



Dr hab. Agata Kamińska, prof. uczelni

Warszawa, 21. IV. 2026 r.

Instytut Nauk Fizycznych

Wydział Matematyczno-Przyrodniczy. Szkoła Nauk Ścisłych

Uniwersytet Kardynała Stefana Wyszyńskiego

ul. Dewajtis 5

01-815 Warszawa

e-mail: agata.kaminska@uksw.edu.pl

RECENZJA ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

mgr Anny Shakhno

p.t. „ *Correlation of structural and optical properties of white light emitting diode converters based on doped mixed garnets with micro- and nano-ceramic, and epitaxial structure*”

przygotowana na zlecenie Rady Dziedziny Nauk Ścisłych i Przyrodniczych

Uniwersytetu Kazimierza Wielkiego w Bydgoszczy.

Rozprawa doktorska mgr Anny Shakhno powstała w Katedrze Materiałów Optoelektronicznych na Wydziale Fizyki Uniwersytetu Kazimierza Wielkiego w Bydgoszczy pod opieką promotora prof. dr hab. Yuriya Zorenko oraz promotora pomocniczego dr hab. inż. Mieczysława Cieszko, prof. uczelni.

Ogólna charakterystyka Rozprawy

Rozprawa doktorska mgr Anny Shakhno dotyczy badań z pogranicza fizyki materiałowej, optoelektroniki oraz inżynierii materiałowej. Jej głównym celem jest zbadanie zależności pomiędzy strukturą materiałów a ich właściwościami optycznymi w kontekście zastosowania tych materiałów jako konwerterów światła w diodach elektroluminescencyjnych emitujących światło białe (WLED, *white light emitting diodes*), o własnościach uzupełniających lub przewyższających cechy powszechnie stosowanego konwertera na bazie granatu $Y_3Al_5O_{12}:Ce$ (YAG:Ce). W diodach tego typu światło białe uzyskiwane jest przez częściowe przepuszczenie i częściową konwersję - w odpowiednich proporcjach - niebieskiego światła emitowanego przez diody LED pokryte żółtym luminoforem. Zdobywanie wiedzy oraz opracowywanie nowych materiałów luminescencyjnych do zastosowań jako konwertery umożliwiające uzyskanie światła o odpowiednich współrzędnych barwowych (CCC, *correlated color coordinates*), współczynnika oddawania barw (CRI, *color rendering index*), temperaturze barwowej (CCT, *correlated color temperature*) oraz wysokiej i termicznie stabilnej efektywności emisji stanowi niewątpliwie aktualną i istotną problematykę badawczą, dobrze wpisującą się w dynamicznie rozwijający się obszar nowoczesnych technologii oświetleniowych.

Podstawowym problemem standardowych konwerterów opartych na granacie YAG:Ce jest ograniczona jakość uzyskiwanego światła, np. niedobór składowej czerwonej, czy wysoka temperatura barwowa. Rozprawa podejmuje próbę rozwiązania tego problemu poprzez:

- opracowanie i analizę alternatywnych materiałów luminescencyjnych opartych na kryształach, warstwach monokrystalicznych, strukturach kompozytowych i mikroproszkach granatów krzemianowych oraz na eutektycznych strukturach krystalicznych domieszkowanych jonami ceru lub ceru i manganu,
- przeprowadzenie badań wpływu struktury krystalicznej i mikrostruktury na właściwości luminescencyjne,
- optymalizację materiałów pod kątem zastosowań w nowoczesnych źródłach światła.

