



Prof. dr hab. Stefan Lis
Kierownik Zakładu Ziemi Rzadkich
Umultowska 89b
61-614 Poznań

tel. (+48-61) 829 1679

fax: (+48-61) 8291555

Poznań 7.05.2019

Recenzja

rozprawy doktorskiej mgr. inż. Bartosza Bondziora pt.: *"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"*, wykonanej w Instytucie Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych im. Włodzimierza Trzebiatowskiego Polskiej Akademii Nauk we Wrocławiu, pod kierownictwem prof. dr hab. Przemysława Derenia

Praca doktorska mgr. inż. Bartosza Bondziora skupia się na szczegółowej analizie właściwości spektroskopowych jonów Eu^{3+} , Eu^{2+} , Ce^{3+} oraz Cr^{3+} , wprowadzonych, jako aktywatory luminescencji, do matryc boranowych. Doktorant wybrał do badań materiały uwzględniające trzy rodzaje matryc boranowych o różnych cechach strukturalnych. Są to: (i) ortoborany typu: $M_3Sc(BO_3)_3$ i $Ba_2M(BO_3)_2$, w których grupy BO_3 są od siebie oddzielone; (ii) piroborany typu $M_2ScLi(B_2O_5)_2$, z dwiema grupami BO_3 mającymi jedno wspólne naroże, oraz (iii) borany skondensowane o ogólnym wzorze $LnMgB_5O_{10}$. Ostatnie związki tworzą bardziej złożone struktury oparte o ugrupowania BO_3 i BO_4 , w których dwie grupy BO_3 i trzy grupy BO_4 tworzą 8 – członowy pierścień.

Tematyka dysertacji mgr. Bartosza Bondziora wpisuje się w nurt poszukiwań i rosnącą potrzebę rozwijania badań nad nowymi luminoforami, które znajdują zastosowanie w wielu dziedzinach współczesnej technologii, takich jak optyka, optoelektronika, fotowoltaika, etc., m.in. jako luminoforowe materiały oświetleniowe o trwałej luminescencji.

Celem podjętych przez Doktoranta badań było zbadanie właściwości spektroskopowych wymienionych materiałów oraz korelacji między poszczególnymi typami strukturalnymi w matrycach boranowych, domieszkowanych wybranymi jonami lantanowców (Eu^{3+} , Eu^{2+} , Ce^{3+}) lub Cr^{3+} . Prace uwzględniają również określenie wpływu modyfikacji struktury badanych układów na właściwości spektroskopowe w testowanych matrycach, w wyniku zastąpienia kationu matrycy podobnym chemicznie jonem o innym promieniu jonowym. W każdym badanym rodzaju matrycy Doktorant wybrał jeden kation, który zastąpił innym, chemicznie podobnym o różnym promieniu jonowym, celem wywołania modyfikacji struktury boranowej. Wchodzące w skład matrycy jony metali ziem alkalicznych można uszeregować następująco: $Mg^{2+} < Ca^{2+} < Sr^{2+} < Ba^{2+}$, uwzględniając ich zwiększające się promienie jonowe. Ponadto, strukturalna modyfikacja matrycy-gospodarza jest zależna od

jonów ziem rzadkich La^{3+} i Y^{3+} , jak zamieszczono w tytule recenzowanej rozprawy, charakteryzujących się różnym promieniem jonowym.

Wybrane do badań jony domieszki, tj. lantanowców: Eu^{3+} , Eu^{2+} , Ce^{3+} oraz Cr^{3+} , spełniają rolę sond optycznych, i co istotne, umożliwiają śledzenie zmian w otoczeniu koordynacyjnym tych jonów, ich symetrii, zależnie od środowiska chemicznego i liczby dostępnych miejsc koordynacji danej matrycy. Pozwala to precyzyjnie monitorować zmiany lokalnej symetrii powstałej na skutek modyfikacji struktury. Wybrane jony domieszek dają również sposobność określenia położenia podstawowych poziomów elektronów 4f i 5d dla dwu- oraz trójwartościowych jonów lantanowców w testowanych matrycach.

