

NTiBS PAN



WROCLAW

**Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych  
im. W. Trzebiatowskiego  
Polska Akademia Nauk, Wrocław**

Adres Instytutu: ul. Okólna 2, 50-422 Wrocław, Tel.: 71 34 35 021, E-mail: [intibs@intibs.pl](mailto:intibs@intibs.pl)  
Adres pocztowy: Skr. Pocz. Nr 1410, 50-950 Wrocław 2, Poland, Fax: 71 344 1029 Internet: <http://intibs.pl>

Wrocław 03 maja 2021

Prof. dr hab. inż. Przemysław Dereń  
Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN,  
im. W. Trzebiatowskiego  
ul. Okólna 2,  
50-422 Wrocław

**Recenzja rozprawy doktorskiej  
dla  
Rady Dyscypliny Nauki fizyczne  
Uniwersytetu Gdańskiego**

Tytuł rozprawy: ***Wpływ temperatury i ciśnienia na własności optyczne  
luminoforów fluorkowych aktywowanych jonami Mn<sup>4+</sup>***

Autor rozprawy: **mgr Tadeusz Leśniewski**

Promotor rozprawy: **dr hab. Sebastian Mahlik, prof., UG**

Rozprawa doktorska mgr Tadeusza Leśniewskiego ma charakter doświadczalny. Mgr Leśniewski badał metodami spektroskopii elektronowej w ciśnieniu normalnym oraz wysokim materiały fluorkowe przedstawione poniżej:

1.  $\text{KNaSiF}_6:\text{Mn}^{4+}$
2.  $\text{Rb}_2\text{GeF}_6:\text{Mn}^{4+}$
3.  $\text{Na}_3\text{HTiF}_8:\text{Mn}^{4+}$
4.  $\text{Na}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$
5.  $\text{Na}_2\text{GeF}_6:\text{Mn}^{4+}$
6.  $\text{Na}_2\text{TiF}_6:\text{Mn}^{4+}$

Cel pracy jest jasno sformułowany we Wstępie do rozprawy, gdzie jej Autor deklaruje, że poprzez swoje badania zamierza osiągnąć „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  $Mn^{4+}$ ”.

Oprócz wspomnianego Wstępu rozprawa doktorska mgr Leśniewskiego zawiera pięć rozdziałów, oraz dodatkowo: podsumowanie, bibliografię a także dodatek, w którym autor przedstawia jawne postacie macierzy hamiltonianu oddziaływania miedzelektronowego  $\mathcal{H}_{ee}$  oraz oddziaływania oktaedrycznego pola krystalicznego  $\mathcal{H}_{CF}$  dla poszczególnych subtermów pola krystalicznego konfiguracji  $d^3$ .

Po Wstępie w rozdziale zatytułowanym „Materiały i metody” Autor opisuje metody syntezy materiałów fluorkowych będących przedmiotem badań. Uzyskano je metodą współstrącania z roztworu w grupie prof. Ru-Shi Liu z Materials Chemistry Laboratory, Department of Chemistry, National Taiwan University. W wyniku tej współpracy powstało m. in. sześć prac których, Autor dysertacji jest współautorem a wyniki tam przedstawione były impulsem do pisania tej rozprawy.

Trzy pierwsze matryce oferują jedną pozycję krystalograficzną w której może znajdować się domieszka  $Mn^{4+}$ , dwie pozycje w następnych dwóch a ostatnia matryca aż trzy pozycje krystalograficzne dla jonów  $Mn^{4+}$ . Przedstawiono rysunki struktur krystalicznych badanych matryc fluorkowych oraz zebrano w tabeli wybrane własności badanych matryc takie jak struktura krystaliczna, w tym grupę symetrii, a także co ważne dla analizy spektroskopowej symetrie pozycji jonów  $Mn^{4+}$ .

W dalszej części rozdziału drugiego przedstawiono znaczenie badań wysokociśnieniowych w spektroskopii elektronowej, opisano metody uzyskiwania wysokiego ciśnienia do 400 kbarów oraz zastosowane techniki pomiarowe, aparaturę użytą w pomiarach widm emisji, wzbudzenia i czasów zaniku emisji.

Rozdział trzeci Autor poświęcił podstawom teoretycznym swoich badań, w którym przedstawia formalny opis obliczania struktury energetycznej jonów metali przejściowych w polu krystalicznym. Rozdział ten będzie szczególnie pomocny studentom, jeżeli zdecyduje się wydać swoją dysertację. W obszerny sposób opisano oddziaływania zachodzące dla swobodnego jonu uwzględniając oddziaływania spin – orbita a następnie opisano powstawanie rozszczepienia termów Russela-Saundersa w polu krystalicznym. Omówiono diagramy Tanabe-

Sugano, efekt nefeloauksetyczny uwzględniając najnowsze prace zakładające niezależną zmianę parametrów Racah B i C.