W celu realizacji podjętych badań przeprowadzono syntezy materiałów w różnych formach krystalicznych stosując różne techniki wzrostu: eutektyki ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-YAG}$):Ce otrzymano metodą poziomej krystalizacji kierunkowej (HDC, ang. *Horizontal Directional Crystallization*), mikroproszki $\text{Ca}_3\text{Sc}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}\text{:Ce}$ (CSSG:Ce) i $\text{Ca}_3\text{YMgScSi}_3\text{O}_{12}\text{:Ce}$ (CYMSSG:Ce) za pomocą syntezy w fazie stałej, wzrost kryształów CSSG:Ce uzyskano metodą mikrowyciągania w dół (μPD , ang. *micro-pulling-down*), natomiast wzrost warstw monokrystalicznych metodą epitaksji z fazy ciekłej (LPE, ang. *Liquid Phase Epitaxy*) na podłożach wybranych granatów. Korzystając z metody LPE przygotowano kompozytowe struktury typu „warstwa–podłoże”, z warstwami CSSG:Ce lub CYMSSG:Ce oraz podłożami GAGG:Ce lub YAG:Ce. Charakteryzacja własności strukturalnych została przeprowadzona za pomocą dyfrakcji rentgenowskiej (XRD), skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM) i mikrotomografii komputerowej (μCT , ang. *microcomputed tomography*), przy czym należy zauważyć, że większość z tych pomiarów została przeprowadzona w ramach współprac naukowych z innymi grupami badawczymi, natomiast Doktorantka była odpowiedzialna za analizę danych i interpretację wyników oraz aktywnie uczestniczyła w przygotowywaniu publikacji, co zostało wyszczególnione w opisach jej wkładu autorskiego do publikacji związanych z Rozprawą oraz oświadczeniach współautorów. Zgodnie z tym opisem Doktorantka uczestniczyła lub wykonała samodzielnie kluczowe badania optyczne, obejmujące pomiary fotoluminescencji, wzbudzenia fotoluminescencji i kinetyk zaniku luminescencji, a także wytworzyła prototypy WLED i przeprowadziła pomiary ich właściwości fotokonwersyjnych.

Cel pracy został sformułowany poprawnie, należy jednak zauważyć, że ma on charakter dość ogólny i mógłby zostać bardziej precyzyjnie określony, co ułatwiłoby jednoznaczną ocenę stopnia jego realizacji.

Analiza i ocena struktury i zawartości Rozprawy

Rozprawa ma charakter eksperymentalno-analityczny i opiera się na cyklu siedmiu powiązanych tematycznie artykułów naukowych opublikowanych w czasopiśmie międzynarodowym w języku angielskim. Całość Rozprawy również została spisana w języku angielskim. Treść Rozprawy jest zasadniczo zgodna z jej tytułem, jakkolwiek tytuł Rozprawy obejmuje ogólnie granaty o nanoceramicznej strukturze, natomiast badane są wyłącznie granaty krzemianowe, a najmniejszymi badanymi strukturami są mikroproszki. Rozprawa ma dość nietypową strukturę. Pierwsza część Rozprawy liczy 55 stron wliczając w to tytuł, podziękowania, wykaz skrótów i spis treści. Jest ona podzielona na 5 rozdziałów, po których zamieszczony jest spis referencji literaturowych oraz opis

osiągnięć naukowych Autorki. Następnie numeracja stron zaczyna się od początku. Ta druga część Rozprawy zawiera oświadczenia o wkładzie współautorów do publikacji związanych z Rozprawą, po których załączone są teksty tych publikacji.

Zasadniczą treść Rozprawy rozpoczyna wprowadzenie, w którym przedstawiono kontekst badań oraz uzasadnienie podjęcia tematu. Autorka opisuje dynamiczny rozwój technologii diod WLED, które obecnie dominują w stosowanych źródłach oświetlenia dzięki wysokiej efektywności energetycznej i trwałości. Szczególną uwagę zwróciła na ograniczenia standardowego luminoforu YAG:Ce, takie jak niedobór czerwonej składowej widma, niski współczynnik oddawania barw (CRI), czy problemy z wydajną luminescencją w wysokich temperaturach. W odpowiedzi na te problemy zaproponowała zastosowanie alternatywnych materiałów – mieszanych granatów domieszkowanych jonami Ce^{3+} , lub podwójnie domieszkowanych jonami Ce^{3+} i Mn^{2+} . Rozdział kończy się sformułowaniem celów pracy, które obejmują wspomnianą już syntezę nowych materiałów, analizę ich struktury i właściwości optycznych, a także opracowanie na ich bazie prototypów WLED oraz ocenę ich podstawowych parametrów takich jak jakość barwy, temperatura barwowa i współczynnik oddawania barw, istotnych w potencjalnych zastosowaniach oświetleniowych.

