

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr. Syeda Shabhiniego Haidera pt.:**‘Unveiling the mechanical stimuli by mechanoluminescence: From experimental setup design to material analysis’**

Praca wykonana pod kierunkiem promotora prof. dra hab. Andrzeja Suchockiego oraz promotora pomocniczego dr Justyny Barzowskiej w Instytucie Fizyki Polskiej Akademii Nauk.

Rozprawa doktorska przygotowana przez mgr. Syeda Shabhiniego Haidera dotyczy analizy zjawiska mechanoluminescencji (ML) indukowanej bodźcami zewnętrznymi takimi jak uderzenie oraz naprężenie, luminescencji generowanej w wyniku fal akustycznych (ultradźwięków) oraz zjawisk związanych z termo-luminescencją (TL) w nieorganicznych materiałach piezoelektrycznych, w tym: perowskitach LiTaO_3 domieszkowanych prazeodymem Pr^{3+} , $\text{SrSi}_2\text{N}_2\text{O}_2\text{:Eu}$, $\text{SrSi}_2\text{N}_2\text{O}_2\text{:Eu,Mn}$, nanometrycznych azotkach glinu (AlN:Mn) oraz siarczках cynku (ZnS:Mn). Należy podkreślić, że celu wykonana pomiarów ML doktorant zaprojektował oraz wykonał trzy nowe stanowiska pomiarowe, przeprowadził testy oraz analizę wydajności tych układów w oparciu o komercyjnie dostępne materiały wykazujące ML takie jak: $\text{CaAl}_2\text{O}_4\text{:Eu}^{2+}$ oraz Dy^{3+} , $\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{:Eu}^{2+}$, Dy^{3+} . Badając zjawiska ML oraz TL określił rodzaj oraz energię pułapek energetycznych odpowiedzialnych za emisję światła oraz zbadał wpływ domieszkowania na procesy związane z ML oraz TL. Warto podkreślić, że wszystkie badane materiały posiadają duży potencjał aplikacyjny, w szczególności do zastosowań w czujnikach optycznych (w tym do detekcji fal akustycznych) oraz termoluminescencji (LiTaO_3).

Przedłożona do recenzji rozprawa doktorska mgr. Syeda Shabhiniego Haidera to dysertacja licząca 117 stron, na którą składa się osiem rozdziałów zawierających: R1- wprowadzenie, omówienie celów pracy oraz jej streszczenie; R2 - opis zjawiska mechanoluminescencji pod wpływem różnych bodźców zewnętrznych (12 stron); R3 - opis stanowisk do badania ML przygotowanych przez doktoranta (17 stron); R4 - wyniki dotyczące ML w kryształach $\text{LiTaO}_3\text{:Pr}^{3+}$ (14 stron); R5 - opis ML w $\text{LiTaO}_3\text{:Pr}^{3+}$ indukowanej ultradźwiękami (14 stron); R6 - analiza przydatności $\text{LiTaO}_3\text{:Pr}^{3+}$ w termometrii luminescencyjnej (11 stron); następnie przedstawiona jest ML obejmująca indukowaną uderzeniem i ultradźwiękami luminescencję w związkach $\text{SrSi}_2\text{N}_2\text{O}_2\text{:Eu}$, $\text{SrSi}_2\text{N}_2\text{O}_2\text{:Eu,Mn}$, AlN:Mn oraz ZnS:Mn (R7, 12 stron). Wnioski oraz plany dotyczące dalszych badań zestawiono w rozdziale 8. Całość poprzedzona jest streszczeniem w języku angielskim oraz języku

polskim, listą publikacji oraz wstąpień konferencyjnych, listą skrótów oraz akronimów użytych w pracy. Na końcu rozprawy doktorant zamieszcza obszerną listę referencji liczącą 190 pozycji.

Układ pracy jest bardzo przejrzysty, całość zredagowana jest bardzo starannie, w związku z tym pracę czyta się z dużą przyjemnością. Należy podkreślić, że wiedza doktoranta z zakresu mechanoluminescencji została z pewnością ugruntowana pracami nad rozdziałem książki *Mechanoluminescence: Unveiling the Mechanical Stress* w *Specialist Periodical Reports-Nanoscience: Volume 10*, 2024, autorstwa S. S. Haidera, J. Barzowskiej, A. Suchockiego. Przydatność nowego, zbudowanego przez doktoranta zestawu do badania ML powstającej w wyniku uderzenia, w tym wypadku spowodowanego kontaktem materiału z pociskiem wystrzelonym z karabinka pneumatycznego została zweryfikowana publikacją autorstwa S. S. Haidera, J. Barzowskiej, P. Sybilskiego, A. Suchockiego, pt. *Designing of experimental setup for impact induced mechanoluminescence measurements*, *Measurement*, 112012, 203, 2022. Dodatkowo wyniki dotyczące ML w $\text{LiTaO}_3:\text{Pr}^{3+}$ oraz badań nad blendą cynkową $\text{ZnS}:\text{Mn}$ zostały opublikowane w bardzo dobrych czasopismach z bazy JCR, to jest:

- S. S. Haider, M. Baran, R. Diduszko, et.al. Visible to Near-Infrared Mechanoluminescence from Pr-doped LiTaO_3 for Stress Sensing Applications, *ACS, The Journal of Physical Chemistry C*, 489-498, 128 (1), 2023.
- A. K. Somakumar, Y. Zhydachevskyy, D. Włodarczyk, S. S. Haider, J. Barzowska, ... & A. Suchocki. Temperature and pressure dependent luminescence mechanism of a zinc blende structured $\text{ZnS}:\text{Mn}$ nanophosphor under UV excitation, *Journal of Materials Chemistry C*, 7041-7052, 12 (19), 2024.

co świadczy o aktualności badań prowadzonych przez doktoranta.

Poniżej przedstawię krótkie streszczenie poszczególnych rozdziałów wraz z uwagami jakie nasunęły mi się w trakcie ich lektury oraz podkreślę zagadnienia, które chciałabym poruszyć na obronie.

Rozdział 2 to pełny i wyczerpujący opis zjawiska mechanoluminescencji obejmujący historię, klasyfikację materiałów ML oraz dynamikę badań nad tego typu materiałami na przestrzeni ostatnich 400 lat. Doktorant odnotował, że pierwsza wzmianka dotycząca istnienia tego zjawiska ukazała się już w XVI wieku, za sprawą Francisa lorda Bacona, który zauważył rozbłyśki światła podczas łamania kostek cukru. Doktorant omówił znane materiały ML, podał przykłady ich zastosowań oraz przedstawił popularne układy pomiarowe służące do detekcji zjawiska ML. Literatura zgromadzona w rozdziale zawiera imponującą liczbę pozycji (118).

Pomimo obszernego wprowadzenia, zabrakło mi w nim wyraźnego zaakcentowania roli materiałów piezo-ML, dlatego, że (a) dysertacja dotyczy tego typu materiałów, (b) materiały wykazujące piezoelektryczną ML, osiąganą poprzez sprężystą deformację, wykazują istotne zalety, takie jak możliwość odtwarzalności oraz proporcjonalną zależność intensywności luminescencji od przyłożonego naprężenia i szybkości obciążania, które są kluczowymi wymaganiami dla inteligentnych sensorów, (c) w nazwie piezo-ML skrywa się bardzo ważna właściwość dotycząca klasyfikacji związków wykazujących ML. Piezoelektryczna ML (PZL) przypisywana jest złożonemu sprzężeniu między centrami fotoluminescencyjnymi, stanami

pułapkowymi odpowiedzialnymi za magazynowanie nośników ładunku (elektronów i/lub dziur) oraz polami piezoelektrycznymi indukowanymi naprężeniem, które sprzyjają uwalnianiu tych nośników. W zasadzie większość przedstawionych w tabeli 2.3.1 znanych materiałów ML należy do klasy materiałów piezoelektrycznych i dodatkowo piroelektrycznych (większość grup jest polarna). Wyjątek stanowią spinele krystalizujące w centrosymetrycznej grupie przestrzennej $Fd-3m$. **Nasuwa się zatem pytanie: jakie mechanizmy odpowiadają za wydajną mechanoluminescencję (ML) w spinelach $MgGa_2O_4$ i $ZnGa_2O_4$?**

W rozdziale 3 doktorant przedstawił nowe stanowiska do pomiarów luminescencji indukowanej (a) impulsem mechanicznym (w wyniku uderzenia materiału pociskiem z karabinka pneumatycznego (b) naprężeniem, z wykorzystaniem uniwersalnej maszyny do badania naprężeń oraz stanowisko do badania ML indukowanej falą dźwiękową o częstotliwości 20 kHz. Doktorant szczegółowo opisał zarówno schemat nowych stanowisk jak również procedurę kalibracyjną wykonaną przy użyciu znanych materiałów wykazujących ML.

