

Warszawa, 27.06.2016 r.

prof. dr hab. inż. Michał Malinowski
Zakład Optoelektroniki IMiO
Wydział Elektroniki i Technik Informacyjnych PW

**Recenzja rozprawy doktorskiej mgra Adama Watrasa zatytułowanej:
„Zbadanie właściwości spektroskopowych pirofosforanów oraz ortofosforanów
domieszkowanych jonami europu”**

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska Pana mgra Adama Watrasa powstała pod kierownictwem naukowym Pana prof. dr hab. Przemysława Derenia w Oddziale Spektroskopii Optycznej Instytutu Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN we Wrocławiu.

Tematyka pracy obejmuje badania kryształów pirofosforanów typu MYP_2O_7 (gdzie $M = K, Rb, Cs$) oraz ortofosforanów $Ca_9ZMg(PO_4)_7$ (gdzie $Z = Li, Na, K$) domieszkowanych jonami Eu^{3+} i Eu^{2+} . Mgr A. Watras określił trzy główne cele swoich badań; opracowanie nowej metody syntezy wymienionych materiałów, określenie wpływu zmiany rozmiaru jonu metalu alkalicznego na właściwości strukturalne i spektralne otrzymanych materiałów oraz zbadanie właściwości luminescencyjnych tych materiałów domieszkowanych jonami europu.

Fosforany metali alkalicznych i ziem rzadkich charakteryzują się dużą odpornością chemiczną i szeroką przerwą zabronioną co pozwala stosować je jako scyntylatory, luminofory oraz jako ośrodki laserów na ciele stałym. Zaproponowana domieszka, jon europu, jest nie tylko centrum optycznie aktywnym, ale spełnia również rolę sondy czulej na nawet subtelne zmiany lokalnego otoczenia, pozwalające przeprowadzić analizę strukturalną i spektralną nowych matryc fosforanowych. Z tego powodu tematykę pracy uważam za aktualną, interesującą i o dużym potencjalnym znaczeniu aplikacyjnym. W literaturze światowej znaleźć można niewiele doniesień dotyczących właściwości spektroskopowych piro- i orto- fosforanów domieszkowanych jonami europu. Przedstawiona do recenzji rozprawa wypełnia tę lukę przedstawiając kompleksową analizę struktury w powiązaniu z właściwościami optycznymi tego typu związków.

Praca ma charakter doświadczalny. Jej nowatorstwo i oryginalność naukowa nie budzą wątpliwości. Znaczna część wyników, uzyskanych w trakcie realizacji pracy, została już opublikowana, a tym samym zweryfikowana przez międzynarodowe środowisko naukowe. W aneksie na końcu rozprawy doktorant zamieścił wykaz swoich prac obejmujący 19 artykułów o obiegu międzynarodowym, co jest znaczącym dorobkiem naukowym, z których 7 dotyczy

bezpośrednio badaniom fosforanów. W 6 z wymienionych prac Pan Adam Watras jest pierwszym autorem.

Praca składa się z pięciu rozdziałów, które zostały poprzedzone spisem treści. Pracę zamyka rozdział zawierający wnioski, obszerna bibliografia składająca się z 127 referencji oraz spis rysunków i tabel oraz podsumowanie dorobku naukowego Autora. W Rozdziale 1 przedstawiono krótko tło oraz główne cele rozprawy. Zawartość Rozdziału 2 stanowi obszerny przegląd wiedzy na temat właściwości fizykochemicznych badanych materiałów oraz właściwości spektroskopowych aktywowanych jonami lantanowców materiałów dielektrycznych. Autor przedstawia podstawowe informacje o strukturze elektronowej jonów lantanowców oraz opisuje procesy promienistej i bezpromienistej relaksacji elektronowej. W szczególności bardzo starannie omówione zostały modele opisujące wygaszanie temperaturowe emisji lantanowców. Podsumowując wstęp teoretyczny rozprawy uważam, że jest on wyczerpujący, bogato udokumentowany bibliograficznie i świadczy o dobrym przygotowaniu Autora do analizowanych w pracy zagadnień. Rozdział ten zawiera informacje o aktualnym stanie wiedzy i odniesienia do prac źródłowych. Wnioski wynikające z przeglądu źródeł są sformułowane poprawnie. W Rozdziale 3 opisano metody otrzymywania pirofosforanów metodą spaleniową i zol-żelową oraz otrzymywania ortofosforanów metodą cytrynianową. Autor uzasadnił przewagę tych metod w stosunku do wykorzystywanej do tej pory metodami syntezy w ciele stałym. W dalszej części Rozdziału 3 opisano aparaturę badawczą wykorzystaną do pomiarów dyfraktometrycznych, ramanowskich, mikroskopowych i spektralnych. Rozdziały 4 stanowi zasadniczą część rozprawy, w której Autor przedstawia i analizuje wyniki badań strukturalnych i spektroskopowych domieszkowanych jonami europu kryształów pirofosforanów oraz ortofosforanów. Istotną wartością tej części pracy jest systematyczne zbadanie i porównanie właściwości strukturalnych i spektralnych otrzymanych materiałów w zależności od ich składu w szerokim zakresie temperatur. Wyniki pomiarów spektroskopowych posłużyły do wyznaczenia parametrów asymetrii, parametrów intensywności w teorii Judda-Ofelta oraz zależności natężenia emisji od temperatury, która następnie była analizowana z zastosowaniem modelu Strucka-Fongera. Podsumowanie uzyskanych wyników i wnioski wynikające z przeprowadzonych badań zawarte są w Rozdziale 5.