Drugi rozdział ma charakter organizacyjny. Jest w nim opisana struktura Rozprawy i wkład Autorki do publikacji stanowiących zbiór opublikowanych, powiązanych tematycznie artykułów naukowych. Publikacje te zostały podzielone na cztery grupy tematyczne, odpowiadające różnym typom materiałów i metodzie ich otrzymywania, takich jak:

- 1) eutektyki Al_2O_3 –YAG:Ce (1 publikacja);
- 2) mikroproszki granatów krzemianowych domieszkowane jonami Ce^{3+} (2 publikacje) oraz współdomieszkowane jonami Mn^{2+} (1 publikacja);
- 3) monokryształy CSSG:Ce (1 publikacja);
- 4) struktury kompozytowe typu „warstwa–podłoże” na bazie warstw CSSG:Ce lub CYMSSG:Ce oraz podłoży GAGG:Ce lub YAG:Ce (2 publikacje).

Rozdział ten kończy się opisem wkładu Autorki do poszczególnych publikacji.

W trzecim rozdziale Doktorantka przedstawiła metody otrzymywania materiałów i techniki badawcze zastosowane w celu realizacji podjętych badań. Jest to stosunkowo obszerny rozdział obejmujący ponad 15 stron i prezentujący ogólną wiedzę Doktorantki na temat różnych metod syntezy materiałów oraz technik eksperymentalnych służących do charakteryzacji ich własności strukturalnych i optycznych. Niestety w rozdziale tym brakuje wyjaśnienia, jakie były kryteria doboru materiałów do zaplanowanych badań: dlaczego wybrano do badań granaty o takim a nie innym składzie, domieszkowane takimi a nie innymi jonami? Jakie są promienie jonowe kationów w badanych granatach w stosunku do promieni jonowych kationów w YAG oraz w stosunku do jonów domieszek zastępujących te kationy i jaki efekt planowano osiągnąć stosując wybrane składy granatów? Wiąże się to również z brakiem zaprezentowania ogólnej wiedzy teoretycznej Doktorantki na temat struktury elektronowej i wynikających z niej własności optycznych jonów Ce^{3+} i Mn^{2+} , na których opierają się wyniki uzyskane w Rozprawie. Na podstawie treści Rozprawy nie można stwierdzić, czy Doktorantka zna schematy poziomów energetycznych tych jonów i wie, jak na nie



wpływa siła i symetria otaczającego je pola krystalicznego. W moim głębokim przekonaniu ta wiedza jest niezbędna do świadomego i uzasadnionego wyboru konkretnych materiałów do prowadzenia badań w celu sprecyzowanym w Rozprawie. Praca badawcza fizyka doświadczalnika nie polega tylko na mierzeniu parametrów przypadkowych materiałów, ale na badaniach opartych na dostępnej wiedzy w celu odpowiedniego doboru badanych obiektów i zakresu badań, co powinno prowadzić do coraz głębszego zrozumienia i kontrolowania obserwowanych zjawisk. W czasie obrony chciałabym przekonać się, że przeprowadzone badania podjęte były celowo i w oparciu o wiedzę teoretyczną Doktorantki w tym zakresie. Ponadto nie podano również definicji dyskutowanych w Rozprawie parametrów fotokonwerterów, takich jak współrzędne CCC, CCT i CRI.

W rozdziale tym brakuje również informacji o pomiarach katodoluminescencji, których wyniki są prezentowane i dyskutowane w publikacjach C1.1, C2.1, C2.2, C2.3, C3.1 i C4.1.

