

Recenzja rozprawy doktorskiej p.t. „Wpływ temperatury i ciśnienia na własności optyczne luminoforów fluorkowych aktywowanych jonami Mn^{4+} ” mgr. inż. Tadeusza Leśniewskiego

Materiały domieszkowane jonami manganu w stanie ładunkowym $4+$ stanowią ważny składnik luminoforów stosowanych w białych diodach luminescencyjnych dla kontroli tzw. współczynnika oddawania barwy (CRI). Jest to powodem praktycznym prowadzenia badań tych materiałów, będących też ważnymi badaniami podstawowymi. Jakkolwiek jon Mn^{4+} , posiadający strukturę elektronową typu $3d^3$, jest dobrze znany od kilkudziesięciu lat z powodu niezwykle ważnych zastosowań podobnego do niego jonu Cr^{3+} , który był pierwszym jonem czynnym dla akcji laserowej i jest nadal wykorzystywany w wielu materiałach w tym celu (przede wszystkim w rubinie), to szereg efektów fizycznych w materiałach domieszkowanych jonami Mn^{4+} , pomimo podobieństw do materiałów domieszkowanych Cr^{3+} , ma swoje specyficzne własności, które wymagają zbadania i pełnego zrozumienia dla skutecznych zastosowań praktycznych.

Praca doktorska Pana mgr. Tadeusza Leśniewskiego, wykonana na Wydziale Matematyki, Fizyki i Informatyki Uniwersytetu Gdańskiego w Zakładzie Spektroskopii Fazy Skondensowanej pod kierunkiem dr. hab. Sebastiana Mahlika, profesora UG (a wcześniej prof. Marka Grinberga; zmiana promotora wynikała z powodu śmierci prof. Marka Grinberga w 2020 roku), dotyczy tych zagadnień. Mgr inż. Tadeusz Leśniewski zajmuje się badaniami własności optycznych kilku materiałów fluorkowych, domieszkowanych jonami Mn^{4+} , głównie przy pomocy techniki wysokich ciśnień hydrostatycznych, generowanych w komorach z kowadłami diamentowymi. Zalety i odpowiedniość użycia tej techniki do badań materiałów nieorganicznych są bardzo szerokie i opisane we wstępie do recenzowanej rozprawy doktorskiej.

Autor we „Wstępie” stwierdza, że celem pracy głębsze zrozumienie i opis procesów oddziaływania jonów Mn^{4+} z matrycą krystaliczną w luminoforach fluorkowych poprzez badanie wpływu temperatury oraz wysokiego ciśnienia na kształt widma i kinetykę luminescencji Mn^{4+} .

Pracę doktorska mgr. Leśniewskiego składa się ze Wstępu, pięciu rozdziałów merytorycznych, oraz podsumowania, bibliografii, i dodatku z macierzami Tanabe-Sugano. W rozdziale drugim Autor opisuje stosowane metody badawcze oraz badane w rozprawie próbki, które były wytworzone w grupie prof. Ru-Shi Liu z Materials Chemistry Laboratory, z Wydziału Chemii Tajwańskiego Uniwersytetu Narodowego. W pracy doktorskiej zaprezentowano wyniki badań dla sześciu materiałów fluorkowych domieszkowanych jonami Mn^{4+} ($KNaSiF_6$, Rb_2GeF_6 , Na_3HTiF_8 , Na_2SiF_6 , Na_2GeF_6 , Na_2TiF_6). W tym rozdziale znajduje się również opis metody wytwarzania tych próbek przy pomocy współstrącania z roztworu oraz opis ich struktur krystalicznych. Badane materiały są bardzo ciekawe, m.in ze względu na duży stopień idealności otoczenia krystalicznego, w którym jony Mn^{4+} się znajdują, z prawie idealną strukturą oktaedryczną. Prowadzi to do praktycznego braku rozszczepienia stanu wzbudzonego 2E , z którego zachodzi luminescencja i występowaniem tylko jednej tzw. linii R w widmach emisji, co jest bardzo rzadko spotykane w materiałach tlenkowych.

Rozdział trzeci zawiera opis teoretyczny struktury energetycznej jonu Mn^{4+} , w tym też diagramów Tanabe-Sugano, wpływu efektu nefeloauksetycznego, diagramów konfiguracyjnych, oraz prawdopodobieństw przejść promienistych w jonach Mn^{4+} w matrycach krystalicznych z uwzględnieniem wpływu oddziaływania spin-orbita. Opis ten jest wykonany w precyzyjny i jasny sposób, co pokazuje że doktorant bardzo dobrze sobie radzi sobie z podstawami teoretycznymi badanych zjawisk.

