorka ubiega się o nadanie stopnia doktora w dyscyplinie inżynieria materiałowa. Dysertacja poświęcona jest szczegółowej analizie krystalicznych warstw perowskitów i granatów z zastosowaniem metod optycznych – spektroskopii Ramana oraz wysokorozdzielczej luminescencji.

Praca koncentruje się na kompleksowej charakteryzacji spektroskopowej warstw monokrystalicznych perowskitów i granatów domieszkowanych jonami ziem rzadkich, otrzymanych metodą epitaksji z fazy ciekłej (LPE), w zestawieniu z podłożami monokrystalicznymi wytwarzanymi metodą Czochralskiego. Wyniki przedstawione w rozprawie, stanowią badania podstawowe, mogą wskazywać na potencjalne zastosowania badanych związków i dobrze wpisują się w nurt badań inżynierii materiałowej.

Temat rozprawy i sformułowanie problemu naukowego

Metody wzrostu kryształów i warstw monokrystalicznych w istotny sposób kształtują ich właściwości fizyczne i optyczne, determinując koncentrację oraz rozkład defektów w strukturze krystalicznej. Najczęściej stosowane techniki, takie jak metoda Czochralskiego czy epitaksjalny wzrost warstw monokrystalicznych (SCF), prowadzą do powstania materiałów o odmiennych własnościach zarówno fizycznych, jak i chemicznych, co ma szczególne znaczenie w zastosowaniach optoelektronicznych i detekcyjnych. W obszarze obrazowania medycznego oraz fizyki wysokich energii szczególną rolę odgrywają materiały scyntylacyjne, w tym m. in. perowskity i granaty, które dzięki swoim właściwościom – takim jak anizotropia optyczna czy dwójłomność – znajdują zastosowanie również jako ośrodki czynne laserów.

Należy jednak podkreślić, że pełne wykorzystanie potencjału tych materiałów wymaga szczegółowej charakterystyki spektroskopowej, uwzględniającej wpływ metod wzrostu warstw krystalicznych oraz efektów domieszkowania. Z tego względu podjęty w rozprawie temat należy uznać za trafnie sformułowany. Wyodrębniony cel badań, łączący analizę spektroskopową w badanych układach z procesami domieszkowania, stanowi istotny problem naukowy, który wpisuje się w aktualny nurt badań o znaczeniu zarówno poznawczym, jak i aplikacyjnym.

Forma i struktura rozprawy

Rozprawa doktorska stanowi zbiór pięciu monotematycznych artykułów naukowych, opublikowanych w recenzowanych międzynarodowych czasopismach w języku angielskim. Całość dysertacji została przygotowana w języku polskim i liczy 115 stron zasadniczego tekstu obejmującego osiem rozdziałów.

dr hab. Aleksandra Trzaskowska, prof. UAM
Instytut Spintroniki i Informacji Kwantowej, Wydział Fizyki i Astronomii, UAM
olatrz@amu.edu.pl

www.isik.amu.edu.pl

17

Ponadto zawiera część dotyczącą dorobku naukowego Autorki, oświadczenia współautorów artykułów oraz bibliografię, co łącznie daje kolejne 28 stron.

W początkowych rozdziałach Kandydatka przedstawia cel pracy i motywację podjętych badań, a następnie omawia zagadnienia teoretyczne, począwszy od zastosowań badanych materiałów, poprzez ich strukturę krystaliczną i metody wzrostu, aż po szczegółowy opis technik eksperymentalnych wykorzystanych w badaniach.

Najistotniejszą część dysertacji stanowią opublikowane artykuły naukowe, zaprezentowane w układzie logicznie pogłębiającym tematykę badań. Każdy z nich poprzedzony jest krótkim wprowadzeniem i podsumowaniem, które ułatwia czytelnikowi zrozumienie głównych wyników i kontekstu danej publikacji.

Kolejny rozdział obejmuje podsumowanie całości badań wraz z wnioskami wyciągniętymi na podstawie uzyskanych rezultatów. W dalszej części rozprawy Autorka prezentuje swój dorobek naukowy, obejmujący publikacje, udział w konferencjach oraz projektach grantowych, staże naukowe oraz działalność dodatkową.