W rozdziale 4 mgr Haider przedstawił wyniki badań luminescencji i ML dla $LiTaO_3:Pr^{3+}$ domieszkowanego w stężeniu nominalnym 1, 3 oraz 5 % Pr^{3+} . Przedstawił sposób syntezy oraz charakterystykę fizykochemiczną badanych materiałów uwzględniającą pomiary PXRD, XPS. Wprowadzenie większych stężeń domieszki Pr^{3+} w pozycję Ta^{5+} nie jest łatwym zadaniem i jak pokazują wyniki PXRD skutkuje powstaniem dodatkowych faz, co bezpośrednio przekłada się na zaburzenie stechiometrii otrzymanych związków. Dla próbek S2 i S3 wykonana została identyfikacja fazowa oraz określono procentowy skład faz dodatkowych. W obu przypadkach stanowią one ok. 5% wagowych zawartości próbek S2 i S3. W analizie wyników ML założono brak wpływu faz pasożytniczych na właściwości luminescencyjne zupełnie pomijając ich obecność. O ile obie zidentyfikowane fazy krystalizują w strukturach centrosymetrycznych i ich wkład do ML może być faktycznie niezauważalny to niewątpliwie mają one wpływ na stechiometrię fazy głównej. Ten wpływ wydaje się znaczący dla próbki S3, w której 5% wagowych stanowi pełnokoncentracyjny $PrTaO_4$. **Warto oszacować stężenie Pr^{3+} w dominującej fazie perowskitowej dla próbki S3.**

Co więcej, na podstawie dyfraktogramu można stwierdzić, że także próbka S1 posiada niewielką ilość fazy dodatkowej. ML tej samej matrycy o stężeniu prazeodymu Pr^{3+} wynoszącym 1%, bez faz dodatkowych badań Gaojian Qiu wraz ze współautorami (Ceramics International Volume 45, Issue 7, Part A, May 2019, Pages 8553-8560). **Czy TL dla S1 oraz próbek Qiu jest porównywalna? Jakie czynniki wpływają na TL w tych konkretnych składach?**

Wyniki dotyczące badań nad luminescencją $LiTaO_3:Pr^{3+}$, indukowaną ultradźwiękami zostały przedstawione w rozdziale 5. Badano w nim emisję światła pod wpływem fal o niskiej i wysokiej częstotliwości, w zależności od temperatury i odległości od źródła ultradźwięków, wykazując dobrą czułość próbek S1-S3 w detekcji fal akustycznych. Dodatkowo na podstawie termoluminescencji określony został rodzaj stanów pułapkowych w przerwie wzbronionej oraz ich energia.

W rozdziale 6 omówiono przydatność perowskitu $LiTaO_3:Pr^{3+}$ do zastosowań w termometrii luminescencyjnej. Natomiast rozdział 7 zawiera wyniki dotyczące ML

indukowanej uderzeniem i ultradźwiękami dla próbek $\text{SrSi}_2\text{N}_2\text{O}_2:\text{Eu}$, $\text{SrSi}_2\text{N}_2\text{O}_2:\text{Eu,Mn}$ dla różnych stężeń europu i manganu, AlN:Mn oraz ZnS:Mn o nieustalonej zawartości domieszki Mn.

W rozdziale tym pominięto przedstawienie wyników dyfrakcji proszkowej otrzymanych materiałów, szkoda, bo jak pokazały badania nad $\text{LiTaO}_3:\text{Pr}$ ta sama metoda syntezy może prowadzić do różnych składów fazowych. W przypadku związków $\text{SrSi}_2\text{N}_2\text{O}_2$ najlepsze ML wykazała próbka o najmniejszym stężeniu domieszki europu. W rozdziale tym przedstawiono także ciekawe wyniki ML dla ZnS:Mn krystalizującego w strukturze wurcytu i sfalerytu. Struktura wurcytu wykazała wydajniejszą ML od sfalerytu. W wyjaśnieniu tego faktu warto odnieść się do symetrii obu układów. Heksagonalna grupa przestrzenna wurcytu $P6_3mc$ jest polarna, piezo i piroelektryczna, natomiast regularna struktura sfalerytu o symetrii $F-43m$ jest niepolarna. W dodatku struktury heksagonalne charakteryzują się gęstszym upakowaniem atomów co może wpływać na gęstość defektów, ilość i energię pułapek.

Materiały oparte o blendę cynkową zostały jako jedyne przygotowane w postaci nano-krystalicznego proszku. W pracy nie znalazłam uzasadnienia dla tego wyboru. Jakiej wielkości były mierzone nanoproszki? Czy nanoproszki wykazują lepszą odpowiedź ML w porównaniu do mikrokryształicznych ziaren? Jakie dodatkowe efekty mogą się pojawiać w układach nanokryształicznych wykazujących ML?