W rozdziale tym omówiono prawdopodobieństwo przejść promienistych, przyczyny i mechanizmy przejść niepromienistych oraz modele opisujące te przejścia i wreszcie własności spektroskopowe jonów  $3d^n$  a w szczególności  $Cr^{3+}$  i  $Mn^{4+}$  w wysokim ciśnieniu. Ten ostatni aspekt został omówiony z uwzględnieniem opublikowanych prac na ten temat.

Następne trzy rozdziały stanowiące połowę objętości dysertacji poświęcone są przedstawieniu wyników otrzymanych podczas badań. W rozdziale czwartym zatytułowanym „Podstawowe własności spektroskopowe badanych materiałów” przedstawiono, przykładowe widma emisji oraz wzbudzenia jonów  $Mn^{4+}$  w trzech matrycach  $KNaSiF_6$ ,  $Rb_2GeF_6$ , oraz  $Na_3HTiF_8$ . Obliczono energie poziomów  ${}^4T_1$ ,  ${}^4T_2$  oraz  ${}^2E$ , jonów  $Mn^{4+}$ , energie fononów oraz parametry Huang-Rhysa. Dla każdej matrycy określono także różnicę energii pomiędzy minimami krzywych energii potencjalnej dla poziomów  ${}^4T_2$  oraz  ${}^2E$ . Wyprowadzono również wzór opisujący prawdopodobieństwo przejścia promienistego ze stanu  ${}^2E$  przy uwzględnieniu mieszania się tego stanu ze stanem  ${}^4T_2$  na skutek oddziaływania spin-orbita.

W rozdziale piątym pt.: „Własności temperaturowe badanych materiałów” analizowano przede wszystkim wyniki pomiarów kinetyki luminescencji jonów  $Mn^{4+}$  w badanych matrycach. Uczyniono to w sposób bardzo precyzyjny badając czasy zaniku luminescencji w funkcji temperatury obliczonych osobno dla pasma stokesowskiego linii zerofononowej oraz pasma antystokesowskiego. Otrzymane przebiegi dopasowywano za pomocą rozbudowanych modeli kwantowo-mechanicznych wyprowadzonych również w tym rozdziale. Dużą trudnością w analizie wyników okazało się istnienie w niektórych matrycach wielu nierównoważnych centrów emisyjnych jonów  $Mn^{4+}$ . Autor podjął się próby wyodrębnienia składowych pochodzących od różnych centrów za pomocą metody spektroskopii rozdzielczej w czasie.

Własności ciśnieniowe badanych materiałów zostały przedstawione w rozdziale szóstym dysertacji. Badano widma emisji, wzbudzenia oraz czasy zaniku emisji  $Mn^{4+}$  matrycach fluorkowych w funkcji ciśnienia. Przedstawiono wartości energii przejść optycznych w widmach wzbudzenia i emisji w funkcji ciśnienia oraz  $\partial E/\partial p$  – przesunięcie ciśnieniowe ( $cm^{-1}/kbar$ ). Na podstawie otrzymanych wyników obliczono energie przejścia  ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$  (w jednostkach B) w zależności od wartości parametru  $\delta = Dq/B$  oraz  $\gamma = C/B$  a także wartości parametru siły pola

krystalicznego  $Dq$ , parametrów Racah B i C, parametru  $Dq/B$  oraz parametru nefeloauksetycznego  $\beta_1$  w funkcji ciśnienia. Co szczególnie wydaje mi się cenne przedstawiono diagramy energii subtermów pola krystalicznego konfiguracji  $d^3$  jonu  $Mn^{4+}$  w funkcji ciśnienia dla matryc  $Rb_2GeF_6:Mn^{4+}$  oraz  $Na_3HTiF_6:Mn^{4+}$ .

W podsumowaniu Autor w zwięzły sposób przedstawił najważniejsze wyniki oraz wskazał nierozwiązane jeszcze zagadnienia, które wymagają dalszych zaproponowanych przez niego badań.

