



Wrocław, 03.05.2019

dr hab. Paula Gawryszewska-Wilczyńska
Uniwersytet Wrocławski,
Wydział Chemii,
ul. F. Joliot-Curie 14,
50-383 Wrocław, Poland
tel.: 71 375 7475
e-mail: paula.gawryszewska@chem.uni.wroc.pl

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Bartosza Bondzior

Pan mgr Bartosz Bondzior przedstawił do oceny rozprawę doktorską zatytułowaną „Spectroscopic properties of $M_3Sc(BO_3)_3$, $Ba_2M(BO_3)_2$, $M_2ScLi(B_2O_5)_2$ ($M = Ba, Sr, Ca, Mg$) and $LnMgB_5O_{10}$ ($Ln = La, Y$) borates doped with Eu^{3+} , Eu^{2+} , Ce^{3+} and Cr^{3+} ions”, wykonaną w Instytucie Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych im. Włodzimierza Trzebiatowskiego Polskiej Akademii Nauk we Wrocławiu pod kierunkiem prof. dr hab. Przemysława Derenia.

Rozprawa dotyczy bardzo aktualnej tematyki badawczej dotyczącej wpływu modyfikacji struktury na właściwości spektroskopowe związków. Badania przeprowadzono na przykładzie serii oksoboranów domieszkowanych wybranymi jonami lantanowców (Eu^{3+} , Eu^{2+} , Ce^{3+}) oraz jonem Cr^{3+} .

Dysertacja jest napisana w języku angielskim i zajmuje 165 stron. Autor podzielił ją na 6 rozdziałów oraz podsumowanie końcowe, spis rysunków (113 rysunków), spis tabel (26 tabel), spis skrótów, listę własnych publikacji oraz spis cytowanej literatury (104 pozycje) zachowując właściwe proporcje pomiędzy poszczególnymi jej częściami. Rozdział pierwszy składa się z 5 podrozdziałów. W trzech pierwszych Autor omówił właściwości fizykochemiczne różnych klas oksoboranów, dotychczasowy stan wiedzy dotyczący ich badań jako materiałów luminescencyjnych (podrozdział 1.1), właściwości spektroskopowe jonów lantanowców (podrozdział 1.2) oraz właściwości spektroskopowe jonów metali przejściowych na przykładzie Cr^{3+} (podrozdział 1.3). Podrozdziały 1.4 i 1.5 zawierają cel pracy oraz opis użytych metod eksperymentalnych: dyfrakcji rentgenowskiej (XRD) i spektroskopowych metod emisyjnych (widma emisji, widma wzbudzenia emisji oraz

czasu zaniku emisji w zakresie temperatury od 300 do 10 K, pomiary temperaturozależnej luminescencji w zakresie od 77 do 800 K). Pominięty został opis metody spektroskopii absorpcyjnej, którą Autor wykorzystywał w rozdziale 4 dysertacji. Rozdziały 2-6 zawierają wyniki i dyskusje rezultatów otrzymanych dla poszczególnych grup związków, a układ każdego rozdziału jest następujący: opis struktury krystalicznej sieci macierzystej i dyskusja wyników krystalograficznych dotycząca czystości fazowej otrzymanych związków, opis syntezy, wyniki i dyskusja rezultatów spektroskopowych oraz krótkie podsumowanie. Każdy rozdział dotyczy jednej grupy związków domieszkowanych różnymi, wymienionymi powyżej, jonami metali. Krótkie podsumowanie po każdym rozdziale ze względu na wielość badanych układów ułatwia zapoznanie się z materiałem dysertacji. Doktorant jest współautorem 12 publikacji (w tym 3 prac z zakresu badań związanych z pracą doktorską), jednego patentu oraz 10 komunikatów na konferencjach, w których był zawsze pierwszym autorem.