Doktorant podjął nowatorskie badania i skutecznie zrealizował zadania badawcze polegające na szczegółowym scharakteryzowaniu właściwości strukturalnych i spektroskopowych matryc boranowych domieszkowanych jonami Eu^{3+} , Eu^{2+} , Ce^{3+} i Cr^{3+} . Doktorant dokonał również porównania właściwości strukturalnych matryc, o różnym stopniu złożoności, oraz wpływu modyfikacji tych struktur na ich właściwości fotofizyczne. Uzyskane wyniki badań umożliwiły dokonanie oceny badanych układów matryc-„gospodarzy” domieszkowanych aktywatorami, pod kątem przydatności, jako potencjalnych luminoforowych materiałów oświetleniowych wykazujących trwałą luminescencję.

Doceniam motywację Doktoranta do podjęcia badań w kontekście poznania charakterystyki spektroskopowej układów, polegająca zarówno na wyborze matryc ortoboranowych $\text{M}_3\text{Sc}(\text{BO}_3)_3$ i $\text{Ba}_2\text{M}(\text{BO}_3)_2$, piroboranowych o ogólnym wzorze $\text{M}_2\text{ScLi}(\text{B}_2\text{O}_5)_2$, oraz boranów skondensowanych typu $\text{LnMgB}_5\text{O}_{10}$, jak również na aktywowaniu tych matryc optycznie czynnymi jonami lantanowców oraz jonu Cr^{3+} . Jony lantanowców wykazują mianowicie charakterystyczną luminescencję odpowiadającą promienistym przejściom w zakresie wąskich wewnątrz-konfiguracyjnych pasm f-f elektronowych (Eu^{3+}), oraz między-konfiguracyjnych typu d→f elektronowych odpowiadającej szerokopasmowej emisji jonów Eu^{2+} i Ce^{3+} , natomiast Cr^{3+} jest przykładem jonu metalu przejściowego. Dobór materiału badawczego zdaniem recenzenta jest trafny, a cel zaprojektowanych badań bardzo ambitny. Po pierwsze, z powodów poznawczych – badania te uzupełniają szczupłość wiedzy w opisywanym obszarze, oraz, co ważne, luminescencja aktywatorów w zakresie pasm d→f badanych jonów Eu^{2+} i Ce^{3+} , dzięki szerokopasmowej charakterystyce o szybkim czasie zaniku, może mieć zasadnicze znaczenie w przypadku potencjalnych ich zastosowań jako materiałów luminoforowych.

Recenzowana rozprawa doktorska napisana jest w sposób typowy dla tego typu opracowań. Licząca 165 stron rozprawa składa się z: wprowadzenia, wstępu teoretycznego, jasno zdefiniowanego celu pracy (rozdział 1, 30 stron), przedstawienia opisów syntezy

badanych materiałów i metod ich charakteryzacji strukturalnej i spektroskopowej, wyników, ich dyskusji i podsumowań (rozdziały 2 – 6), oraz wniosków końcowych, spisu tabel, rysunków i stosowanych skrótów. Doktorant zamieszcza też, robiącą wrażenie, pełną listę (13) jego współautorskich publikacji, w tym 3 wchodzące w zakres doktoratu. Dysertację kończy spis literatury liczącej 104 pozycje. Cytowana literatura jest właściwie dobrana, obejmuje pozycje literatury dotyczące najnowszych badań, czytelnik znajdzie materiał do pogłębiania swojej wiedzy na temat opisywanych w rozprawie zjawisk i problemów badawczych. Warto zauważyć, że mgr inż. Bartosz Bondzior zachował właściwe proporcje pomiędzy poszczególnymi częściami swojej rozprawy.

