



prof. dr hab. inż. Zygmunt Mierczyk
Instytut Optoelektroniki
Wojskowa Akademia Techniczna

Warszawa, 11-08-2023 r.

RECENZJA
rozprawy doktorskiej pt.

**„Optically active nonlinear solid-state materials containing Bi³⁺
doped with Eu³⁺ and their investigation via spectroscopic methods”**

Autor: mgr inż. Marcin Piotr Kowalczyk

Promotor: dr hab. inż. Marcin Kaczkan

Recenzja została sporządzona na zlecenie Przewodniczącego Rady Naukowej Dyscypliny Automatyka, Elektronika, Elektrotechnika i Technologie Kosmiczne, Politechniki Warszawskiej, prof. dr. hab. inż. Tomasza Stareckiego.

Przedłożona do recenzji rozprawa doktorska mgr. inż. Marcina Piotra Kowalczyka pt.: „Optically active nonlinear solid-state materials containing Bi³⁺ doped with Eu³⁺ and their investigation via spectroscopic methods” ma z jednej strony charakter monografii, w której można znaleźć kompendium wiedzy na temat właściwości spektroskopowych (absorpcyjnych i luminescencyjnych) materiałów optycznych domieszkowanych jonami lantanowców, w tym kryształów nieliniowych z jonami Bi³⁺ w swojej strukturze krystalicznej (osnowie) (Bi₂ZnOB₂O₆ – BZBO, Bi₁₂GeO₂₀ – BGO, Bi₁₂SiO₂₀ – BSO oraz Cs₂Bi₂O(Ge₂O₇) – CBGO), pomiarów właściwości optycznych i strukturalnych oraz analiz oddziaływań kwantowych, z drugiej strony zawiera oryginalne wyniki badań eksperymentalnych i analiz teoretycznych dotyczących właściwości emisyjnych jonów Eu³⁺ w badanych ośrodkach optycznych o strukturze krystalicznej (BZBO, BGO, BSO, CBGO) i strukturze szkła (BZBO).

Prace te dotyczą interdyscyplinarnych obszarów naukowo-badawczych, jakimi są, fotonika, spektroskopia, metrologia optyczna, fizyko-strukturalne metody badań materiałów oraz inżynieria materiałowa. Obszary te wpisują się w szeroko rozumianą dyscyplinę naukową – automatyka, elektronika, elektrotechnika i technologie kosmiczne.

1. Ogólna charakterystyka tematyki rozprawy

Luminescencja ośrodków optycznych domieszkowanych jonami lantanowców jest tematem intensywnych badań na całym świecie, ze względu na rosnące zapotrzebowanie na nowoczesne materiały funkcjonalne w wielu dziedzinach życia, nauki i techniki, m.in. optoelektronice, telekomunikacji, wytwarzaniu luminoforów, scyntylatorów, czy też w diagnostyce medycznej.

Właściwości luminescencyjne materiałów oraz możliwość ich zastosowania są uzależnione od wielu czynników. Istnieje ścisły związek między rodzajem sieci krystalicznej matrycy i rodzajem domieszki aktywnej, a właściwościami optycznymi materiału. Matryca jako ośrodek dielektryczny dla centrów aktywnych wpływa na strukturę elektronową aktywatora, intensywność przejść elektronowych, prawdopodobieństwo relaksacji stanów wzbudzonych na drodze promienistej i bezpromienistej, wydajność międzyjonowego transferu energii i wiele innych. Z punktu widzenia zastosowań praktycznych istotne są także właściwości fizykochemiczne materiałów. Najważniejsze z nich to duża stabilność strukturalna, w szczególności odporność na działanie czynników środowiskowych, duża stabilność temperaturowa, czy też odporność na działanie promieniowania elektromagnetycznego stosowanego do wzbudzenia materiału.

Luminescencja jonów lantanowców może być wynikiem trzech rodzajów przejść elektronowych: przeniesienia ładunku (ang. charge transfer, CT), przejść pomiędzy powłokami 4f i 5d oraz najbardziej charakterystycznych dla jonów lantanowców przejść w obrębie powłoki 4f.

