

**Zespół Materiałów Luminescencyjnych**

Ul. F. Joliot-Curie 14
50-383 Wrocław
Tel. +48 71 3757248
eugeniusz.zych@chem.uni.wroc.pl

Wrocław, 13.01.2020.

Prof. dr hab. Eugeniusz Zych
Kierownik Zespołu Materiałów Luminescencyjnych
Wydział Chemii UWr
tel. 71 375 7248
eugeniusz.zych@chem.uni.wroc.pl

RECENZJA ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

Pana Mgra Yongjie Wanga

Praca doktorska Pana Mgra Yongjie Wanga nosi tytuł „*Effects of High-Pressure on Structural, Electronic and Optical Properties of Selected Lanthanide/Transition-Metal Ion-Doped Materials*”. Rozprawa jest napisana w języku angielskim, a powstała w Instytucie Fizyki PAN w Warszawie, w Oddziale Fizyki i Technologii Nanostruktur Półprzewodników Szerokoprzerwowych, w Zespole Spektroskopii Wysokociśnieniowej. Jej promotorem jest prof. dr hab. Andrzej Suchocki. Badania w dużej mierze były finansowane w ramach projektu PRELUDIUM Narodowego Centrum Nauki zatytułowanego „Własności elektronowe, strukturalne i fotoluminescencyjne wybranych związków domieszkowanych Ce^{3+} , Bi^{3+} , i Pr^{3+} w wysokich ciśnieniach hydrostatycznych” DEC-2017/25/N/ST5/02285.

Rozprawa liczy 159 stron i jest podzielona na 10 rozdziałów. Każdy rozdział kończy się listą cytowanej w nim literatury. Niezależnie numerowane są w systemie rzymskim (I-XIII) początkowe strony rozprawy, na które składają się: Preface, Abstract, Streszczenie będące tłumaczeniem wcześniejszego Abstract, Acknowledgments, List of Publications (są to publikacje Autora rozprawy, które są podstawą rozprawy), a w końcu Table of Contents. Autor podkreśla, że niemal całość prezentowanych wyników została opublikowana w recenzowanych czasopismach, a ja dodam, że należą one do grupy czasopism o bardzo solidnej renomie w środowisku naukowym (Acta Materialia, Journal of Physical Chemistry A, Journal of Luminescence, Journal of Alloys and Compounds).

Pierwsze trzy rozdziały mają charakter wprowadzenia do tematyki rozprawy. Uzasadniają podjęcie przedmiotowych badań w ramach doktoratu i wskazują ich

główne cele. Autor zaczyna od *General Introduction*, kontynuuje rozdziałem *Luminescence Materials*, a kończy rozdziałem trzecim *Methods of high-pressure luminescence*. Ten ostatni rozdział wprowadza czytelnika w problematykę techniki pomiarów wysokociśnieniowych i jest zwięzły, ale na tyle obszerny (nieco ponad 5 stron), że czytelnik dostaje przejrzystą informację o tej metodzie pomiarowej. To istotne, gdyż wyniki pomiarów ciśnieniowych stanowią istotną, merytorycznie bardzo wartościową część rozprawy. Kolejny, czwarty rozdział zatytułowany jest *Experimental and characterization techniques* i poświęcony jest innym technikom wykorzystywanym przez Autora w swoich badaniach. Autor pomieścił tutaj informacje w bardzo skondensowanej formie na czterech stronach. Te cztery rozdziały to dobre i wystarczające, w mojej opinii, wprowadzenie do tematyki doktoratu.

Dalsza część rozprawy to już prezentacja konkretnych jej podtematów podzielonych na osobne rozdziały i omówienie wyników eksperymentalnych oraz ich analiza. Rozdziały opierają się na konkretnych publikacjach Autora. Całość stanowi spójną całość. Rozdziały te rozpoczynają krótkie wprowadzenia, które z jednej strony wyjaśniają powody prowadzenia badań akurat na wybranych luminoforach, a z drugiej dają czytelnikowi podstawowe informacje co do wcześniejszej literatury odnośnie badanych materiałów. Całość jest dobrze zredagowana, a dobór informacji jest przemyślany i logiczny.

