

Wrocław, 06.12.2016.

Prof. dr hab. Eugeniusz Zych
Kierownik Zespołu Materiałów Luminescencyjnych
tel.: (71) 375 7248
e-mail: eugeniusz.zych@chem.uni.wroc.pl

RECENZJA ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

Pani Mgr Dagmary Stefańskiej

Praca doktorska Pani mgr Dagmary Stefańskiej nosi tytuł „Synteza oraz właściwości spektroskopowe krzemianów i glinokrzemianów domieszkowanych jonami Eu^{3+} , Ce^{3+} , Eu^{2+} ”. Rozprawa powstała w Instytucie Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN we Wrocławiu, w Zakładzie Spektroskopii Stanów wzbudzonych, a jej promotorem jest prof. dr hab. Przemysław Dereń. Badania były finansowane w ramach projektu „Nowe wydajne luminofory do oświetlenia i koncentratorów słonecznych” POIG.01.01.02-02-006/09 współfinansowanych przez Europejski Fundusz Rozwoju Regionalnego w ramach programu Innowacyjna Gospodarka oraz projektu NCN, który Autorka identyfikuje jedynie podając numer decyzji: DEC- 2013/11/N/ST5/01986.

Rozprawa liczy 159 stron i zawiera 134 cytowania literaturowe. Układ rozprawy jest klasyczny. W pierwszej części Autorka wprowadza czytelnika w tematykę właściwości fizykochemicznych lantanowców, bardziej szczegółowo dyskutuje właściwości spektroskopowe trzech tytułowych jonów, Ce^{3+} , Eu^{3+} oraz Eu^{2+} , by w końcu przedstawić dwa modele wyznaczania położenia poziomów 4f oraz 5d jonów lantanowców w przerwie energii wzbronionej matrycy. W kolejnej części Autorka prezentuje właściwości fizykochemiczne związków na bazie krzemu i glinu. Wprowadzenie kończy uzasadnienie wyboru matryc dla luminoforów będących przedmiotem rozprawy. W kolejnych częściach Autorka przedstawia kolejno badane materiały od strony ich struktury krystalicznej, prezentuje sposoby ich syntezy zarówno w formie niedomieszkowanej (Autorka mówi „czystego”, co jest określeniem często stosowanym, ale jednak żargonowym i szczególnie w tekście pisanym nie powinno być używane), jak i

domieszkowane wybranymi jonami lantanowców. Następnie Autorka prezentuje stosowane metody badawcze – dyfraktometrię proszkową, i metody spektroskopii elektronowej: pomiary widm emisji i wzbudzenia, czasów życia luminescencji (osobiście preferowałbym w tym kontekście określenie „czasy zaniku luminescencji”) i wreszcie pomiarów wydajności kwantowej emisji oraz spektroskopowe pomiary temperaturowe. Wreszcie w rozdziale 5. Autorka prezentuje wyniki eksperymentalne i ich dyskusję. Rozdział ten podzielony jest na podrozdziały poświęcone konkretnym materiałom. W przypadku każdego luminoforu utrzymany jest analogiczny schemat prezentacji, co przydaje rozprawie przejrzystości. Prezentację i dyskusję wyników Autorka kończy podsumowaniem i wnioskami. Rozprawę kończy prezentacja dorobku Autorki, spis rysunków, spis tabel i lista cytowanych pozycji literaturowych.

Pani Dagmara Stefańska jest współautorką ośmiu publikacji opublikowanych w dobrych czasopismach o zasięgu międzynarodowym. Na załączonej liście (strona 147) w przypadku pozycji 2. i 4. nie podano czasopisma. W dorobku Autorki są też trzy zgłoszenia patentowe oraz dwa wyróżnienia na targach w konkursach Innowacje 2012 oraz Innowacje 2013. Wskazuje to na dużą aktywność badawczą Autorki rozprawy oraz dużą wartość merytoryczną Jej badań.