Autor pracy jasno określił cel swoich ambitnych i nowatorskich badań, które następnie konsekwentnie zrealizował. Wykonał szeroki zakres prac eksperymentalnych z użyciem adekwatnych metod i technik badawczych. Trafnie i we właściwy sposób uzasadnił wybór badanych matryc boranowych. Chciałbym natomiast zapytać Doktoranta o **Jego motywację odnoszącą się wyboru takiego właśnie zestawu jonów optycznie czynnych , tzn. Eu^{3+} , Eu^{2+} , Ce^{3+} i Cr^{3+} .**

Doceniam wartościowy i rozległy materiał doświadczalny zgromadzony podczas realizacji zadań badawczych oraz dojrzałą dyskusję uzyskanych wyników. Mgr inż. Bartosz Bondzior uzyskał szereg interesujących i wartościowych, niekiedy dość zaskakujących, wyników. Wykonał badania uwzględniające wpływ modyfikacji struktury na właściwości spektroskopowe wspomnianych wcześniej materiałów boranowych, dla trzech typów boranów (orto-, piro- i boranów skondensowanych). Łącznie przeprowadził analizę czterech różnorodnych matryc. Dokonał szczegółowej analizy roli struktury utworzonej przez budulcowe grupy boranowe w obserwowanych zjawiskach emisyjnych. Badania skupiały się na analizie intensywności luminescencji zależnie od rodzaju aktywatora w relacji do jego ilościowej obecności w strukturze matrycy o różnej symetrii lokalnej. Mgr inż. Bartosz Bondzior przeprowadził ciekawą dyskusję uwzględniającą centroidowe przesunięcia poziomów 5d, wielkość przerwy energetycznej pomiędzy pasmami, oraz analizę wartości parametru R , tj. współczynnika ED/MD (intensywności pasm o charakterze dipola elektrycznego $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ i magnetycznego $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$) dla aktywatora Eu^{3+} . Autor rozprawy skonfrontował wyniki prac własnych z badaniami innych naukowców, zwłaszcza umiejętnie wykorzystując diagramy Dorenbosa uwzględniające lokalizację poziomów energii odnoszących się do pasm walencyjnych, w tym energii wiązania zależnej od domieszkowanej matrycy (*HRBE host-referred binding energy*). Takie diagramy mogą być przydatne do przewidywania właściwości fizykochemicznych matryc domieszkowanych różnymi jonami

lantanowców, np. podczas powstawania w nich pułapek lub stabilizacji domieszek jonów dwuwartościowych.

Wyniki badań Doktoranta wykazały m.in., że zastąpienie jonu matrycy o mniejszym promieniu jonowym przez jon wykazujący większy promień, nie zawsze prowadzi do utworzenia roztworu stałego w pełnym zakresie stężeń ich składników. W przypadku matrycy typu $\text{Ba}_2\text{Mg}(\text{BO}_3)_2$ – $\text{Ba}_2\text{Ca}(\text{BO}_3)_2$ i $\text{YMgB}_5\text{O}_{10}$ – $\text{LaMgB}_5\text{O}_{10}$ - taka sytuacja zachodzi, natomiast dla pozostałych dwóch par matryc: $\text{Ba}_3\text{Sc}(\text{BO}_3)_3$ – $\text{Sr}_3\text{Sc}(\text{BO}_3)_3$ i $\text{Sr}_2\text{ScLi}(\text{B}_2\text{O}_5)_2$ – $\text{Ba}_2\text{ScLi}(\text{B}_2\text{O}_5)_2$ stałe roztwory otrzymano w postaci czystej fazy jedynie w ograniczonym zakresie stężeń (do pewnego krytycznego stężenia, wynoszącego odpowiednio 50% i 35%). Przyczyną tego ograniczenia było uzyskanie nierównoważnej struktury $\text{Sr}_3\text{Sc}(\text{BO}_3)_3$ w porównaniu do $\text{Ba}_3\text{Sc}(\text{BO}_3)_3$ oraz w przypadku struktury $\text{Ba}_2\text{ScLi}(\text{B}_2\text{O}_5)_2$ - niemożliwość jej uzyskania w formie krystalicznej. Dla usztywnionej (pierścieniowej) struktury obserwowanej w przypadku skondensowanych boranów oczekiwano, że tego rodzaju matryce będą odporne na modyfikacje strukturalne, z zachowaniem właściwości spektroskopowych w szerokim zakresie stężeń ich roztworów stałych. Wyniki badań, są w zasadzie zgodne z oczekiwaniami odnoszącymi się do odporności na modyfikacje strukturalne, co powodowane jest sztywnością skondensowanych boranów.