W rozdziale 8 doktorant podsumowuje otrzymane wyniki, omawia potencjalne zastosowania oraz przedstawia kierunki rozwoju, które obejmują między innymi badania nad zmianą koloru materiałów ML pod wpływem naprężeń. Niewątpliwie takie podejście rozszerzy zakres wykorzystania materiałów ML w różnego rodzaju czujnikach optycznych.

Podsumowując wyniki zaprezentowane w dysertacji, za najważniejsze osiągnięcia doktoranta uważam:

- (a) Zaprojektowanie oraz wykonanie nowych stanowisk pomiarowych do badań nad ML.
- (b) Przeprowadzenie kalibracji nowych stanowisk z wykorzystaniem znanych materiałów wykazujących ML
- (c) Podanie szerokiej charakterystyki ML dla próbek perowskitowych $\text{LiTaO}_3:\text{Pr}^{3+}$ o różnym stężeniu domieszki wraz z określeniem rodzaju i energii poziomów pułapowania dziur i elektronów
- (d) Wykazanie potencjału aplikacyjnego $\text{LiTaO}_3:\text{Pr}^{3+}$ uwzględniającego detekcję fal dźwiękowych oraz zastosowania w termometrii luminescencyjnej.
- (e) Wykazanie potencjału aplikacyjnego $\text{SrSi}_2\text{N}_2\text{O}_2:\text{Eu}$, $\text{SrSi}_2\text{N}_2\text{O}_2:\text{Eu,Mn}$ AlN:Mn oraz ZnS:Mn do detekcji fal dźwiękowych oraz naprężeń.
- (f) Analizę ML blendy cynkowej domieszkowanej Mn dla struktury wurcytu i sfalerytu

Warto podkreślić, że w pracy przedstawiono wyniki z bardzo dużej liczby pomiarów luminescencji, świadczy to o ogromie pracy wykonanej przez doktoranta. W rezultacie otrzymano rozprawę, która stanowi kompendium wiedzy na temat zjawiska ML. Warto także

zaznaczyć, że obecnie niewielu doktorantów zaczyna pracę naukową od samodzielnego stworzenia nowej aparatury.

Chociaż cała dysertacja została przygotowana w sposób bardzo staranny i przejrzysty to jednak, mimo edycji tekstu wykonanej za pomocą chatGPT, autor nie uniknął kilku nieścisłości.

1. Na stronie 13, w liście symboli, zupełnie nie rozumiem po co wprowadzono oznaczenia dla parametru sieci, skoro w całej dysertacji występuje bardzo niewiele odniesień do struktury krystalicznej, na dodatek w sposób niewłaściwy zdefiniowano nazwę kątów, która jest niezgodna z przyjętą konwencją. Kąt w płaszczyźnie (a,c) to jest zawsze kąt β .
2. Na stronie 82, elektrony ze stanu 3P_0 Pr^{3+} przechodzą na poziom 1D_2 przez stan IVCT między Pr^{3+} and Ta^{5+} a nie Nb^{5+} , jak napisano w dysertacji.
3. Nie przekonuje mnie także definicja tryboluminescencji podana w rozdziale 2
Cyt. "Triboluminescence is caused by contact or separation between the surfaces of two different but identical materials."
4. W streszczeniu przygotowanym w języku polskim nie rozumiem znaczenia słowa retencja

Oczywiście, powyższe uwagi nie wpływają na bardzo pozytywną ocenę niniejszej pracy.

Podsumowując, recenzowana rozprawa doktorska wnosi istotny wkład rozwój badań nad mechanoluminescencją. Przedstawione wyniki oraz ich interpretacja zostały opracowane z dużą starannością. Na szczególne uznanie zasługuje wykazanie potencjalnych zastosowań badanych materiałów, co podkreśla zarówno oryginalność, jak i praktyczne znaczenie pracy. W związku z powyższym stwierdzam, że rozprawa doktorska mgr. Syeda Shabhiniego Haidera zatytułowana 'Unveiling the mechanical stimuli by mechanoluminescence: From experimental setup design to material analysis' spełnia z naddatkiem wymogi określone w art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. „Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce”, tekst ujednolicony ogłoszony w Dzienniku Ustaw: Dz.U. 2022 poz. 574 i wnioskuję do Rady Naukowej Instytutu Fizyki Polskiej Akademii Nauk o dopuszczenie mgr. Syeda Shabhiniego Haidera do publicznej obrony jego pracy doktorskiej.



Wrocław, 30.04.2025