

Recenzja rozprawy doktorskiej p.t. „The investigations of the influence of the applied pressure on the luminescence properties of the Cr³⁺-doped inorganic materials for luminescence manometry applications” mgr Mai Szymczak

Ciśnienie jest jedną z fundamentalnych wielkości termodynamicznych, która pozwala na precyzyjną zmianę (redukcję) odległości międzyatomowych oraz typu wiązań w materiałach, co prowadzi do przejść fazowych w struktury wysokociśnieniowe, które mogą mieć inne i często niezwykle własności chemiczne i fizyczne. Czasami fazy wysokociśnieniowe bywają metastabilne, w sensie pozostawania stabilnymi również w warunkach normalnych. Krytycznym w stosowaniu wysokich ciśnień jest ich precyzyjny pomiar, najlepiej zdalny i łatwy do pomiaru. Czujniki ciśnienia oparte na prostych pomiarach optycznych, w szczególności zmian luminescencji pod wpływem ciśnienia, są tutaj jedną z metod, które są często stosowane. Dotyczy to zwłaszcza pomiarów przy użyciu tzw. komór diamentowych, które od kilkudziesięciu lat są stosowane do pomiarów optycznych, magnetycznych, czy też transportu elektrycznego w funkcji ciśnienia.

Praca doktorska Pani mgr. Mai Szymczak wykonana w Instytucie Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych im. Włodzimierza Trzebiatowskiego we Wrocławiu pod kierunkiem Profesora dr. hab. Łukasza Marciniaka, dotyczy tych zagadnień. Pani mgr Szymczak w swojej pracy doktorskiej przedstawia wyniki badań kilku nieorganicznych materiałów tlenkowych domieszkowanych jonami chromu Cr³⁺, które mogą znaleźć zastosowanie jako czujniki ciśnienia, i które głównie charakteryzują się stosunkowo słabym polem krystalicznym (przynajmniej niektóre z miejsc krystalograficznych, które podstawią jon Cr³⁺). W takim polu krystalicznym jon Cr³⁺ emituje światło w postaci szerokiego pasma, na ogół w zakresie bliskiej podczerwieni, w odróżnieniu od wąskich linii, jak w przypadku rubinu, gdy pole krystaliczne jest silne.

Na wstępie trzeba zaznaczyć, że istnieje już szereg materiałów i domieszek, które mogą być używane jako czujniki ciśnienia do komór diamentowych. Doktorantka oczywiście pisze też o tym na początku wstępu do rozprawy doktorskiej. Najczęściej używany w tym celu jest rubin, który ma szereg bardzo korzystnych własności dla takich zastosowań. Należą do nich bardzo wąskie linie emisji, których położenie spektralne zmienia się z ciśnieniem, i choć ta zmiana jest stosunkowo niewielka, to jednak łatwo mierzalna nawet przy pomocy niezbyt

wyrafinowanych monochromatów. Inna ważną cechą rubinu jest prostota jego struktury krystalicznej i chemicznej ($\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}$) i brak przejść fazowych aż do bardzo wysokich ciśnień rzędu ponad 100 GPa. W moim przekonaniu dwie inne cechy przesądzą o tym, że jest to najczęściej używany czujnik ciśnienia w komorach diamentowych, tj. bardzo wysoka wydajność luminescencji – nie bez powodu pierwszym skonstruowanym laserem był laser rubinowy, oraz jego powszechna dostępność (w tym też niska cena, jeśli nie ma jakichś szczególnych wymagań) w postaci krystalicznej, w szczególności jako bardzo czysty materiał syntetyczny o sprawdzonej strukturze, poziomie domieszkowania chromem, a także w wygodnych kształtach mikroziaren. Z tego też powodu naprawdę trudno jest znaleźć inny materiał, który by przewyższał rubin do tych celów, jeśli nie brać pod uwagę specjalnych wymagań co do zakresu spektralnego emisji, w celu uniknięcia przekrywania się badanej luminescencji i emisji rubinu. Jeszcze jedną ważną cechą rubinu jest ogromna ilość wiedzy zgromadzona na temat jego właściwości pod ciśnieniami, co oczywiście wynika z jego powszechnego zastosowania jak i długiego czasu, od kiedy jest używany jako czujnik ciśnienia w komorach diamentowych.¹