W pierwszej części rozprawy Autorka ma tendencję do niepotrzebnego rozpisywania się o sprawach mniej istotnych, a z drugiej strony pobieżnego traktowania problemów, które warto było omówić nieco szerzej. Na przykład, omawiając właściwości spektroskopowe jonów, które następnie Autorka wykorzystuje w swoich badaniach, Pani Stefańska robi to, w mojej ocenie, nadmiernie pobieżnie. Zabrakło mi np. informacji o zakresach użytecznych, efektywnych wzbudzeń (absorpcji) tych jonów, w szczególności o przejściach f-d oraz typu charge transfer (CT), o czasach zaników ich emisji itp.

Opisując metody syntezy badanych związków chemicznych i materiałów Pani mgr Stefańska pisze, na przykład na stronie 50, przy syntezie $K_4SrSi_3O_9$, że „Opracowana metoda syntezy pozwoliła na obniżenie temperatury krystalizacji $K_4SrSi_3O_9$ o 100 °C oraz skrócenie czasu wygrzewania o 8 godzin w stosunku do metod otrzymywania opisanych w literaturze.” Może szkoda, że czytelnik nie znajduje w tym miejscu informacji na czym modyfikacja metody polegała i na czym polega różnica w porównaniu z danymi literaturowymi. Przeczytanie całej rozprawy pozwala te

informacje uzyskać, ale są one rozproszone, zamiast być jasno wyartykułowane w odpowiednim, jednym miejscu.

Na stronie 57 Autorka pisze o średnim rozmiarze krystalitów w jednym z preparatów, który wyznaczyła na „podstawie zmierzonych dyfraktogramów”. Niestety nie podaje informacji, choćby najkrótszej, jaką metodą to zrobiła. Domyślam się, że korzystała ze wzoru Scherrera, ale tej informacji brak.

Czytelnikiem rozprawy Pani mgr Dagmary Stefańska targają sprzeczne odczucia i emocje. Z jednej strony widać jak bogaty materiał doświadczalny Autorka zgromadziła i jak starała się go możliwie szeroko zinterpretować by wyciągnąć dobrze udokumentowane wnioski. To trzeba docenić. Z drugiej strony, czuć też, że tekst rozprawy powstawał w pewnym pośpiechu i od strony językowej bardzo by zyskał gdyby poddany został dodatkowej, spokojnej korekcie. Bardziej precyzyjny język podniósłby ogólny poziom rozprawy w istotnym stopniu.

Badania wszystkich materiałów prezentowane są według bardzo podobnego schematu, co ułatwia czytanie i rozumienie całości wyników. W dalszej części skupię się głównie na wynikach badań spektroskopowych, gdyż to one stanowią zasadniczą i najważniejszą część rozprawy.

Mg_{0.5}Ca₂Si_{1.5}AlO₇:Eu

Bogaty zestaw badań fizykochemicznych, głównie spektroskopowych dobrze charakteryzuje własności tego luminoforu. W odniesieniu do interpretacji i wniosków Autorki pojawiają się pewne pytania. Analizując luminescencyjne właściwości Mg_{0.5}Ca₂Si_{1.5}AlO₇ aktywowanego jonami Eu²⁺, Pani mgr Stefańska stwierdza, że bardzo niskiej intensywności pasmo około 290 nm w widmie wzbudzenia emisji 425 nm to efekt absorpcji do poziomu e_g rozszczepionych stanów 5d jonów Eu²⁺. Rodzi to pytanie o powody tak małej intensywności tego przejścia w widmie wzbudzenia. Chętnie usłyszałbym komentarz Autorki na ten temat w trakcie obrony doktoratu. Autorka stwierdza też, że pasmo emisyjne z maksimum około 525 nm to efekt wbudowania się jonu Eu²⁺ w pozycje innych niż Ca²⁺. Wszakże we wcześniejszych rozważaniach Autorka wyraźnie wskazywała, wręcz podkreślała, że podstawianie jonów Mg²⁺, nie mówiąc o Al³⁺ lub Si⁴⁺ nie wydaje się prawdopodobne w tej matrycy. Jak te dwa stwierdzenia ze sobą pogodzić? Pomiary niskotemperaturowe (5 K) dla tego materiału to