W rozdziale 1 Doktorant w sposób przekonujący uzasadnia wybór tematyki badawczej i jasno definiuje cel pracy, którym jest znalezienie korelacji między strukturalnym typem sieci macierzystej oksoboranów i wpływem modyfikacji struktury oksoboranów na właściwości spektroskopowe otrzymanych luminoforów. Badania obejmują: wpływ struktury różnych typów sieci macierzystych oksoboranów, wpływ modyfikacji strukturalnych każdej z sieci uzyskanych przez podstawianie jonu berylowca innymi jonami ziem alkalicznych, wpływ modyfikacji strukturalnych spowodowanych podstawianiem jonu lantanu jodem itru na właściwości luminescencyjne. Do modyfikacji struktury użyto jonów następujących berylowców Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} i Ba^{2+} uzyskując różny stopień zmian strukturalnych sieci macierzystej. Jako sondy optyczne pozwalające śledzić zmiany otoczenia, symetrii i liczby dostępnych pozycji krystalograficznych w sieciach macierzystych użyto jonów Eu^{3+} , Eu^{2+} , Ce^{3+} i Cr^{3+} . Wybrane jony domieszek pozwoliły również określić położenie poziomów elektronowych 4f i 5d trój- i dwudodatnich jonów lantanowców w domieszkowanych związkach. Sieci macierzyste zostały dobrane w taki sposób, że uwzględniają zróżnicowanie struktur oksoboranów. Autor prowadził badania dla oksoortoboranów (typu $M_3Sc(BO_3)_3$ i $M_2Mg(BO_3)_3$) w których występują płaskie aniony BO_3^{3-} ; dla pirooksoboranów (typu $M_2ScLi(B_2O_5)_2$) w których aniony $B_2O_5^{4-}$ tworzone są przez dwie grupy $[BO_3]$ połączone za pośrednictwem jednego wspólnego atomu tlenu oraz dla oksoboranów o złożonej strukturze (typu $LnMgB_5O_{10}$), w której dwie grupy $[BO_3]$ i trzy grupy $[BO_4]$ tworzą ośmioczłonowe pierścienie. Natomiast przegląd

literatury dotyczący oksoboranów jako materiałów luminescencyjnych jest krótki i opracowany został na podstawie 17 odnośników literaturowych, należy jednak podkreślić, że Autor odnosi się do najnowszych badań z zakresu spektroskopii związków lantanowców w fazie stałej przy dyskusji wyników własnych, co umiejscawia dokonania Autora w kontekście prowadzonych aktualnie badań międzynarodowych. W podrozdziale 1.5 rozdziału 1 opisano instrumentalne metody eksperymentalne, wydaje się, że korzystne byłoby umieszczenie w tym miejscu również opisów syntezy, pozwoliłoby to Autorowi uniknąć niepotrzebnych powtórzeń i kontrolować uwzględnienie w opisie syntez istotnych szczegółów takich jak stopień czystości używanych odczynników. Przy opisie części syntez Autor nie podał jakiej czystości odczynników używał np. w podrozdziale 3.2 (str. 68) brak informacji dla NaNO_3 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$; w podrozdziale 4.2 (str. 100) dla SrCO_3 , Li_2CO_3 ; w porozdziale 5.2 (str. 119) dla La_2O_3 i Y_2O_3 . Do otrzymania luminoforów Autor stosował klasyczną syntezę w ciele stałym.

W rozdziale 2 Doktorant omawia wyniki badań krystalograficznych i spektroskopowych dla sieci macierzystych typu $\text{Sr}_3\text{Sc}(\text{BO}_3)_3$, $\text{Sr}_{3-x}\text{Ba}_x\text{Sc}(\text{BO}_3)_3$ ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) i $\text{Ba}_3\text{Sc}(\text{BO}_3)_3$ domieszkowanych jonami Eu^{3+} , Eu^{2+} i Ce^{3+} . W otrzymanych związkach typu $\text{Ba}_3\text{Sc}(\text{BO}_3)_3$ i $\text{Sr}_{3-x}\text{Ba}_x\text{Sc}(\text{BO}_3)_3$ jony Ba^{2+} zajmują 4, a jony Sc^{3+} 2 nieekwiwalentne pozycje strukturalne, co powoduje, że są to układy złożone, trudne do interpretacji. Ograniczenie, w stosunku do sieci macierzystej z kationem Ba^{2+} , ilości pozycji węzłowych dostępnych dla jonów domieszki następuje w związku $\text{Sr}_3\text{Sc}(\text{BO}_3)_3$, w którym jon Sr^{2+} zajmuje jedną a Sc^{3+} dwie pozycje węzłowe. W oparciu o: znajomość symetrii punktowej jonów Ba^{2+} , Sc^{3+} i Sr^{2+} oraz odległości jon metalu – atom tlenu, analizę linii starkowskich w niskotemperaturowych widmach emisyjnych jonu Eu^{3+} (10 K), analizę krzywych zaniku emisji $^5\text{D}_0$ monitorowanej dla promieniowania o długości fali 612 i około 595 nm, jak również analizę położenia pasm CT w widmach wzbudzenia Autor dokonuje oceny możliwości lokowania się jonów Eu^{3+} w miejsce jonów Ba^{2+} i Sc^{3+} . Przeprowadza również analizę zmian symetrii układów domieszkowanych jonami Eu^{3+} podczas podstawiania Ba^{2+} jonem Sr^{2+} wykazując wpływ wielkości współczynnika załamania światła na intensywność pasma nadczułego. Pewne zastrzeżenia budzi zastosowanie teorii Judda-Ofelta do układów, w których jon Eu^{3+} zajmuje kilka nieekwiwalentnych pozycji krystalograficznych w strukturze i wartości parametrów intensywności Ω nie są wyznaczane dla jonów Eu^{3+} o konkretnej symetrii punktowej. Odnośnie pomiaru widm emisji i wzbudzenia emisji dla

