

ul. F. Joliot-Curie 14
50-383 Wrocław
tel. +48 71 375 74 75

www.chem.uwr.edu.pl

prof. dr hab. Paula Gawryszewska-Wilczyńska

[e-mail:paula.gawryszewska-wilczynska@uwr.edu.pl](mailto:paula.gawryszewska-wilczynska@uwr.edu.pl)

**Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Syed Shabhi Haider
pt „Unveiling the mechanical stimuli by mechanoluminescence:
From experimental setup design to material analysis”**

Pan mgr Syed Shabhi Haider przedstawił do oceny rozprawę doktorską wykonaną w Instytucie Fizyki Polskiej Akademii Nauk w Warszawie, pod kierunkiem prof. dr hab. Andrzeja Suchockiego i promotora pomocniczego Dr. Justyny Barzowskiej.

Rozprawa została przygotowana w języku angielskim w formie klasycznej monografii obejmującej wyniki opublikowane: w trzech publikacjach z listy filadelfijskiej o wysokim współczynniku wpływu (IFs = 5.2 (Measurement 2022, 203, 112012); 3.3 (J. Phys. Chem. C 2024, 128, 489); 5.7 (J. Mater. Chem. C, 2024, 12, 7041)), jednym rozdziale w książce (Specialist Periodical Reports - Nanoscience: Volume 10, 2024), jak również wyniki nieopublikowane. Doktorant jest współautorem sumarycznie 23 publikacji (w pięciu jest pierwszym autorem), wyniki podczas doktoratu prezentował na 5 konferencjach (w tym dwóch międzynarodowych). Dwukrotnie przebywał na miesięcznych stażach naukowych na Uniwersytecie w Ghent (finansowanie - NAWA) oraz dwukrotnie na jedynotygodniowej wizycie szkoleniowej w Instytucie Fizyki Ciała Stałego, Ryga, Łotwa (finansowanie - Erasmus+). Według bazy naukowej *Web of Knowledge* liczba cytowań bez autocytowań w latach 2019-2025 wynosi 582 a index H = 11, co jest bardzo dużym osiągnięciem jak na doktoranta. Takie parametry widnieją czasami we wnioskach habilitacyjnych.

Rozprawa liczy 117 stron podzielonych na osiem rozdziałów o odpowiednich proporcjach. Rozprawa zawiera 190 odnośników literaturowych, 63 rysunki główne, z których większość zawiera 6-9 rysunków, oraz 9 tabel. Na początku znajduje się spis treści, streszczenie w języku angielskim i polskim, podziękowania, lista publikacji, pobytów naukowych i konferencji oraz wykaz symboli i skrótów.

Dysertacja mgr Syed Shabhi Haider dotyczy zjawiska elasto-mechanoluminescencji (E-ML) stymulowanej różnymi bodźcami mechanicznymi takimi jak uderzenie, rozciąganie, tarcie oraz luminescencji generowanej ultradźwiękami o niskiej (20 kHz) i wysokiej (3.3 MHz) częstotliwości. Badania obejmują następujące układy: $\text{LiTaO}_3:x \text{ \%mol Pr}$ ($x = 1, 3, 5 \text{ \%}$), $\text{SrSi}_2\text{N}_2\text{O}_2:\text{Eu}$, $\text{SrSi}_2\text{N}_2\text{O}_2:\text{Eu,Mn}$, AlN:Mn i ZnS:Mn . W celu uzyskania pełnego obrazu procesów odpowiedzialnych za E-ML przeprowadzono również pomiary fotoluminescencji, termoluminescencji i wydłużonej luminescencji. Dla jednej serii związków ($\text{LiTaO}_3:x \text{ \%mol Pr}$ ($x = 1, 3, 5\%$)) przeanalizowano zachowanie fotoluminescencji związane z temperaturowym anty-wygaszaniem. Warto podkreślić, że Pan Syed Shabhi Haider osobiście skonstruował zestawy pomiarowe I-ML, S-ML i Us-L oraz opracował innowacyjne techniki eksperymentalne do badania wyżej wymienionych zjawisk. Obecnie na rynku nie ma ofert urządzeń, które umożliwiałyby tak kompleksowe pomiary ML i Us-L. Jestem pod wrażeniem możliwości innowacyjnych technik eksperymentalnych opracowanych do analizy ML i Us-L.

