

Prof. dr hab. Andrzej J. Wojtowicz.
Instytut Fizyki, Wydział Fizyki,
Astronomii i Informatyki Stosowanej
Uniwersytet M. Kopernika w Toruniu
ul. Grudziądzka 5
87-100 Toruń

Toruń, 29 lutego 2020 r.

RECENZJA ROZPRAWY DOKTORSKIEJ
magistra Yongjie'a Wanga

Rozprawa doktorska magistra Yongjie'a Wanga, zatytułowana „Effects of High-Pressure on Structural, Electronic and Optical Properties of Selected Lanthanide/Transition-Metal Ion-Doped Materials”, została przygotowana w Instytucie Fizyki Polskiej Akademii Nauk w Warszawie, pod kierunkiem promotora, prof. dra hab. Andrzeja Suchockiego. Niniejsza recenzja tej pracy została przygotowana na zlecenie prof. dra hab. Jacka Kossuta i Rady Naukowej Instytutu Fizyki PAN (pismo z dnia 29.11.2019 r).

Ogólna charakterystyka rozprawy

Tematyka rozprawy jest zgodna z podanym wyżej tytułem. Dotyczy wpływu wysokich ciśnień na własności strukturalne, elektronowe i optyczne sześciu różnych materiałów aktywowanych jonami ziem rzadkich i metali przejściowych. Rozprawa jest napisana w języku angielskim. Liczy 159 stron. Składa się z części wstępnej (wstęp, abstrakt w jęz. ang. i pol., podziękowania, lista publikacji i spis treści), 4 rozdziałów napisanych przez doktoranta i stanowiących szeroko pojęte wprowadzenie do dziedziny (rozdz. 1 – 4, 32 str.), 4 rozdziałów opartych na wieloautorskich już opublikowanych artykułach (rozdz. 5 – 8, 102 str.), 1 rozdziału opartego na wynikach nieopublikowanych (rozdz. 9, 21 str.) i ostatniego rozdziału (rozdz. 10, 4 str.) zawierającego podsumowanie i wnioski. Do rozprawy nie dołączono oświadczeń współautorów. Nie jest to jednak konieczne, gdyż rozprawa nie ma formy „spójnego tematycznie zbioru artykułów...” (art. 13 pkt 2 Ustawy z 14 marca 2003 z popr.) lecz stanowi, moim zdaniem, „samodzielną i wyodrębnioną część pracy zbiorowej.” (art. 13 pkt. 4 w/w Ustawy). Analizę rozprawy pod kątem spełniania innych wymogów sformułowanych w w/w ustawie, w tym także tych związanych z przyjętą formą rozprawy, przedstawię w dalszej części recenzji.

Analiza zawartości rozprawy

Pierwsze cztery rozdziały rozprawy stanowią wprowadzenie do tematyki rozprawy. W 1 rozdziale Autor umieścił ważny fragment, który precyzuje udział jego i innych osób w badaniach prowadzonych w IF PAN i opisanych w wieloautorskich pracach stanowiących podstawę rozdz. 5 – 8 rozprawy. Autor stwierdza, że pomijając wymienione w dalszej części rozprawy przypadki, wykonał wszystkie prace związane z eksperymentem jak planowanie i wykonanie badań strukturalnych i spektroskopowych przy ciśnieniu normalnym i dla ciśnień wysokich. Jednak dalej, w tym samym fragmencie z rozdz. 1, precyzuje, że korzystał z pomocy zarówno przy uzyskiwaniu jak i opracowywaniu danych w badaniach XRD, TEM i SAED, a w niektórych przypadkach pomiary przeprowadziły inne osoby. Stwierdza także, że większość badanych próbek dostarczyli współpracownicy, że obliczenia teoretyczne przedstawione w rozdziałach 5, 6 i 9 wykonał prof. Brik, a badania strukturalne w wysokich ciśnieniach wykonał dr Hrubiaik z Argonne National Laboratory.

Wydaje się, że generalnie podział pracy w zespole był typowy i prawidłowy, że doktorant korzystał z pomocy bardziej doświadczonych koleżanek i kolegów, korzystał z infrastruktury (aparaturowej i personalnej) Instytutu, a także z możliwości zewnętrznych związanych z kontaktami i współpracą międzynarodową. Nie ma także wątpliwości, szczególnie jak chodzi o badania spektroskopowe dla ciśnienia normalnego i ciśnień wysokich, że doktorant wykonał dużą pracę i że była ona w wystarczającym stopniu samodzielna. Udział doktoranta był kluczowy i niezbędny dla wykonania badań przedstawionych w publikacjach, na których rozprawa jest oparta.