Istotnym elementem pracy są również oświadczenia autorów artykułów wchodzących w skład dysertacji, które pozwalają precyzyjnie ocenić indywidualny wkład Kandydatki w realizację poszczególnych badań. Dysertację zamyka bibliografia obejmująca 144 pozycje, co świadczy o dobrej znajomości literatury przedmiotu.

Zdaniem Recenzenta, czytelność dysertacji mogłoby zwiększyć wprowadzenie następującej zmiany:

- Umieszczenie przy każdym artykule informacji o wkładzie Autorki ułatwiłoby czytelnikowi ocenę jej bezpośredniego udziału w badaniach już podczas zaznajomienia się z artykułami będącymi podstawą rozprawy doktorskiej. W istniejącej formie Recenzent może określić wkład na podstawie oświadczeń Autorki znajdujących się w końcowej części rozprawy doktorskiej.

Mimo tej uwagi, dysertacja zachowuje przejrzystą strukturę. Cele i motywacje badań zostały w niej jasno zaprezentowane, a krótkie podrozdziały wprowadzające do poszczególnych artykułów naukowych ułatwiają ich odbiór.

Recenzent chciałby także podkreślić dużą staranność edycyjną rozprawy doktorskiej.

Samodzielność prowadzenia pracy naukowej

Ocena samodzielności wykonania badań zawartych w rozprawie doktorskiej została dokonana na podstawie oświadczeń współautorów artykułów naukowych zamieszczonych w dysertacji oraz oświadczeń samej autorki.

Zasadnicze badania przy użyciu spektroskopii Ramana oraz wysokorozdzielczej luminescencji były realizowane w niewielkim zespole, obejmującym poza Kandydatką także jej promotora, prof. Tomasza Runkę, oraz inż. Piotra Radomskiego (zgodnie z oświadczeniem w artykule 5).

Ważnym atutem artykułów włączonych do rozprawy jest to, że w czterech z pięciu prac Kandydatka jest pierwszą autorką, natomiast w piątej pracy pełni rolę trzeciego autora. We wszystkich publikacjach funkcję autora korespondencyjnego pełni promotor przy wsparciu pozostałych współautorów. Pozostali współautorzy w dużej mierze odpowiadali za przygotowanie materiałów do badań oraz ich charakterystykę, głównie rentgenowską.

Na podstawie zamieszczonych oświadczeń można jednoznacznie stwierdzić, że badania eksperymentalne metodami spektroskopii Ramana i luminescencji zostały wykonane przez Kandydatkę. Ponadto dokonała ona wizualizacji danych, przeprowadziła analizę uzyskanych rezultatów, interpretację wyników oraz przygotowywała robocze wersje manuskryptów.

Pozwala to wnioskować, że Kandydatka, przy wsparciu promotora, który był autorem koncepcji badań, wykonała zasadniczą część eksperymentów i rozwiązała większość problemów badawczych zawartych w rozprawie. Taka forma współpracy jest naturalna i typowa w zespołach eksperymentalnych.

Recenzent ocenia, że Doktorantka zrealizowała spójny i rozbudowany program badawczy. Analiza dysertacji i artykułów wskazuje, że większość kluczowych zadań została wykonana samodzielnie, co świadczy o jej umiejętności prowadzenia niezależnej pracy naukowej. Doktorantka jest współautorką siedmiu artykułów naukowych opublikowanych w czasopismach z bazy JCR oraz trzech spoza bazy JCR, jednakże do rozprawy włączono publikacje, które najlepiej dokumentują jej samodzielny wkład naukowy w omawianą tematykę, co Recenzent uważa za atut.

Wiedza teoretyczna Kandydatki w dyscyplinie inżynieria materiałowa

Wykonanie badań w zakresie tematyki doktoratu, przeprowadzenie analizy danych eksperymentalnych oraz prawidłowe wnioskowanie na podstawie uzyskanych rezultatów wymaga zarówno szerokiej wiedzy teoretycznej, umiejętności obsługi specjalistycznej aparatury badawczej, jak i dogłębnego zrozumienia mechanizmów fizycznych zachodzących w układach warstw monokrystalicznych w kontekście ich własności spektroskopowych.

W rozdziałach 1–6 Kandydatka omawia podstawy teoretyczne zagadnień związanych ze strukturą krystaliczną perowskitów i granatów, przedstawia metody ich wzrostu oraz opisuje zastosowaną aparaturę badawczą.