Rozdziały 5-8 to w praktyce opublikowane już w czasopiśmie o cyrkulacji międzynarodowej prace, w których Yongjie Wang jest zawsze pierwszym Autorem. Merytorycznym uzupełnieniem rozprawy jest rozdział 9, który prezentuje rezultaty badań jeszcze nie opublikowane. Są one bardzo ciekawe, stąd rozumiem chęć Autora by je zaprezentować, ale osobiście uważam, że rozprawa mogła się bez nich obejść gdyż zawartość merytoryczna rozdziałów 5-8 jest absolutnie wystarczająca by zadość uczynić wymogom stawianym rozprawom doktorskim.

W rozdziale 5 Autor dyskutuje spektroskopowe właściwości $\text{YAlO}_3:\text{Ce}$ oraz $\text{LuAlO}_3:\text{Ce}$ (odpowiednio YAP i LuAP). Na końcu punktu 5.3 Autor zauważa, że widma absorpcji YAPu i LuAPu różnią się wyraźnie względnymi prawdopodobieństwami przejść w części krótkofalowej w stosunku do długofalowej ($\sim >255\text{-}260\text{ nm}$). To celna i ciekawa obserwacja, której przyczyny Autor jednak nie próbuje zgłębić uważając, że wykracza to poza tematykę rozprawy. O to można się spierać. Sugerowałbym wszakże, by Autor rozważył, czy nie może to być związane z ewentualną obecnością wysokoenergetycznych pasm absorpcji $4f \rightarrow 5d$ jonu Ce^{3+} w LuAPie już w obrębie

pasma przewodnictwa matrycy, a w przypadku YAPu wciąż poniżej tegoż pasma. Wskazywać na taką różnicę może fakt, że około 255-260 nm w obydwu układach mamy minimum absorpcji, ale tylko dla YAPu spada ona wtedy niemal do zera, podczas gdy dla LuAPu mamy tam wyraźnie wyższy poziom sygnału. Wiązałbym to z fotojonizacją Ce^{3+} w LuAPie. Powyższa uwaga mogłaby zostać przedyskutowana przez Autora w trakcie obrony.

W rozdziale tym zwraca uwagę precyzyjna analiza widm w podczerwieni obydwu kryształów i bardzo krytyczne wnioskowanie. To bardzo wartościowy element tych badań. Na niektórych rysunkach Autor porównując na przykład dwa widma IR (np. Rysunek 5.6) rozróżnia widma kolorem, ale także rodzajem linii (ciągła i przerywana). To drugie jest nie tylko zbędne, ale zamazuje nieco obraz szczegółów widma, a akurat w tym przypadku Autor chciał przedyskutować pojawienie się małej intensywności pików absorpcyjnych, które w widmie rysowanym linią ciągłą są bardzo dobrze widoczne, ale w przypadku użycia linii przerywanej dużo słabiej. Nie było takie podwójne rozróżnienie dobrym posunięciem.

W rozdziale 6 Autor bardzo wielokierunkowo przedstawił wyniki badań nad kryształem $Y_4Al_2O_9:Ce$, (tzw. YAM). Bardzo też fachowo i solidnie przedyskutował uzyskane wyniki dotyczące spektroskopii elektronowej (absorpcyjnej i emisyjnej) w szerokim zakresie temperatur, spektroskopii elektronowej w wysokich ciśnieniach, spektroskopii IR i Ramana, badania strukturalne w funkcji ciśnienia. Badania te uzupełnił Autor obliczeniami ab initio struktury poziomów elektronowych w $YAM:Ce^{3+}$. Całość została bardzo solidnie przedyskutowana i w logiczny sposób połączone zostały różne wyniki w jeden spójny obraz zależności strukturalno-spektroskopowo-ciśnieniowych. Dyskusja obserwowanej przemiany martenzytycznej jest trudna, ale została przedstawiona bardzo rzetelnie i zrozumiale.

W rozdziale tym pojawiają się edycyjne usterki. Na przykład Tabele na stronach 66 i 71 mają ten sam numer (6.3), a pierwsza z nich powinna być tabelą 6.2. Ponadto nieco skonfundowało mnie stwierdzenie ze strony 62/63 gdy Autor pisze „The splitting of the 5d levels depends not only on the strength of the crystal field, which increases with applied pressure, but also on the distortion from cubic symmetry of the center.⁴⁸” Samo stwierdzenie jest merytorycznie poprawne, ale w YAMie żadne centrum (o czym Autor pisze kilkakrotnie) nie ma choćby w przybliżeniu symetrii regularnej (*cubic*), więc taki opis może czytelnika na chwilę zmylić. Przytrafiło się to recenzentowi, być może dlatego, że czytał ten fragment ok. 2:00 w nocy.