Temat pracy doktorskiej jest bardzo aktualny i wpisuje się w ogólnoświatowe poszukiwania materiałów wykazujących mechanoluminescencję, do zastosowań w wykrywaniu naprężeń w różnych dziedzinach życia, od przemysłu po medycynę.

W rozdziale 1 (3 strony) Doktorant przekonująco uzasadnia wybór tematu badawczego, przedstawia cel i zadania rozprawy oraz zakres prowadzonych badań. Chociaż czasami niektóre stwierdzenia użyte przez Doktoranta nie są najlepiej sformułowane (np. pomiary F-ML są wykonywane w celu pomiaru widm ML $\text{LiTaO}_3:\text{Pr}$.), treść Rozdziału 1 nie pozostawia wątpliwości, że cele rozprawy są ambitne, od rozwoju innowacyjnych technik eksperymentalnych po analizę materiałów mechanoluminescencyjnych.

Rozdział 2 zatytułowany „Mechanoluminescencja” (15 stron) wskazuje, że Doktorant jest bardzo dobrze zorientowany w temacie mechanoluminescencji, jej potencjale aplikacyjnym i różnych technikach eksperymentalnych. Moim zdaniem rozdział 2 doskonale wprowadza czytelnika w tematykę rozprawy i zapoznaje go z dotychczasowym stanem wiedzy.

W rozdziale 3 (19 stron) Autor opisuje budowę, funkcje poszczególnych komponentów i możliwości skonstruowanych zestawów do pomiaru I-ML, S-ML i Us-L. Zestawy zostały przetestowane i skalibrowane w oparciu o pomiary materiałów standardowych o znanych właściwościach ML. Sprzęt I-ML umożliwia porównanie efektywności ML dla różnych materiałów oraz badanie powtarzalności ML i jej natury dzięki możliwości stosowania cyklicznych uderzeń o regulowanej częstotliwości, co nie

było możliwe w przypadku innych znanych rozwiązań. Należy zauważyć, że każda z tych konfiguracji została opracowana przy użyciu unikalnych i innowacyjnych podejść, którym towarzyszyły odrębne specyfikacje techniczne. Informacje o układzie pomiarowym I-ML były opublikowane w czasopiśmie Measurement (doi.org/10.1016/j.measurement.2022.112012).

• Po zapoznaniu się z powyższymi innowacyjnymi rozwiązaniami nasuwa się pytanie: czy możliwe jest określenie jasności ML, na przykład w odniesieniu do LED standardowego źródła czerwonej emisji (620 nm)?

Rozdział 4 (14 stron) zawiera badania fotoluminescencji, mechanoluminescencji, wydłużonej luminescencji i termoluminescencji serii związków $\text{LiTaO}_3:\text{xPr}^{3+}$ ($\text{x}=1, 3$ i 5%) wraz z ich analizą strukturalną i opisem zastosowanych metod eksperymentalnych. Wszystkie próbki zawierały Pr^{4+} , którego zawartość została określona za pomocą rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronów (XPS). Nieczęsto się zdarza, aby zawartość Pr^{4+} była oznaczana w pracach doktorskich dotyczących materiałów domieszkowanych Pr^{3+} . Próbki o najwyższym stężeniu Pr^{3+} wykazały domieszkowanie innej fazy. Większość wyników została opublikowana w J. Phys. Chem. C (doi.org/10.1021/acs.jpcc.3c06434) i przeszła proces recenzji. Doktorant wykazał, że $\text{LiTaO}_3:\text{Pr}$ jest bardzo obiecującym materiałem do szybkiego, bardzo czułego i zdalnego wykrywania naprężeń, a redystrybucja populacji nośników pułapki wpływa na wydajność procesów ML.