Rozdziały 2 i 3, „Luminescence materials” i „Methods of high-pressure luminescence”, stanowią ogólne wprowadzenie do dziedziny luminescencji i metod ciśnieniowych, a rozdział 4 dotyczy technik eksperymentalnych i strukturalnych. Nie mam uwag co do rozdziałów 3 i 4, natomiast rozdział 2 razi mnie swoją ogólnikowością. Zwróciłem na to uwagę przy drugim czytaniu rozprawy, gdy orientowałem się już, co zawierają rozdziały 5 – 9. Moim zdaniem Autor zmarnował okazję, by zademonstrować, że orientuje się w trudnej tematyce, której dotyczą prace stanowiące podstawę tych rozdziałów. Dla przykładu, razi mnie zdanie o donorach i akceptorach w kontekście emisji uczulonej u pierwszego Autora pracy o pułapkowaniu dziur w materiale z Pr, gdzie dużą rolę gra rekombinacja i znaczenie terminów donor i akceptor jest jednak inne. Inny przykład, który dawałby Autorowi rozprawy szansę na pokazanie, że rozumie złożone problemy związane np. z diagramami konfiguracyjnymi w rozdziałach 7 i 8 to problem diagramu dla stanu IVCT, wydaje się, że wykraczający poza prosty diagram, który Autor pokazuje i omawia w podrozdziale 2.1. Bliskie otoczenia Pr i Ti w $\text{Na}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}:\text{Pr}$ są różne; a więc użycie diagramu z jedną współrzędną konfiguracyjną budzi pewne wątpliwości. Omówienie i bardziej szczegółowa dyskusja tych i innych zagadnień we wstępnym rozdziale przybliżającym obraz dziedziny byłyby pożądane i pozwoliłyby lepiej ocenić/docenić wiedzę Autora rozprawy.

Rozdział 5 zatytułowany „Electronic structure of Ce^{3+} ion in YAlO_3 and LuAlO_3 bulk crystals and single electron layers”, jest oparty na pracy o tym samym tytule opublikowanej w *J. Alloys Compd* w 2017 r. Praca ma 13 autorów, a doktorant jest jej pierwszym autorem. Bardzo żałuję, że autorzy tej pracy nie zauważyli publikacji Zycha i współpracowników z roku 1998 na zbliżony temat (Zych, Brecher and Lempicki, *Infrared spectroscopy of LuAP:Ce...*, *Spectrochimica Acta A* 54 (1998) 1763). Pomiary absorpcji w podczerwieni przedstawione w pracy Zycha i współpracowników, wykonano na pierwszych kryształach LuAP:Ce wyhodowanych przez firmę Litton Airtron dla zastosowań scyntylacyjnych. Na kryształach tych grupa profesora Lempickiego z Bostonu wykonała pierwsze pomiary własności scyntylacyjnych, przedstawione w komunikacie na konferencji IEEE w San Francisco w 1994 r opublikowanym w materiałach konferencji na początku roku 1995, a Litton Airtron był pierwszą firmą oferującą komercyjne scyntylujące kryształy LuAP:Ce. Zych i współpracownicy, opierając się na wynikach pomiarów w temperaturze pokojowej, zidentyfikowali poziom nr 2 dla LuAP:Ce i podali jego energię, 120 cm^{-1} . Wang i współpracownicy nie znali tej wartości ale z obliczeń otrzymali wartość teoretyczną, ok. 350 cm^{-1} . Bardzo jestem ciekaw, czy dokładniejsza analiza wyników pomiarów położenia i natężenia linii w absorpcji IR wykonanych przez Wang i współpracowników w funkcji temperatury, potwierdziłaby identyfikację Zycha i współpracowników, którzy opierali się wyłącznie na pomiarach w temperaturze pokojowej. Oznaczałoby to, że zgodność eksperymentu i teorii w pracy Wang i współpracowników nie jest taka dobra jak by się wydawało, przynajmniej jak chodzi o energie przejść. Bardzo dobrą zgodność eksperymentu i teorii Wang i współautorzy otrzymali w przypadku termicznych poszerzeń obserwowanych linii dla obu materiałów. Co ciekawe, pomiędzy fitami i punktami eksperymentalnymi dla YAPu i LuAPu jest niewielka ale wyraźna różnica. Z pewnością prawdopodobne przyczyny tej różnicy są zawarte w modelu, który te różnice odtwarza, ale czy

nie byłoby pożądane, by były one podane w końcowych wnioskach? Sprawa ta zainteresowała mnie, gdyż np. różnice energii fononów czy sprzężeń elektron-fonon w obu materiałach mogą rzutować na wydajność procesu konwersji (zależną, między innymi od strat energii przez szybkie elektrony), a zatem i scyntylacji, co może mieć znaczenie praktyczne i mieć wpływ na różnice własności scyntylacyjnych obu materiałów.