Jednocześnie, biorąc pod uwagę zakres zamieszczonej w pracy bibliografii, należy stwierdzić, że Kandydatka wykazała się bardzo dobrą znajomością przedmiotu oraz umiejętnością powiązania uzyskanych rezultatów z kontekstem naukowym obecnym w literaturze. Bibliografia jest kompletna i spójna z tematyką rozprawy.

Zdaniem Recenzenta, Doktorantka wykazuje się dużą wiedzą teoretyczną w dyscyplinie inżynieria materiałowa.

Wynik badań, oryginalne rozwiązanie problemu naukowego

Rozprawa zawiera pięć publikacji naukowych, które prezentują wyniki badań Kandydatki odnoszące się do badań perowskitów i granatów metodami spektroskopii Ramana i wysokorozdzielczej luminescencji.

Uwaga ogólna: poniższe artykuły w swojej opublikowanej wersji zawierają Supporting information, które nie zostały umieszczone w rozprawie doktorskiej.

Publikacja 1: *In silico Raman spectroscopy of YAlO_3 single – crystalline films.*

Publikacja przedstawia wyniki obliczeń teoretycznych dynamiki sieci oraz badań spektroskopowych warstw monokrystalicznych ortoglinianu itru krystalizujących na podłożu krystalicznym YAlO_3 . Na podstawie obliczeń dynamiki określono udział procentowy atomów tlenu, itru i aluminium w amplitudzie przemieszczeń w odniesieniu do każdego drgania aktywnego w widmach Ramana ortoglinianu itru. Stwierdzono, iż orientacja warstwy monokrystalicznej odwzorowuje orientację podłoża, natomiast zmiana intensywności i szerokości modów w widmach Ramana po przejściu do podłoża została powiązana ze wzrostem defektów międzywęzłowych oraz stężeniem wakansów tlenowych w podłożu YAP.

W trakcie obrony rozprawy Kandydatka powinna odnieść się do następujących pytań:

- Artykuł wspomina o doskonałej jakości próbek. Proszę doprecyzować w jaki sposób określono wspomnianą doskonałość.
- Na rysunku 5 nie są umieszczone dane eksperymentalne dla konfiguracji yz, proszę o komentarz.
- Czy określono ilościowe zmiany szerokości pików i ich intensywności w widmach Ramana? Proszę, by Kandydatka odniosła się do tego pytania także w kontekście tego, jakie informacje można uzyskać na podstawie takich zmian.

Publikacja P2: *Mn-Doped XAlO_3 ($X = \text{Y}, \text{Tb}$) single-crystalline films grown onto YAlO_3 substrate: Raman spectroscopy study toward visualization of mechanical stress.*

Praca P2 jest szerokim rozminięciem pracy poprzedniej. Mianowicie pozostawiono to samo podłoże, natomiast warstwy badane w postaci ortoglinianu terbu i itru były domieszkowane jonami Mn^{2+} .

Na podstawie wyników dyfrakcji rentgenowskiej (XRD) określono strukturę krystaliczną oraz niedopasowanie stałych sieciowych dla próbek $\text{TbAlO}_3:\text{Mn}/\text{YAlO}_3$ (TbAP:Mn/YAP) i $\text{YAlO}_3:\text{Mn}/\text{YAlO}_3$ (YAP:Mn/YAP). Wykonano pomiary ramanowskie przekroju próbek obejmujące warstwy monokrystaliczne TbAP:Mn i YAP:Mn oraz kryształ podłoża YAP. Uzyskane widma pozwoliły na pośrednie określenie niedopasowania sieciowego w badanych związkach bądź stwierdzenie jego braku.

Pomiary anizotropii (zależności od kąta) umożliwiły określenie orientacji próbki TbAP:Mn w płaszczyźnie ac (010). Wysokorozdzielcze widma luminescencji potwierdziły obecność przejść elektronowych przypisanych kationom Tb^{3+} oraz niezamierzonych domieszek kationów Nd^{3+} .

