

Dr hab. Sebastian Mahlik, prof. UG
Zakład Spektroskopii Fazy Skondensowanej
Instytut Fizyki Doświadczalnej,
The International Centre for Theory of
Quantum Technologies,
Uniwersytet Gdański

30.03.2023 r. Gdańsk

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Marty Kardach

Rozprawa doktorska Pani mgr Marty Kardach pod tytułem „*Preparation and investigation of spectroscopic properties of $YXZO_4$, where X and Z - P^{5+} , V^{5+} , As^{5+} , doped with rare-earth ions and co-doped with s^2 type ions*” została zrealizowana w Instytucie Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych im. Włodzimierza Trzebiatowskiego Polskiej Akademii Nauk we Wrocławiu. Promotorem rozprawy jest Pan prof. dr hab. Rafał Wiglusz, natomiast rolę promotora pomocniczego pełni Pan dr Adam Watras.

Podjęta w rozprawie problematyka dotyczy syntez oraz charakteryzacji fizykochemicznej wybranej grupy materiałów dielektrycznych typu $YXZO_4$ (X/Z = wanad, fosfor i arsen) domieszkowanych jonami lantanowców. Badania te wpisują się w nurt badań spektroskopowych nieorganicznych materiałów luminescencyjnych, które znajdują szereg zastosowań głównie w optyce i optoelektronice. Pomimo wielu lat badań, zainteresowanie nieorganicznymi materiałami luminescencyjnymi nie słabnie, głównie ze względu na pojawiające się nowe możliwości aplikacyjne, między innymi związane z otrzymywaniem ich w postaci nanostruktur.

Na przedstawioną rozprawę składa się cykl czterech publikacji:

(P1) M. Wujczyk, A. Watras, R. J. Wiglusz “The study of the influence of PH on the structural and spectroscopic properties of nanocrystalline Eu^{3+} ion-doped yttrium orthovanadate” Dalton Transactions 50 (10) (2021) 3724-3733

(P2) M. Wujczyk, A. Watras, P. Boutinaud, M. Bettinelli, S. Targonska, J. Hölsä, R. J. Wiglusz “Emission Quenching and First Evidence of Tb^{3+} -to- As^{5+} Charge Transfer in Terbium (III) Ion-Doped $YV_xAs_{1-x}O_4$ Solid-State Solution” The Journal of Physical Chemistry C 124 (31) (2020) 17364-17371

(P3) M. Wujczyk, A. Watras, K. Szyszka, R. J. Wiglusz “Influence of vanadium concentration on up-conversion luminescence in Er^{3+} - Yb^{3+} and Tm^{3+} - Yb^{3+} ions pair co-doped $YV_xP_{1-x}O_4$ solid state solution” Journal of Alloys and Compounds 884 (2021) 161022

(P4) M. Wujczyk, S. Targonska, P. Boutinaud, J. M. Reeks, A. Watras, R. J. Wiglusz “Emission Enhancement and Energy Transfers in $YV_{0.5}P_{0.5}O_4$ Nanoparticles Codoped with Eu^{3+} and Bi^{3+} Ions” Inorganic Chemistry 61 (31) (2022) 12237-12248

opublikowanych w renomowanych czasopismach naukowych o zasięgu międzynarodowym z dziedziny chemii, fizyki i inżynierii materiałowej.

Wkład autorski został bardzo jasno określony przez Panią mgr Martę Kardach i jednoznacznie potwierdzony przez pozostałych autorów w oświadczeniach dołączonych do pracy doktorskiej. Doktorantka jest pierwszym autorem we wszystkich wyżej wymienionych pracach, przeprowadzała syntezy, analizowała wyniki badań strukturalnych, badała i analizowała własności optyczne otrzymanych związków, co jednoznacznie dowodzi jej wiodącej roli w ich powstaniu. **Biorąc pod uwagę zakres przeprowadzonych przez doktorantkę prac można jednoznacznie stwierdzić, iż wkład Pani mgr Marty Kardach w powstanie publikacji włączonych do doktoratu jest dominujący.**

Rozprawę rozpoczyna opis celu pracy, który został jasno określony przez Doktorantkę jako otrzymanie oraz charakteryzacja fizykochemiczna materiałów typu $YXZO_4$ ($X/Z =$ wanad, fosfor i arsen) domieszkowanych jonami lantanowców na +3 stopniu utlenienia oraz jonami typu s^2 . Szczególną uwagę w pracy zwrócono na wpływ matrycy oraz kodomieszkowania na własności spektroskopowe jonów domieszek. Natępnie Doktorantka podaje informacje dotyczące badanych matryc oraz jonów domieszek oraz opisuje techniki eksperymentalne.

Główną część pracy stanowią załączone publikacje, z których każda poprzedzona jest wprowadzeniem opisującym motywację do podjęcia badań oraz opisem najważniejszych rezultatów. Dodatkowo w tym miejscu Doktorantka określiła swój wkład w powstanie poszczególnych prac. Po opisie rezultatów badań znajduje się część zatytułowana konkluzje, choć sposób ich zaprezentowania jest moim zdaniem zbyt skrótowy i stanowi wyłącznie podsumowanie.

Na uznanie w pracy z pewnością zasługuje zakres przeprowadzonych syntez w celu otrzymania badanych materiałów. W każdej z włączonych do doktoratu publikacji badano szeroką grupę materiałów, o zmiennym składzie wpływającym w sposób znaczący na własności spektroskopowe domieszkowanych jonów czynnych optycznie. Własności spektroskopowe analizowano w odniesieniu do informacji otrzymanych z badań strukturalnych obejmujących obrazowanie oraz XRD. W pracy powiązano więc własności optyczne nie tylko z samą strukturą czy domieszkowaniem, ale również z morfologią oraz rozmiarem badanych materiałów. Takie podejście pozwoliło otrzymać obraz struktury energetycznej badanych układów i wyjaśniło obserwowane zjawiska. Co równie ważne, informacje zawarte w publikacjach pozwalają zoptymalizować warunki przeprowadzania przyszłych syntez podobnych grup materiałów, zwłaszcza roztworów stałych.

