

**Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Serhiya Kobyakova pt. "Influence of defect structure and external pressure on optical properties of ions with  $d^3$  type electronic structure ( $Cr^{3+}$  and  $Mn^{4+}$ ) in selected oxide crystals"**

Dorobek naukowy mgr Serhiya Kobyakova z okresu 2002-2007, obejmującego Studia Doktoranckie w IF PAN, jest imponujący. Na dorobek ten składa się 9 publikacji w czasopiśmie o zasięgu światowym ( w tym 4 w Physical Review B, 2- w J.Physics:Condens. Matter i jedna w Applied Physics Letters). Jest on również współautorem 7-miu wystąpień konferencyjnych (w tym 3 referatów zaproszonych). Wszystkie te prace (oprócz jednego wystąpienia konferencyjnego) poświęcone były spektroskopii domieszkowanych monokryształów tlenków dielektrycznych. Głównym narzędziem badawczym stosowanym w pracach mgr Serhiya Kobyakova były pomiary absorpcji optycznej i luminescencji oraz (znacznie rzadziej) pomiary EPR.

Promotor recenzowanej rozprawy – prof.dr hab.Andrzej Suchocki postawił przed Doktorantem bardzo ambitne i trudne zadanie. Celem rozprawy było zbadanie wpływu wysokiego ciśnienia hydrostatycznego na widma optyczne domieszek  $Mn^{4+}$  i  $Cr^{3+}$  w monokryształach granatu gadolinowo-galowego ( $Gd_3Gd_5O_{12}$ ), ortoaluminatu itrowego ( $YAlO_3$ ) i niobianu litu ( $LiNbO_3$ ). Uzupełniającym celem pracy była identyfikacja centrów defektowych i określenie ich wpływu na własności optyczne wymienionych tlenków. Na uwagę zasługuje trafny wybór domieszek w widmie których, w większości przypadków, występują wąskie, bezfononowe linie R. Dzięki temu możliwy był dokładny pomiar efektów ciśnieniowych. Dokładne, ilościowe, pomiary ciśnieniowe stały się możliwe dzięki zaproponowaniu w rozprawie nowego wzorca ciśnienia (zamiast stosowanego powszechnie wzorca rubinowego). Tym nowym wzorcem są granaty YAG:  $Nd^{3+}$  nieświejące w pobliżu R linii, z liniami luminescencyjnymi, których położenie słabo zależy od temperatury w obszarze 10-300 K. Osiągnięcie to oceniam bardzo wysoko. Zostało ono opublikowane w prestiżowym Applied Physics Letters z mgr Serhiyem Kobyakovem jako pierwszym autorem.

Kryształom badanym w rozprawie doktorskiej mgr Serhiya Kobyakova poświęcono w literaturze wiele uwagi. Wiąże się to niewątpliwie z wykorzystaniem tych kryształów w technice. Tym większą zasługą Doktoranta jest, że w dziedzinie, w której współzawodniczy tak wiele ośrodków, był w stanie uzyskać znaczące wyniki. Oryginalność uzyskanych wyników wynika m.in. z prowadzenia pomiarów w warunkach wysokich ciśnień hydrostatycznych. Jest to technika trudna, którą jednak mgr Serhiy Kobyakov opanował i po mistrzowsku wykorzystał. Fakt twórczego wykorzystania przez mgr Serhiya Kobyakova tej trudnej metody badawczej w zastosowaniu do pomiarów optycznych bardzo dobrze świadczy o jego przygotowaniu do pracy naukowej.

Do najważniejszych osiągnięć recenzowanej rozprawy zaliczam wyniki badań niobianu litu z domieszkami chromu, magnezu i litu. Badania tego materiału mają istotny walor praktyczny, gdyż znajduje on zastosowanie w wielu dziedzinach techniki a jednocześnie jego właściwości są niezwykle czułe na defekty strukturalne i nawet niewielkie odchylenia od stechiometrii. Z tego punktu widzenia bardzo atrakcyjnym okazało się domieszkowanie niobianu litu chromem. Z bogatej literatury przedmiotu, obejmującej badania optyczne, EPR czy ENDOR oraz pomiary ciśnieniowe wynika, że jony chromu wchodzą zarówno w położenia litu ( $Cr^{3+}_{Li}$ ) jak i niobu ( $Cr^{3+}_{Nb}$ ). Dotyczy to zarówno kryształów stechiometrycznych jak i kryształów z samoistnym niedoborem litu. Mgr Serhiy Kobyakov jest współautorem pracy (Phys.Rev.B, 2007) w której zbadano właściwości  $LiNbO_3:Cr, Mg$  z nadmiarem litu. W widmie luminescencji oprócz linii R, znanych z poprzednich badań, zauważono dodatkowe linie. Zbadano wpływ ciśnienia i silnego pola magnetycznego na położenie tych linii i stwierdzono, że są to linie par jonów  $Cr^{3+}$  sprzężonych wymiennie. Wyznaczono całki oddziaływania biliniowego i bikwadratowego oraz parametry Hamiltonianu spinowego dla wzbudzonego poziomu z  $S = 1$ . Praca ta wskazała na ogromne możliwości tkwiące w pomiarach spektroskopowych prowadzonych w warunkach wysokich ciśnień i wysokich pól magnetycznych.