W kolejnym rozdziale Autorka zebrała wybrane własności optyczne i fotokonwersyjne badanych materiałów. Struktura tego rozdziału prawie odzwierciedla wprowadzony wcześniej w rozdziale drugim podział publikacji stanowiących trzon rozprawy na cztery grupy tematyczne, jednak w tym przypadku czwarta grupa obejmująca dwie publikacje została rozbita na dwa oddzielnie omówione tematy. Wprowadza to pewien bałagan w strukturę Rozprawy tym bardziej, że w tytułach podrozdziałów 4.1 - 4.2 zawarta jest informacja, których publikacji one dotyczą, natomiast tytuły podrozdziałów 4.3 - 4.5 takiej informacji nie zawierają, co powoduje, że w celu powiązania tekstu podrozdziałów z publikacjami czytelnik musi sam odszukać, które publikacje są omawiane w danym miejscu. Jest to tym bardziej kontrowersyjne, że wszystkie podrozdziały rozdziału czwartego zawierają w zasadzie kopie wybranych fragmentów z załączonych dalej publikacji z rysunkami włącznie, a nie ma w nich żadnego odnośnika do tych publikacji, ani do numerów rysunków z nich skopiowanych. Czasem prezentowane wykresy różnią się nieznacznie przedstawionym zakresem osi lub tym, że przedstawiane widma są znormalizowane lub nie, ale jest to w mojej opinii zabieg zupełnie zbędny – wystarczyło po prostu zacytować daną publikację i podać odpowiedni numer rysunku, a byłoby to dodatkowo dużo bardziej zgodne z poszanowaniem praw autorskich pozostałych współautorów publikacji. W całym rozdziale czwartym zawierającym kluczową dyskusję wyników brakuje odniesień nie tylko do zbioru publikacji stanowiących podstawę Rozprawy, ale ogólnie do literatury światowej dotyczącej omawianych wyników i wyciąganych konkluzji; zawiera on tylko 2 odsyłacze do artykułów spoza Rozprawy, z których w jednym pierwszym autorem jest Promotor Doktorantki. Dyskutowane są między innymi takie parametry badanych fotokonwerterów, jak współrzędne CCC, CCT i CRI, a nigdzie nie podano ich wartości dla YAG:Ce, z którym zgodnie z celem pracy mają konkurować badane materiały.

Piąty rozdział Rozprawy obejmuje podsumowanie całości badań wraz z wnioskami wyciągniętymi na podstawie uzyskanych rezultatów. Po tym rozdziale Autorka zamieściła spis literatury liczący 51 pozycji. Oczywiście stanowią one uzupełnienie referencji wymienionych w załączonym cyklu publikacji, jednak w mojej opinii jak na Rozprawę doktorską i tak aktualną tematykę jest on stosunkowo ubogi. Tę pierwszą część Rozprawy kończy szczegółowe podsumowanie dorobku naukowego Doktorantki, tj.:

- wykaz publikacji nie uwzględnionych w Rozprawie, obejmujący 2 pozycje w czasopiśmie indeksowanym w Journal Citation Reports (JCR),
- spis prezentacji ustnych i plakatowych przedstawionych osobiście przez Doktorantkę (1 wystąpienie ustne, 7 plakatów konferencyjnych),
- spis prezentacji ustnych i plakatowych przedstawionych przez współautorów (1 wystąpienie ustne, 2 plakaty konferencyjne).

Druga część Rozprawy zawiera tabelę z wyszczególnionymi udziałami współautorów do poszczególnych publikacji oraz oświadczeniami współautorów o ich wkładzie do publikacji związanych z Rozprawą. Następnie załączone są teksty siedmiu powiązanych tematycznie artykułów naukowych stanowiących podstawę Rozprawy. Wspólnym mianownikiem wszystkich publikacji są pomiary właściwości fotoluminescencyjnych wybranych granatów w różnych formach strukturalnych oraz ocena ich przydatności jako materiałów fotokonwersyjnych do zastosowań w białych diodach LED.

Pierwsza i jedyna publikacja z pierwszej grupy ukazała się w czasopiśmie *Materials* (IF = 3,1, 140 punktów na tzw. liście ministerialnej czasopism naukowych). W ramach przeprowadzonych badań otrzymano eutektyki Al_2O_3 -YAG domieszkowane Ce^{3+} , przeprowadzono ich analizę strukturalną i zbadano właściwości luminescencyjne. Badania wykazały silną emisję w zakresie żółto-zielonym, wysoką wydajność luminescencji i dobrą stabilność termiczną. Przetestowano prototypy WLED, przygotowane z wykorzystaniem niebieskiego chipu LED o emisji 450 nm i eutektyk Al_2O_3 -YAG):Ce o grubości od 0,15 do 1 mm. Uzyskano obiecujące wyniki wskazujące na potencjał tych eutektyk do tworzenia wydajnych fotokonwerterów do WLED dużej mocy. Niestety, ani w tekście Rozprawy poprzedzającym publikację, ani w samej publikacji nie znalazłam wyjaśnienia, czy obecność Al_2O_3 w eutektyku ma służyć zwiększeniu siły pola krystalicznego działającego na domieszkę ceru, czy raczej jest ona spowodowana próbą poprawienia własności mechanicznych materiału? Nie jest też dla mnie jasna konkluzja dotycząca obserwacji transferu energii pomiędzy fazą szafiru i granatu. Kinetyki zaniku zaprezentowane na Fig. 17 (c) są bez wątpienia jednoeksponecjalne, a w przypadku transferu energii spodziewamy się nieeksponecjalnych zaników. Proszę o bardziej szczegółowe uzasadnienie wniosku o transferze energii w trakcie obrony Rozprawy, a także uzasadnienie, skąd wiadomo, że wzbudzenie 265 nm i linia luminescencji 398 nm odpowiada fazie szafiru? Skąd wiadomo, że jony ceru, którego promień jonowy dla liczby koordynacyjnej 6 jest prawie dwukrotnie większy od odpowiedniego promienia jonowego aluminium, zastąpią w czasie wytwarzania eutektyku jony aluminium w szafirze, a nie wyłącznie jony itru w granacie, tj. w miejscach o liczbie koordynacyjnej 8 i o wiele mniejszej różnicy promieni jonowych?