Praca doktorska mgr Mai Szymczak jest przedstawiona w formie tematycznie spójnych 7 publikacji, opublikowanych w latach 2023 – 2025 w bardzo dobrych czasopismach naukowych o bardzo wysokich współczynnikach wpływu (na tzw. punkty MNiSW nie zwracałbym zbytniej uwagi, gdyż paru ministrów (i nie tylko ministrów) już zdążyło się na nich skompromitować). Rozprawa zawiera te publikacje wraz z materiałami uzupełniającymi, które są poprzedzone obszernym ponad 80-cio stronicowym wstępem, zawierającym wprowadzenie do zamieszczonych prac wraz z innymi informacjami o doktorantce i osiągnięciach profesjonalnych autorki. Rozprawa jest napisana po angielsku i zawiera też polskie streszczenie. Na końcu rozprawy są umieszczone oświadczenia współautorów publikacji o ich wkładzie w powstanie tych publikacji. Mgr Szymczak jest pierwszą autorką wszystkich tych publikacji. Uważam, że ten wybór formy pracy jest bardzo dobry.

Autorka definiuje cele pracy jako kompleksowe badania luminescencji jonów Cr^{3+} pod wpływem ciśnienia, szczególnie emisji związanej z przejściami ${}^4\text{T}_{2g} \rightarrow {}^4\text{A}_{2g}$ oraz wytworzenie wysokoczułych manometrów luminescencyjnych, w tym też mających potencjalne zastosowania przemysłowe. Badano możliwości wykorzystania w tym celu efektów przesunięcia widmowego pasm emisji, analizy kinetyk zaniku luminescencji, jak i użycia stosunku natężeń badanych emisji w funkcji ciśnienia (LIR – luminescence intensity ratio).

¹ K. Syassen, Ruby under pressure, High Pressure Research, 28 (2008) 75 – 126.

Ponadto badano emisję jonów Cr^{3+} podstawiających różne pozycje w sieci krystalicznej oraz szerokopasmową emisję par chromowych.

Powodem poszukiwania nowych, bardziej efektywnych materiałów na manometry jest stosunkowo mały współczynnik ciśnieniowy rubinu, oraz jego czułość na temperaturę. Stąd pomysł wykorzystania przejść w jonie Cr^{3+} , które są znacznie bardziej czułe na ciśnienie, a więc przejść ${}^4\text{T}_{2g} \rightarrow {}^4\text{A}_{2g}$, w sytuacji, gdy pierwszym stanem wzbudzonym jest stan ${}^4\text{T}_{2g}$ silnie sprzężony z siecią, w odróżnieniu od stanu ${}^2\text{E}$, który z siecią jest bardzo słabo sprzężony i jego współczynnik ciśnieniowy jest indukowany efektem nefeloauksetycznym. Jednak w tym wypadku obserwuje się szerokie pasma emisji, dla których dość trudno jest dokładnie ustalić, gdzie znajduje się maksimum pasma. Dlatego też zaproponowano użycie innych metod wyznaczania wartości ciśnienia, w postaci użycia stosunku natężeń wybranych emisji w funkcji ciśnienia, co pozwala zwiększyć czułość na ciśnienie i jego odczyt. Jest to nowatorski pomysł dla takich zastosowań, choć podobne podejście jest od wielu lat stosowane do pomiarów optycznych temperatury. Jednocześnie zaproponowano zbadanie stabilności temperaturowej tego odczytu, wprowadzając współczynnik termicznej niezmienniczości manometrycznej, zdefiniowany na stronie 36 wprowadzenia do rozprawy, z publikacji P4. W celu wyznaczenia tego współczynnika prowadzono pomiary ciśnieniowe luminescencji badanych związków w temperaturze pokojowej, zaś badano także widma luminescencji w funkcji temperatury bez ciśnienia.. Ta metoda jest zapewne poprawna, choć wydaje się, że warto też byłoby sprawdzić, jak zachowuje się odpowiedni LIR w danym ciśnieniu w funkcji temperatury.