Układ rozprawy jest logiczny a redakcja tekstu jest poprawna pozwalając swobodnie śledzić tok prowadzonych przez Autora badań i rozważań. Proporcje pomiędzy zagadnieniami

o charakterze podstawowym, technologicznym, a opisem badań własnych autora zostały właściwie wyważone.

Rozprawa zawiera bogaty materiał doświadczalny otrzymany przy wykorzystaniu szerokiego wachlarza technik pomiarowych obejmującego: dyfraktometrię rentgenowską, mikroskopię optyczną i elektronową, spektroskopię ramanowską, pomiary widm emisyjnych i wzbudzeniowych fotoluminescencji w zakresie VUV-UV-Vis oraz pomiary zaniku luminescencji. W sposób bardzo systematyczny i staranny Autor scharakteryzował serię wytworzonych materiałów, badania były prowadzone dla materiałów o różnym składzie, zarówno jeśli chodzi o jon metalu jak i koncentrację jonów europu, w szerokim zakresie temperatur. Uważam, że cele pracy zostały zrealizowane. W mojej opinii, wśród szeregu interesujących wyników prezentowanych w rozprawie, na szczególną uwagę i podkreślenie zasługują następujące wątki;

- otrzymanie po raz pierwszy za pomocą metody spaleniowej oraz zol-żelowej pirofosforanów MYP_2O_7 domieszkowanych jonami Eu^{3+} oraz metodą cytrynianową ortofosforanów $\text{Ca}_9\text{ZMg}(\text{PO}_4)_7$ domieszkowanych jonami Eu^{3+} i Eu^{2+} . Należy podkreślić, iż do tej pory materiały MYP_2O_7 otrzymywane były za pomocą syntezy w ciele stałym, natomiast wykorzystanie w niniejszej pracy metody spaleniowej pozwala na lepszą homogenizację substratów w trakcie syntezy, co przyczynia się do otrzymania materiałów o lepszej morfologii i dystrybucji rozmiarów ziaren.
- analizę lokowania się jonów Eu^{3+} w kryształach pirofosforanów MYP_2O_7 . Zaobserwowano, że w pirofosforanie istnieją dwa różne położenia jonu europu. Badania i analiza niskotemperaturowych widm emisyjnych doprowadziły do wniosku, że jony Eu^{3+} lokują się w pozycji jonów Y^{3+} o grupie punktowej CI oraz w położeniu o grupie punktowej $S4$. Emisja z drugiego położenia została przypisana jonom Eu^{3+} , które wbudowały się w pozycję jonów metalu M^+ , zmieniając w znaczący sposób swoje najbliższe otoczenie i tworząc defekt sieciowy.

