

Profesor dr hab. Witold Ryba-Romanowski

Wrocław, 2016-05-02

Instytut Niskich Temperatur

i Badań Strukturalnych PAN im. W. Trzebiatowskiego

ul. Okólna 2, 50-422 Wrocław

Recenzja Rozprawy Doktorskiej

Mgr inż. Adama Watrasa

Zatytułowanej:

„Zbadanie właściwości spektroskopowych pirofosforanów oraz ortofosforanów domieszkowanych jonami europu”

Przedłożona do recenzji rozprawa doktorska została wykonana w Oddziale Spektroskopii Optycznej Instytutu Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN im. W. Trzebiatowskiego. Promotorem rozprawy jest prof. dr hab. Przemysław Dereń. Rozprawa liczy 149 stron, w tym 6 stron z bibliografią źródłową obejmującą 127 odnośników literaturowych, 4 strony zawierające wykaz ilustracji, oraz 4 strony zawierające spis patentów i publikacji własnych Autora rozprawy.

Tekst rozprawy został podzielony formalnie na 5 rozdziałów zatytułowanych kolejno: „Wstęp i cel pracy”, „Część teoretyczna”, „Część eksperymentalna”, „Wyniki badań i ich analiza” oraz „Wnioski”. W pierwszym rozdziale Autor wyraźnie precyzuje cel badań objętych rozprawą, a mianowicie opracowanie metody syntezy pirofosforanów MYP_2O_7 ($\text{M}=\text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) i ortofosforanów $\text{Ca}_9\text{ZMg}(\text{PO}_4)_7$ ($\text{Z} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$) domieszkowanych jonami europu, oraz określenie wpływu jonów M i Z odpowiednio, na ich właściwości strukturalne i spektroskopowe. Aby osiągnąć zamierzony cel Autor wytworzył materiały metodą zol-żel i metodą spaleniową i przeprowadził pomiary wytworzonych próbek metodami rentgenografii strukturalnej, mikroskopii skaningowej, rozpraszania ramanowskiego i spektroskopii optycznej.

W rozdziale „Część teoretyczna” Autor przedstawia klasyfikację fosforanów i opisuje strukturalne charakterystyki pirofosforanów i ortofosforanów a następnie opisuje związane

właściwości jonów lantanowców. Wprowadza podstawowe definicje odnoszące się do zjawisk optycznych w ośrodkach dielektrycznych zawierających jony lantanowców, w szczególności natury przejść wewnątrz-konfiguracyjnych $4f^n - 4f^n$, między-konfiguracyjnych $4f^n - 4f^{n-1}5d$ i przejść przeniesienia ładunku metal-ligand. Przedstawia zarysy teorii pozwalających interpretować wyniki doświadczalne, między innymi modelu Judda-Ofelta, fenomenologicznego prawa przerwy energetycznej oraz modelu Strucka-Fongera.

Uważam, że ta część rozprawy spełnia zamierzone zadania. Zapoznaje czytelnika ze stanem wiedzy o rozważanych zjawiskach i badanych materiałach. Zawiera informacje o dotychczasowych dokonaniach a bogata dokumentacja bibliograficzna (110 odnośników literaturowych) ułatwia dotarcie do prac źródłowych. Dowodzi ponadto, że Autor posiadał wiedzę niezbędną dla rozwiązania zaplanowanego zagadnienia.

W rozdziale zatytułowanym „Część eksperymentalna” Autor opisuje szczegółowo etapy wytwarzania pirofosforanów $KYP_2O_7:Eu^{3+}$ i $CsYP_2O_7:Eu^{3+}$ metodą spaleniwą, pirofosforanów $RbYP_2O_7:Eu^{3+}$ metodą zol-żel i ortofosforanów $Ca_9ZMg(PO_4)_7:Eu^{3+}$ ($Z = Li, Na, K$) metodą cytrynianową. W kolejnych akapitach podaje zwięźle informacje o aparaturze i warunkach pomiarów technikami dyfraktometrii proszkowej, rozpraszania ramanowskiego i skaningowej mikroskopii elektronowej. Bardziej obszernie opisuje techniki pomiaru widm wzbudzenia, widm emisji i krzywych zaniku emisji przedstawiając schematycznie układy pomiarowe i precyzując ich parametry.