Mam następujące pytania do tego rozdziału:

• Na jakiej podstawie wybrano stężenie domieszki Pr^{3+} na poziomie 1, 3 i 5 % dla związku LiTaO_3 ? Próbka o najwyższym stężeniu Pr^{3+} ma wyjątkowe właściwości ML w zakresie uderzenia mechanicznego i wykrywania naprężeń. Co sądzi Autor, czy warto analizować związki o mniejszej zawartości Pr^{3+} w celu określenia optymalnego stężenia Pr^{3+} dla ML i termoluminescencji kontrolowanej pułapką?

• Dlaczego S-ML w obszarze NIR był analizowany tylko dla próbki S1, a nie dla próbki S3 o najwyższej zawartości Pr^{3+} (strona 62)?

W rozdziale 5 (14 stron) Autor przeprowadził dogłębną analizę właściwości luminescencji generowanej ultradźwiękami przy niskich (20 kHz) i wysokich (3,3 MHz) częstotliwościach, zależnych od czasu impulsu, amplitudy drgań i temperatury dla związków $\text{LiTaO}_3:\text{xPr}^{3+}$ ($\text{x}=1, 3$ i 5%). Wykazał korelacje między głębokością i koncentracją pułapek a właściwościami Us-L. Ilość przeprowadzonych analiz jest imponująca i pozwoliła Autorowi określić procesy odpowiedzialne za Us-L generowane

przy różnych częstotliwościach U_s , a także zrozumieć odmienne właściwości U_s - L próbek o różnych stężeniach Pr^{3+} .

- *Ponieważ pomiary I-ML, S-ML i U_s -L wymagają odpowiedniego przygotowania próbki, czy sprawdzono powtarzalność wyników, tj. czy uzyskano identyczne zależności dla próbek przygotowanych po raz drugi?*

Rozdział 6 (11 stron) zawiera zwięzły opis zjawiska temperaturowego wygaszania luminescencji w kontekście termometrii luminescencyjnej, definicje parametrów termometrycznych oraz analizę temperaturowego wygaszania fotoluminescencji dla serii związków $LiTaO_3:xPr^{3+}$ ($x=1, 3$ i 5%). W zakresie przejść $^3P_0 \rightarrow ^3H_4$ i $^1D_2 \rightarrow ^3H_4$ badane związki wykazują odwrotną odpowiedź zależności intensywności emisji na wzrost temperatury, co umożliwiło wyznaczenie parametrów termometrycznych. Podczas analizy Pan Syed Shabhi Haider wykazał się znajomością tego tematu badawczego oraz uważnym podejściem do parametrów termometrycznych, w tym niepewności temperaturowej (δT), która zależy również od stabilności temperaturowej układu eksperymentalnego. Autor zdaje sobie również sprawę, że na wartość C_2 mają wpływ inne procesy, takie jak relaksacja krzyżowa i interakcje z siecią macierzystą. Doktorant nie precyzuje jednak, co należy rozumieć przez to sformułowanie.

W podrozdziale 6.2 Autor omyłkowo napisał, że "In contrast, the S2 sample exhibited an increase in the 475–535 nm region by a factor of 8, whereas the 575–685 nm region decreased by a factor of 2.9." Jest to błąd redakcyjny, ponieważ w dalszej części tekstu znajduje się następujące zdanie podsumowujące trend zmian dla wszystkich próbek: "The overall pattern of total integrated PL intensity is consistent among the samples, demonstrating thermal anti-quenching behavior.". Rysunki 6.2.1 a,b,c i 6.2.2 a,b,c pokazują również, że intensywność emisji w zakresie 475–535 nm maleje, a w zakresie 575–685 nm rośnie wraz ze wzrostem temperatury dla wszystkich próbek, łącznie z S2.