Podsumowując moje uwagi na temat rozdziału 5 stwierdzam że niewątpliwie eksperyment stanowił podstawę i publikacji i rozdziału, oraz że udział doktoranta, nawet jeśli polegał wyłącznie na wykonaniu pomiarów (mam nadzieję, że nie) był kluczowy. Pewne niedostatki widzę raczej po stronie opracowania i interpretacji danych, być może, jak o tym pisałem wyżej, dane eksperymentalne mogły być użyte do weryfikacji hipotezy Zycha i współpracowników w sprawie poziomu nr 2. Co do tekstu rozdziału 5 to, w porównaniu do tekstu publikacji, raczej nie widzę tam twórczego wkładu doktoranta. Zmiany w tekście w porównaniu z publikacją, są czysto kosmetyczne i mało istotne, dla przykładu mamy „used for study” zamiast „studied here”; „much lower” zamiast „significantly lower”. Natomiast nie zawsze jest odpowiednio zmieniona i dostosowana do tekstu rozdziału numeracja rysunków i tabel, co bardzo utrudnia czytanie rozprawy.

Rozdział 6, zatytułowany „Spectroscopic properties and martensitic phase transition of $Y_4Al_2O_9:Ce$ single crystals under high pressure” jest oparty na pracy o tym samym tytule opublikowanej w Acta Materialia (Elsevier) w roku 2019. Praca ma 16 autorów, a doktorant jest jej pierwszym autorem. Kryształy otrzymano w Instytucie Mikro- i Optoelektroniki Politechniki Warszawskiej (prof. Malinowski). Doktorant stwierdza, że wykonał większość pracy związanej z eksperymentami i opracowaniem danych, po czym wylicza 5 wyjątków (analiza widm Ramana pod wysokimi ciśnieniami, mgr inż. Włodarczyk, pomiar XRD, mgr Sutula, high pressure XRD, dr Hrubia, opracowanie danych, mgr Kosyl). Obliczenia ab initio struktury pasmowej wykonał prof. Brik. To oczywiście tłumaczy dużą liczbę współautorów pracy.

Badany materiał, YAM, to trzeci przedstawiciel systemu $Y_2O_3:Al_2O_3$ (obok granatu i perowskitu), o strukturze monoklinicznej. Pod ciśnieniem materiał przechodzi zmianę fazową i udokumentowanie tego zjawiska poprzez zastosowanie wysokich ciśnień stanowi znaczną część publikacji i rozdziału. Niska symetria materiału powoduje także występowanie aż czterech nierównoważnych położeń jonu Y^{3+} , a tym samym podstawiającego go jonu Ce^{3+} , co oczywiście rzutuje na spektroskopię materiału w obszarze widzialnym i w podczerwieni, odpowiednio przejścia 4f-5d i 4f-4f w jonie Ce^{3+} . Położenie poziomu $Ce^{3+/4+}$ autorzy szacują na około 2.84 eV względem pasma przewodnictwa (czyli ok. 3.15 eV powyżej pasma walencyjnego), co rodzi pytanie o ew. przejście charge transfer (CT). Autorzy wspominają o przejściu CT w kontekście alternatywnej interpretacji „czerwonej” luminescencji co wydaje mi się mało prawdopodobne, ale pytanie o absorpcję CT i jej nakładanie się na emisję 4f-5d jest znacznie bardziej uzasadnione i interesujące w kontekście wpływu na wydajność luminescencji i scyntylacji tego materiału. Względnie wysokie położenie poziomu $3+/4+$ w przerwie energii wzbronionych powoduje, że w niewzbudzonym materiale koncentracja jonów Ce^{4+} może być chyba znacząca i może wpływać na wydajność tych procesów, chociaż za mało wiadomo o tym materiale i sposobie jego otrzymywania, żeby wyobrazić sobie, jakie rodzime defekty mogłyby tu grać rolę kompensatorów.

Autorzy przedstawiają schematyczne diagramy konfiguracyjne dla dwóch podzbiorów jonów Ce^{3+} (pierwsza grupa to jony aktywne w emisji przy ciśnieniu normalnym, druga, jony nieaktywne) tłumacząc jakościowo obserwowane widma luminescencji przed i po przejściu fazowym. By to zrobić, wykorzystali jedyną dostępną informację jaką jest energia 22 meV otrzymana z temperaturowych zależności natężeń i średniego czasu życia.

Analiza położenia i natężeń linii w widmie absorpcji IR z wykorzystaniem oszacowania natężenia pola krystalicznego i teoretycznych obliczeń całkowitej energii centrów pozwoliła także na przypisanie tych linii do jonów Ce^{3+} w czterech położeniach krystalograficznych w kryształach YAM. Z analizy tej wynika, że jony aktywne to jony w położeniach 2 i 3, a jony nieaktywne, to jonu w położeniach 1 i 4. Dla wysokich ciśnień po przejściu fazowym ujawnia się emisja z drugiej grupy jonów.