Wyniki badań własnych i ich interpretacje Autor przedstawił w rozdziale zatytułowanym „Wyniki badań i ich analiza”. Pierwsza część rozdziału jest poświęcona właściwościom pirofosforanów KYP_2O_7 , $RbYP_2O_7$ i $CsYP_2O_7$ zawierających jony trójwartościowego europu o stężeniach od 1% do 5%. Organizacja tych akapitów powiela zasadniczo niezmienny schemat obejmujący prezentacje wyników pomiarów rentgenograficznych, widm rozpraszania ramanowskiego, widm luminescencji i krzywych zaniku luminescencji wraz z ich opisem i interpretacją. W drugiej części zamieszczono wyniki badań ortofosforanów $Ca_9LiMg(PO_4)_7$ i $Ca_9NaMg(PO_4)_7$ oraz $Ca_9KMg(PO_4)_7$ zawierających jony Eu^{3+} o stężeniach od 1% do 15%. Podobnie jak w pierwszej części rozdziału Autor prezentuje i interpretuje wyniki pomiarów rentgenograficznych, widm rozpraszania rentgenowskiego, widm wzbudzenia, widm luminescencji i krzywych zaniku luminescencji. Ponadto, zamieszcza i interpretuje wyniki pomiarów wspomnianych powyżej

układów, w których wartościowość jonów europu została obniżona do drugiego stopnia na drodze wygrzania próbek w atmosferze redukującej o składzie 10% H₂ i 90% N₂.

Uzyskane wyniki utworzyły obszerny zbiór danych umożliwiające uogólnienia odnośnie zjawisk wzbudzenia, procesów relaksacji promienistych i mechanizmów wygaszania luminescencji w badanych materiałach.

Moim zdaniem najważniejsze osiągnięcia rozprawy zawierają się w następujących wnioskach:

- wykazanie, że jony Eu³⁺ w pirofosforanach MYP₂O₇ (M=K, Rb, Cs) lokują się w dwóch nierównocennych położeniach, różniących się lokalną symetrią i siłą pola krystalicznego i w konsekwencji przejawiają odmienne charakterystyki spektralne luminescencji;
- wykazanie, że temperatura wygaszania luminescencji z poziomu ⁵D₀ jonu Eu³⁺ w pirofosforanach MYP₂O₇ wzrasta wraz ze wzrostem rozmiaru metali alkalicznych M w sekwencji K, Rb, Cs i przypisanie tej zależności zjawisku termicznego obsadzania wyżej leżących poziomów energetycznych jonu europu;
- wykazanie, że wzrost rozmiaru jonów metali alkalicznych powoduje obniżenie energii pasma przeniesienia ładunku dla jonów europu w ortofosforanach Ca₉ZMg(PO₄)₇:Eu (Z = Li, Na, K) i powiązanie tej zależności ze zjawiskiem wygaszania luminescencji z poziomu ⁵D₀ jonu Eu³⁺;
- wykazanie, że wygrzewanie ortofosforanów Ca₉ZMg(PO₄)₇:Eu (Z = Li, Na, K) w atmosferze redukującej umożliwia uzyskanie układów luminoforów, w których jony europu występują na plus drugim stopniu utlenienia i charakteryzują się szerokopasmową emisją pokrywającą cały niemalże zakres widzialny widma, przy czym wzrost rozmiaru jonów metali alkalicznych wpływa niejednolicie na zmiany położenia pasm emisji jonów Eu³⁺ lokowanych w trzech różnych pozycjach krystalograficznych.