Mam następujące pytania do tego rozdziału:

- *W dysertacji nie wspomniano, czy określono także niepewność parametru R ?*
- *Czy Autor mógłby skomentować, jakie procesy relaksacji krzyżowej i oddziaływania z siecią macierzystą ma na myśli i czy są one prawdopodobne dla przypadku stężeń Pr^{3+} w badanych próbkach?*

- *Autor nie komentuje również, dlaczego obserwuje odwrotną zmianę intensywności przejść $^3P_0 \rightarrow ^3H_4$ i $^1D_2 \rightarrow ^3H_4$ wraz ze wzrostem temperatury, chociaż na Rysunku 6.2.1d znajduje się „Diagram pasmowy, który wyraża mechanizm termicznego wygaszania luminescencji zrekonstruowany na podstawie referencji [158]”. Czy Autor mógłby skomentować, jakie procesy są odpowiedzialne za*

obserwowane wygaszanie i anty-wygaszanie luminescencji?

Rozdział 7 (12 stron) obejmuje obiecujące wyniki dogłębnej analizy ML i Us-L związków $\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2\text{:Eu}$, $\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2\text{:Eu,Mn}$, AlN:Mn , ZnS:Mn . Autor wykazał, że są one potencjalnymi kandydatami do zastosowania w czujnikach naprężeń i obrazowaniu ultradźwiękowym.

Rozdział 8 (3 strony) zawiera wnioski (8.1) i perspektywy (8.2). Moim zdaniem lepszym tytułem dla podrozdziału 8.1 (Wnioski) byłoby Podsumowanie i wnioski, ponieważ oprócz wniosków znajdują się tam również zdania o charakterze informacyjnym, których treść jest powtórzeniem z poprzednich rozdziałów. Jeśli chodzi o wnioski z badań rozdziału 7, to oprócz bardzo ogólnych wniosków oczekiwałabym informacji, który z badanych związków wykazuje najlepsze właściwości jako potencjalny kandydat do zastosowania w czujnikach naprężeń lub obrazowaniu ultradźwiękowym.

Bardzo podoba mi się podrozdział 8.2. zatytułowany „Perspektywy na przyszłość”, w którym Autor proponuje nowatorski pomysł monitorowania zmian w wyniku naprężeń. W alternatywnym podejściu wykrywanie odkształcenia nie będzie odbywać się poprzez zmiany intensywności pasm, ale poprzez monitorowanie zmian koloru, co zapewni między innymi większą rozdzielczość przestrzenną wykrywania odkształcenia. Otwiera to nowe możliwości wykrywania i monitorowania naprężeń. Autor demonstruje wstępne wyniki. Wydaje się, że strategia ta, w połączeniu z występowaniem np. wydłużonej luminescencji, może być również z powodzeniem wykorzystana do projektowania zaawansowanych zabezpieczeń luminescencyjnych zapobiegających fałszerstwom w zastosowaniach związanych z bezpieczeństwem.

Do największych osiągnięć Doktoranta zaliczam:

- Budowę innowacyjnych systemów pomiarowych i rozwój technik eksperymentalnych pozwalających na: (i) korelację strat energii kinetycznej pocisków podczas uderzenia z intensywnością indukowanej I-ML oraz analizę mechanizmu ML poprzez porównanie zależności czasowych ML i wydłużonej luminescencji przy wielokrotnych strzałach z regulowanymi częstotliwościami; (ii) wizualizację rozkładu naprężeń w badanej próbce, badanie transformacji naprężeń poprzez pomiar S-ML przy różnych przyłożonych siłach z różnymi prędkościami; (iii) analizę właściwości Us-L zależnej od czasu impulsów, amplitudy drgań i od temperatury.