Materiały optyczne domieszkowane jonami lantanowców, znajdują się w centrum zainteresowania zarówno technologów, inżynierów jak i fizyków zajmujących się fotoniką. Silna fotoluminescencja w tego typu ośrodkach związana jest z przejściami elektronowymi w obrębie konfiguracji $4f^n$ ($n = 1 \div 13$) (przejścia wewnątrz-konfiguracyjne $4f \rightarrow 4f$), jak i w obrębie konfiguracji $4f^n \rightarrow 5d$ (przejścia między-konfiguracyjne $4f \rightarrow 5d$) tych jonów i znajduje wiele zastosowań w różnego rodzaju ośrodkach czynnych laserów, wzmacniaczach i konwerterach światła, luminoforach, scyntylatorach, sensorach, wyświetlaczach obrazu oraz systemach fotowoltaicznych. W związku z tym, w ostatnich latach obserwujemy rosnące zapotrzebowanie na tego typu ośrodki, co z kolei stymuluje rozwój prac naukowo-badawczych w tym zakresie.

Analizując tematykę recenzowanej rozprawy doktorskiej warto zaznaczyć, że ciągły postęp technologiczny w zakresie fotoniki sprzyja poszukiwaniu nowych materiałów

funkcjonalnych o różnorodnej strukturze wewnętrznej (m.in. kryształy, szkła, ceramiki, nanostruktury, kompozyty). Mając powyższe na uwadze należy stwierdzić, że problematyka badawcza zawarta w recenzowanej rozprawie mgr. inż. Marcina Kowalczyka jest w pełni aktualna i w pełni przydatna dla rozwoju nauk inżyniersko-technicznych. W szczególności obejmuje zastosowanie nowoczesnych metod spektroskopii optycznej w celu określenia podstawowych parametrów luminescencyjnych i generacyjnych ośrodków optycznych domieszkowanych jonami Eu^{3+} na drodze analizy ich właściwości spektralnych. Oprócz celów czysto użytkowych, takie badania wnoszą istotny wkład zarówno w poznanie mechanizmów przejść kwantowych w układzie matryca – jon domieszki, jak i przyczyniają się do świadomego doboru, kształtowania i modelowania właściwości nowych, funkcjonalnych materiałów optycznych.

2. Analiza rozprawy doktorskiej

Rozprawa zawiera 106 stron i składa się ze wstępu, części teoretycznej, części eksperymentalnej, podsumowania z wnioskami, informacji uzupełniającej oraz bibliografii zawierającej 133 pozycje literaturowe.

Część pierwsza rozprawy stanowi aktualny przegląd literatury, w tym wprowadzenie w problematykę badań materiałów luminescencyjnych, analizę poziomów energetycznych lantanowców, procesy kwantowe zachodzące w wyniku oddziaływań wielofotonowych i wielojonowych między jonami domieszki i osnowy krystalicznej. W tej części pracy przedstawiony został również przegląd wybranych metod badawczych w zakresie spektroskopii optycznej zastosowany w doktoracie, a wynikający z analizy literatury. Metody spektroskopowe omówione w tej części pracy obejmują analizę widm absorpcji i emisji oraz pomiar i interpretację czasu zaniku luminescencji.

Analiza literatury posłużyła Autorowi do poprawnego sformułowania celu pracy i zadań naukowo-badawczych, a także przyjęcia metodologii eksperymentów naukowych, pomiarów aparaturowych oraz kompleksowych badań luminescencyjnych ośrodków optycznych domieszkowanych jonami Eu^{3+} . Cel i zakres rozprawy, przedstawiony w rozdziale II, zawiera trzy główne tezy rozprawy:

1. Jon Eu^{3+} może pełnić rolę „sondy spektroskopowej”, w celu określenia struktury krystalicznej i symetrii środowiska jonowego materiałów tlenkowych - matryc zawierających jony Bi^{3+} .
2. Materiały tlenkowe zawierające w strukturze jony Bi^{3+} mogą być efektywnie wzbudzone i zapewniają wydajną luminescencję jonów Eu^{3+} .

3. Specyficzne właściwości matryc tlenkowych zawierających bizmut umożliwiają uzyskanie intensywnej i wąskiej linii emisyjnej związanej z przejściem promienistym ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ jonu Eu^{3+} , które nie występuje w większości znanych matryc tlenkowych domieszkowanych trójwartościowymi jonami europu.

W kolejnych rozdziałach, stanowiących zasadniczy wkład naukowo-badawczy rozprawy doktorskiej, Autor przedstawił wyniki analiz teoretycznych i badań spektroskopowych ośrodków optycznych domieszkowanych jonami Eu^{3+} .