W trakcie obrony rozprawy Kandydatka powinna odnieść się do następujących pytań:

- W pracy stwierdzono, że część pasm została przypisana obecności nieintencjonalnych jonów Nd^{3+} . Czy ta niezamierzona domieszka była jednorodnie rozłożona w całej próbce i jak wpływałaby ona na widma w różnych punktach próbki w przypadku niejednorodności jej rozkładu?
- Czy podjęto próbę określenia wartości niedopasowania krystalograficznego oraz wielkości naprężeń na interfejsie?

- Na rysunkach 13 i 14 proszę wyjaśnić przyczyny obserwowanej niejednorodności linii *rainbow*.
- W artykule zaznaczono obecność linii Nd^{3+} jako nieintencjonalne domieszki, czy określono rozkład przestrzenny wspomnianej domieszki? - proszę o komentarz.
- Proszę o doprecyzowanie co oznacza zdanie: „Powstałe różnice mogą sugerować występowanie pewnych nieprawidłowości przy określaniu grubości warstw za pomocą metody wagowej.”

Publikacja P3: *Raman spectroscopy of Ce^{3+} doped $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ single crystalline films grown onto $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ substrate.*

Artykuł raportuje wyniki badań dotyczących granatu $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (LuAG) domieszkowanego jonami Ce^{3+} krystalizującego na podłożu $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG). Zarejestrowane dla warstwy monokrystalicznej LuAG:Ce i podłoża YAG mody ramanowskie nakładały się na przejścia elektronowe pochodzące od śladowych domieszek pierwiastków ziem rzadkich (RE) obecnych w próbce. Ponadto w zakresie powyżej 900 cm^{-1} , w którym nie występują mody ramanowskie pierwszego ani wyższego rzędu, odnotowano liczne intensywne linie, przypisane przejściom elektronowym $4f-4f$ jonów RE^{3+} obecnych zarówno w warstwie SCF, jak i w podłożu. Głównymi zidentyfikowanymi jonami zanieczyszczeń były Nd^{3+} , Yb^{3+} , Er^{3+} i Eu^{3+} .

Mapa ramanowska oraz mapa uzyskana na podstawie przejść elektronowych umożliwiły rozróżnienie warstwy SCF, podłoża i warstwy przejściowej badanej próbki. W zakresie temperatur $80-318\text{ K}$ zaobserwowano silny wzrost intensywności kilku linii przypisanych przejściom elektronowym w miarę obniżania temperatury. Stwierdzono również anomalię w zależności intensywności od temperatury w okolicach 180 K dla niektórych linii rejestrowanych zarówno w warstwie SCF, jak i w podłożu YAG.

W trakcie obrony rozprawy Kandydatka powinna odnieść się do następujących pytań:

- Próbkę została przełamana – czy w analizie uwzględniono efekt naprężeń powstający w obszarze złamania?
- Czy wykonano profilowanie głębokościowe widm ramanowskich w funkcji temperatury? Jaki był główny cel pomiarów temperaturowych w kontekście ewentualnych naprężeń w badanym układzie?

Publikacja P4: *Photoconversion, luminescence and vibrational properties of Mn and Mn, Ce doped $\text{Tb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ garnet single crystalline films.*

W publikacji P4 Kandydatka wykonała badania nad jednolitymi warstwami monokrystalicznymi granatu $\text{Tb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (TbAG) domieszkowanymi jonami Mn^{2+} oraz $\text{Mn}^{2+}/\text{Ce}^{3+}$, wyhodowanymi na podłożach $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ metodą epitaksji z fazy ciekłej. Oceniono właściwości fotokonwersyjne tych warstw w zależności od grubości warstw oraz zawartości jonów aktywatora.

Wysokorozdzielcze pomiary luminescencji w przekroju poprzecznym układu warstwa–podłoże, wykonane z użyciem trzech linii wzbudzenia (488, 514,5 i 785 nm), pozwoliły przypisać zarejestrowane pasma określonym przejściom elektronowym jonów Ce^{3+} , Mn^{2+} i Mn^{4+} obecnych zarówno w warstwach monokrystalicznych, jak i w podłożu.

Przedstawiono również wyniki badań spektroskopii ramanowskiej przekrojów epitaksjalnych. Analiza ewolucji widm ramanowskich dla warstw TbAG, TbAG:Mn oraz podłoża umożliwiła wyodrębnienie odrębnych sygnałów ze wszystkich części struktury epitaksjalnej, rejestrowanych wzdłuż linii przebiegającej przez granicę między warstwą a podłożem.