- Wkład naukowy w zrozumienie procesów odpowiedzialnych za generację I-ML i S-ML na przykładzie badanych związków ($\text{LiTaO}_3\text{:xPr}^{3+}$ ($x=1, 3, 5 \%$), $\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2\text{:Eu}$, $\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2\text{:Eu,Mn}$, AlN:Mn , ZnS:Mn).

• Dogłębną analizę właściwości luminescencyjnych $\text{LiTaO}_3:\text{xPr}^{3+}$ ($\text{x}=1, 3, 5 \%$) generowanych przez ultradźwięki o niskiej i wysokiej częstotliwości w różnych warunkach środowiskowych i przy różnych parametrach (czas impulsu, amplituda drgań), zrozumienie odmiennych zachowań właściwości Us-L wykazywanych przez próbki o różnych stężeniach Pr^{3+} oraz procesów odpowiedzialnych za generowanie Us-L dla 20 kHz i 3,3 MHz.

Pracę doktorską czyta się bardzo dobrze, napisana jest w sposób logiczny, a wnioski sformułowane są precyzyjnie, co świadczy o dojrzałości naukowej Pana mgr Syeda Shabhi Haidera. W mojej ocenie imponujący jest zakres tematyczny pracy. Nacisk położony jest na mechanoluminescencję i luminescencję generowaną przez ultradźwięki, ale zrozumienie mechanizmów tych zjawisk wymagało od Autora przeprowadzenia dogłębnej analizy termoluminescencji, luminescencji wydłużonej i termicznego wygaszania fotoluminescencji. Pan Syed Shabhi Haider udowodnił, że doskonale porusza się po tych różnorodnych obszarach badawczych.

Z obowiązku recenzenta chciałabym zwrócić uwagę na kilka błędów edytorskich: w tabeli 2.3.1 i w tekście pracy grupy przestrzenne powinny być pisane kursywą, nie jest wyjaśnione co oznacza skrót PDMS, na rysunku 3.1b jest błąd w przypisaniu nazw związków do kolorów widm, w rozdziale 3 we wzorach związków użytych do testowania i kalibracji układów nie są podane wartości procentowe domieszek, w podpisie rysunku 5. 2.3.1 jest sformułowanie „Thermoluminescence spectra”, a powinno być „The TL glow curve” („The TL glow curve” jest używana przez Autora w tekście pracy), w podpisie rysunku 6.2.2 jest „The integrated PL intensity of 475-535 nm and 475 – 685 nm, a powinno być 575-685 nm. Zamiast „the 511 nm emission peak (associated with the $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_6$ transition)” (str. 84) powinno być „the 511 nm emission peak (associated with the $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_4$ transition)”. Trudno jest znaleźć w pracy doktorskiej, jakie są stopnie utlenienia Eu i Mn w $\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}$, $\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu,Mn}$, AlN:Mn . Są to oczywiście znane związki, ale stopień utlenienia powinien być podany przez Autora.

Podsumowując, rozprawa doktorska Pana mgr Syed Shabhi Haider zawiera wiele wartościowych i interesujących wyników badań oraz osiągnięć, które stanowią nowość naukową w zakresie mechanoluminescencji. Założony cel rozprawy został w pełni zrealizowany.

Nieliczne uwagi i sugestie nie umniejszają mojej bardzo wysokiej oceny rozprawy doktorskiej Pana mgr Syed Shabhi Haider. Stwierdzam, że spełnia ona wszelkie wymogi stawiane pracom doktorskim określone w art. 187 ustawy z dnia 20.07.2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz.U.2023.742 tj. z dnia 2023.04.20) i wnioskuję do Rady Naukowej Instytutu Fizyki Polskiej Akademii Nauk w Warszawie o dopuszczenie Pana mgr Syed Shabhi Haider do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Jednocześnie, biorąc pod uwagę wartość uzyskanych wyników, ich aktualność oraz wysoki poziom nowości naukowej, składam wniosek o wyróżnienie rozprawy doktorskiej.

P. Jawor.