Błędy edytorskie w rozdziale 6 są nieliczne. Jedyne nietrywialny błąd, który zauważyłem, to w podrozdziale „Consequences for Dorenbos theory”, poprawne wyrażenie z publikacji, „4f level for the first group...” zostało w rozprawie zastąpione błędnym, „the emitting level for the first group...”. Chodzi oczywiście o poziom odpowiadający stanowi podstawowemu jonu Ce^{3+} (poziom $3+/4+$), a nie o najniższy stan wzbudzony. Autor chyba za bardzo się przejął następnym zdaniem z publikacji „...giving rise to luminescence at ambient...”, które może nie było w tym kontekście zbyt precyzyjne ale nie było też błędne (w końcu w emisji występują dwa stany, początkowy i końcowy).

Podsumowując moje uwagi o rozdziale 6 i o wykorzystanej w tym rozdziale publikacji, stwierdziłbym, podobnie jak w przypadku rozdziału 5, że eksperyment stanowił podstawę i publikacji i rozdziału i że kluczową rolę w eksperymencie odegrały pomiary spektralne dla ciśnienia normalnego i dla ciśnień wysokich, a pozostałe pomiary, podobnie jak obliczenia teoretyczne, odegrały rolę uzupełniającą. Tak więc udział doktoranta w całym przedsięwzięciu był kluczowy. O badaniach przedstawionych w tym rozdziale i odpowiadającej mu publikacji jestem bardzo dobrego zdania. Są one interesujące, dobrze pomyślane, dobrze zorganizowane i przeprowadzone, a Autor rozprawy swoją część pracy wykonał bardzo dobrze.

Rozdział 7 nosi tytuł „Hole trapping proces and highly sensitive ratiometric thermometry over a wide temperature range in Pr^{3+} -doped $Na_2La_2Ti_3O_{10}$ layered perovskite microcrystals”. Jest oparty na pracy o tym samym tytule opublikowanej w J. Chem. Phys. w 2019 roku i dotyczy badań na materiale ($Na_2La_2Ti_3O_{10}$: Pr, NLTO:Pr) otrzymanym przez Lianga i Penga z Uniwersytetu Suna Yat-Sena w prowincji Guangzhou, Chiny (nie podaję miasta, bo ten uniwersytet ma 5 kampusów w trzech różnych miastach tej prowincji). Oryginalna praca ma 9 autorów a autor rozprawy jest jej pierwszym autorem. Podobnie jak poprzednio, doktorant twierdzi, że z wyjątkiem badań strukturalnych wykonał większość badań eksperymentalnych przedstawionych w rozprawie. W skład tych badań wchodzi pomiar widm luminescencji, widm wzbudzenia luminescencji oraz czasów zaniku luminescencji w szerokim zakresie temperatur, a także pomiary termoluminescencji i poświaty (afterglow). Oprócz w/w pomiarów autor wykonał także pomiary widm luminescencji w stałej temperaturze (RT), ale dla różnych ciśnień, od 2.7 do 23 GPa. Pomiary te wykorzystano do konstrukcji pokazanych w pracy diagramów konfiguracyjnych obrazujących strukturę elektronową centrum luminescencji (jon Pr z otoczeniem). By wyjaśnić procesy relaksacji w centrum przy wzbudzeniu w różne pasma UV występujące w widmach wzbudzenia autorzy przywołują proces IVCT (intervalence charge transfer), który odpowiada transferowi elektronu z jonu Pr^{3+} do niezajętych orbitali jonów Ti^{3+} , czyli, przy odpowiednio wysokim stopniu delokalizacji wzbudzonych elektronów w tym materiale do pasma przewodnictwa. Jest to bardzo prawdopodobne; autorzy cytują pracę Kudo i współpracowników (Chem. Mater. 1997) o półprzewodnikowych własnościach typu n podobnego materiału KLTO. Proces IVCT, który dla przejścia układu od stanu początkowego (Pr^{3+} , Ti^{4+}) do końcowego (Pr^{4+} , Ti^{3+}) kiedyś nazywano po prostu przejściem fotojonizacyjnym, ma odgrywać dużą rolę we wzbudzeniu i potem relaksacji jonów Pr^{3+} . Wynika to z dużej relaksacji otoczenia Pr i Ti po przejściu fotojonizacyjnym, w trakcie której, dla pewnych przestrzennych konfiguracji jonów wchodzących w skład układu (Pr^{4+} , Ti^{3+}), może być w rezonansie z energiami układu (Pr^{3+} , Ti^{4+}) odpowiadającymi jonowi Pr^{3+} w stanach 3P_0 i 1D_2 , a więc może wpływać na ich obsadzenia, a zatem także na względne natężenia emisji niebiesko-

zielonej i czerwonej tego jonu. Warunkiem jest wystąpienie wstecznego transferu elektronu z jonu Ti^{3+} do jonu Pr^{4+} .