Badania mgr. inż. Bartosza Bondziora w ramach niniejszej dostarczyły szereg interesujących wyników oraz istotnych, ze spektroskopowego punktu widzenia, obserwacji. Szereg uzyskanych wyników ma znamiona nowości naukowej, do których zaliczam:

1. Zbadanie wpływu współczynnika załamania światła na intensywność przejść nadształtów $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ jonu Eu^{3+} , w badanych roztworach stałych obydwóch ortoboranów, tzn. $\text{Ba}_3\text{Sc}(\text{BO}_3)_3$ – $\text{Sr}_3\text{Sc}(\text{BO}_3)_3$, oraz $\text{Ba}_2\text{Mg}(\text{BO}_3)_2$ – $\text{Ba}_2\text{Ca}(\text{BO}_3)_2$.
2. Zaproponowanie prostego modelu elektrostatycznego do opisu anomalnej luminescencji jonu Eu^{2+} w układach ortoboranowych, uwzględniającego tworzenie się w kryształach jonowych tzw. ekscytonu uwięzionego w zanieczyszczeniu (ang. *ITE - impurity trapped exciton*), wraz z wyjaśnieniem poszerzenia pasma wzbronionego i przesunięcia poziomów ITE w kierunku wyższej energii.
3. Wykazanie selektywnego wpływu modyfikacji strukturalnej matrycy o różnej symetrii lokalnej na emisję jonu Ce^{3+} znajdującego się w stałym roztworze $\text{Ba}_3\text{Sc}(\text{BO}_3)_3$ – $\text{Sr}_3\text{Sc}(\text{BO}_3)_3$.
4. Zaobserwowanie możliwości „przestrajalnego” zachowania pomiędzy anomalną emisją (z dużym przesunięciem Stokesa) jonu Eu^{2+} , zastępującego jon Ba^{2+} , w strukturze $\text{Ba}_2\text{Mg}(\text{BO}_3)_2$, a normalną emisją tego jonu (Eu^{2+}) zastępującego jony o mniejszym promieniu jonowym $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$, w strukturze $\text{Ba}_2\text{Ca}(\text{BO}_3)_2$.

5. Wykazanie preferowanego podstawienia pozycji jonu Sc^{3+} przez jon Eu^{3+} w strukturze piroboranowej $\text{Sr}_2\text{ScLi}(\text{B}_2\text{O}_5)_2$.
6. Określenie niezmięnionej symetrii w rozszerzającej się komórce elementarnej roztworu stałego skondensowanych boranów $\text{YMgB}_5\text{O}_{10}$ – $\text{LaMgB}_5\text{O}_{10}$.
7. Wykazanie tworzenia się par Cr^{3+} w matrycy $\text{Ba}_2\text{Mg}(\text{BO}_3)_2$, z luminescencją Cr^{3+} charakterystyczną dla silnego pola oktaedrycznego liganda. Tworzenie się pary Cr-Cr w matrycy $\text{Ba}_2\text{Mg}(\text{BO}_3)_2$ ogranicza możliwość użycia jonu Cr^{3+} jako sondy optycznej w roztworze stałym $\text{Ba}_2\text{Mg}(\text{BO}_3)_2$ - $\text{Ba}_2\text{Ca}(\text{BO}_3)_2$.
8. Zbadanie zjawiska efektu nefelauksetycznego dla jonów Ce^{3+} w stałych roztworach $\text{Ba}_3\text{Sc}(\text{BO}_3)_3$ - $\text{Sr}_3\text{Sc}(\text{BO}_3)_3$ i $\text{Ba}_2\text{Mg}(\text{BO}_3)_2$ - $\text{Ba}_2\text{Ca}(\text{BO}_3)_2$, wpływającego na obniżenie energii poziomów 5d, co skutkowało m.in. zmniejszeniem odległości pomiędzy jonem domieszki a otaczającymi go ligandami tlenowymi.

Obowiązek recenzenta nakazuje mi zwrócić uwagę na występujące pewne niejasności i drobne potknięcia językowe, występujące rzadko w niniejszej pracy. Mgr inż. Bartosz Bondzior używa niekiedy nieprecyzyjnych lub niewłaściwych sformułowań. Przykładowo na str. 30 parę **jonów ziem rzadkich** nazywa błędnie parą jonów lantanowców (*lanthanide pair*), jon Y^{3+} nie jest jonem lantanowca.