widma emisji i zaniki luminescencji. Niezrozumiały jest dla mnie brak pomiarów widm wzbudzenia w tych warunkach. Przyniosłyby, można wnosić, nową wiedzę użyteczną dla zrozumienia właściwości tego luminoforu. Przydatne byłyby choćby przy dyskusji schematu przedstawionego na Rys. 33, na którym Autorka proponuje m. in. temperaturowo stymulowany tunelowy mechanizm transferu energii między jonami Eu^{2+} o różnych symetriach miejscowych. W opisie tego schematu Autorka mówi o „...transferze elektronu przez punkt s...”. Wyrażenie to jest dla mnie niezrozumiałe. Obliczając odległość poziomego emisyjnego 5d jonu Eu^{2+} od pasma przewodnictwa Autorka korzysta z wartości temperatury wygaszania temperaturowego, $T_{0.5}$, obliczonej przyjmując jako odniesienie parametry emisji w temperaturze pokojowej. Z danych eksperymentalnych wynika jednak (np. Rys. 34b), że dla emisji zielonej w tym materiale już w pokojowej temperaturze mamy najprawdopodobniej do czynienia z pewnym wygaszaniem temperaturowym. Jeśli tak, to dokładna analiza wymagałaby pomiarów intensywności także poniżej 300 K. W takcie obrony Autorka mogłaby się odnieść do tego problemu. W przypadku rozważanego materiału Autorka nie uzyskała pełnej redukcji europu do Eu^{2+} . Pani mgr Stefańska przy tej okazji nazywa próżnię atmosferą silnie redukującą. Chemicznie trudno te warunki uznać za silnie redukujące. Próżnia jest raczej lekko redukująca. Z pewnością atmosfera mieszaniny azotu z wodorem, którą także stosowała, ma bardziej redukujący charakter.

Niestety, jak wspominałem wcześniej, wartość merytoryczna analizy dużo traci ze względu na nieprecyzyjność języka i błędy które zakwalifikowałbym do usterek edytorskich. Na przykład na stronie 82 Autorka stwierdza, że po zajęciu wszystkich położań wysokosymetrycznych jony Eu^{2+} lokują się w otoczeniach niskosymetrycznych. Stwierdzenie to pada w kontekście próbek zawierających do 2% Eu. Wynikałoby z tego, że wysokosymetrycznych pozycji jest raptem nie więcej niż 2%. Jest to więc skrót myślowy, który idzie tak daleko, że staje się merytorycznie błędny. W pracy takich przypadków jest więcej, niestety i wpływają one istotnie na odbiór rozprawy przez czytelnika. Szkoda, bo wyniki eksperymentalne są bardzo wartościowe, ważne i poprzez publikacje będą miały swoje ważne miejsce w literaturze naukowej.

K₄BaSi₃O₉ Eu³⁺

Autorka stwierdziła, że w przypadku tego materiału redukcja europu do Eu²⁺ nie była możliwa, i że oznacza to iż: „...poziom podstawowy 5d Eu²⁺ leży w bliskiej odległości od dna pasma przewodnictwa lub bezpośrednio w nim.” W zdaniu tym, określenie „poziom podstawowy 5d” jest niepoprawne i jest efektem za daleko idącego skrótowego myślowego. Szkoda, że Autorka nie napisała na jakiej podstawie stwierdziła, że redukcja nie zaszła. Domyślam się, że nie obserwowała emisji jonów Eu²⁺. Jeśli tak, to wszakże wcale nie jest pewne, że redukcja nie zaszła, bo mogła zajść, ale poziom emisyjny, a więc wzbudzony (5d) jest w paśmie przewodnictwa i stąd wygaszanie luminescencji. To jednak moje dywagacje na podstawie domysłów, jak wspomniałem. Ta sprawa, spokojnie i solidnie opisana, przydałaby rozprawie merytorycznej wartości i naukowej powagi.