W rozdziale III przedstawione zostały właściwości fizyczne i analiza konfiguracji poziomów energetycznych jonów Eu^{3+} , uzasadniająca podjęcie tego zakresu badań w doktoracie. Trójwartościowe jony europu ze względu na silne właściwości luminescencyjne w zakresie światła pomarańczowego i czerwonego, wynikające z wewnątrz-konfiguracyjnych przejść ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{1,2}$, są z powodzeniem stosowane w produkcji wydajnych luminoforów na potrzeby wyświetlaczy emisyjnych lub w przemyśle oświetleniowym, a także znajdują zastosowanie do konwersji promieniowania UV na zakres długofalowy widma w „białych” diodach elektroluminescencyjnych LED.

Omówione zostały także podstawy teoretyczne formalizmu Judda-Ofelta, według którego zmiana elektrycznego momentu dipolowego jonów aktywnych w polu krystalicznym może być opisana za pomocą empirycznych parametrów Ω_2 , Ω_4 , i Ω_6 . Autor przeprowadził analizę intensywności przejść optycznych i określił możliwe przejścia elektronowe dla jonów Eu^{3+} .

Ważnym aspektem przedstawionym w rozdziale IV są zagadnienia symetrii kryształu i jej wpływ na właściwości optyczne: dwójłomność i efekty nieliniowe.

W rozdziale V pt. „Przeprowadzone doświadczenia i uzyskane wyniki” zawarte są zasadnicze rezultaty badań i analizy wyników pomiarów spektroskopowych: absorpcyjnych, emisyjnych i czasu zaniku luminescencji, następujących materiałów optycznych:

1. $\text{Bi}_2\text{ZnOB}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{3+}$ (BZBO: Eu^{3+})
2. $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}:\text{Eu}^{3+}$ (BGO: Eu^{3+})
3. $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}:\text{Eu}^{3+}$ (BSO: Eu^{3+})
4. $\text{Cs}_2\text{Bi}_2\text{O}(\text{Ge}_2\text{O}_7):\text{Eu}^{3+}$ (CBGO: Eu^{3+})

Prezentowane są wyniki pomiarów emisyjnych, analiza czasu zaniku przejść promienistych, badania symetrii jonów Eu^{3+} w materiale oraz wyliczenia parametrów Judda – Ofelta dla kryształu BZBO domieszkowanego europem. Następnie analogiczne pomiary są opisane i dyskutowane dla materiału BZBO w postaci szkła, oraz porównane z wynikami dla fazy krystalicznej BZBO. W kolejnej części rozdziału V przedstawiona zostaje rodzina

sillenitów, na przykładzie kryształów BGO i BSO domieszkowanych europem, których znaczącą cechą jest wysoka zawartość bizmutu. Dla tych materiałów oprócz pomiarów emisyjnych, pomiarów czasów zaniku oraz wykonania obliczeń parametrów Judda - Ofelta, zbadano i przedyskutowano aspekty transferu niepromienistego pomiędzy Eu^{3+} a Bi^{3+} oraz obecność silnej i wąskiej linii ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ w widmie emisyjnym, która nie występuje, bądź jest bardzo słaba dla typowych materiałów tlenkowych domieszkowanych europem. W części IV rozdziału V przedstawiono i przedyskutowano wyniki pomiarów parametrów luminescencyjnych dla germanianu $\text{CBGO}:\text{Eu}^{3+}$, który podobnie jak materiały z rodziny boranów i sillenitów posiada silną linię ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ w widmie emisyjnym. Na zakończenie każdej części rozdziału V w której przedstawione zostały wyniki badań i analiz dla BZBO, BGO, BSO oraz CBGO porównano parametry Judda – Ofelta (Ω_2 , Ω_4 , i Ω_6) wyznaczone dla badanych materiałów z wynikami dla innych materiałów tlenkowych (wolframianów, wanadanów) i fluorku lantanu domieszkowanych europem (Tabele: 7, 11, 13, 16).

Rozprawę kończy podsumowanie (rozdział VI) z wnioskami dotyczącymi uzyskanych rezultatów oraz wykaz literatury zawierający 133 pozycje, w tym monografie, podręczniki akademickie, artykuły przeglądowe oraz publikacje naukowe, w tym 6 publikacji z prac własnych Autora, w których opublikowana została większość wyników badań i analiz zaprezentowanych w doktoracie.

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska świadczy o bardzo dobrym przygotowaniu merytorycznym Autora, jego pomysłowości i interdyscyplinarnej wiedzy praktycznej. Na podkreślenie zasługuje bardzo szeroki zakres przeprowadzonych analiz i dojrzałość badawcza, co świadczy o dużym zaangażowaniu i pracowitości Doktoranta, wynikającym z aktywności naukowo-badawczej w zakresie fotoniki, metrologii optycznej, i inżynierii materiałowej.