W pracy można znaleźć (str. 15, str. 145) pomyłkowe określenie wartościowości jonów *trivalent ions* zamiast wyrażenia **trivalent**.

Na str. 151 skrót ITE określa jako impurity trapped *electron*, zamiast, jak używa w tekście rozprawy, wyrażenia impurity trapped **exciton**.

Autor pracy niekiedy używa pewnych skrótów (myślowych) podczas opisywania niektórych problemów badawczych. Jako przykłady można wskazać podpisy pod rys. 2.27 oraz rys. 2.28, gdzie pisze o czerwonej lub pomarańczowej w stałym roztworze BaSbO – SrSBO, zamiast o czerwonej lub pomarańczowej **emisji jonu Eu^{2+}** w tym roztworze. Podobna sytuacja występuje w przypadku rys. 2.30.

Mgr inż. Bartosz Bondzior zamieścił w swojej rozprawie doktorskiej „**LIST OF ABBREVIATIONS, tj. wykaz skrótów i oznaczeń**” - bardzo ułatwiający czytelnikowi lekturę niniejszej dysertacji. Jednakże, moim zdaniem, stosowane skróty w odniesieniu do badanych związków boranowych tj.: BaSBO, SrSBO, BaMBO, BaCaBO, SrSLBO, YMBO oraz LaMBO nie są potrzebne (nie spełniają wystarczająco informacyjnej roli).

Ponadto, zdaniem recenzenta, korzystnie byłoby dla zwiększenia argumentacji licznych wniosków końcowych zamieścić krótki rozdział (podrozdział), który podsumowująco

omawiały zagadnienie kompensacji ładunku w badanych matrycach boranowych i ich modyfikowanych strukturach.

Poczynione powyżej uwagi mają charakter drugorzędny i nie zmieniają w żadnej mierze mojej bardzo pozytywnej opinii o wartości naukowej rozprawy doktorskiej mgr inż. Bartosza Bondziora. Chciałbym również, z uznaniem, wskazać na znaczny i znaczący już dorobek naukowy kandydata do stopnia doktora, obejmujący m.in. wspomniane wcześniej trzy bardzo dobre prace ogłoszone w czasopismach o wysokiej naukowej randze (New J. Chem., Opt. Mater. oraz J. Luminescence), które podlegały wcześniej szczegółowym recenzjom przed ich ogłoszeniem. Ponadto, mgr inż. Bartosz Bondzior wykazuje w swoim bogatym i znaczącym dorobku naukowym 10 innych, nie wchodzących w zakres rozprawy, publikacji oraz jeden patent. Jest też współautorem 10 komunikatów naukowych, w tym czterech ustnych, prezentowanych podczas międzynarodowych konferencji naukowych. Nadmieniam, że recenzowana rozprawa doktorska jest napisana w języku angielskim, poprawnym, profesjonalnym językiem. Jest bardzo starannie opracowana pod względem graficznym. Podkreślane wcześniej zalety niniejszej dysertacji wyraźnie wykazały, że zawiera ona szereg elementów nowości naukowej.

Reasumując, z uznaniem stwierdzam, że recenzowaną pracę doktorską mgr. inż. Bartosza Bondziora oceniam jako bardzo dobrą i informuję Wysoką Radę Instytutu NTiBS PAN we Wrocławiu, że spełnia ona wszystkie wymogi stawiane rozprawom doktorskim (określone w art. 13 ust. 1 z dnia 14 marca 2003 roku o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki, z późniejszymi zmianami) i wnoszę o dopuszczenie mgr. inż. Bartosza Bondziora do dalszych etapów przewodu doktorskiego. **Recenzowana rozprawa prezentuje wysoki naukowy poziom, jest poparta dojrzałą i merytoryczną dyskusją wyników oraz sygnalizowaną wcześniej nowatorską tematyką podjętych badań.** Wskazane zalety ocenianej rozprawy doktorskiej, poparte znaczącym dorobkiem naukowym Doktoranta, upoważniają mnie do poinformowania Wysokiej Rady Instytutu, że **niniejsza rozprawa zasługuje na wyróżnienie.**