Rozdział czwarty zawiera omówienie podstawowych własności luminescencyjnych badanych materiałów, a także kontynuuje i rozwija pewne idee teoretyczne, dotyczące metody wyznaczania energii przejść elektronowych charakteryzujących się silną relaksacją sieciową na podstawie badanych widm wzbudzenia luminescencji oraz wyprowadzenie modelu opisującego mieszanie się stanu kwartetowego 4T_2 ze stanem emitującym 2E na skutek oddziaływania spin-orbita i wpływ tego efektu na czas zaniku luminescencji. Oba te wyniki stanowią oryginalne osiągnięcie doktoranta i współautorów prac, w których zostały opublikowane. Pierwszy z nich jest interesującą metodą oszacowania położenia energetycznego linii zero-fononowych, w przypadku silnego sprzężenia elektron-fonon, kiedy ich obserwacja eksperymentalna nie jest możliwa, ze względu na wygaszanie ich emisji. Model zakłada sprzężenie z jednym rodzajem modu fononowego, często zresztą o dość niefizycznej wartości energii, co jest oczywistą wadą takiego przybliżenia, ale z drugiej strony raczej nie widać potrzeby jego udoskonalania, gdyż jest to założenie wydaje się być wystarczające dla zrozumienia własności optycznych badanych materiałów. Analizę wpływu

sprzężenia spin-orbita na czasy zaniku luminescencji uważam za bardzo ciekawą i precyzyjną.

Rozdział piąty dotyczy wyników pomiarów kinetyk zaniku luminescencji badanych materiałów w funkcji temperatury. Obserwowana ewolucja temperaturowa kształtu widm emisji świadczy o wpływie statycznych i dynamicznych odkształceń symetrii otoczenia $[\text{MnF}_6]^{2-}$ na prawdopodobieństwa przejść promienistych w Mn^{4+} . Ponadto opisano kwantowomechaniczny model opisujący badany efekt (przy pewnych dodatkowych założeniach) oraz jego wpływ na widma emisji oraz czasy zaniku luminescencji. Doktorant opisuje widma luminescencji m.in. przy założeniu, że źródłem emisji stokesowskiej oraz antystokesowskiej jest oddziaływanie funkcji falowych stanu emitującego Mn^{4+} z trzema najsilniejszymi antysymetrycznymi modami oscylacyjnymi: ν_3 , ν_4 , ν_6 . Trochę brakuje mi w tym opisie pokazania np. widm Ramana, co pozwoliłoby się ew. odnieść do pełniejszej struktury oscylacyjnej badanych materiałów. Otrzymane wyniki dopasowań teoretycznych zależności czasów zaniku od temperatury tylko dla niektórych materiałów wykazują dobrą zgodność z eksperymentem, jednak generalnie oddają dobrze jakościowo otrzymane wyniki.

Wyniki czasowo- i spektralnie rozdzielczej spektroskopii wskazują na prawdopodobne istnienie w badanych materiałach większej ilości centrów luminescencyjnych niż to wynikałoby ze struktury krystalicznej badanych materiałów. Doktorant pokazuje związane z tym wyniki badań spektralnych oraz czasów zaniku luminescencji spektralnie rozdzielonych na czas zaniku w liniach zerofononowych i w pasmach stokesowskich i antystokesowskich. Analiza ta jest jednak dość pobieżna (lub trochę globalna), bez wnikania w szczegóły tych zależności. To jest dla mnie zrozumiałe, bo nieco wykracza poza główną tematykę wykonywanych tutaj badań, ponadto zbadanie wszystkich detali tych widm i ich zależności kinetycznych wymagałoby ogromnej ilości czasu (oraz zaangażowania aparatury), a jest mniej istotne z punktu widzenia potencjalnych zastosowań badanych materiałów.

