



**Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych
im. W. Trzebiatowskiego,**

Polska Akademia Nauk, Wrocław

Adres: ul. Okólna 2, 50-422 Wrocław, Tel.: 71 3954 021, Fax: 71 344 1029 E-mail: intibs@intibs.pl

Internet: <http://intibs.pl>

Wrocław 6 sierpnia 2023

**Recenzja pracy doktorskiej pt.
„Optically active nonlinear solid-state materials containing Bi³⁺ doped with
Eu³⁺ and their investigation via spectroscopic methods”
mgr Marcina Piotra Kowalczyka**

wykonanej pod kierunkiem
dr hab. Marcina Kaczkana

Praca doktorska pana mgra Marcina Piotra Kowalczyka przedstawiona do recenzji została przygotowana w formie rozprawy w języku angielskim. Jej polski tytuł brzmi „*Optycznie czynne nieliniowe materiały półprzewodnikowe zawierające Bi³⁺ domieszkowane Eu³⁺ i ich badanie metodami spektroskopowymi*”. Rozprawa składa się z 6 rozdziałów w tym pierwszy to *Wstęp* a ostatni to *Podsumowanie i Wioski*, po nim autor umieścił jednostronicowy *Dodatek* a następnie *Bibliografię*. Całość poprzedzona jest streszczeniem zarówno w języku polskim jak i angielskim.

Rozdział pierwszy w skróty sposób wprowadza podstawowe informacje dotyczące spektroskopii jonów lantanowców a zwłaszcza Eu³⁺. Wyjaśnione są również użyte metody badań jak pomiar absorpcji, emisji, czy czasów zaniku emisji. W rozdziale drugim autor przedstawia cele i zakres rozprawy: „*Zakres pracy obejmuje pokazanie badań właściwości optycznych nowych materiałów zawierających Bi³⁺ i Eu³⁺ ze względu na ich bardzo interesujące właściwości, za pomocą metod spektroskopowych (ang. The scope of this dissertation entails showing an investigation of the optical properties of novel materials*

containing Bi³⁺ and Eu³⁺ due to their very interesting properties, through the use of spectroscopic methods)”.

Po krótkim omówieniu dysertacji autor podał trzy twierdzenia (użyto rzeczownika „assertion”, jak rozumiem cele swojej pracy doktorskiej. Zacytuję je in extenso w moim tłumaczeniu:

„Pierwszym twierdzeniem tej rozprawy jest to, że Eu³⁺ może być wykorzystany jako sonda spektroskopowa do określenia struktury krystalicznej i symetrii środowiska jonowego materiałów tlenkowych zawierających Bi³⁺.

Drugim twierdzeniem tej rozprawy jest to, że matryce tlenkowe zawierające Bi³⁺ mogą być skutecznie wzbudzone i zapewniać wydajną luminescencję jonów Eu³⁺.

Trzecim i ostatnim twierdzeniem tej rozprawy jest to, że specyficzne właściwości matryc tlenkowych zawierających bizmut pozwalają na wyjątkową obecność bardzo intensywnej i wąskiej linii emisyjnej należącej do przejścia promienistego ⁵D₀ → ⁷F₀ jonu Eu³⁺, która nie występuje w większości znanych matryc tlenkowych domieszkowanych trójwartościowym europem.”

Rozdział trzeci przedstawia schemat poziomów jonów Eu³⁺ oraz przystosowaną do zastosowania dla tego jonu teorię Judda-Ofelta. Rozdział czwarty krótką informację o rodzajach symetrii kryształów a także o dwójłomności i nieliniowości w odniesieniu do symetrii kryształu.

Rozdział piąty zawiera główne wyniki uzyskane z badań oraz ich omówienie. Mgr Marcin Piotr Kowalczyk jest współautorem 6 prac, z czego w pięciu jest pierwszym autorem, oraz jednego komunikatu konferencyjnego. Prace te cytowane były już 26 razy, a cztery z nich:

1. Kowalczyk, M., Kaczkan, M., Majchrowski, A., Malinowski, M.
A Comparative Study of Eu³⁺-Doped Sillenites: Bi₁₂SiO₂₀ (BSO) and Bi₁₂GeO₂₀ (BGO)(2023) Materials, 16 (4), art. no. 1621,
2. Kowalczyk, M., Kaczkan, M., Majchrowski, A., Malinowski, M.
Comparison between glass and crystal phase of europium ³⁺ doped Bi₂ZnOB₂O₆ (BZOBO) (2022) Materials Letters, 308, art. no. 131286, . Cited 1 time,
3. Kaczkan, M., Kowalczyk, M., Szostak, S., Majchrowski, A., Malinowski, M.
Transition intensity analysis and emission properties of Eu³⁺: Bi₂ZnOB₂O₆ acentric biaxial single crystal (2020) Optical Materials, 107, art. no. 110045.
4. Kowalczyk, M., Ramazanova, T.F., Grigoryeva, V.D., Shlegel, V.N., Kaczkan, M., Fetliński, B., Malinowski, M.
Optical investigation of Eu³⁺ doped Bi₁₂GeO₂₀ (BGO) crystals (2020) Crystals, 10 (4), art. no. 285,

wskazane powyżej dotyczą bezpośrednio tematyki rozprawy doktorskiej.

Całość rozprawy liczy 106 stron, zawiera dobrze dobraną literaturę dotyczącą badań spektroskopowych jonów Eu^{3+} w matrycach nieorganicznych. Całkowita lista cytowań wynosi 133 pozycje i zawiera wspomniane powyżej prace autora.

Przedstawione w dysertacji zagadnienia dotyczą badań matryc w których jony Bi^{3+} tworzą strukturę krystaliczną a szczególności w kolejnych podrozdziałach przedstawiono wyniki dla:

- a) $\text{Bi}_2\text{ZnOB}_2\text{O}_6$ (BZBO)
- b) $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ (BGO)
- c) $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ (BSO)
- d) $\text{Cs}_2\text{Bi}_2\text{O}(\text{Ge}_2\text{O}_7)$ (CBGO)

Kryształ BZBO wykonano w Instytucie Fizyki Stosowanej WAT metodą Kyropoulosa ze stopu stechiometrycznego, tą samą metodą wykonano BSO. Kryształy BGO wykonano niskogradentową techniką Czochralskiego w Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry SB RAS w Nowosybirsku, Rosja. Monokryształy CBGO:Eu $\text{Cs}_2\text{Bi}_2\text{O}(\text{Ge}_2\text{O}_7)$ otrzymano metodą wzrostu ze stopów stechiometrycznych w warunkach niskiego gradientu temperatury. W pracy nie podano kto i gdzie wyhodował kryształ.

Badania mgr Kowalczyka otwierają nowy aspekt badań nad luminoforami o dużym przekroju czynnym na absorpcję. Bizmut jest metalem ciężkim, ma największą masę atomową wśród niepromieniotwórczych pierwiastków więc luminofory o matrycach bizmutowych mogą znaleźć zastosowanie w medycynie lub jako scyntylatory.

Trzeba tu podkreślić, że jon Eu^{3+} jest często wykorzystywany przez badaczy „jako sonda spektroskopowa” ze względu na jego unikatowe właściwości, które pozwalają na określenie symetrii lokalnego środowiska oraz obserwację magnetycznych i elektrycznych przejść dipolowych (odpowiednio MD i ED). Stosunek intensywności emisji ED/MD jonów Eu^{3+} umożliwia identyfikację zmian symetrii domieszkowanych jonów gdy zmieniamy skład matrycy lub koncentrację domieszki. Bardzo duża wartość przerwy energetycznej pomiędzy wzbudzonym poziomem $^5\text{D}_0$ oraz niżej leżącymi $^7\text{F}_J$ zapewnia możliwość obserwowania emisji niemal w każdej matrycy. A przejście pomiędzy dwoma poziomami o liczbie kwantowej $J=0$ daje badaczom możliwość określenia ilości położeń krystalograficznych w kryształach w którym lokuje się domieszka. Należy jednak pamiętać, że w niektórych matrycach w których symetria jonu Eu^{3+} będzie np. O_h , D_{nh} , C_{nh} , D_{3d} , C_i przejście te nie występuje.

W mojej opinii, najbardziej interesującym wynikiem osiągniętym przez mgra Kowalczyka są widma emisji jonów Eu^{3+} . Zaobserwowano nadzwyczaj silne przejście $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$, które dominuje w widmach emisji w matrycach BGO, BSO oraz CBGO.