Ponadto w konkluzji zasugerowano, że zmniejszenie grubości konwertera do 0.1 mm może skutkować emisją o właściwościach bliższych światła białego – nie rozumiem jednak, co stało na przeszkodzie, że tego nie zrobiono w celu sprawdzenia tego wniosku?

Druga grupa tematyczna składa się z trzech publikacji. Pierwsza z nich ukazała się w czasopiśmie *Optical Materials* (IF = 3,08, 70 punktów ministerialnych) i dotyczy badań mikroproszków CSSG:Ce.



Druga publikacja ukazała się w czasopiśmie *Materials* (IF – 3,4, 140 punktów ministerialnych) i opisano w niej wyniki badań mikroproszków CYMSSG:Ce. Natomiast w trzecim artykule z tej grupy opublikowanym w *Optical Materials: X* (IF - brak, 20 punktów ministerialnych) przedstawiono wyniki badań mikroproszków CYMSSG:Ce,Mn. Bardzo ciekawym wynikiem tych badań jest wykazanie możliwości modyfikacji widma, a w szczególności zwiększenie składowej czerwonej dzięki współdomieszkowaniu jonami Mn^{2+} . W konkluzji stwierdzono, że materiały te charakteryzują się lepszymi parametrami niż klasyczny fotokonwerter YAG:Ce.

Moje wątpliwości budzi stwierdzenie, że kilka pasm obserwowanych w widmie wzbudzenia GSSG:Ce (publikacja C2.1) wskazuje na obecność multicentrów Ce^{3+} w granacie CSSG:Ce. Skąd wiadomo, że obserwowane pasma nie pochodzą od przejść do wyższych poziomów energetycznych konfiguracji 5d?

Artykuł z trzeciej grupy tematycznej został opublikowany w czasopiśmie *Journal of Luminescence* (IF = 3,6, 100 punktów ministerialnych). Dotyczy on badań własności luminescencyjnych i fotokonwersyjnych monokryształów CSSG:Ce. Badania wykazały obecność multicentrów Ce^{3+} , co spowodowało wzmocnienie pasma emisji Ce^{3+} w zakresie czerwonym i poprawę wydajności w porównaniu z konwencjonalnym luminoforem YAG:Ce. Wytworzono prototyp WLED z diodą LED emitującą światło niebieskie 432 nm oraz kryształem CSSG:Ce jako fotokonwerterem i zbadano jego charakterystykę barwną. W konkluzji zasugerowano, że zwiększenie grubości konwertera powyżej 1 mm może skutkować emisją o właściwościach bliższych światła białego – nie rozumiem jednak, co stało na przeszkodzie, że tego nie zrobiono w celu sprawdzenia tego wniosku? Ponadto w analizie czasów zaniku luminescencji stwierdzono, że ze względu na „silnie niewykładnicze zachowanie” zastosowano trójwykładnicze dopasowanie krzywych zaniku. W mojej opinii zachowanie zmierzonych zaników luminescencji bardzo nieznacznie odbiega od jednowykładniczego i można było z powodzeniem zastosować dopasowanie maksymalnie dwuwykładnicze. Niestety na żadnej krzywej zaniku zaprezentowanej w Rozprawie nie pokazano krzywej dopasowania. Szkoda również, że dla monokryształu CSSG:Ce nie zmierzono widma absorpcji. Porównanie tego widma z widmami wzbudzenia byłoby bardzo interesujące i mogłoby dostarczyć dodatkowe informacje o strukturze energetycznej domieszki chromu w granacie CSSG, a ponadto ułatwiłoby analizę widm absorpcji warstw CSSG:Ce na GAGG prezentowanych w czwartej grupie publikacji.