Do najważniejszych osiągnięć naukowo-badawczych przedstawionych w rozprawie doktorskiej mgr. inż. Marcina Kowalczyka należy zaliczyć:

1. Zastosowanie jonu Eu^{3+} jako „sondy spektroskopowej”, co umożliwiło określenie dwóch położenia zajętych przez jon Eu^{3+} dla matryc BZBO i CBGO oraz jednego miejsca jonu Eu^{3+} dla BSO i BGO. Zostało to potwierdzone przez spektroskopię selektywną, pomiary czasu zaniku luminescencji i wyznaczenie parametrów Ω .
2. Wyznaczenie dla każdego z badanych materiałów parametrów Ω , które na podstawie pomiarów czasu zaniku luminescencji, obliczono według formalizmu Judda–Ofelta, tj. prawdopodobieństwa przejść promienistych, stosunki rozgałęzień, czyli

prawdopodobieństwa przejścia do konkretnego stanu końcowego oraz teoretyczne czasy zaniku promienistego dla jonu Eu^{3+} .

3. Badanie i analiza teoretyczna transferu energii pomiędzy jonami Bi^{3+} i Eu^{3+} na przykładzie sillenitu BGO, który jest jednym z najbogatszych w bizmut związków ze wszystkich badanych materiałów. Na podstawie przeprowadzonej analizy parametrów spektroskopowych dla różnych koncentracji jonów Eu^{3+} w BGO (0%, 0,3%, 1%, 3% mol.), zaobserwowany został efektywny transfer energii i wysoka wydajność luminescencyjna badanych materiałów, co potwierdziło tezę, że materiały tlenkowe zawierające w strukturze osnowy jony Bi^{3+} mogą być efektywnie wzbudzone i zapewniają wydajną luminescencję jonów Eu^{3+} .
4. Eksperymentalne potwierdzenie efektu silnej emisji w kolorze żółtym części widma widzialnego nietypowej dla jonów Eu^{3+} w innych materiałach tlenkowych. Zaobserwowaną emisję przypisano przejściom $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ linii emisyjnej Eu^{3+} , czego formalnie zabrania teoria Judda – Ofelta. Jest to odkrycie potwierdzające wzajemne oddziaływanie jonów Eu^{3+} z jonami Bi^{3+} pochodzącymi z matryc boranowych, sillitowych i germanianowych o wysokiej zawartości bizmutu, stanowiących osnowy materiałów optycznych badanych w doktoracie. W świetle uzyskanych wyników potwierdzona została kolejna teza doktoratu, że specyficzne właściwości matryc materiałów tlenkowych zawierających bizmut pozwalają na unikalną obecność bardzo intensywnych i wąskich linii emisyjnych należących do przejścia promienistego $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ jonu Eu^{3+} , które nie występuje w większości znanych matryc tlenkowych.

Prezentowane w rozprawie wyniki badań laboratoryjnych oraz analizy mają charakter interdyscyplinarny i obejmują prace z zakresu spektroskopii optycznej, laserowo wzbudzonej luminescencji, metrologii i inżynierii materiałowej. Potwierdzają ogólną wiedzę teoretyczną Autora dotyczącą metod badawczych w zakresie badań spektroskopowych. Świadczą również o umiejętności samodzielnego prowadzenia pracy naukowej, w tym w specjalistycznych obszarach fotoniki, optoelektroniki i elektroniki kwantowej.

3. Ustosunkowanie się do zagadnień wymienionych w informacji Rady Naukowej Dyscypliny Automatyka, Elektronika, Elektrotechnika i Technologie Kosmiczne

1. Cel i trzy tezy rozprawy zostały sformułowane prawidłowo i wynikają z przeprowadzonej analizy aktualnej literatury naukowo-badawczej dotyczącej doktoratu.