Innym ciekawym wynikiem jest wysoka wartość energii przejścia $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$. Zazwyczaj wynosi ona około 17200 cm^{-1} (581 nm), jednak w badanych matrycach, zwłaszcza w BSO i BGO, zaobserwowano przesunięcie tego przejścia w stronę niebieskiego obszaru widma. Taka zmiana sugeruje zwiększoną efektywność fenomenu nefelauksetycznego.

Badacze, w tym autor dysertacji i współautorzy prac, w których przedstawiono wyniki, mają teraz unikalną możliwość badania szczególnych przypadków, w których bardzo silne przejścia emisyjne $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ (a także $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$) wynikają z wysokiej polaryzowalności środowiska, w którym znajduje się jon Eu^{3+} .

Chciałbym również wyrazić uznanie dla eksperymentalnej precyzji mgra Kowalczyka oraz za wykonane pomiary widm dla różnych położań jonów Eu^{3+} (ang. site selection spectroscopy) np. w BZBO czy CBGO.

Czytałem pracę doktorską mgr Kowalczyka z dużym zainteresowaniem a zwłaszcza zaciekały mnie prezentowane widma wzbudzenia gdzie monitorowana była emisja Eu^{3+} (swoją drogą brak takiego widma dla matrycy BGO oraz BSO). Poszukiwałem w nich oznaki transferu energii z Bi^{3+} do Eu^{3+} . Obserwowane dla BZBO-kryształu pasmo na 340 nm, przypisane transferowi energii $\text{Bi}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ nie występuje w widmach wzbudzenia BZBO-szkło. Podobnie nie widać pasm od Bi^{3+} w widmie wzbudzenia dla CBGO. Widać na nich jedynie piki z jonów Eu^{3+} . To prowokuje pytanie, dlaczego tak się dzieje? Ciekawe jest również to dlaczego nie widać przejścia przeniesienia ładunku $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ tak charakterystycznego dla materiałów domieszkowanych jonami Eu^{3+} . Być może odpowiedzi na te pytania leżą w analizie widm absorpcji z których można by wyznaczyć wartość przerwy energetycznej kryształów oraz zbadać, czy poziom Eu^{2+} znajduje się już w paśmie przewodnictwa?

To prawda, jak pisze autor, że Blasse i Brill donoszą o transferze energii pomiędzy jonami Bi^{3+} a Eu^{3+} . Jednak dotyczy to matryc domieszkowanych jonami Bi^{3+} a nie takich w których Bi^{3+} tworzy strukturę krystaliczną. W tym przypadku w niektórych matrycach, w których odległości Bi^{3+} - Bi^{3+} są małe, może nie być takiego transferu ze względu na wygaszanie koncentracyjne. Polecam artykuł Awatera i Dorenbosa który może wiele pomóc w zrozumieniu tego problemu („Towards a general concentration quenching model of Bi^{3+} luminescence”, J. Lumin.188 (2017) 487–489, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jlumin.2017.05.011>).

Myślę, że te zagadnienia mogą być przedmiotem dyskusji podczas publicznej obrony pracy doktorskiej pana Kowalczyka. Natomiast to co wymaga uzupełnienia to analiza Judd'a-Ofelt'a. Nie znalazłem w pracy wartości współczynnika załamania „n” użytego do obliczeń parametrów Omega. W przypadku kryształów, pomiar wartości „n” za pomocą refraktometru nie powinien stanowić problemu. Jednak warto dokładniej określić, jak zmienia się wartość współczynnika „n” w zależności od długości fali. Chociaż przyjęcie średniej wartości współczynnika było wielokrotnie wspomniane w literaturze, należy mieć na uwadze, że lokalna poprawka pola Lorenza zawiera wyższe potęgi „n”, co oznacza, że nawet niewielka różnica może prowadzić do znaczących błędów.