W skład czwartej grupy tematycznej weszły dwa artykuły. Pierwszy ukazał się w czasopiśmie *Optical Materials: X* (IF - brak, 20 punktów ministerialnych), a drugi w *Materials* (IF = 3,2, 140 punktów ministerialnych). Omówiono w nich wytwarzanie monokrystalicznych warstw CSSG:Ce na podłożach GAGG i GAGG:Ce oraz warstw CYMSSG:Ce na podłożach YAG i YAG:Ce, zbadano ich własności luminescencyjne oraz wydajność konwersji koloru w zależności od grubości warstw. W mojej opinii w celu uzyskania pełniejszej charakteryzacji fotokonwerterów warto było określić koncentrację aktywnej optycznie domieszki ceru w badanych warstwach i podłożach.

Podsumowując przedstawione wyniki badań i oryginalność rozwiązania problemu naukowego przez Doktorantkę stwierdzam, że Rozprawa prezentuje systematyczną analizę wybranej klasy materiałów, w której połączono szczegółowe badania strukturalne i optyczne w celu opracowania

nowych materiałów luminescencyjnych o własnościach przewyższających materiały obecnie używane jako fotokonwertery w białych diodach LED. Rozprawa ma charakter interdyscyplinarny, eksperymentalny i aplikacyjny, a przy tym nowatorski, ponieważ proponuje nowe materiały i podejścia do poprawy jakości światła WLED oraz jego stabilności termicznej.

W mojej opinii do najważniejszych osiągnięć pracy należą:

- wykazanie korelacji między strukturą materiału a jego właściwościami luminescencyjnymi,
- identyfikacja materiałów o lepszych właściwościach optycznych dla fotokonwersji niż standardowy YAG:Ce,
- opracowanie i przetestowanie prototypów konwerterów WLED,
- wskazanie kierunków rozwoju materiałów dla nowoczesnych źródeł światła o wysokiej jakości barwy i efektywności.

Uwagi ogólne

Recenzowana Rozprawa jest logiczna i przemyślana. Zgromadzony i zanalizowany materiał doświadczalny zaprezentowany w niniejszej Rozprawie uważam za bardzo cenny i ważny głównie ze względu na potencjalne aplikacje badanych materiałów. Praca została wykonana rzetelnie, zawiera nowe, dobrze zaplanowane badania eksperymentalne i ich szczegółową analizę. Wyniki przedstawione w Rozprawie zostały opublikowane w siedmiu załączonych publikacjach, z których 5 znajduje się w bazie Web of Science. W sześciu z nich Doktorantka jest pierwszą autorką oraz autorką korespondencyjną wraz z Promotorem, natomiast w siódmej jest piątą wśród siedmiu współautorów. Na całkowity dorobek Doktorantki składa się w sumie 9 publikacji znajdujących się w bazie Web of Science. Według danych z tej bazy z dnia 19. IV. 2026 r. liczba cytowań tych publikacji była równa 51 (41 bez samocytowań), a indeks Hirscha opublikowanych prac = 5, co dobrze świadczy o wartości dorobku Doktorantki.

Niestety w Rozprawie brakuje jakiegokolwiek interpretacji teoretycznej, gdyż wyniki często przedstawione są opisowo, bez głębszego wyjaśnienia mechanizmów fizycznych, co znacznie ogranicza jej wartość z poznawczego punktu widzenia.

Podsumowując, do mocnych stron Rozprawy należą:

- jasno określony cel badań,
- szczegółowy zakres badań analizowanych materiałów,
- kompleksowe podejście do problemu,
- próby zastosowania wyników w praktyce (prototypy WLED).