W pracy zastosowano typowe modele do opisu własności spektroskopowych, z których spora część opiera się na wpływie stanów z przeniesieniem ładunku (ang. *Charge Transfer*) na własności spektroskopowe jonów domieszek. W opisie rezultatów bardzo brakuje mi przynajmniej podstawowych diagramów konfiguracyjnych, które pomogłyby lepiej zobrazować obserwowane oddziaływanie stanów z przeniesieniem ładunku na stany energetyczne domieszek odpowiedzialnych za luminescencję.

W ostatniej części pracy Pani mgr Marta Kardach podaje informacje dotyczące przebiegu jej dotychczasowej kariery naukowej. Oprócz prac stanowiących rozprawę doktorską Doktorantka jest współautorem 6 publikacji naukowych oraz zgłoszenia patentowego. Prezentowała wyniki swoich badań na 5 konferencjach oraz brała udział w 3 projektach naukowych. Ponadto wyjeżdżała kilkakrotnie na krótkie staże naukowe. Biorąc pod uwagę wszystkie te aspekty stwierdzam, że Pani mgr Marta Kardach w pełni opanowała wszystkie elementy niezbędne w pracy naukowca.

Uwagi:

1. Wstęp teoretyczny w pracy ma charakter bardzo ogólny zarówno w opisie materiałów jak i technik eksperymentalnych. Rozumiem trudność w wyborze informacji, które powinny znaleźć się w krótkim opisie wprowadzającym czytelnika do zrozumienia publikacji. Jednakże w moim przekonaniu dużo cenniejsze byłoby opisanie stanu wiedzy dotyczącego badanej grupy materiałów oraz metod badawczych, z których korzystano w pracy.

Jeżeli jednak w pracy zaproponowano ogólny opis to konsekwentnie można by oczekiwać doboru literatury w podobny sposób. Na tak ogólnym poziomie raczej powinno się opierać na literaturze podręcznikowej, zamiast cytować wybrane prace spośród tysięcy dotyczących badań spektroskopowych materiałów luminescencyjnych. Jako przykład można wskazać opis luminescencji jonów Tb^{3+} w różnych matrycach nieorganicznych, gdzie jako literaturę podano trzy publikacje. Nie jest dla mnie jasne dlaczego akurat te prace wskazano w tym miejscu. Podobnie jest w opisie dotyczącym luminescencji jonów Eu^{3+} .

2. W temacie doktoratu wskazano, iż matryce domieszkowano jonami ziem rzadkich oraz kodomieszkowano dodatkowo jonami typu s^2 . W publikacjach wchodzących w skład rozprawy znaleźć można informacje na temat kodomieszkowania tylko w jednej pracy, a dodatkowymi domieszkami są wyłącznie jony Bi^{3+} . Tytuł doktoratu jest więc nieco mylący.

3. W pracy P1 pokazano zależności temperaturowe luminescencji. Na Fig. 8 wyraźnie widać, iż intensywność w wysokiej temperaturze (700 K) jest znacznie większa niż w temperaturze pokojowej. Jak został zinterpretowany ten wynik? Ponadto, wraz ze wzrostem temperatury pojawia się dodatkowa linia, opisywana jako przejście ${}^5D_0-{}^7F_0$. Dlaczego to przejście tak silnie zależy od temperatury?

4. W zaprezentowanych publikacjach efekty wygaszeniowe opisano poprzez oddziaływanie ze stanami z przeniesieniem ładunku. Brakuje mi w tych opisach informacji dotyczących struktury pasmowej badanych układów oraz dyskusji alternatywnego modelu wygaszania luminescencji poprzez stany pasmowe (autojonizacji).

5. W analizie materiałów opisanych w pracy P2 bardzo pomocne byłyby badania zależności temperaturowych intensywności oraz profili zaniku luminescencji. Pomogłoby to określić energie aktywacji procesów bezpromienistych, a w ten sposób poprzez proponowany model. Oczywiście bardzo pomocne byłoby tu również dodanie diagramu konfiguracyjnego.

Powyższe uwagi nie obniżają wartości merytorycznej pracy doktorskiej Pani mgr Marty Kardach, stanowią przede wszystkim wstęp do dyskusji podczas obrony.

Zakres pracy wykonanej przez doktorantkę od syntezy materiałów do analizy spektroskopowej jest bardzo szeroki i wskazuje na wszechstronne przygotowanie Doktorantki do pracy doświadczalnej.

Uważam, że rozprawa doktorska prezentuje dobry poziom naukowy, zawiera nowe wyniki badań oraz ich interpretację i stanowi cenny wkład w dziedzinie badań nieorganicznych materiałów luminescencyjnych.

Podsumowując stwierdzam, iż recenzowana rozprawa doktorska Pani mgr Marty Kardach pod tytułem „*Preparation and investigation of spectroscopic properties of $YXZO_4$, where X and Z - P^{5+} , V^{5+} , As^{5+} , doped with rare-earth ions and co-doped with s^2 type ions*” spełnia ustawowe wymagania określone w art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (tj. Dz.U. 2020 poz 85 z późn. zm.) stawiane rozprawom doktorskim i może być dopuszczona do obrony.

dr hab. Sebastian Mahlik, prof. UG