Oprócz relaksacji w stanie IVCT na obsadzenia obu poziomów, 3P_0 i 1D_2 , wpływ mogą mieć także inne procesy relaksacji, chodzi o relaksację krzyżową (CR) i relaksację z udziałem fononów (MPR). Autorzy rozważają te procesy i szacują ich wpływ na obsadzenia poziomów 3P_0 i 1D_2 , stwierdzając, że jest on niewystarczający dla wytłumaczenia obserwowanych silnych zależności od temperatury. Te zależności zostały starannie zmierzone i autorzy dopasowali do punktów eksperymentalnych równanie z czynnikiem Boltzmann. Jakość dopasowania jest dobra i dalsza, oparta na tym dopasowaniu analiza pokazuje, że materiał charakteryzuje się względnie wysoką czułością na zmianę temperatury w szerokim zakresie i może być wykorzystany jako materiał roboczy w czujniku optyczno-termometrycznym.

Pewne zdziwienie budzi we mnie porównanie wniosków z podrozdziału 7.3.2 (mechanizm generacji luminescencji Pr oparty na rekombinacji nośników ładunku) i następnego, 7.3.3, w którym mechanizmem tym ma być termicznie stymulowana dyfuzja samospełakowanych ekscytonów, STE. Jest to stary problem i dyskusja na ten temat toczy się chyba od 60 lat. Ja osobiście jestem raczej zwolennikiem rekombinacji, przynajmniej w materiałach takich jak NLTO, czyli w takich, w których mechanizm hoppingowy jest ważny, ale dotyczy raczej ruchu dziurowych czy elektronowych polaronów a nie samospełakowanych ekscytonów STE. W szczególności dyfuzja dziurowych polaronów umożliwia wychwyty dziur przez jony Pr^{3+} i zapoczątkowanie w ten sposób procesu rekombinacji prowadzącej do emisji charakterystycznej dla Pr.

Oczywiście emisja własna materiałów, w tym także NLTO, w których mamy do czynienia nie ze swobodnymi, pasmowymi dziurami, ale z polaronami zlokalizowanymi na jonach tlenu (O^{1-}), i ze swobodnymi elektronami jest związana z tworzeniem i promienistym zanikiem STE, ale ruch dyfuzyjny samospełakowanych ekscytonów jest niemożliwy, gdyż energia lokalizacji ekscytonu w takich materiałach jest większa od energii jonizacji ekscytonu. Oczywiście inna sytuacja jest w półprzewodnikach, w których elektrony i dziury zachowują własności pasmowe i w których występują ekscytony swobodne. Tak więc przywołując termicznie stymulowaną dyfuzję samospełakowanych ekscytonów jako mechanizm transferu energii do jonów Pr, autorzy niepotrzebnie, moim zdaniem, sami podważają tezę, sformułowaną wcześniej w pracy, zawartą w jej tytule i dobrze udokumentowaną przedstawionymi w niej wynikami eksperymentalnymi.

Dodatkowego argumentu za rekombinacyjnym mechanizmem generacji światła w rozważanym materiale, zresztą właśnie tak wykorzystanym przez autorów, dostarczają pomiary termoluminescencji (TL). Pomiary te są drobiazgowo, dobrze zrealizowane i zinterpretowane. Głębokości sześciu zidentyfikowanych pułapek elektronowych zostały wyznaczone niezależną od rzędu kinetyki metodą start-stop, w połączeniu z metodą początkowego wzrostu.

Interpretację pasma 350 nm jako przejścia IVCT wpływającego na obsadzenia stanów 3P_0 i 1D_2 jonu Pr^{3+} potwierdzają także pomiary luminescencji w funkcji ciśnienia. Oprócz przesunięć linii emisyjnych zmienia się także stosunek natężeń obu emisji. Promieniste i bezpromieniste przejścia z udziałem stanu IVCT są pokazane na diagramie konfiguracyjnym skonstruowanym z użyciem parametrów wziętych z eksperymentu na podstawie najprostszego modelu z jedną współrzędną konfiguracyjną.

Praca jest moim zdaniem bardzo dobra. Zawiera dużo bardzo różnorodnych wyników, które, z wyjątkiem jednej wpadki, o której pisałem wyżej, są konsekwentnie, spójnie i przekonywująco interpretowane jakościowo i ilościowo. Materiał, NLTO:Pr, jest interesujący i z punktu widzenia badań podstawowych i możliwych zastosowań (termometria optyczna). Wkład autora rozprawy do części eksperymentalnej był duży i decydujący dla powstania pracy. Tekst

rozdziału rozprawy jest prawie identyczny z tekstem pracy, a różnice są niewielkie i na ogół wynikają z konieczności zmiany numeracji rysunków, tabel i wzorów.