W przypadku YAM:Ce Autor obserwuje silne wygaszanie temperaturowe luminescencji aktywatora i w końcu dochodzi do słusznego wniosku, że z czterech pozycji lokalnych symetrii nie wszystkie są zdolne do generowania luminescencji, nawet w niskich temperaturach. W tym kontekście Autor dzieli jony Ce^{3+} na „first group”, które są jonami emisyjnymi w niskich temperaturach i zwykłym ciśnieniu oraz „second group” do której należą pozostałe jony Ce^{3+} (nieemisyjne). Podział ten jest jednak kłopotliwy, bo wydaje się że Autor jonom Ce^{3+} o różnych symetriach lokalnych przypisuje ostatecznie wspólne właściwości, na przykład jednakową pozycję energetyczną stanu podstawowego lub wzbudzonego w odniesieniu do pasma walencyjnego lub przewodnictwa. Nie to, bym nie dopuszczał takiego podejścia, ale byłoby dobrze gdyby Autor jednoznacznie wskazał na uproszczenia/założenia swojej analizy, by nie zostawiać czytelnika z niedomówieniem w tej kwestii.

W rozdziale 7 Autor zajmuje się problematyką zdolności termometrycznych podwójnego perowskitu $Na_2La_2Ti_3O_{10}:Pr^{3+}$. Jest to więc rozdział, w którym problem badań podstawowych jest wyraźnie zorientowany na konkretną aplikację – luminescencyjny pomiar temperatury. Od razu na początku zrobię uwagę związaną z nomenklaturą. Autor słusznie zauważa, że w literaturze stosowana jest zamiennie nomenklatura inter-valence charge transfer (IVCT), virtual recharge model oraz metal-to-metal charge transfer model (MMCT). Przynajmniej w przypadku IVCT oraz MMCT Międzynarodowa Unia Chemii Czystej i Stosowanej jednoznacznie zaleca stosowanie tych określeń dla dwóch różnych przypadków (może dwa lata temu mówił o tym w Gdańsku na konferencji IWASOM prof. Luis Seijo). W skrócie, IVCT to proces, w który zaangażowane są jony tego samego pierwiastka, a MMCT różnych pierwiastków. Ma to rozróżnienie swój sens i Autor w przyszłości powinien starać się stosować do zalecanej nomenklatury w swoich tekstach. W swojej rozprawie nie zawsze tak czyni.

Bardzo ciekawe wyniki prezentuje Rysunek 7.4, w szczególności mam na myśli widma wzbudzenia. Różne relacje intensywności między pasmem określanym (za literaturą) jako B i C w zależności od tego, czy monitorowano emisję z poziomu 3P_0 czy 1D_2 jest ciekawą obserwacją, wartą większego zastanowienia niż Autor prezentuje. Wielka szkoda, że przy pomiarach w temperaturze helowej Autor nie zarejestrował (a przynajmniej go nie pokazuje) widma wzbudzenia emisji około 650 nm (takie widmo jest pokazane dla temperatury pokojowej). To emisja z poziomu 3P_0 do 3F_2 . Wiedzielibyśmy wtedy sporo więcej na temat ścieżek relaksacji bezpromienistej z poziomów 5d jonu Pr^{3+} (pasma A w widmie wzbudzenie), ze wzbudzonej matrycy (stan CT $O^{2-} \rightarrow Ti^{4+}$, pasmo B) oraz ze stanu MMCT $Pr^{3+} \rightarrow Ti^{4+}$ (pasma C). Pogłębiona

analiza mogłaby przynieść ciekawe wnioski na ten temat. Problem nie jest tylko akademicki, gdyż każde z tych pasm może być wykorzystane do wzbudzenia emisji Pr^{3+} , ale mogą one generować inne stosunki intensywności emisji z poziomu $^3\text{P}_0$ oraz $^1\text{D}_2$, a to już ma bezpośrednie przełożenie na efektywność działania tego luminescencyjnego termometru. Może warto szerzej sprawdzić jak zmienia się zależność widm emisji od temperatury przy tych trzech energiach wzbudzenia? Autor prowadzi dyskusję wokół tych problemów, ale według mnie brak takiego pomiaru, jak powyżej wspomniałem (a już najlepiej dla szeregu różnych temperatur) czyni takie rozważania jednak trochę spekulacyjnymi. W tej części na Rysunku 7.5e (Autor przywołuje na stronie 93 *Figure 3e-f*, co jest błędne, powinno być (jak sądzę) *Figure 7.5e-f*). Autor prezentuje zaniki emisji z poziomu $^3\text{P}_0$ w temperaturze pokojowej i przy różnych wzbudzeniach. Zwraca uwagę, że krzywe doświadczalne dla wzbudzenia 280 nm, 315 nm oraz 354 nm mają bardzo podobny przebieg, ale stała czasowa zaniku wskazana na rysunku dla tego ostatniego wzbudzenia jest dwukrotnie dłuższa niż dla pozostałych. Należałoby te liczby sprawdzić. Myślę, że Autor wyjaśni tę sprawę w trakcie obrony rozprawy.

