

Dr hab. Dariusz Hreniak
Oddział Spektroskopii Optycznej
INTiBS PAN we Wrocław
d.hreniak@intibs.pl

Wrocław, 08.05.2019

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr. Damiana Pasińskiego

Rozprawa doktorska pana mgr. Damiana Pasińskiego pt. „Zależność między budową chemiczną luminoforu o strukturze granatu a jego właściwościami luminescencyjnymi” została przygotowana w formie cyklu artykułów opublikowanych w czasopismach naukowych przedstawionych do recenzji wraz z obszernym opisem problematyki badawczej, syntetycznym przedstawieniem metody otrzymywania próbek, metodologią badań i streszczeniem wyników badań oraz z omówieniem i podsumowaniem najważniejszych rezultatów. Rozprawa składa się z dziewięciu wyszczególnionych części, liczy 86 stron (w tym 43 strony części opisowej do załączonych dalej pięciu publikacji wchodzących w jej skład) oraz obszernej listy odnośników do źródeł specjalistycznych. Wskazany w rozprawie dorobek doktoranta obejmuje ponadto jedną pracę spoza tematu rozprawy doktorskiej. We wszystkich przedstawionych w rozprawie publikacjach doktorant jest pierwszym autorem.

W rozpoczynającym część opisową **Rozdziale I**, zatytułowanym jako „Wstęp teoretyczny”, opisano w sposób przystępny dla czytelnika stan wiedzy w przedmiocie rozprawy, w szczególności w zakresie ogólnych właściwości strukturalnych granatów oraz ich wpływu na właściwości luminescencyjne jonów Ce^{3+} , Eu^{3+} oraz Mn^{2+} . Przedstawiono również ogólne informacje o minerałach naturalnych, krzemianach i strukturze granatów oraz o genezie otrzymywania granatów syntetycznych. Opisane zostały również potencjalne zastosowania materiałów będących przedmiotem rozprawy.

Użyteczne moim zdaniem byłoby natomiast uwzględnienie w przedstawionych tabelach informacji o innych klasycznych kationach podstawianych w węzły sieci granatu (np. Ga i Gd), które znajdują zastosowania jako matryce dla innych badanych obecnie szeroko luminoforów o tej strukturze krystalicznej. Na stronie 7 tego rozdziału przeczytać można również: „W Tabeli 1 przedstawiono promienie jonowe atomów mogących tworzyć lub domieszkować strukturę granatu. Można zauważyć, że promienie jonów aktywatora stosowane w trakcie niniejszych badań mają duże rozmiary, co wyklucza ich podstawienie za jony w pozycji X. Zatem możliwe jest tylko podstawienie tych jonów w pozycji dodekaedrycznej (A) lub oktaedrycznej (B)”. Nie ma natomiast wcześniej wzoru granatu wskazującego w sposób bezpośredni co autor rozumie przez pozycję X, taki wzór pojawia się dopiero na stronie 34.

Na stronie 12 przeczytać można nieco prowokacyjne stwierdzenie, że „*Badania podstawowe związków nie ustępują ważnością badaniom aplikacyjnym*”. Czy Doktorant mógłby je rozwinąć? Które z opisywanych przez Doktoranta w rozprawie badań są według niego podstawowe, a które aplikacyjne?

Natomiast na stronie 13 przeczytać można: „*Biorąc pod uwagę fakt, iż jony Ce^{3+} zajmują tylko pozycję A w granatach mogą one posłużyć niczym sonda luminescencyjna*” później na stronie 16, że „*Związki domieszkowane jonami Eu^{3+} nazywane są sondami luminescencyjnymi.*” Dalej, w kolejnym rozdziale na stronie 26, że „*Jony Eu^{3+} zastosowano jako sondę strukturalną*”... Pomimo faktu, że wszystkie te sformułowania są prawidłowe to zestawione razem wydają się niezręczne.

Na stronie 21 Doktorant pisze, że „*Znana jest także praca, w której badany był wpływ składu chemicznego matrycy na obsadzenia położenia dodekaedrycznego i oktaedrycznego jonów Tb^{3+} . Luminofor ten charakteryzował się intensywną, wąskoliniową emisją o długim czasie zaniku (poświacie), co było przesłanką do zastosowania go w technologii telewizorów CRT (ang. cathode-ray tube) [57].*” Czy istnienie poświaty jest (było) korzystne dla ich stosowania w technologii CRT? Jakie są wg autora kryteria wyboru luminoforów stosowanych w wyświetlaczach luminescencyjnych wymagających szybkiego odświeżania ekranu?

Ostatnią techniczną uwagą do tego rozdziału, jest wprowadzenie różnorodnych oznaczeń podstawników w strukturze granatu prowadzących do niepotrzebnego wysiłku czytelnika. Na początku jest to A, B potem MMII i MMIII. Później, wprowadzane są jeszcze dodatkowo wraz z parametrami Racaha kolejne oznaczenia: B i C.

W **Rozdziale II** wskazano cel pracy, którym było ustalenie, jak symetria lokalna i otoczenie chemiczne jonu aktywnego w luminoforze o strukturze granatu wpływa na długość fali jego emisji/absorpcji, oraz jak te czynniki wpływają na obsadzanie pozycji krystalograficznych w sieci macierzystej. Dodatkowym celem było opracowanie metod syntezy luminoforów germanianowych. Cele zostały zdefiniowane w sposób jasny a wskazane przez Doktoranta w **Rozdziale III** metody syntezy i opisana metodologia badań pozwoliła w mojej opinii na ich możliwość ich zrealizowania. Opisano w nim w bardzo przystępny sposób najczęściej stosowane metody syntezy badanych materiałów oraz w jej pierwszym podrozdziale scharakteryzowano metody otrzymywania wykorzystane przez doktoranta do przygotowania próbek do badań niniejszej rozprawy. W podrozdziale drugim opisano wykorzystane przez Doktoranta w pomiarach techniki badawcze.