Rozdział 8 jest oparty na pracy " $^3P_0 \rightarrow ^1D_2$ non-radiative relaxation control via IVCT state in Pr^{3+} -doped $Na_2Ln_2Ti_3O_{10}$ ($Ln=La, Gd$) micro-crystals with triple-layered perovskite structure", opublikowanej w J. Lumin. w 2019 r i nosi ten sam tytuł. Praca ma 5 autorów, a autor rozprawy jest jej pierwszym autorem. W rozdziale tym autor nie omawia udziału innych autorów publikacji, ale myślę, że można założyć, że był on podobny, tzn. że autor rozprawy wykonał pomiary widm luminescencji i widm wzbudzenia luminescencji w funkcji temperatury, a także pomiary termoluminescencji. Są także pomiary strukturalne, nie bardzo wiadomo przez kogo wykonane. Nie ma pomiarów w funkcji ciśnienia. W dużym stopniu tematyka tej pracy i rozdziału jest kontynuacją tematyki z poprzedniego rozdziału z tym, że badania wykonano na dwóch materiałach i ograniczono je, poza badaniami strukturalnymi, do spektroskopii i termoluminescencji.

Była to, moim zdaniem, decyzja słuszna; praca jest krótsza i skoncentrowana na tym, co rzeczywiście jest w niej najważniejsze i najciekawsze. Chodzi o rolę stanu IVCT w relaksacji pomiędzy stanami 3P_0 i 1D_2 jonu Pr^{3+} . Okazało się przy tym, że spektroskopia materiału z Gd demonstruje wyraźniejszy efekt, pokazując, przy nieco większej przerwie energii wzbronionych pewne istotne szczegóły, których nie widać dla materiału z La. Do sprawy tej wrócę za chwilę.

Praca jest napisana, takie jest moje wrażenie, mniej starannie niż poprzednie i to samo dotyczy odpowiadającego jej rozdziału rozprawy. Muszę przyznać, że nie zawsze starczało mi cierpliwości przy czytaniu tego rozdziału żeby zrozumieć, co właściwie autorzy chcieli przekazać. Dla przykładu cytuję fragment pracy, który nie został chyba przez autorów dostatecznie dopracowany:

"...therefore, one might expect that actually oxygen vacancies (OV) could be formed in the distorted TiO_6 octahedrons under UV irradiation. Such oxygen vacancies might, however, be formed by breaking Ti–O bonds followed by the removal of O atoms than that of Ti due to lower binding energy than that of Ti and eventual formation of self-trapped exciton state near the conduction band [41]. In such assumption, the STE state is more likely localized around the OV and thus situated near the conduction band. Then somehow the energy levels of OV can be reflected from the energy levels of STE states..."

Przyznam, że nie bardzo rozumiem o co chodzi, więc może zacznę od widm wzbudzenia i luminescencji pokazanych na rys. 3 (jest to numeracja z publikacji, w rozprawie ten rysunek nosi numer 8.3, ale w tekście autor odwołuje się do niego używając ciągle numeracji z publikacji). Z porównania widm wzbudzenia dla próbek $Ln=La$ i $Ln=Gd$ widać, że rzeczywiście przerwa energii wzbronionych dla $Ln=Gd$ jest większa, a z kolei pasmo C (IVCT) jest przesunięte w stronę długofalową. Wymaga to zmian w diagramach konfiguracyjnych dla obu materiałów, tak jak pokazano to na rys. 8.4 w rozprawie. Konsekwencje są dwojakie; po pierwsze pojawia się dodatkowe pasmo, oznaczone przez autorów jako STE, którego być może nie było albo raczej zlewało się z pasmem B i C, a po drugie przesunięcia paraboli IVCT powodują zmiany barier i w konsekwencji obsadzeń stanów 3P_0 i 1D_2 jonu Pr^{3+} , które odpowiadają tendencjom obserwowanym w eksperymencie. Wzbudzenie w pasmo STE daje emisję w postaci szerokiego pasma z maksimum na około 512 nm i emisję z 1D_2 natomiast emisja z 3P_0 jest niewykrywalna. Całkowite wytłumienie tej emisji jest jednak, co przyznają autorzy, niemożliwe w ramach modelu pokazanego na rys. 8.4. Być może wyjaśnienie jak naprawdę jest wymagałoby rozważenia dokładniej struktury elektronowej STE i odpowiedniej modyfikacji modelu. W tlenkach STE to jest to na ogół układ, w którym podstawową rolę gra samospełniona dziura zlokalizowana na jonie tlenu, O^{1-} , pomijana w rozważaniach autorów. Ostatnio ukazało się kilka prac Richarda Williama z współpracownikami, w których