powyższych układów wydaje się, że przy kilku nieekwiwalentnych pozycjach jonu Eu^{3+} w strukturze zasadny byłby pomiar widm wzbudzenia emisji dla $\text{Ba}_3\text{Sc}(\text{BO}_3)_3:2\% \text{Eu}$ i $\text{Sr}_3\text{Sc}(\text{BO}_3)_3:2\% \text{Eu}$ przy monitorowaniu dla większej ilości odseparowanych linii emisyjnych np. przejścia $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$. Być może ułatwiłoby to zidentyfikowanie linii elektronowych, które mogłyby być użyte do selektywnego wzbudzenia. Z kolei zastosowanie selektywnego wzbudzenia przy niskotemperaturowych badaniach emisji w połączeniu z czasoworozdzielczą spektroskopią umożliwiłoby bardziej szczegółową analizę badanych układów. Należy jednak podkreślić, że Autor zdaje sobie sprawę ze złożoności i wielości czynników mających wpływ na zmiany właściwości fotofizycznych powyższych układów i na trudność ich kontrolowania. Autor dokonał również analizy wpływu modyfikacji struktury powyżej omawianych sieci macierzystych na właściwości luminescencyjne domieszek Eu^{2+} i Ce^{3+} . Wykazał istnienie emisji anomalnej Eu^{2+} w układach typu $\text{Ba}_3\text{Sc}(\text{BO}_3)_3$ i $\text{Sr}_{3-x}\text{Ba}_x\text{Sc}(\text{BO}_3)_3$ wynikającej z dwóch modów ekscytonów spułapkowanych na jonach domieszki utworzonych przy pozycjach Ba. Wykorzystał prosty model elektrostatyczny do wyjaśnienia różnicy energetycznej poziomów ITE, a przesunięcie poziomów ITE w kierunku wyższych energii wyjaśnił poszerzeniem przerwy energetycznej wynikającej z podstawienia jonu Ba^{2+} jonem Sr^{2+} . Zidentyfikował, która pozycja węzłowa Ba^{2+} zajmowana jest głównie przez jon Eu^{2+} . Wykazał, że niebieska emisja jonu Ce^{3+} , który lokuje się w pozycji węzłowej Ba(4) nie jest wrażliwa na modyfikacje struktury. W tej analizie zabrakło moim zdaniem informacji czy zmiany emisji nie mogą być spowodowane lokowaniem się jonów Sr^{2+} w różnych pozycjach węzłowych Ba^{2+} . Czy wartości czasów zaniku emisji Eu^{2+} podane w tabelce 2.8 są wartością średnią, bo krzywe czasów zaniku nie wydają się być monoeksponencjalne? Dla związku $\text{Sr}_3\text{Sc}(\text{BO}_3)_3$ domieszkowanego Eu^{2+} nie zaobserwowano emisji czy Autor mógłby wyjaśnić stwierdzenie: „No emission was observed for SrSBO, possibly due to instability of the Eu^{2+} ions in this structure.”