Rozdział szósty przedstawia wyniki badań ciśnieniowych luminoforów fluorkowych domieszkowanych jonami Mn^{4+} . Doktorant dysponując dość unikalnym układem do badania widm ekscytacji zmierzył te widma w celu zbadania efektu nefeloauksetycznego indukowanego ciśnieniem hydrostatycznym, a także wyznaczenia parametrów Racah i siły pola krystalicznego w funkcji ciśnienia. Zależności te były następnie użyte do wyznaczenia zmian struktury energetycznej jonów Mn^{4+} w funkcji ciśnienia, a także nowego parametru nefeloauksetycznego β_1 , zaproponowanego przez M. Brika et al. Ciekawym jest tutaj przypadek zależności ciśnieniowej parametru Racah C i również parametru nefeloauksetycznego β_1 dla związku KNaSi_6 , które wykazuje pewną nieciągłość dla ciśnienia

około 7 GPa. Nie znalazłem w pracy komentarza dla takiego zachowania się tych parametrów, odmiennego niż dla pozostałych dwóch badanych pod tym kątem związków, gdzie taka nieciągłość nie występuje w zakresie stosowanych ciśnień. Pomimo to, ta część pracy doktorskiej mgr. Tadeusza Leśniewskiego bardzo mi się podoba i uważam ją za bardzo wartościową, również dla ugruntowania znaczenia parametru nefelousksetycznego β_1 .

Oczywiście rozprawa zawiera także podsumowanie całości, z wyróżnieniem najważniejszych osiągnięć pracy, a także propozycje dalszych badań rozszerzających i zapewne uściślających uzyskane wyniki.

W moim przekonaniu, rozprawa doktorska mgr. Tadeusza Leśniewskiego jest bardzo wartościowa, jasno i precyzyjnie napisana, i przedstawia ważne wyniki badań w istotnej dziedzinie, zarówno ze względów poznawczych jak i potencjalnych zastosowań. Może też służyć jako dobra praca przeglądowa. Autor wykonał dużą ilość badań eksperymentalnych, popartych szczegółową analizą teoretyczną. Na moje uznanie zasługuje także podkreślanie, dla których związków stosowane modele teoretyczne wykazują bardzo dobrą zgodność z eksperymentem, a także pokazanie, że czasami obserwuje się odchylenia od zastosowanych teorii. Autor także proponuje wyjaśnienia, dlaczego nie zawsze uzyskuje się dobre dopasowania, co świadczy o jego dojrzałości badawczej. Doktorant zrealizował w całości cele wskazane we wstępie do rozprawy doktorskiej.

Wiele wyników prezentowanych w rozprawie została już opublikowana w szeregu bardzo dobrych prac, opublikowanych w bardzo dobrych czasopismach naukowych. Rozprawa jest dość starannie edytowana, choć drobny niedosyt budzą pewne błędy czy niezręczności językowe, jak np. „nasilenie efektu”, „wysokość linii zerofononowej”. Chyba tutaj stosuje się zwykle trochę inne określenia, lepiej pasujące do kontekstu. Jedna usterka, jakkolwiek zupełnie niemerytoryczna, jest (moim zdaniem) dość zabawna, i chyba by się nie pojawiła, gdyby praca była napisana np. w języku angielskim. Otóż doktorant stosuje określenie „parametr Huanga-Rhysa”. Otóż Avril Rhys była (choć później, po opublikowaniu ich pierwszych prac) żoną Prof. Kun Huanga i była kobietą (!), więc w polskim tłumaczeniu stosowałbym określenie „parametr Huanga-Rhys”.

Wydaje mi się także, że jakkolwiek praca zawiera szczegółowy i odpowiedni spis literatury, zawierający także wykaz prac, które zawierają opublikowane wyniki opisane w doktoracie, to warto byłoby zamieścić w rozprawie doktorskiej osobną listę prac, na podstawie których niejako powstała rozprawa, jak i też innych, których autorem/współautorem jest doktorant, zwłaszcza, że jest on pierwszym autorem wielu w nich. To nie jest wymaganie sprecyzowane w jakimkolwiek dokumencie, i oczywiście nie jest

trudno znaleźć listę publikacji doktoranta, ale myślę, że akurat w tym wypadku taka lista dodawałaby wartości dla oceny rozprawy i osiągnięć mgr. inż. Tadeusza Leśniewskiego.

W moim przekonaniu rozprawa doktorska mgr. inż. Tadeusza Leśniewskiego spełnia w całości wymagania Ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach naukowych i tytule naukowym w zakresie sztuki z dnia 14 marca 2003 roku (Dz. U. z 2017 r. poz. 1789) oraz ustawy z dnia 3 lipca 2018 r., niezbędne dla uzyskania stopnia naukowego doktora fizyki i niniejszym wnoszę do Rady Dyscypliny Nauki fizyczne Uniwersytetu Gdańskiego o dopuszczenie go do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

A handwritten signature in blue ink, appearing to be 'J. Jurek', written in a cursive style.