W rozprawie doktorskiej mgr Serhiy Kobyakov badał właściwości optyczne jonów chromu w kryształach  $LiNbO_3$  prawie stechiometrycznych i z niedoborem litu. Stosując wzajemnie się uzupełniające pomiary luminescencji, termoluminescencji i absorpcji optycznej indukowanej światłem uzyskał m.in. cały szereg nowych informacji o małych polaronach w tym materiale. Do najważniejszych wyników w tej części pracy zaliczam pokazanie, że centrum  $Cr^{3+}_{Nb}$  jest w obszarze niskich temperatur centrum fotochromowym. Fotojonizacji centrum  $Cr^{3+}_{Nb}$  towarzyszy formowanie się małego polaronu.. Wykorzystując zmiany czasowe widm EPR i widm optycznych mgr Serhiy Kobyakov zbadął kinetykę zjawisk fotochromowych i

zapropował dwa modele wyjaśniające zachodzące procesy. Modele oparte są na istniejących w literaturze propozycjach struktury różnego rodzaju centrów  $\text{Cr}^{3+}_{\text{Nb}}$ .

W rozprawie przeprowadzono szczegółowe badania widm luminescencji domieszek Mn i Cr w monokryształach  $\text{YAlO}_3$ . Najciekawszy wynik uzyskany przez Doktoranta dotyczył wpływu wysokiego ciśnienia hydrostatycznego na położenie linii  $R_1$  obu jonów. Okazało się, wbrew oczekiwaniu, że współczynniki ciśnieniowe jonów  $\text{Mn}^{4+}$  i  $\text{Cr}^{3+}$  różnią się nieznacznie. Wynik ten może dziwić ze względu na inne stany walencyjne obu jonów i nie został w rozprawie do końca wyjaśniony.

Zupełnie inaczej zachowują się jony  $\text{Mn}^{4+}$  i  $\text{Cr}^{3+}$  w granatach GGG. W tym przypadku zmiany położenia linii R ze zmianą ciśnienia są dla jonów  $\text{Mn}^{4+}$  trzy razy większe niż dla jonów  $\text{Cr}^{3+}$ . Wynik ten Doktorant tłumaczy silniejszym oddziaływaniem elektrostatycznym jonów  $\text{Mn}^{4+}$  z jonami  $\text{O}^{2-}$  niż to jest dla oddziaływań jonów  $\text{Cr}^{3+}$  z jonami  $\text{O}^{2-}$ . Ma to wpływ na kowalencyjność odpowiednich wiązań chemicznych.

Jak wynika z powyższego, z konieczności bardzo pobieżnego, przeglądu osiągnięć naukowych zawartych w recenzowanej rozprawie, uzyskane wyniki w istotny sposób wzbogacają naszą wiedzę o strukturze defektowej wybranych kryształów tlenkowych. Uzyskane wyniki, jak już wspominałem, są tym ważniejsze, że ze względu na możliwości i perspektywy aplikacyjne badanych tlenków podobne badania prowadzone są w wielu laboratoriach. W takiej sytuacji publikacja wyników w prestiżowych czasopismach nie jest sprawą łatwą. Należy dodać, że rozprawa doktorska mgr Serhiya Kobyakova napisana jest jasno a przedstawione wyniki są należycie udokumentowane. Jedyne z obowiązku recenzenckiego zwrócę uwagę na pewne braki rozprawy. W rozprawie brakuje głębszej dyskusji uzyskanych wyników, dyskusji wykorzystującej znane i względnie proste narzędzia. Myślę tu o wykorzystaniu modelu superpozycyjnego w sensie prac A.Martina et al., (1992) lub Z.-Y. Yang et al. (2002) (obie prace są zresztą cytowane przez Doktoranta). Ideałem by było wykorzystanie spektroskopii promieni x (XANES i EXAFS) w połączeniu z obliczeniami teoretycznymi typu DFT-LSDA dla wyznaczenia relaksacji strukturalnej w okolicach domieszki tak jak to się robi w pracy A.Juhin (2007) dla  $\text{Cr}^{3+}$  w  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ .

Powyższe uwagi krytyczne mają specyficzny charakter, gdyż nie podważają w najmniejszym stopniu uzyskanych wyników a ukierunkowane są na uczynienie z pracy bardzo dobrej pracy jeszcze lepszej. Nie biorą pod uwagę czynnika czasu, który wymusza na uczestniku studiów doktoranckich ograniczenia w wyborze metod badawczych. Mgr Serhiy Kobyakov, jak wspominałem powyżej, oprócz czasochłonnych pomiarów wykonywanych w ramach pracy doktorskiej, uczestniczył jeszcze w innych badaniach, o czym świadczy spis

jego publikacji. W tej sytuacji niepodjęcie badań sugerowanych przez recenzenta uważam za uzasadnione.

Biorąc powyższe pod uwagę stwierdzam, że rozprawa mgr Serhiya Kobyakova spełnia z nadmiarem warunki stawiane rozprawom doktorskim i wnoszę o dopuszczenie go do publicznej obrony pracy a także o wyróżnienie rozprawy.

H Szymburk