W **Rozdziale IV** omówiono najważniejsze wyniki, zaczynając w niej jednak od ponownego ogólnego wskazania metod optymalizacji luminoforów co jest w pewnym stopniu powtórzeniem części informacji z części „Wstępu teoretycznego”. Wskazano w nim jednakże w bardzo przejrzysty sposób najważniejsze wyniki uzyskane dla poszczególnych próbek materiałów, porządkując przedstawiane rezultaty w logicznym ciągu i łatwo dowodząc przez przyporządkowanie ich do kolejnych publikacji, że stanowią one spójny tematycznie cykl artykułów naukowych. Dla czytelności przewodnika korzystne byłoby natomiast wpisanie w rysunki (lub ich podpisy) warunków pomiarów, w szczególności długości fali wzbudzenia i temperatury pomiaru. W przewodniku po publikacjach, który powinien być moim zdaniem

kompletnym opisem najważniejszych rezultatów, pewnych istotnych informacji o samych pomiarach trzeba szukać w załączonych do tego rozdziału tekstach źródłowych (publikacjach doktoranta).

Podsumowanie najważniejszych rezultatów zostało przedstawione w sześciu punktach w **Rozdziale V**. Wnioski zostały sformułowane w sposób poprawny i wnoszą wiele nowej, uporządkowanej wiedzy w dziedzinie rozprawy doktorskiej. W szczególności w zakresie tego jak jony domieszek obsadzają różne pozycje w sieci granatu w funkcji wielkości komórki elementarnej i w zależności od wielkości jonu domieszki oraz badań w kierunku zwiększania wydajności transferu z Ce^{3+} do Mn^{2+} poprzez zmianę wielkości komórki podstawowej. Bardzo interesującym rezultatem jest również możliwość otrzymania wysokiego domieszkowania jonami Ce^{3+} poprzez podstawienie części atomów tlenu atomami azotu. Niejasny jest niestety sam mechanizm wprowadzenia jonu Ce^{3+} do tej matrycy za dużo mniejszy jon Y^{3+} aż w takich wysokich stężeniach. Dodatkowych informacji mogłoby dostarczyć zestawienie dyfraktogramów rentgenowskich proszków dla próbek YAG i YAGN w funkcji stężenia jonów Ce^{3+} (w publikacji zamieszczono jedynie diagramy XRD dla YAGN 0.5%Ce i YAGN 14%Ce, przy czym w przypadku tego pierwszego obserwuje się dodatkową fazę Al_2O_3).

W kolejnych rozdziałach przedstawione są osiągnięcia doktoranta w postaci listy publikacji (**Rozdział VI**, 5 publikacji w dobrych czasopismach naukowych: cztery w *Journal of Alloys and Compounds* i jedna w *Journal of Luminescence*) i udziału w konferencjach (**Rozdział VII**), które potwierdzają wysoką aktywność naukową Doktoranta. Dodatkowo w **Rozdziale VIII** przedstawiono listę skrótów stosowanych w rozprawie – choć moim zdaniem bardziej celowe byłoby umieszczenie tej listy na początku rozprawy. Rozprawa jest zakończona **Rozdziałem IX**, na który składa się lista odpowiednio dobranych i cytowanych 85 tekstów źródłowych.

Podsumowując, przedstawiona do oceny rozprawa doktorska mgr. Damiana Pasińskiego stanowi interesujące i kompleksowe podejście do zrozumienia zjawisk luminescencyjnych w badanych materiałach oraz umożliwia lepsze zrozumienie mechanizmów prowadzących do zmian właściwości spektroskopowych w wyniku modyfikacji składu chemicznego związków o strukturze granatu. Przedstawiony wstęp oraz przeprowadzona analiza otrzymanych wyników eksperymentalnych wskazują na wysoką ogólną wiedzę teoretyczną Doktoranta w dziedzinie badań nad nowymi luminoforami i znajomość metod spektroskopii luminescencyjnej. Dobrze wrażenie robi również liczba wystąpień konferencyjnych, na których Doktorant sam prezentował uzyskane wyniki (10 konferencji). Na potrzeby pracy doktorskiej zaplanowano w sposób logiczny i przeprowadzono szereg pomiarów zależności właściwości emisyjnych w funkcji składu chemicznego matrycy, które umożliwiły zebranie usystematyzowanej wiedzy i wyciągnięcia bardzo interesujących wniosków naukowych istotnych dla tworzenia nowych, bardziej wydajnych oraz, co również istotne, tańszych luminoforów. Po analizie przedstawionych przez Doktoranta rezultatów i konkluzji pozytywnie zatem oceniam samą dysertację, otrzymane rezultaty oraz sformułowane wnioski. Opisane powyżej uwagi i komentarze mają głównie charakter techniczny, czasami jedynie edytorski i nie pomniejszają wartości naukowej przedstawionej rozprawy. Uważam, że rozprawa doktorska mgr. Pasińskiego ubiegającego się o stopień naukowy doktora nauk chemicznych, spełnia z dużym naddatkiem wymagania określone w Ustawie z dnia 14 marca 2003 r.

o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki oraz w Rozporządzeniu Ministra Nauki i szkolnictwa Wyższego z dnia 30 stycznia 2018 r. w sprawie szczegółowego trybu przeprowadzania czynności w przewodzie doktorskim i wnioskuję o dopuszczenie pana mgr. Pasińskiego do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Z poważaniem,

Dr. H. H. H.