W pracy podano wyniki badań siedmiu materiałów tlenkowych (także z różną koncentracją jonów Cr^{3+}), które wykazują luminescencję jonów Cr^{3+} w słabym polu krystalicznym, a więc mające szerokie pasma luminescencji. Wyprodukowanie próbek proszkowe badanych materiałów były charakteryzowane przy pomocy dyfrakcji rentgenowskiej, mikroskopii transmisyjnej i skaningowej. Badano je też przy pomocy spektroskopii Ramanowskiej przy zastosowaniu ciśnień, a także przeprowadzono badania luminescencji w zależności od temperatury, oraz spektroskopii wysokociśnieniowej w temperaturze pokojowej. Zakres stosowanych ciśnień hydrostatycznych w komorze diamentowej nie przekraczał 10 GPa. W niektórych przypadkach obserwowano występowanie przejść fazowych w stosunkowo niskich ciśnieniach (choć były to przejścia odwracalne przy redukcji ciśnienia), co oczywiście nie ułatwiało interpretacji wyników. Oczywiście badane efekty wpływu ciśnienia na luminescencję jonów Cr^{3+} w słabym polu krystalicznym w warunkach normalnych nie pozwalają na stosowanie zbyt wysokich ciśnień ze względu na transformację słabego pola krystalicznego w pole silne przy odpowiednio wysokim ciśnieniu.

To ogranicza zakres użycia tego typu pomysłu do niezbyt wysokich ciśnień. Wady tej bez wątpienia nie ma rubin, czy niektóre inne materiały wykorzystujące czujniki ciśnienia na jonach Cr^{3+} z silnym polem krystalicznym.

Dla dwóch badanych materiałów ($\text{Li}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ i LiScGeO_4) zostały zauważone rekordowe współczynniki ciśnieniowe luminescencji dla przejść z poziomu $^4\text{T}_{2g}$, sięgające prawie 25 nm/GPa. Trochę nieuprawnione wydaje mi się porównywanie tych współczynników ciśnieniowych ze współczynnikami dla materiałów, w których pierwszym poziomem wzbudzonym jest stan ^2E , czy też ze współczynnikami ciśnieniowymi dla ziem rzadkich, nie biorąc jakoś pod uwagę szerokości linii czy pasm emisji. Przy tej okazji chciałbym wspomnieć, że w literaturze były już raportowane nawet dwukrotnie wyższe współczynniki ciśnieniowe, (mierzone w nm/GPa, choć wole używać tutaj jednostek energii, a nie długości fali), oczywiście dla innych materiałów i innego typu emisji.² Nie oznacza to, że badane wtedy materiały były znacznie lepszymi czujnikami ciśnienia niż np. rubin, ze względu na inne własności, jak np. dostępność tych materiałów.

Wstęp (przewodnik) do publikacji stanowiących rozprawę doktorską jest napisany jasno i zawiera niezbędne informacje podsumowujące wyniki i osiągnięcia doktorantki. Przy omawianiu każdej z prac Pani Maja Szymczak także podaje jej znaczenie naukowe a także opisuje dokładnie swój wkład w powstanie każdej publikacji. Dla wszystkich prac jest to wkład dominujący np. w syntezę badanych materiałów, badania ich własności spektroskopowych, interpretację wyników, oraz spisywanie publikacji. Jest to potwierdzone załączonymi oświadczeniami współautorów prac włączonych do rozprawy doktorskiej.