Obowiązkiem recenzenta jest zwrócić uwagę na niedostatki rozprawy. Nie znalazłem ich wiele, ale nie mogę pozostawić bez komentarza następujących sformułowań i opinii Autora:

- w widmach wzbudzenia emisji Eu³⁺ w pirofosforanach MYP₂O₇ dla M=K i ortofosforanach Ca₉ZMg(PO₄)₇ widoczne są intensywne, szerokie i nieco asymetryczne pasma przypisane mechanizmowi przeniesienia ładunku. Dyskutując ich charakter Autor stwierdza, że pasma te zawierają dwie składowe i w przypadku matrycy KYP₂O₇ podaje

spektralne pozycje ich wierzchołków z niezwykle wysoką dokładnością: $\lambda = 192,6 \text{ nm}$ i $\lambda = 219,6 \text{ nm}$ (Strona 59). Jak rozumiem, wyniki te uzyskał na drodze numerycznego rozkładu pasma zakładając, że istnieją tylko dwie składowe. Trzeba jednak pamiętać, że w ten sposób można z powodzeniem rozłożyć to pasmo na dowolną liczbę składowych, zależnie od potrzeb;

- na Rysunkach 4.18, 4.25, 4.32 Autor porównuje widma luminescencji układów $\text{MYP}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$ wzbudzane dwoma różnymi długościami fali i zapisane w 10 K. W tym miejscu warto było wspomnieć dlaczego wybrano te długości fali i jakie były charakterystyki widma wzbudzanego w innych zakresach spektralnych. Przedstawione widma luminescencji wykazują istotne różnice intensywności i dystrybucji spektralnej linii odpowiadających przejściom z poziomu $^5\text{D}_0$ implikując istnienie nierównocennych pozycji jonu Eu^{3+} . Zatem, wartości prędkości przejść promienistych z poziomu $^5\text{D}_0$ obliczone uproszczoną analizą Judda-Ofelta na podstawie widm luminescencji zarejestrowanych w temperaturze pokojowej przy wzbudzeniu w pobliżu 392 nm odpowiadają uśrednieniu udziałów jonu europu w nierównocennych pozycjach;

- wspomniana powyżej nieokreśloność jest jeszcze bardziej znacząca w przypadku matryc $\text{Ca}_9\text{ZMg}(\text{PO}_4)_7$ w których jony Eu^{3+} są lokowane prawdopodobnie w trzech nierównocennych pozycjach. Ponadto, Autor stwierdził na podstawie badań strukturalnych, że wzrost stężenia jonów europu powyżej 4% w $\text{Ca}_9\text{LiMg}(\text{PO}_4)_7$ i $\text{Ca}_9\text{NaMg}(\text{PO}_4)_7$ oraz 3% w $\text{Ca}_9\text{KMg}(\text{PO}_4)_7$ powoduje powstawanie dodatkowych faz krystalicznych. W tym świetle, jednoznaczność prędkości przejść promienistych podanych dla stężeń europu powyżej 5% w tabelach 4.18, 4.20 i 4.22 jest dyskusyjna;

- wydaje się, że atomy alkaliczne z pierwszej grupy od Li do Cs, niezasłużenie awansowały w rozprawie do drugiej grupy metali ziem alkalicznych (w tekście, a nawet w tytułach podrozdziałów 4.1.8 i 4.2.11)

Powyższe uwagi nie umniejszają istotnie wartości rozprawy, która oceniam bardzo wysoko. Autor wykazał dobre opanowanie metod wytwarzania badanych materiałów. Otrzymane materiały poddał kompleksowym badaniom przy użyciu metod rentgenograficznych, mikroskopowych i spektroskopowych. Przeprowadził racjonalną interpretację uzyskanych wyników, formułując uzasadnione wnioski. Reasumując uważam, że rozprawa doktorska zawiera szereg nowych, oryginalnych i wartościowych wyników, które stanowią znaczący wkład do wiedzy o nanokrystalicznych materiałach luminescencyjnych.

Sytuuje się ona we współczesnym nurcie badań w obszarze nanotechnologii i właściwości nanomateriałów. Warto w tym miejscu zwrócić uwagę, że mgr inż. Adam Watras opublikował jako współautor część wyników objętych rozprawą w renomowanych czasopismach naukowych, między innymi w Optical Materials, Journal of Luminescence, Crystal Growth and Design, Journal of Alloys and Compounds.

Stwierdzam zatem, że rozprawa doktorska mgr inż. Adama Watrasa spełnia warunki określone w ustawach i wnioskuję o dopuszczenie jej Autora do dalszych etapów przewodu doktorskiego.