Dyskutując w tym rozdziale procesy nieradiacyjnej relaksacji, ważne dla zrozumienia zmian w widmach emisji w zależności od energii wzbudzenia, Autor stwierdza, że użyte stężenia jonów Pr^{3+} było bardzo małe i stąd wyciąga wnioski odnośnie możliwych oraz mało prawdopodobnych procesów nieradiacyjnych. Stężenie Pr w luminoforze wynosiło 0.5%. Osobiście nie traktowałbym takiego stężenia jako bardzo niskiego. Oczywiście granice nie są ostre, ale przy takich stężeniach procesy związane z bezpośrednim oddziaływaniem dwóch jonów Pr^{3+} są już możliwe. Zresztą na Rysunku 7.8 Autor wyraźnie pokazuje procesy tzw. cross-relaksacji (relaksacji krzyżowej), a te takiego bezpośredniego oddziaływania wymagają. Stąd określenie stężenia 0.5% jako bardzo niskiego nie jest według mnie trafne. Dla uwiarygodnienia przedstawionej przez Autora analizy procesów nieradiacyjnych w badanym materiale porównawcze pomiary dla materiału o dużo niższej koncentracji Pr, np. 0.05%, byłyby wskazane. Z drugiej strony, biorąc pod uwagę prawdziwy ogrom materiału eksperymentalnego zawartego w rozprawie Autora, nie dziwi, że takich badań nie przeprowadził. Moja uwaga ma więc charakter nie tyle krytyki, co raczej jest poradą.

W rozdziale 7 Autor przedstawia też właściwości termoluminescencyjne $\text{Na}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}:\text{Pr}^{3+}$. Przedstawił nie tylko krzywe jarzenia, ale także szerszą charakterystykę tzw. pomiarów $T_{\text{max}}-T_{\text{stop}}$, które prawidłowo zinterpretował przedstawiając przejrzysty schemat procesów związanych z termoluminescencją na Rysunku 7.11d.

Eksperymentalną część rozdziału 7 kończy prezentacja rezultatów spektroskopowych badań ciśnieniowych. Obserwowane obniżenie względnej intensywności przejść z poziomu 3P_0 do tych z poziomu 1D_2 jest rzeczowo zinterpretowane i powiązane z przejściami IVCT. Jedynie analiza możliwych przyczyn wzrostu intensywności emisji ze wzrostem temperatury do 300 K przy wysokich ciśnieniach, podczas gdy w zwykłym ciśnieniu już ok. 150 K obserwowane było wygaszanie luminescencji, ma nieco spekulacyjny charakter, choć nie można powiedzieć, że nielogiczny. Jednoznaczne rozstrzygnięcia wymagałyby po prostu większej liczby eksperymentów. Nie jest to uwaga krytyczna, raczej zachęcająca do ewentualnego przemyślenia czy nie warto jeszcze nad tym problemem popracować. Ogrom, co podkreślam, materiału eksperymentalnego i wielowątkowość rozprawy powodują, że nieuniknione są takie sytuacje jak właśnie wspomniana. Praktycznie codziennie w swej pracy musimy podejmować decyzje na rozwiązywanie jakich problemów poświęcamy swój czas, a które z pytań uznajemy za mniej istotne.