Prace zebrane w tej rozprawie w mojej ocenie są bardzo wartościowe, bardzo elegancko i jasno napisane. Renomowane czasopisma, w których zostały opublikowane, zapewniają ich wysoki poziom naukowy jak i edytorski, który budzi moje najwyższe uznanie.

Oczywiście rozprawa zawiera także podsumowanie całości, z wyróżnieniem najważniejszych osiągnięć pracy.

W moim przekonaniu, rozprawa doktorska mgr Mai Szymczak jest bardzo wartościowa, jasno i precyzyjnie sformułowana, i przedstawia ważne wyniki badań w istotnej dziedzinie, zarówno ze względów poznawczych jak i potencjalnych zastosowań. Życzę, aby badane materiały znalazły wkrótce zastosowania praktyczne, na co nadzieję dają przyznany patent jak i dwa inne zgłoszenia patentowe. Doktorantka zrealizowała w całości cele opisane we

² S. Trushkin, et al., *InAsP-based quantum wells as infrared pressure gauges for use in a diamond anvil cell*, J. Appl. Phys. **112**, 074504 (2012).

omówieniu - wstępie do rozprawy doktorskiej. Bardzo wysoko oceniam także precyzję doktorantki w przygotowaniu zarówno publikacji jak i opisu doktoratu.

Poza siedmioma publikacjami, które doktorantka włączyła do pracy doktorskiej jest współautorką jeszcze 17 innych opublikowanych prac, a także pięciu innych które zostały zamieszczone w ArXiv. Łączna liczba publikacji mgr Szymczak jest imponująca, biorąc także pod uwagę bardzo dobre czasopisma w których zostały one opublikowane. Z przyjemnością i satysfakcją stwierdzam, że doktorantka nie stosuje się do najnowszych trendów, które obecnie płyną z MNiSW dla ewaluacji jednostek naukowych, między innymi pod hasłem „mniej publikacji, za to więcej równości płci”. Pod tym drugim względem doktorantka za to doskonale spełnia kryteria, będąc Ambasadorem programu „Dziewczyny do Nauki”, czy też uczestniczeniu w warsztatach „Effective Acquisition of Research Grants and Scientific Scholarships” z wykładem „Opportunities for Female PhD Students (Projects, Scholarships, Mentoring Programs)”. Jednak na pewno Pani Maja Szymczak nie potrzebuje dodatkowych handicapów dla zapewnienia sobie ogromnego uznania za swoje sukcesy do których należy także zaliczyć uzyskanie przez nią projektu Preludium NCN, czy uczestnictwo jako wykonawca w 6 innych projektach badawczych. Jej wyniki naukowe były prezentowane na 14 konferencjach naukowych w postaci prezentacji wygłaszanych i posterów. Otrzymała także szereg nagród i stypendiów od różnych instytucji. Ma też znakomite współczynniki bibliometryczne, z całkowitą liczbą cytowani 269 i indeksem Hirscha równym 9 (wg bazy Scopus).

W moim przekonaniu rozprawa doktorska mgr Mai Szymczak spełnia w całości wymagania określone w art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U 2024.1571 t.j. z dnia 2024.10.24), niezbędne dla uzyskania stopnia naukowego doktora nauk chemicznych i niniejszym wnoszę do Rady Naukowej INTiBS o dopuszczenie jej do dalszych etapów przewodu doktorskiego, w tym do obrony doktoratu.

Jednocześnie wnioskuję do Rady Naukowej INTiBS o wyróżnienie tej rozprawy, ze względu na jakość wykonanych badań, które oceniam niezwykle wysoko, ich ilość (łącznie 29 publikacji), opublikowanych w czasopismach o bardzo wysokim współczynniku wpływu, uzyskanych i złożonych patentów, jak i całość osiągnięć doktorantki, potwierdzonych ilością publikacji, uzyskanych projektów badawczych, uzyskanych nagród, oraz stypendiów. Dominujący wkład doktorantki w przygotowanie publikacji także przyczynia się do mojej opinii o wyróżnienie tej rozprawy.