Rozdział 3 poświęcony jest analizie związków typu $\text{Ba}_2\text{Mg}(\text{BO}_3)_3$, $\text{Ba}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Mg}(\text{BO}_3)_3$, $\text{Ba}_2\text{Ca}(\text{BO}_3)_3$ domieszkowanych jonami Eu^{3+} , Eu^{2+} , Ce^{3+} i Cr^{3+} . Jony Ba^{2+} , Ca^{2+} bądź Mg^{2+} zajmują jedną pozycję krystalograficzną w strukturze, co znacznie ułatwia interpretację badań. Stosując różne długości fali promieniowania wzbudzającego Autor otrzymał widma emisyjne Eu^{3+} o różnych względnych stosunkach intensywności pasm, które odpowiadają dwóm różnym pozycjom jonów Eu^{3+} w strukturze. Stosując teorię Judda-Ofelta otrzymał parametry Ω , które w tym przypadku odnoszą się jonów Eu^{3+} o konkretnej symetrii punktowej. Nie podał jednak

z jakim błędem wyznaczone zostały parametry intensywności przejść i czy współczynniki rozgałęzienia luminescencji wyznaczone na ich podstawie odpowiadają wartościom rozgałęzienia luminescencji obliczonym wprost z widm emisyjnych. Dla związków domieszkowanych Eu^{2+} wykazał, zarówno dla widm emisji jak i czasów zaniku emisji, przejście emisji anomalnej Eu^{2+} zajmującego pozycję Ba^{2+} w emisję normalną Eu^{2+} zajmującego pozycję krystalograficzną $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$. Ta skokowa zmiana rodzaju emisji może jednak wynikać z dużych różnic w stężeniach jonów podstawianych.

Ponadto Autor wykazał dla sieci domieszkowanych Cr^{3+} , że możliwość wykorzystania tego jonu jako sondy optycznej jest ograniczone ze względu na tworzenie się par Cr-Cr.

Rozdział 4 obejmuje badania wpływu modyfikacji struktury pirooksoboranów typu $\text{Sr}_2\text{ScLi}(\text{B}_2\text{O}_5)_2:2\%\text{Eu}^{3+}$ i $\text{Sr}_{2(1-x)}\text{Ba}_{2x}\text{ScLi}(\text{B}_2\text{O}_5)_2:2\%\text{Eu}^{3+}$ (gdzie $x = 0.05, 0.1, 0.2, 0.35, 0.5$ i 0.75) na właściwości luminescencyjne. Stosując analogiczne metody jak w poprzednich rozdziałach wykazano, że jon Eu^{3+} lokuje się w dwóch pozycjach węzłowych Sr^{2+} i jednej pozycji węzłowej Sc^{3+} , przy czym dla małych wartości stężeń Eu^{3+} pozycje węzłowe Sc^{3+} są obsadzone preferencyjnie. Podstawienie Sr^{2+} przez jon Ba^{2+} powoduje odkształcenie struktury, obniżenie symetrii i skrócenie czasu zaniku emisji $^5\text{D}_0$. Wpływ podstawienia Sr^{2+} jonem Ba^{2+} na intensywność emisji jest natomiast różny i zależy od pozycji węzłowej, w której ulokował się jon Eu^{3+} . Dla $\text{Sr}_2\text{ScLi}(\text{B}_2\text{O}_5)_2$ przeprowadzono również badania wpływu różnej zawartości domieszki (0.1, 0.5, 1 i 2%) na właściwości luminescencyjne. Przeprowadzono analizę krzywych zaniku luminescencji stosując teoretyczny model zaproponowany przez Inokuti-Hirayamę i wyznaczono odległość krytyczną jako 12.7 Å.

Na stronie 108 Autor podaje, że krzywa zaniku emisji mierzona w 10 K dla $\text{Sr}_2\text{ScLi}(\text{B}_2\text{O}_5)_2:0.1\% \text{Eu}$ ($\lambda_{\text{wzb}} = 395 \text{ nm}$, a $\lambda_{\text{em}} = 395$ i 613.1 nm) jest dwueksponencjalna z wartościami zaniku wynoszącymi 1.4 i 2.6 ns, a na str. 109, pokazany jest pomiar w 77 K, który daje krzywą dopasowaną funkcją monoeksponencjalną z czasem zaniku równym 2.2 ms. Brakuje wyjaśnienia skąd te różnice w charakterze krzywych zaniku. W opisach syntez natomiast, w tym syntezy umieszczonej w rozdziale 4, brak jest informacji o wielkości użytych podczas syntezy naważek poszczególnych związków. W takiej sytuacji trudno odnieść się do ogólnego, podanego w opisie syntezy, wzoru syntetyzowanego związku typu $\text{Sr}_{(2-x)}\text{Ba}_{2x}\text{ScLi}(\text{B}_2\text{O}_5)_2$ z 2% domieszką Eu^{3+} , gdzie $x = 0.05, 0.1, 0.2, 0.35, 0.5$ i 0.75 .