Rozdział 8, to rodzaj poszerzenia badań z rozdziału 7 o elementy analizy procesów relaksacji 3P_0 - 1D_2 w $Na_2Ln_2Ti_3O_{10}:Pr$, gdzie $Ln = La, Gd$ z wykorzystaniem stanu IVCT. To ważne zagadnienie także z praktycznego punktu widzenia, gdyż emisja z poziomu 3P_0 ma dalece inną charakterystykę niż czerwona luminescencja z poziomu 1D_2 . Nie tylko występuje ona głównie około 480-500 nm, w niebiesko-zielonym zakresie, ale także ma zwykle o około dwa rzędy wielkości szybszy zanik, co wynika z faktu, że jest związana z przejściem spinowo-dozwolonym. Właśnie ten fakt odgrywa zasadniczą rolę w niektórych aplikacjach, tzw. dynamicznych. Stąd zrozumienie dlaczego w niektórych materiałach luminescencja z poziomu 3P_0 nie występuje jest tak istotne, a często odpowiedź na to pytanie jest nieoczywista. W kontekście tych badań, ale i tych z rozdziału 7 szkoda, że Autor nie wykorzystał spektroskopii czasowo-rozdzielczej dla jednoznacznego przypisania składowych emisji w zakresie czerwonym przejściom z poziomów 3P_0 oraz 1D_2 . Cała analiza byłaby niejako „czystsza”, jeszcze bardziej jednoznaczna. Niemniej jednak, przeprowadzona w kontekście postawionego problemu analiza porównawcza $Na_2Gd_2Ti_3O_{10}:Pr$ oraz $Na_2La_2Ti_3O_{10}:Pr$ jest elegancka i przekonująca, a obserwowane daleko idące różnice w widmach luminescencji stają się zrozumiałe. Wnioski dają też pewne szanse na świadome modelowanie właściwościami luminoforów aktywowanych jonami Pr^{3+} .

Rozdział 9 jest ostatnim prezentującym wyniki badań i ich analizę. W tym przypadku dotyczy aktywowanego Mn granatu $Ca_3Ga_2Ge_3O_{12}$. W rozdziale tym Autor dyskutuje strukturę materiału, oraz cały szereg danych eksperymentalnych: widma absorpcji, temperaturową zależność widm fotoluminescencji i wzbudzenia luminescencji, a

wreszcie badania ciśnieniowe fotoluminescencji i widm Ramana. Kończy tę prezentację krótka informacja o wynikach analizy pola krystalicznego jonów Mn^{3+} oraz Mn^{4+} . Całość, mimo, że obszerna, tworzy spójny opis złożonych właściwości badanego luminoforu. Pokazanie współistnienia emisji obydwu jonów manganu jest eleganckie, a sam efekt bardzo ciekawy. Bez dwóch zdań, ten kończący prezentację wyników eksperymentalnych rozdział jest merytorycznie bardzo wartościowy.

Uwagi końcowe i wnioski

Rozprawa doktorska Yongjie Wang'a cechuje się ogromną ilością bardzo wartościowych wyników badań eksperymentalnych, w niektórych przypadkach wspartych obliczeniami teoretycznymi dobrze uzupełniającymi te pierwsze. Osobiście uważam, że materiału naukowego jest w niej na dwa doktoraty i żaden nie byłby słaby, czy choćby przeciętny. Od tej strony rozprawa należy w mojej opinii do kilkuprocentowej grupy najbardziej wartościowych doktoratów. Szczególnie szkoda w tych okolicznościach, że Autor przystosowując swoje publikacje do prezentacji w ramach rozprawy zrobił to bez zachowania odpowiedniej staranności i liczba edytorskich usterek z tego wynikających, drobnych ale dla czytelnika uciążliwych, jest zdecydowanie zbyt duża. Chodzi głównie o numerację rysunków, która w rozprawie często nie została zmieniona w stosunku do odpowiedniej publikacji. Drażni to tym bardziej, że pracując z komputerem zapanowanie nad takimi problemami jest w sumie łatwe. Jeszcze raz powiem: duża szkoda. Ciąży to nad tym merytorycznie świetnym doktoratem.

Rozprawa doktorska Yongjie Wang'a spełnia ustawowe i zwyczajowe wymogi stawiane rozprawom doktorskim; od strony merytorycznej niewątpliwie z dużym nadmiarem. Wnoszę o dopuszczenie Yongjie Wang'a do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Pomimo wspomnianych powyżej edytorskich problemów, po bardzo poważnym przemyśleniu sprawy, uznając, że zakres merytoryczny rozprawy jest szczególnie szeroki i wartościowy oraz bardzo solidnie zrealizowany od strony merytorycznej, wnoszę o wyróżnienie rozprawy doktorskiej mgra Yongjie Wang'a.


Prof. dr hab. Eugeniusz Zych