2. Analiza źródeł, w tym literatury światowej, stanu wiedzy i zastosowań w przemyśle, posłużyła Autorowi do poprawnego sformułowania zadań naukowo-badawczych, a także przyjęcia metodologii eksperymentów naukowych, pomiarów aparaturowych oraz kompleksowych badań luminescencyjnych ośrodków optycznych domieszkowanych jonami Eu^{3+} .
3. Przeprowadzone badania charakterystyk absorpcyjnych, emisyjnych i czasu zaniku luminescencji ośrodków optycznych BZBO, BGO, BSO i CBGO domieszkowanych jonami Eu^{3+} oraz analiza oddziaływań kwantowych stanowią kluczowe odkrycia Autora (nieopisane wcześniej poza publikacjami, w których mgr inż. Marcin Kowalczyk jest współautorem). Autor zastosował właściwe metody badań i analiz kwantowych, w związku z tym w pełni rozwiązał postawione zagadnienia.
4. Oryginalny dorobek Autora rozprawy w stosunku do stanu wiedzy i poziomu techniki reprezentowanych przez literaturę światową obejmuje:
 - wykonanie analizy spektroskopowej matrycy BZBO domieszkowanego jonami Eu^{3+} , która pozwala na zrozumienie charakterystyki widmowej jonów Eu^{3+} w boranowych nieliniowych matrycach zawierających bizmut (zarówno dla fazy krystalicznej, jak i szklanej).
 - doniesienie literaturowe dotyczące unikalnych cech profilu luminescencji obserwowanego w sillenitach BGO i BSO domieszkowanych trójwartościowymi jonami Eu^{3+} , tj. dominująca obecność niezwykle silnego przejścia ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ w widmach dla obu sillenitów, a także prowadzenie szczegółowych badań nad transferem energii z Bi^{3+} do Eu^{3+} na przykładzie $\text{BGO}:\text{Eu}^{3+}$.
 - dostarczanie unikalnych informacji i analiza charakterystyki widmowej jonów Eu^{3+} w germanianowych, nieliniowych matrycach zawierających bizmut i cez na przykładzie $\text{Cs}_2\text{Bi}_2\text{O}(\text{Ge}_2\text{O}_7)$.
5. Rozprawa doktorska jest zredagowana starannie, co obok przejrzystej struktury merytorycznej, ułatwia korzystanie z dużej ilości zawartych w niej cennych informacji i wyników analiz. Wszystkie kroki eksperymentalne poprzedzone zostały wnikliwą analizą teoretyczną. Na podstawie analizy tekstu rozprawy nie stwierdziłem błędów merytorycznych.
6. Przydatność rozprawy dla nauk inżynierjno-technicznych wynika z możliwości aplikacyjnych materiałów optycznych BZBO, BGO, BSO, CBGO, domieszkowanych europem, które stanowiły główny obiekt badań Doktoranta. Oceniając przydatność rozprawy doktorskiej należy podkreślić, że zaproponowane

kryształy mogą być interesującym materiałem z racji na ich stabilność i dodatkowo nieliniowe właściwości optyczne. Praca wpisuje się w obszar aktualnych badań nad materiałami luminescencyjnymi, których możliwości aplikacyjne stale rosną.

4. Ocena końcowa z uzasadnieniem

Doktorant poprawnie sformułował problem naukowy, istotny z punktu widzenia projektowania, na podstawie badań spektroskopowych w obszarze UV – VIS – IR, nowych materiałów optycznych dla fotoniki i techniki laserowej. Biorąc pod uwagę powyższe fakty oraz wysoki poziom merytoryczny uzyskanych wyników, które były prezentowane na konferencjach naukowych oraz publikowane w czasopiśmie naukowych (między innymi: Materials Letters, Materials, Crystals, Journal of Luminescence i Optical Materials), rozprawę oceniam pozytywnie i nie mam wątpliwości, że zawarte w niej wyniki prac naukowych z obszaru badań nowych materiałów luminescencyjnych i ich możliwości aplikacyjnych, stanowią istotny wkład Autora w zakresie nauk inżynierjno-technicznych.

Rozprawę doktorską mgr. inż. Marcina Piotra Kowalczyka pt.: „Optically active nonlinear solid-state materials containing Bi³⁺ doped with Eu³⁺ and their investigation via spectroscopic methods” oceniam jako spełniającą wymagania z wyraźnym nadmiarem.

Praca stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego, potwierdza ogólną wiedzę teoretyczną Autora w dyscyplinie automatyka, elektronika, elektrotechnika i technologie kosmiczne oraz umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej przez Doktoranta.

Ostatecznie stwierdzam, że przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska mgr. inż. Marcina Piotra Kowalczyka pt.: „Optically active nonlinear solid-state materials containing Bi³⁺ doped with Eu³⁺ and their investigation via spectroscopic methods”, spełnia wymagania określone w art. 187 ust. 1 i ust. 2, Ustawy z dnia 20 lipca 2018 roku Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2018 r. poz. 1668, z późn. zm.) i wnioskuję o dopuszczenie jej do publicznej obrony.



prof. dr hab. inż. Zygmunt Mierczyk