Pracę zamyka obszerna bibliografia przedstawiająca stan wiedzy naukowej w dziedzinie spektroskopii jonów  $3d^3$  z uwzględnieniem prac spektroskopii wysokociśnieniowej. Dobór pozycji literatury, wykazuje na bardzo dobrą znajomość Autora współczesnego dorobku z przedmiotu przeprowadzonych badań. Obszerna lista odnośników liczy aż dziewięćdziesiąt pięć pozycji. Wnioski z analizy źródeł Autor formułuje w sposób jasny i przekonujący.

**Bardzo wysoko oceniam przedstawioną mi dysertację do oceny i wnoszę o jej wyróżnienie,** co uzasadnię poniżej. Mgr Tadeusz Leśniewski w pełni rozwiązał postawione zagadnienia i użył do tego wyrafinowanych metod spektroskopii wysokociśnieniowej. Rozprawa napisana jest bardzo ładnym zwięzłym językiem, redakcja rozprawy jest poprawna i czytałem ją z dużym zainteresowaniem i przyjemnością. Otrzymane w wyniki eksperymentów przedstawiono w sposób jasny a uzyskane dane eksperymentalne opracowano poprawnie. Nie znajduję w tej pracy żadnych błędów merytorycznych i muszę powiedzieć, że podczas ponad dwudziestoletniego doświadczenia bycia recenzentem nie zdarzyła mi taka sytuacja. Oprócz sposobu redakcji pracy, należy podkreślić fakt używania z powodzeniem przez mgra Leśniewskiego bardzo trudnej techniki wysokociśnieniowej spektroskopii, która pozwoliła mu na uzyskanie bardzo wartościowych wyników jak wspomniane przeze mnie diagramy przedstawiające zmiany energii poziomów energetycznych w funkcji przyłożonego ciśnienia. Dodatkowo dokonał analizy uzyskanych wyników używając nietrywialnego aparatu teoretycznego. Rezultaty przedstawione w dysertacji są niezwykle ważne nie tylko w aspekcie naukowym, ale również aplikacyjnym, gdyż uzyskanie czerwonego wydajnego luminoforu to wciąż poszukiwany Graal przemysłu oświetleniowego.

Korzystając z roli recenzenta pozwolę sobie na radę, która może być przydatna w pewnym ulepszeniu tej rozprawy, gdyby Autor zechciał ją opublikować. Jednocześnie pozwolę sobie na uwagę, która sprawi, że Autor podczas publicznej

obrony będzie miał okazję do rozbudowania swojej odpowiedzi i dyskusji z recenzentem.

Po pierwsze, ponieważ pojawiają się w dysertacji równania, które zostały już opublikowane wcześniej w pracach doktoranta to wskazane by było umieścić tuż przed znakiem „:” odnośniki do bibliografii, których w kilku miejscach brakuje np. równanie 5.23).

Po drugie, wskazane dla lepszej jasności wywodu, szczególnie dla początkujących czytelników, byłoby dodanie kilku zdań pod (lub przed) tabelą 5.2 wyjaśniających jak Autor obliczył wartości  $\tau_0$ , parametru, który nie występuje w postaci jawnej w równaniach 5.22, 5.23 oraz 5.24.

I niejako przy okazji aby rozbudować dyskusję podczas obrony chciałbym wspomnieć pracę prof. Marka Grinberga pt. „ ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$  fluorescence of  $Cr^{3+}$  in high and intermediate field garnets”, J. Lumin. Vol. 54(6), 1993, p. 369-382. Chciałbym poznać zdanie mgra Leśniewskiego na temat przedstawionego tam modelu. Czym lepsza jest analiza obecnie zastosowana od tej z pracy z 1993 roku? Czy ten stary model pozwoliłby również na opis uzyskanych wyników przez Autora?

Powyżej wymienione drobne uwagi nie umniejszają mojej bardzo wysokiej oceny pracy pana mgr. Tadeusza Leśniewskiego. Jego badania będą na pewno bardzo przydatne wszystkim badaczom zajmującym się spektroskopią metali przejściowych a zwłaszcza badaniami wysokociśnieniowymi.

Uważam, że mgr Leśniewski osiągnął cele postawione we wstępie pracy, przedstawiona przez niego rozprawa **spełnia wymagania stawiane rozprawom doktorskim przez obowiązujące przepisy z wyraźnym nadmiarem** i odpowiada wymogom stawianym w art. 13 Ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki, (Dz. U. 2017 Poz. 1789) w postępowaniu o nadanie stopnia doktora, oraz rozporządzenia Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego z dnia 30.01.2018 r. W związku z powyższym wnioskuje o przyjęcia rozprawy doktorskiej mgr Tadeusza Leśniewskiego oraz o dopuszczenie jej Autora do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Przemysław Dereń