Jednakże można wskazać pewne niedociągnięcia, jak np.:

- brak wyraźnego porównania wszystkich badanych materiałów według jednolitych kryteriów: jedynie współrzędne CCC wyznaczono dla wszystkich badanych materiałów, natomiast w przypadku niektórych z nich brakuje parametrów CCT i CRI,

- brak wyraźnego porównania parametrów wszystkich badanych materiałów z analogicznymi parametrami YAG:Ce, np. w tabeli porównującej współrzędne CCC (a także CCT i CRI dla tych materiałów, dla których je wyznaczono),
- bardzo ograniczona dyskusja fizycznych mechanizmów obserwowanych zjawisk, zbyt techniczny opis wyników bez szerszej interpretacji fizycznej,
- niewystarczające odniesienie wyników do najnowszej literatury światowej, brak szerszego porównania uzyskanych materiałów z innymi rozwiązaniami opisanymi w literaturze światowej, a ponadto brak odsyłaczy do informacji pochodzących ewidentnie ze źródeł zewnętrznych, jak np. na str. 18-19, gdzie Doktorantka zamieściła bez żadnych referencji wzory na współczynniki Blanka i Nielsena, a na str. 38 komentarz dotyczący centrów typu F^- i F^+ , które według niej przyczyniają się do obserwowanej luminescencji w zakresie UV.
- brak odsyłaczy do publikacji stanowiących podstawę Rozprawy w jej części opisowej oraz w opisach rysunków z nich przekopiowanych, co nie tylko utrudnia analizę całokształtu osiągnięć Doktorantki, ale również stanowi brak poszanowania praw autorskich współautorów publikacji,
- zgodnie z informacją podaną w Rozprawie skład próbek badano za pomocą analizatora pierwiastków w cyfrowym mikroskopie Keyence VHX-7000, umożliwiającego pomiary w zawartości kationów Ca, Sc i Si w porównaniu do wzoru stechiometrycznego granatu z odchyleniami mniejszymi niż $\pm 0,15$, albo za pomocą mikroskopu elektronowego JEOL JSM-820 z detektorem EDX o dokładności $\pm 1\%$. Można oczekiwać, że koncentrację domieszek można było określić z podobną dokładnością. Proszę o komentarz, dlaczego nie wyznaczono i nie podano koncentracji domieszki ceru i manganu w otrzymanych materiałach?

Uwagi te mają jednak charakter dyskusyjny i nie umniejszają zasadniczej wartości Rozprawy.

Uwagi szczegółowe i uwagi o charakterze redakcyjnym

Rozprawa została napisana w sposób zrozumiały i czytelny. Niestety mam spore zastrzeżenia do przyjętej struktury Rozprawy oraz jej zawartości. Jej bardzo lakoniczna zawartość pozostawia wrażenie niedosytu. Jak już wspomniałam powyżej, brakuje w niej rozdziału poświęconego omówieniu struktury elektronowej jonów Ce^{3+} i Mn^{2+} , wpływu siły i symetrii otaczającego je pola krystalicznego oraz wynikających z tych czynników własności optycznych, na których opierają się wyniki uzyskane w Rozprawie.

Ponadto w mojej opinii czytelność Rozprawy byłaby lepsza, gdyby rozdział czwarty zastąpiono rozdziałem zawierającym kolejno publikacje stanowiące podstawę Rozprawy poprzedzone informacjami o najważniejszych wynikach uzyskanych w tych publikacjach oraz wkładzie Doktorantki do ich uzyskania. Ułatwiłoby to całościową ocenę wszystkich opublikowanych wyników, a nie tylko tych wyselekcjonowanych w rozdziale czwartym, a ponadto pozwoliłoby uniknąć duplikowania informacji i rysunków zawartych w publikacjach.

Dodatkowo mam pewne zastrzeżenia do edytorskiej strony Rozprawy. Znalazłam w niej stosunkowo sporo literówek, błędów gramatycznych czy niezgrabnych sformułowań, jak np.:

- 1) na str.5 w spisie skrótów zamiast „Microcomputer tomography” powinno być „Microcomputed tomography”.
- 2) na str. 16: w tytule podrozdziału 3.1.3 oraz na str. 40 i 49 zamiast „MPD” powinno być „μPD”; ten skrót jest wprowadzony przez Autorkę w spisie skrótów na str.5,
- 3) na str. 19: zamiast „The growth of CSSG:Ce SCFs were performed...” powinno być „The growths of CSSG:Ce SCFs were performed...”,
- 4) na str. 21: opis Fig.7 „XRD patterns of (Al₂O₃-YAG):Ce eutectic samples (2–5)...” jest niezgodny z prezentowanym wykresem, na którym są podpisane tylko próbki 3-5. Dodatkowo, akurat ten opis zawiera odsyłacz do publikacji C1.1, w której można znaleźć bardzo podobny rysunek (C1.1, Figure 3). Jednak na tym rysunku znajduje się o jedną krzywą więcej (próbki 2-5 + Al₂O₃ oraz YAG), natomiast zmienione zostały kolory krzywych, ale kształty krzywych odpowiadających danym próbkom na wykresach na str.21 oraz w publikacji C1.1 są z sobą niezgodne,
- 5) na str. 26: zamiast „corelated rendering index” powinno być „color rendering index”,
- 6) na str. 28: w opisie Fig.17 wspomniane są krzywe 1 i 2, ale nie są one oznaczone na wykresie,
- 7) na str.30 w kontekście opisu publikacji C2.1, C2.2 oraz C2.3 użyty jest skrót NP., który nigdzie nie został wyjaśniony. Zapewne oznacza on „nanopowders”, jednak żadna z opisywanych prac nie dotyczy badań nanoproszków, a jedynie mikroproszków,
- 8) na str. 30: zdanie „These materials were prepared using different solid-state synthesis methods, and their structural properties of these MPs were analyzed using SEM and XRD (see Chapter 3.2), which allow for a high degree of phase formation and precise control over particle morphology.” jest nie tylko niegramatyczne (powinno być „...their structural properties of these MPs...”), ale też nieprawdziwe, bo analiza za pomocą SEM lub XRD w żaden sposób nie „pozwala na uzyskanie wysokiego stopnia formowania faz”, a jedynie na kontrolę morfologii otrzymanych materiałów,
- 9) str. 30: nie ma żadnej „wstawki: w Fig. 19 (a),
- 10) na str 33 znajduje się komentarz: “For this reason, the temperature-dependent quenching characteristics of GSSG:Ce and CYMGGG:Ce MPs were investigated and compared with those of the commercial OSRAM YAG:Ce phosphor (Fig. 19e).” Oprócz tego, że zamiast „CYMGGG:Ce ” powinno być „CYMSSG:Ce”, Fig.19 (e) nie zawiera zależności temperaturowych dla CYMSSG:Ce,
- 11) na str. 39: zamiast „The PLE spectra of the CSSG:Ce crystal (Fig. 26b) reveals broad excitation bands, with strong peaks at 440 nm...” powinno być „The PLE spectra of the CSSG:Ce crystal (Fig. 26b) reveal broad excitation bands, with strong peak at 440 nm...”,
- 12) str 47: zamiast „WLED prototypes with SCF from set A (CYMSSG:Ce SCFs on undoped YAG substrates), showed chromaticity coordinates in the blue region (Fig.33 a), indicating that emission is solely due to the SCFs...” powinno być “WLED prototypes with SCF from set A



(CYMSSG:Ce SCFs on undoped YAG substrates), showed chromaticity coordinates in the blue region (Fig.33 a), indicating that emission is solely due to the LED...”,

13) str. 39-40: zgodnie z opisem Fig.27, w opisie Tabeli 9 zamiast „...a WLED lamp fabricated on the base of 450 nm LED chip...” powinno być „...a WLED lamp fabricated on the base of 432 nm LED chip...”.

Te uchybienia i poczynione uwagi nie umniejszają wartości poznawczej i aplikacyjnej całej rozprawy. Uważam, że rozprawa doktorska **mgr Anny Shakhno pt. „Correlation of structural and optical properties of white light emitting diode converters based on doped mixed garnets with micro- and nano-ceramic, and epitaxial structure”** prezentuje wymagany ustawą poziom naukowy i stanowi oryginalne oraz wartościowe osiągnięcie naukowe Doktorantki.

Podsumowanie i wniosek końcowy

Biorąc pod uwagę wszystkie aspekty osiągnięć **mgr Anny Shakhno** w konkluzji stwierdzam, że pomimo moich wielu krytycznych uwag recenzowana rozprawa doktorska p.t. „*Correlation of structural and optical properties of white light emitting diode converters based on doped mixed garnets with micro- and nano-ceramic, and epitaxial structure*” spełnia wymagania stawiane rozprawom doktorskim określone w ustawie z dnia 20 lipca 2018 r. „Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce” (tekst jednolity: Dz.U. z 2024 r. poz. 1571 z późn. zm.). Na tej podstawie wnoszę o dopuszczenie mgr Annę Shakhno do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Agata Kaminska