pokazują oni, że zmiana stanu ładunkowego 3+/4+ jonów takich jak Ce czy Pr w niektórych materiałach po wzbudzeniu pasmo-pasmo, nie musi wcale zachodzić. Prawdopodobnie, zanim pasmowa dziura zostanie schwytała przez jon ziemi rzadkiej, samopułapkuje się i, jeśli temperatura jest dostatecznie wysoka, dyfunduje hoppingowo (z jonu tlenu na sąsiedni jon tlenu) lokalizując się w pobliżu jonu Pr. Potem wychwytuje swobodny elektron tworząc PrTE, ekscyton spułapkowany na jonie Pr, który rekombinuje bezpromieniście, transferując energię do jonu Pr. No i może się okazać, że energii tej jest dość na wzbudzenie stanu 1D_2 ale nie wystarczająco dużo dla wzbudzenia stanu 3P_0 . Byłoby to swoiste pogodzenie zwolenników rekombinacji i transferu ekscytonowego; dyfundują nośniki, które są kolejno wychwytywane przez jon ziemi rzadkiej tworząc ekscyton związany, ale energia ekscytonu jest transferowana bezpromieniście do jonu Pr. Dziura takiego "ekscytonu" miałaby jednak inny charakter niż dziura w samospułapkowanym ekscytonie, STE. Nie byłaby ona dziurą zlokalizowaną na tlenie, ale w powłoce 4f jonu ziemi rzadkiej. Szerokie pasmo emisji, obserwowane przez autorów byłoby wówczas związane nie z rekombinacją STE, ale z z PrTE, promienistą rekombinacją ekscytonu spułapkowanego na Pr, co jest chyba tym samym co IVCT. Interpretację taką sami autorzy sugerują zresztą na rys. 7.5 w poprzednim rozdziale dla materiału Ln=La. Tę samą emisję w rozdziale 8, na rys. 8.5 autor oznaczył jako STE.

Podsumowując, myślę, że rozdział 8 mógł być dla doktoranta jednym z trudniejszych. W eksperymencie występują subtelne szczegóły i zależności, które do interpretacji wymagały sporo wiedzy i umiejętności. Mam także wrażenie, że właśnie ta, trudniejsza niż inne prace, była pracą wykonaną w większym stopniu niż poprzednie, samodzielnie. Jeśli tak było, to doktorant zasłużył na to, by być tej pracy pierwszym autorem i ten trudniejszy niż inne test zdał może nie na ocenę doskonałą, ale z pewnością na wystarczającą.

Rozdział 9 rozprawy nosi tytuł "High pressure and temperature dependent luminescence properties of Mn^{3+} -doped $Ca_3Ga_2Ge_3O_{12}$ single crystal". Podobnie jak poprzednie ma strukturę publikacji i można odgadywać, że jest tekstem przygotowywanym przez autora do publikacji, prawdopodobnie we współpracy z innymi współautorami. Z tekstu wynika, że monokryształ CGGG:Mn otrzymał(a) dr Kosmyna z Ukraińskiej Akademii Nauk metodą Czochralskiego. Granaty CGG były otrzymywane i badane wcześniej, głównie jako materiały laserowe. Najwcześniejsze cytowanie jakie odnalazłem dla CGGG w tym kontekście pochodzi z monografii Marva Webera z roku 2001 (Handbook of Lasers) i dotyczy pracy chińskich autorów z roku 1985 (L. Zhang, C. Lin et al, Chin. J. Phys.) gdzie przedstawiono badania wzrostu i własności laserowych monokryształów CGGG:(Nd,Cr).

Na kryształach otrzymanych przez dr(a) Kosmynę wykonano badania strukturalne i ramanowskie, a obliczenia teoretyczne struktury elektronowej jonów Mn^{3+} i Mn^{4+} podstawiających Ga, wykonał prof. Brik. Prof. Brik jest autorem fragmentu dotyczącego obliczeń teoretycznych, co wynika z faktu, że jest jedynym autorem wszystkich trzech prac cytowanych w tym podrozdziale i określonych jako "nasze poprzednie prace". Wyniki obliczeń teoretycznych (parametry pola krystalicznego B^k_p , parametry Racah B i C oraz parametr G) podano w tabeli 9.2.