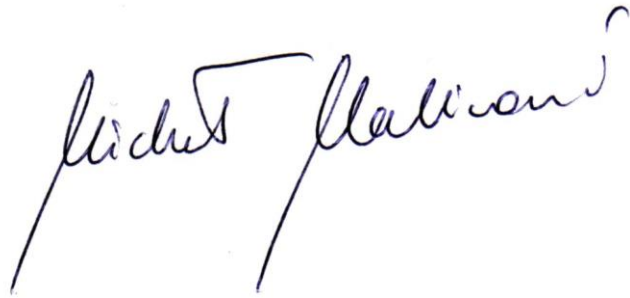
Żałuję, że ten ciekawy wątek pracy nie został dalej rozwinięty np. poprzez zbadanie dynamiki zaników luminescencji jonów Eu^{3+} w różnych pozycjach sieciowych bądź określenie parametrów asymetrii R dla obu "sitów" w funkcji koncentracji domieszki. Dodatkowe wyniki mogłyby potwierdzić wnioski wynikające tylko z badania rozszczepienia Starkowskiego poziomów jonów Eu^{3+} .

- określenie wpływu rozmiaru jonu metalu ziemi alkalicznej (Na, K, Rb, Cs) na właściwości strukturalne i spektroskopowe badanych materiałów. Zbadano wpływ rozmiaru jonu metalu na temperaturę wygaszania emisji (temperaturę, w której początkowa intensywność emisji spada do 50%). Zaobserwowano, że wzrost rozmiaru jonu metali powoduje wzrost temperatury wygaszania emisji jonu Eu^{3+} w pirofosforanach. Zaproponowano mechanizm relaksacji energii odpowiedzialny za to zjawisko, który związany jest z termicznym obsadzaniem wyżej leżących poziomów prowadząc do depopulacji poziomu $^5\text{D}_0$. Uważam, że pogłębionej analizy wymaga wyjaśnienie dlaczego parametr asymetrii, w domieszkowanych jonami Eu^{3+} pirofosforanach, maleje zarówno z wzrostem koncentracji jonów Eu^{3+} jak i z wzrostem promienia jonowego podstawników M^+ . Zaobserwowano również, że wzrost rozmiaru jonu metalu powoduje zmiany temperatury wygaszania emisji jonu Eu^{2+} w ortofosforanach. Zmiana ta została powiązana z elektroujemnością jonów metali ziemi alkalicznej, która jest największa dla jonu Na^+ , a najmniejsza dla K^+ . W literaturze znajduje się niewiele doniesień podejmujących to zagadnienie. Wyniki przedstawione w pracy poszerzają wiedzę o tym zjawisku oraz dostarczają bardzo istotnych informacji dotyczących wpływu wymiaru jonu metalu alkalicznego na intensywność emisji.
- zbadanie wpływu rozmiaru jonu metalu ziemi alkalicznej na właściwości spektroskopowe ortofosforanów $\text{Ca}_9\text{ZMg}(\text{PO}_4)_7$ domieszkowanych jonami Eu^{3+} i Eu^{2+} . Stwierdzono, że wzrost rozmiaru jonu M^+ nie ma zauważalnego wpływu na właściwości luminescencyjne ortofosforanów domieszkowanych jonami Eu^{3+} natomiast powoduje obniżenie energii przejść z przeniesieniem ładunku (CTS). Wykazano również, że w przypadku jonów Eu^{2+} wraz ze wzrostem rozmiaru jonu M^+ następuje zbliżanie się do siebie pasm emisyjnych co jest związane ze zwiększeniem prawdopodobieństwa lokowania się jonów w pozycji Ca(1).

Podsumowując, praca stanowi samodzielny, oryginalny i ciekawy dorobek naukowy Autora. Dowodzi dużej biegłości Doktoranta w zakresie fizyki zjawisk zachodzących w domieszkowanych jonami lantanowców materiałach dielektrycznych, technik eksperymentalnych oraz metod ich analizy. Opracowano nowe techniki otrzymywania domieszkowanych jonami ziem rzadkich fosforanów, zebrano bogaty materiał doświadczalny, który następnie został umiejętnie zinterpretowany. Dodatkowo, otrzymane materiały były badane pod kątem potencjalnych zastosowań jako luminofory doświetlenia PC-WLED, co

jest ważną i bardzo aktualną dziedziną badań. Wskazane byłoby jednak poszerzenie prowadzonych badań o pomiary i analizę bezwzględnych wydajności kwantowych materiałów.

Stwierdzam, że rozprawa doktorska Pana mgra Adama Watrasa spełnia z nadmiarem wymagania ustawy o tytule i stopniach naukowych i wnoszę o dopuszczenie jej Autora do publicznej obrony.

A handwritten signature in black ink, appearing to read "Michał Krawiec". The signature is written in a cursive style with a large, stylized initial 'M'.