Przy braku emisji Eu²⁺ mgr Stefańska przebadala materiał aktywowany jonami Eu³⁺. Na Rys. 51 Autorka przedstawia krzywe zaniku luminescencji w tym materiale, ale ani w tekście, ani w podpisie rysunku nie podaje jaką długość fali monitorowała wykonując pomiar. To istotne, bo wnioskuje z danych eksperymentalnych, że jony Eu³⁺ okupują dwie różne lokalizacje w sieci krystalicznej. Byłoby dużą pomocą przeprowadzić pomiary czasowo rozdzielcze, jeśli jest tak możliwość. W analizie procesu wygaszania emisji Eu³⁺ w tym materiale nie przekonują mnie równania na stronie 91, gdyż żadne z nich – w mojej ocenie - nie wskazuje na niepromieniste *drenowanie* energii z poziomu emisyjnego ⁵D₀. Oczekiwałbym komentarza Autorki w tej sprawie w trakcie obrony.

K₄SrSi₃O₉ Eu³⁺

W przypadku tego materiału Autorka na dwóch rysunkach, Rys. 53 i 54, zamieściła dwa różne dyfraktogramy wzorcowe (ICSD 240748), co recenzenta na chwilę skonfundowało. Prawidłowy wzorec jest na Rys. 54, jak mi się wydaje.

Analiza przeprowadzona dla spektroskopowych rezultatów tego materiału jest analogiczna jak dla jego barowego odpowiednika. Wyniki są nieco inne, ale nie drastycznie i można mówić o pewnym podobieństwie obydwu materiałów. Zależność temperaturowa emisji jest nawet lepsza niż dla odpowiednika barowego. Autorka mechanizm wygaszania emisji w wysokich temperaturach wyjaśnia w taki sam sposób jak dla matrycy barowej. Także i w tym przypadku Autorka mówi o niemożności

redukcji europu do Eu^{2+} , i rodzi to u mnie takie same pytania jak w przypadku związku barowego. Nie zmienia to faktu, że zakres przeprowadzonych badań jest szeroki i pozwolił dobrze scharakteryzować ten luminofor.

$\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}:\text{Eu}^{2+}$ oraz $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}:\text{Ce}^{3+}$

Materiały o powyższych składach Autorka otrzymała, jak i inne luminofory, w próżni lub mieszaninie azotu z wodorem. Bardzo dobra wydajność kwantowa związku aktywowanego Eu, około 90 %, oraz odporność na wygaszanie temperaturowe czynią z tego luminoforu bardzo wartościowy materiał luminescencyjny. Wykazuje dwie emisje, w tym czerwoną, z maksimum około 610 nm przy wzbudzeniu około 460 nm. Trochę szkoda, że Autorka nie zgromadziła jeszcze większej liczby danych eksperymentalnych o tej, czerwonej luminescencji. Nie znalazłem na przykład badań czasu zaniku tej emisji. Otwarte pozostaje też pytanie o źródło dwóch niezależnych pasm emisyjnych jonów Eu^{2+} w tej matrycy. Niemniej uważam, że jest to ważne osiągnięcie z punktu widzenia praktycznych zastosowań luminoforów. Pani mgr Stefańska słusznie wskazuje w swej rozprawie na zapotrzebowanie na tego typu luminofory ze strony współczesnego przemysłu oświetleniowego, wykorzystującego diody LED. W przypadku aktywacji tej matrycy jonami Ce^{3+} Autorka uzyskała materiał o emisji niebieskiej i zgromadziła dość szeroki materiał z badań fizykochemicznych. I choć pojawiają się jeszcze pytania, na które brak odpowiedzi, na przykład dlaczego emisja materiału zawierającego 0.1 % Ce tak silnie przesunięta jest w stronę niebieską widma – 411 nm vs. ~445 nm dla próbki 4%, to wyniki stanowią spójną całość i wymagały dużego nakładu czasu na badania i analizę ich rezultatów.

