

Katowice, 24.07.2023r.

Prof. dr hab. Wojciech Pisarski
Uniwersytet Śląski
Instytut Chemii
ul. Szkolna 9
40-007 Katowice
e-mail: wojciech.pisarski@us.edu.pl

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

**Dla Rady Naukowej Dyscypliny Automatyka, Elektronika, Elektrotechnika
i Technologie Kosmiczne Politechniki Warszawskiej**

Rozprawa doktorska mgr inż. Marcina Kowalczyka zatytułowana „Optically active nonlinear solid-state materials containing Bi³⁺ doped with Eu³⁺ and their investigation via spectroscopic methods” dotyczy nieliniowych materiałów optycznych zawierających w swoim składzie Bi³⁺ i domieszkowanych trójwartościowymi jonami Eu³⁺ oraz ich charakterystyki z wykorzystaniem różnych metod spektroskopowych. W ramach podjętego tematu Autor poszukiwał nowych nieliniowych materiałów o potencjale aplikacyjnym w zakresie optoelektroniki. Niniejsza praca doktorska została zrealizowana pod kierunkiem Pana dr hab. inż. Marcina Kaczkana w Instytucie Mikroelektroniki i Optoelektroniki Politechniki Warszawskiej.

Z formalnego punktu widzenia praca liczy 106 stron i jest napisana w języku angielskim. Zawiera streszczenie w języku polskim i angielskim, 7 rozdziałów oraz bibliografię liczącą 133 odnośniki literaturowe. W pracy doktorskiej Autor umieścił 41 rysunków oraz 17 tabel. Pierwsze cztery rozdziały związane są z częścią teoretyczną pracy. Po krótkim wprowadzeniu w tematykę rozprawy (Rozdział I) Autor przedstawia w rozdziale II cel i zakres pracy. Głównym celem rozprawy było zbadanie właściwości optycznych wybranych nowych materiałów zawierających jony bizmutu oraz europu ze względu na ich interesujące

właściwości, z wykorzystaniem metod spektroskopowych. W rozdziałach III i IV Autor opisuje trójwartościowe jony europu, które mogą pełnić ważną rolę sondy spektroskopowej, zastosowanie teorii Judda-Ofelta do tego lantanowca oraz wprowadza czytelnika do zagadnień symetrii kryształów i jej wpływu na właściwości optyczne, co jest kluczowe w przypadku nieliniowych materiałów przydatnych dla optoelektroniki. Zasadniczą część pracy eksperymentalnej opisującą wyniki badań i ich interpretację stanowi rozdział V. W tej części Autor przedstawia obliczenia z wykorzystaniem teorii Judda-Ofelta oraz wyniki otrzymane na podstawie pomiarów widm absorpcji, wzbudzenia, emisji oraz kinetyki ich zaniku zarejestrowanych w temperaturze pokojowej i $T = 10\text{K}$. Określono szereg parametrów spektroskopowych, między innymi: parametry intensywności Judda-Ofelta Ω_t ($t = 2, 4, 6$), prawdopodobieństwa przejść promienistych, współczynniki rozgałęzienia luminescencji, współczynniki intensywności luminescencji R (Eu^{3+}), przekroje czynne na emisję wymuszoną, obliczone i zmierzone czasy życia luminescencji oraz wydajności kwantowe.