W trakcie obrony rozprawy Kandydatka powinna odnieść się do następującego pytania:

- Na rysunku 7 przedstawiono obrazy optyczne próbek. Na ich podstawie można zauważyć pewne niejednorodności w strukturze. Warto więc omówić, jak w różnych obszarach próbki zmieniały się widma ramanowskie w odniesieniu do obserwowanych w tych miejscach cech obrazu optycznego. Czy widoczne obszary o różnym zaciemnieniu są tylko związane z niejednorodnością powierzchniową próbek? Jeśli tak, to jak duża jest ta niejednorodność i jaki miała wpływ na ogniskowanie wiązki ramanowskiej?

Publikacja P5: *Photoluminescence and Raman spectroscopy of Ce^{3+} doped $Y_3Al_5O_{12}$ single crystalline films grown onto $Y_3Al_5O_{12}$ and $Lu_3Al_5O_{12}$ substrates.*

W ostatniej pracy włączonej do rozprawy Kandydatka badała własności pojedynczych kryształów $Y_3Al_5O_{12}$ domieszkowanych Ce^{3+} (YAG:Ce) wytworzonych metodą epitaksji z fazy ciekłej na podłożach kryształów $Lu_3Al_5O_{12}$ (LuAG) i $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG) w trybach wzrostu homo- oraz quasi-homoepitaksjalnego.

W quasi-homoepitaksjalnym wzroście filmu YAG:Ce na podłożu LuAG, różnice składu filmu i podłoża prowadzą do niedopasowania sieci krystalicznej wynoszącego 0,75%. Rozróżnienie filmu, podłoża oraz warstwy przejściowej uzyskano dzięki mikrometrowym skanom Ramana i pomiarom widm luminescencji jonów Ce^{3+} wzdłuż przekroju próbki.

Analiza położenia centralnych pików Ramana w filmach YAG:Ce wyhodowanych w trybach homo- i quasi-homoepitaksjalnym wykazała stopniowy mechanizm relaksacji naprężeń w warstwie przejściowej między podłożem a filmem, bez zauważalnego wpływu na główną objętość filmu. Dodatkowo, intensywność luminescencji Ce^{3+} nie zanika nagle po przejściu warstwy film/podłoże, lecz stopniowo słabnie, wygaszając się na długości około 5 μm w strukturach YAG:Ce film/YAG oraz około 9 μm w strukturach YAG:Ce film/LuAG.

W trakcie obrony rozprawy Kandydatka powinna odnieść się do następujących pytań:

- Grubość warstwy przejściowej została oszacowana z map Ramana, ale autorzy przyznają, że wcześniejsze badania STEM wskazywały na znacznie cieńsze warstwy (rzędu nm). Proszę o wyjaśnienie, skąd tak istotna różnica.
- Czy próbowano oszacować grubość warstwy przejściowej innymi metodami, np. TEM, SEM?

Podsumowanie

Zdaniem Recenzenta rozprawa doktorska Pani mgr inż. Wioletty Dewo pt. *Badania spektroskopii Ramana i wysokorozdzielczej luminescencji krystalicznych warstw perowskitów i granatów* spełnia ustawowe wymogi opisane w Art. 187 Ustawy Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (z dnia 20 lipca 2018 r.) stawiane rozprawom doktorskim. Dysertacja ma formę zbioru opublikowanych i powiązanych tematycznie artykułów naukowych oraz zawiera streszczenie przygotowane w języku polskim i angielskim (ust. 3 i 4). Rozprawa prezentuje ogólną wiedzę teoretyczną Kandydatki w dyscyplinie inżynieria materiałowa i jej umiejętności w zakresie samodzielnego prowadzenia pracy naukowej (ust. 1). Jej przedmiotem jest oryginalne rozwiązanie problemu naukowego (ust. 2).

W związku z tym wnioskuję do Rady Naukowej Dyscypliny Inżynieria Materiałowa Wydziału Inżynierii Materiałowej i Fizyki Technicznej Politechniki Poznańskiej o dopuszczenie mgr inż. Wioletty Dewo do dalszych etapów postępowania o nadanie stopnia doktora nauk inżynieryjno-technicznych, w dyscyplinie inżynieria materiałowa.