Podsumowując całość zaprezentowanych w rozprawie doktorskiej Pani mgr Dagmary Stefańskiej wyników, ich omówienia, interpretacji i wyciągniętych wniosków do najważniejszych rezultatów zaliczam:

1. Systematyczność badań oraz dobrze dobrane techniki fizykochemiczne pozwoliły na wyciągnięcie nie tylko istotnych wniosków co do spektroskopowych właściwości badanych materiałów luminescencyjnych, ale także poszerzyć interpretację w sposób umożliwiający lepiej umotywowane przewidywanie możliwości generowania

luminescencji 5d→4f w innych matrycach nieorganicznych. Szczególnie wykazanie, że kurczowe trzymanie się zasady wprowadzonej jeszcze przez G. Blassego, a mówiącej, że tzw. sztywność matrycy jest zasadniczym elementem, który należy rozważać przy takich analizach, jest błędne winno być w tym kontekście wyeksponowane.

2. Obliczenie przerwy energetycznej pasmo walencyjne-pasmo przewodnictwa dla badanych matryc oraz określenie położenia stanów podstawowych lantanowców Ln^{3+} oraz Ln^{2+} w tych matrycach.
3. Opracowanie nowych metod syntezy badanych matryc i ich wersji aktywowanych redukujących temperatury i czasy procesów.

Autorka podkreśla też wagę wykazania wpływu warunków syntezy na położenie poziomów energetycznych aktywatorów w zakresie przerwy energetycznej matryc. Osobiście uważam, że to ważna obserwacja, ale efekt powinien zostać jeszcze szerzej przebadany, a wyniki szczegółowiej i krytycznie przeanalizowane. Nie umniejszam znaczenia tej obserwacji, ale uważam, że należy te badania jeszcze poszerzyć nim wyciągnie się finalne wnioski.

Wspomniałem już, że nad bardzo szerokim i wartościowym dorobkiem naukowym zaprezentowanym w rozprawie ciąży nadmiar usterek językowych, edytorskich i generalnie technicznych, które obniżają całościową ocenę rozprawy doktorskiej Pani mgr Dagmary Stefańskiej. Poniżej przedstawiam listę części tych usterek:

Strona 7: Fragment: „...jony Eu^{3+} oraz Ce^{3+} i Eu^{2+} , które generują szerokopasmową emisję w zakresie widzialnym.” Jest nieprecyzyjny gdyż trudno o jonie Eu^{3+} mówić, że generuje emisję szerokopasmową.

Strona 7: „Takie luminofory mogą być zastosowanie w oświetleniu LED jako komponenty światła białego.” To oczywiście skrót myślowy, ale zbyt daleko idący, bo przecież luminofory nie są komponentami światła, lecz je generują.

Strona 8: tzw. świetlówki zawierają „pary rtęci”, a nie jak pisze Autorka „opary rtęci”.

Strona 8: Autorka pisze że w tzw. białych diodach LED: „...białe światło powstaje w wyniku mieszania żółtej barwy luminoforu ($Y_3Al_5O_{12}:Ce$) z niebieskim światłem diody.” Znow mamy tutaj skrót myślowy, gdyż miesza się nie żółta barwa luminoforu lecz żółte światło emitowane przez tenże luminofor.

Strona 9: Autorka prezentując „Cel pracy” pisze, że jest nim „opracowanie metody otrzymywania nowych krzemianów i glinokrzemianów” i przedstawia ich wzory chemiczne. Zaraz potem pisze jednak, już precyzyjnie i prawidłowo, że chodzi o opracowanie **nowych metod syntezy** tych związków.