Uwzględniając podany zapis i wartości x otrzymuje się ogólny wzór pentaoksodiboranów o zmiennej sumarycznej zawartości molowej jonów Sr^{2+} i Ba^{2+} .

Rozdział 5 dotyczy badań oksoboranów typu $\text{LaMgB}_5\text{O}_{10}$, $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{MgB}_5\text{O}_{10}$ i $\text{YMgB}_5\text{O}_{10}$, w których jony La^{3+} i Mg^{2+} zajmują pojedyncze pozycje krystalograficzne w strukturze sieci macierzystej. Autor generował zmiany strukturalne sieci poprzez podstawienie jonu La^{3+} jonem Y^{3+} , a jako domieszki wprowadzał jony Eu^{3+} i Ce^{3+} . Doktorant wykazał, że rozszczepienie poziomów 5d i przesunięcie Stokesa pozostają takie same we wszystkich związkach tej grupy domieszkowanych Ce^{3+} . Jedynym parametrem, który ulegał zmianie zależnie od odległości domieszka-ligand ($\text{Ce}^{3+}\text{-O}$) był tzw. *centroid shift*.

Diagramy Dorenbosa przedstawione w rozdziale 6 podają lokalizację poziomów energetycznych w stosunku do górnej części pasma walencyjnego - tak zwanej energii wiązania zależnej od sieci macierzystej (HRBE). Te zestawy pozycji poziomów energetycznych są przydatne do przewidywania właściwości sieci macierzystej domieszkowanej innymi lantanowcami, np. tworzenie pułapek lub stabilizacja domieszek dwuwartościowych.

Rozprawa doktorska Pana mgr Bartosza Bondziora zawiera cenne wyniki badań oraz osiągnięć, które stanowią elementy nowości naukowej w zakresie badania wpływu modyfikacji struktury na właściwości spektroskopowe związków. Znajomość korelacji struktura – spektroskopia jest istotna z punktu widzenia projektowania nowych materiałów luminescencyjnych jak również optymalizacji ich fotofizycznych właściwości pod kątem konkretnych zastosowań. Przedstawiony wstęp i przeprowadzona analiza otrzymanych wyników eksperymentalnych wskazują na szeroką wiedzę Doktoranta w zakresie fizykochemicznych właściwości lantanowców jak też na znajomość metod spektroskopowych używanych do badania luminoforów domieszkowanych jonami ziem rzadkich czy jonem Cr^{3+} . Należy podkreślić, że materiał badawczy zawarty w dysertacji jest niezwykle bogaty, a Doktorant wykazał się wiedzą z zakresu spektroskopii różnego rodzaju przejść elektronowych (f-f, d-f, jak również d-d).

Rozprawa doktorska została przygotowana bardzo starannie, zawiera nieliczne błędy edytorskie. Z obowiązku recenzenta chciałabym zwrócić uwagę na następujące niedociągnięcia: we wstępie brakuje informacji o ładunku anionu oksoboranowego, na str. 43 zamiast Fig. 2.13 powinno być 2.12, na str. 45 zamiast Fig. 2.14 powinno być 2.15, w równaniu 4.2 nie wyjaśniono znaczenia symbolu Γ . Nieliczne uwagi i sugestie

powyższej recenzji nie umniejszają mojej pozytywnej oceny rozprawy doktorskiej Pana mgr Bartosza Bondziora. Stwierdzam, że spełnia ona wszelkie wymogi stawiane pracom doktorskim (określone w art. 13 ustawy z dnia 14.03.2003r. "O stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki" (Dz. U. nr 65/03, poz. 595) i w rozporządzeniu Ministra Edukacji Narodowej i Sportu z dnia 15.01.2004r. (Dz. U. nr 15/04, poz. 128) oraz rozporządzeniu Ministra Edukacji i Nauki z dnia 15.12.2005r. (Dz. U. nr 252/05, poz. 2125) „W sprawie szczegółowego trybu prowadzenia czynności w przewodach doktorskim i habilitacyjnym oraz w postępowaniu o nadanie tytułu profesora”) i wnoszę do Rady Instytutu Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych Polskiej Akademii Nauk we Wrocławiu o dopuszczenie mgr Bartosza Bondziora do dalszych etapów przewodu doktorskiego, jednocześnie uważam, że materiał przedstawiony w dysertacji spełnia z dużym naddatkiem wymogi ustawowe dla prac doktorskich i wnoszę dodatkowo o jej wyróżnienie.