Pomiary spektroskopowe zaczynają się od absorpcji, w której widać szerokie pasmo z maksimum na 531 nm, $^5E_g \rightarrow ^5T_{2g}$ i drugie, słabsze, $^5E'_g \rightarrow ^5E''_g$ wynikające z efektu Jahn-Tellera na stanie podstawowym. Obserwowany jest także anty-rezonans Fano i, dla niskich temperatur, struktura pasma 531 nm związana z efektem Jahn-Tellera na stanie wzbudzonym. Inne szczegóły widma, widoczne tylko w niskich temperaturach, interpretowane są jako przejścia w jonie Mn^{4+} (d^3). Pomiary luminescencji w niskich temperaturach przy selektywnym wzbudzeniu pozwoliły otrzymać „czyste” widma emisji z jonu Me^{4+} a widma wzbudzenia dla odpowiednich długości fali w emisji, pasma wzbudzenia jonu Mn^{4+} , dobrze znane ze

spektroskopii jonu Cr^{3+} . Znając położenia pasm i linii w emisji i wzbudzeniu można było z kolei wyznaczyć parametry pola krystalicznego dla jonu Mn^{4+} w CGGG przy ciśnieniu normalnym. Występowanie jonu Mn w dwóch różnych stanach ładunkowych i różne zależności energii poziomów jonów Mn^{3+} i Mn^{4+} od pola krystalicznego, a zatem od ciśnienia hydrostatycznego powodują, że luminescencja w badanym układzie jest stosunkowo złożona. Widma luminescencji dla różnych temperatur i ciśnień przedstawiono i przeanalizowano w podrozdziale 9.3.5.

Podsumowując analizę zawartości rozdziału 9 stwierdzam, że jest to kolejny z pięciu rozdziałów zawierający obszerny materiał doświadczalny, którego zebranie stanowi indywidualny i odrębny wkład autora rozprawy, mgra Yongjie'a Wanga. Autor rozprawy demonstruje tu, tak jak i poprzednio, biegłość eksperymentalną, znajomość technik eksperymentalnych ale także zrozumienie podstawowych procesów fizycznych stojących za badanymi zjawiskami.

Ostatni, 10 rozdział rozprawy przedstawia podsumowanie całej rozprawy wraz z wnioskami i sugestiami co do dalszej pracy. Podsumowanie składa się z krótkiego omówienia każdego z 5 poprzednich rozdziałów zawierających wyniki eksperymentalne. We wnioskach autor podkreśla znaczenie metody ciśnieniowej dla badania własności strukturalnych, elektronowych i luminescencyjnych materiałów aktywowanych jonami metali przejściowych i ziem rzadkich w celu zidentyfikowania czynników odpowiedzialnych za te własności. Chodzi oczywiście o strategię otrzymywania nowych, funkcjonalnych materiałów. Co do przyszłych badań autor proponuje wyjaśnienie szczegółów dotyczących przejścia fazowego w YAM i natury dodatkowego piku pojawiającego się w emisji CGGG:Mn.

Podsumowanie i wniosek końcowy

Podsumowując moje uwagi, stwierdzam raz jeszcze, że rozprawa mgra Yongjie'a Wanga nie stanowi zbioru artykułów, chociaż na artykułach jest oparta, ale stanowi „samodzielną i wyodrębnioną część pracy zbiorowej..” (art. 13 pkt. 4 w/w Ustawy). Rozprawa zawiera całkowicie samodzielnie napisane 4 pierwsze i ostatni, 10 rozdział. Pozostałe rozdziały oparte są na 4 pracach opublikowanych i 1 przygotowywanej do druku. Rozdziały 5-8 są w zasadzie identyczne z wcześniej opublikowanymi pracami. Mimo tego, analizując te rozdziały, wskazywałem na łatwy do wyodrębnienia całkowicie samodzielny wkład do nich autora rozprawy. Oczywiście współautorzy, członkowie grupy badawczej promotora rozprawy i współpracujący zespoły zewnętrznych także wnieśli wkład do tych prac, ale doktorat to nie habilitacja; oczekujemy od promotora aktywnego udziału i pomocy w ramach sformułowanych w ustawie obowiązków promotora. Punkt 1 art. 13 mówi że „rozprawa doktorska” ma być „przygotowywana pod opieką promotora...”. Odpowiedni poziom tematyki badań i skuteczność tych badań, które mają zapewnić, że rozprawa będzie „...stanowić oryginalne rozwiązanie problemu naukowego...” to także w dużym stopniu odpowiedzialność promotora i, domyślnie, także kierowanej przez niego grupy badawczej, a nawet instytucji w ramach której działa grupa promotora. Pomimo, że w tej recenzji zdarzało mi się nie całkiem zgadzać z autorem rozprawy i współautorami prac, jestem jednak głęboko przekonany, że sformułowane w nich problemy naukowe są ważne i interesujące, a zaproponowane modele stanowią oryginalne ich rozwiązania.

Uważam, że rozprawa mgra Yongjie'a Wanga spełnia kryteria sformułowane w ustawie z 14 marca 2003 roku i rekomenduję Radzie Naukowej Instytutu Fizyki PAN dopuszczenie mgra Yongjie'a Wanga do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

A. Wojtowicz