Strona 12: Autorka twierdzi, że najmniej rozpowszechnionymi lantanowcami są Eu i Lu. Z tego co się orientuję, to mniej powszechny od Eu jest Tb.

Strona 12: Autorka stwierdza: „Wraz z zapełnianiem tej podpowłoki jądro coraz słabiej oddziałuje z elektronami zapełnionych, zewnętrznych powłok 5d i 6s.” Wszakże orbitale 5d lantanowców w stanie podstawowym co do zasady nie są okupowane, czyli nie są zapełnione (stąd możliwość wzbudzenia $4f \rightarrow 5d$).

Strona 13: Autorka wymienia rodzaje tlenków tworzonych przez lantanowce, ale zapomina o Tb_4O_7 , choć pisze o analogicznym tlenku prazeodymu.

Strona 14-15: Autorka wydaje się stosować wyrażenie „Term” zarówno do stanów o jednakowych liczbach S i L, jak i do konkretnych poziomów opisanych liczbami S, L i J. W zasadzie tylko to pierwsze użycie jest prawidłowe.

Strona 15: Rysunek 1 nie uwzględnia skali rozszczepień będących efektem prezentowanych oddziaływań – szkoda, bo schemat byłby bardziej czytelny i lepiej prezentował zasady powstawania stanów elektronowych w jonach lantanowców i ich struktury energetycznej.

Strona 17: Autorka mówi o „prędkości przejść”, ale lepiej byłoby stosować określenie „częstość/częstotliwość przejść”.

Strona 17, punkt 1.3.2.2. Autorka dyskutuje przejścia międzykonfiguracyjne, ale nie mówi nic o *zabronionych* przejściach f-d dla jonów drugiej połówki lantanowców, a jest to dobra okazja, by je choćby krótko omówić.

Strona 22: w równaniu (11) wielkości Γ_v oraz Γ_0 mają wedle Autorki wymiar s^{-1} . W takim razie nie są to czasy życia i termicznego wygaszania, jak pisze Autorka, lecz ich odwrotności, czyli częstości odpowiednich przejść.

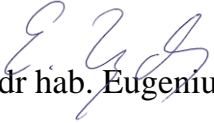
Strona 26: w podpisie Rys. 7 Autorka mówi o **poziomie** 5d jonu Eu^{2+} w sieci matrycy, a zaraz o **poziomach** 5d jonu Eu^{2+} w stanie wolnym. Jeśli już czynić takie rozróżnienie, to w stanie wolnym należałoby mówić o **poziomie**, a w matrycy o **poziomach**, czyli odwrotnie niż to Autorka czyni, a przy tym w zgodzie z tym co widać na rysunku.

Strona 74: Autorka używa określenia „...widmo wzbudzenia próbki...”, lecz to skrót myślowy i żargon, bo powinna pisać o widmie wzbudzenia emisji o konkretnej długości fali, szczególnie, że są w materiale dwa pasma emisyjne.

W pracy powtarza się kilkakrotnie wyrażenie „z pośród” zamiast „spośród”, a na stronie 61: „nie możliwa była” zamiast „niemożliwa była”.

Mam świadomość, że w tak dużym tekście, zwykle pisanym pod presją czasu, trudno uniknąć pewnej liczby usterek językowych, edycyjnych i podobnych. Szkoda wszakże, że w tej, merytorycznie wartościowej, pracy jest ich tak dużo.

Pomimo wspomnianych usterek nie mam wątpliwości, że rozprawa doktorska Pani mgr Dagmary Stefańskiej spełnia ustawowe i zwyczajowe wymogi stawiane rozprawom doktorskim. Wnoszę o dopuszczenie Pani mgr Dagmary Stefańskiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.


Prof. dr hab. Eugeniusz Zych