Na stronie 61 autor stwierdza” The Judd-Ofelt parameter Ω_2 can be generally used to represent the strength of the covalency and the site symmetry of Eu^{3+} .” W wielu artykułach próbuje się podać właściwości fizyczne współczynników Ω_λ ($\lambda=2,4,6$). Według jednych parametr Ω_2 odzwierciedla stopień kowalencyjnego wiązania chemicznego między jonem 4f a ligandami, inni twierdzą, że parametr Ω_6 zależy od sztywności matrycy. Pojawiają się jednak opinie, że Ω_λ to jedynie parametry fenomenologiczne uzyskane w dopasowywaniu (wynik fitowania używając żargonu), pozbawione jakiegokolwiek znaczenia fizycznego i chemicznego. Polecam pracę P. Villanueva-Delgado, D. Biner, K.W. Krämer, Judd-Ofelt analysis of $\beta\text{-NaGdF}_4:\text{Yb}^{3+}$, Tm^{3+} and $\beta\text{-NaGdF}_4:\text{Er}^{3+}$ single crystals, J Lumin. 189 (2017) 84–90. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2016.04.023> w której autorzy doskonale udowadniają tą tezę.

Mgr Kowalczyk przedstawia przy okazji analizy Judd'a-Ofelt'a, współczynniki podziału β (tzw. branching ratio). W Tabelach 10 i 12 brakuje parametrów β uzyskanych z eksperymentu.

Wydaje się, że widma wzbudzenia dla kryształu BZBO przedstawione na Rys. 8 i 14 różnią się (chodzi o zakres UV). Wprawdzie wartość λ_{mon} też się różni ale zaledwie o 1 nm, nie powinno to powodować zaniknięcia pasma na około 320 nm i pojawienia się jakiegoś nie przypisanego piksu w okolicach 308 nm. Czy to można wyjaśnić?

Autor podaje wartości poziomów energetycznych Eu^{3+} w badanych matrycach. Biorąc pod uwagę, że materiały te są nowatorskie, wartości energii dla wyższych stanów wzbudzenia mogłyby być użyteczne dla przyszłych badaczy, nawet jeśli nie zostały uzyskane w niskich temperaturach i nie określono wartości dla dwóch położen Eu^{3+} .

Czytelnik dysertacji nie może znaleźć informacji na temat energii fononów w badanych matrycach, jeżeli były prowadzone takie badania można byłoby podać odpowiednie odnośniki. Stanowi to lukę, ponieważ jest to wiedza istotna dla oceny procesów niepromienistych.

Na wielu rysunkach przedstawiających krzywe zaniku emisji brak wskazania na osi rzędnych skali logarytmicznej (wystarczyłby odpowiedni podpis pod rysunkami informujący o tym czytelnika).

Autor zwraca uwagę, że, analiza Judd'a-Ofelta'a nie zawsze prowadzi do uzyskania poprawnych wartości szybkości przejść promienistych. W związku z tym wydaje się wątpliwe, czy obliczanie wydajności kwantowej emisji na ich podstawie jest adekwatne. Lepiej byłoby zmierzyć wydajność kwantową emisji eksperymentalnie..

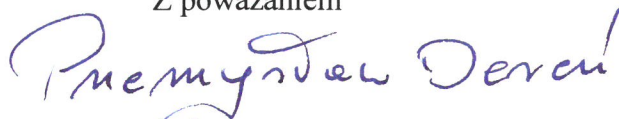
Większość rysunków rozdziału piątego pochodzi z prac autora. Należało dodać przynajmniej informacje o źródle w podpisach pod rysunkami.

Pragnę dodać, że nie oczekuję dodatkowych wyników pomiarowych, natomiast gdyby autor chciał wydać swoją dysertację w postaci monografii to zalecam wprowadzenie tych poprawek i sprawdzenie poprawności języka angielskiego z native speakerem. Zalecałbym również dodanie podrozdziału w którym opisano by w jaki sposób wyhodowano kryształy.

Wszystkie te powyższe uwagi nie wpływają na w sumie moją pozytywną ocenę pracy doktorskiej mgr Kowalczyka. Cele postawione we wstępie zostały spełnione i autor uzyskał wartościowe wyniki. W związku z powyższym stwierdzam, że rozprawa doktorska pana magistra Marcina Piotra Kowalczyka pt. „Optically active nonlinear solid-state materials containing Bi³⁺ doped with Eu³⁺ and their investigation via spectroscopic methods” spełnia wymogi określone w art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. „Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce”, tekst ujednolicony ogłoszony w Dzienniku Ustaw: Dz.U. 2022 poz. 574 i wnioskuję o dopuszczenie mgr Kowalczyka do publicznej obrony w celu uzyskania stopnia doktora.

Wrocław 6 sierpnia 2023

Z poważaniem



Prof. Dr hab. Przemysław Dereń