Rozdział V składa się z pięciu podrozdziałów. W podrozdziale V.I Autor dokonuje porównania właściwości spektroskopowych jonów europu w monokryształe $\text{Bi}_2\text{ZnOB}_2\text{O}_6$ oraz jego odpowiedniku szklistym. Wyniki swoich badań opublikował w czasopiśmie *Optical Materials* w 2020 roku (dla kryształu) i *Materials Letters* w 2021 roku (dla szkła). W pierwszej kolejności przedstawia widma wzbudzenia i emisji oraz krzywe zaniku emisji ze stanu $^5\text{D}_0$ (Eu^{3+}) w kryształe $\text{Bi}_2\text{ZnOB}_2\text{O}_6$ (BZBO), które zostały zmierzone w temperaturze pokojowej. Na szczególną uwagę zasługują wyniki eksperymentalne uzyskane z pomiarów niskotemperaturowych. Na podstawie widm emisji i kinetyki ich zaniku Autor stwierdza, że trójwartościowe jony europu zajmują dwa nierównocenne położenia A i B w kryształe $\text{Bi}_2\text{ZnOB}_2\text{O}_6$. Czasy życia stanu $^5\text{D}_0$ dla jonów Eu^{3+} zajmujących dwa różne położenia A (1.54 ms) i B (0.92 ms) dobrze korelują ze współczynnikami intensywności luminescencji R , które wynoszą odpowiednio 0.84 (położenie A) i 2.8 (położenie B). Autor tłumaczy, że jony europu zajmujące położenie B wykazują większą asymetrię wokół swojego najbliższego otoczenia: odzwierciedleniem tego jest wyższa wartość współczynnika R (Eu^{3+}) i krótszy czas zaniku luminescencji ze stanu wzbudzonego lantanowca (strony 41/42). Uważam to za bardzo wartościowy wynik w tej części rozprawy doktorskiej. Podobną sytuację zaobserwował Autor porównując kryształ $\text{Bi}_2\text{ZnOB}_2\text{O}_6$ i jego odpowiednik szklisty. Współczynnik R (Eu^{3+}) dla szkła i kryształu wynosi odpowiednio 3.5 oraz 1.9, co dobrze koreluje z czasami życia obliczonymi na podstawie pomiarów krzywych zaniku luminescencji (Rys. 17). Autor przedstawia jedynie krzywe zaniku emisji nie komentując szczegółowo różnic w czasach życia poziomu $^5\text{D}_0$ jonów europu w szkłe (0.89 ms) i kryształe (1.2 ms). Wspomina jedynie,

że krótszy czas życia jest związany z większym prawdopodobieństwem przejść promienistych (strona 49). Czy została oszacowana z widm Ramana i/lub widm wzbudzenia energia fononowa obydwu badanych układów tj. układu krystalicznego i amorficznego? W tym miejscu nasuwa się jeszcze jedno pytanie. Jony bizmutu, szczególnie w szklach nieorganicznych, mają tendencję do występowania na różnych stopniach utlenienia. Na jakiej podstawie Autor twierdzi, że w badanym układzie szklistym jony bizmutu występują jedynie na trzecim stopniu utlenienia (Bi^{3+})? Czy został potwierdzony całkowicie amorficzny charakter próbki przy pomocy rentgenowskiej analizy fazowej?

W dwóch kolejnych podrozdziałach V.II i V.III Autor przedstawia kompleksowe wyniki badań spektroskopowych dla kryształów bizmutowo-germanianowych $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ (BGO) oraz bizmutowo-krzemianowych $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ (BSO) domieszkowanych jonami europu należących do rodziny silenitów. Monokryształy BGO i BSO domieszkowane jonami Eu^{3+} otrzymano metodą Czochralskiego. Szerokie i intensywne pasma jonów bizmutu sprzyjają efektywnemu wzbudzeniu tych układów i przekazywaniu energii wzbudzenia od jonów Bi^{3+} do jonów Eu^{3+} . Autor opisuje te procesy wykorzystując pomiary widm absorpcji, wzbudzenia, emisji oraz krzywych zaniku luminescencji w temperaturze pokojowej i niskotemperaturowej $T = 10\text{K}$. Obserwuje między innymi skrócenie czasów życia emisji jonów bizmutu (donor) ze wzrostem stężenia jonów europu pełniących rolę akceptora, co świadczy o obecności procesu transferu energii $\text{Bi}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ w kryształach BGO (Tabela 8, strona 60). Czy podobne badania przeprowadzono dla kryształu krzemianowego BSO? Czy obliczono wydajności transferu energii wzbudzenia $\text{Bi}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$? Czy wartości η_{ET} są wyższe dla kryształów BGO czy BSO? Na stronie 74 Autor porównuje wybrane parametry spektroskopowe jonów Eu^{3+} dla matryc BGO i BSO. Współczynniki intensywności luminescencji $R(\text{Eu}^{3+})$ i parametry intensywności Judda-Ofelta Ω_2 dobrze korelują ze sobą. Wynoszą odpowiednio: $R = 2.619$ (BSO) i 2.347 (BGO) oraz $\Omega_2 = 3.752$ (BSO) i 3.122 (BGO) w jednostkach 10^{-20}cm^2 (Tabela 12, strona 74), co sugeruje większy stopień nieuporządkowania (asymetrii) i charakter kowalencyjny wiązań między jonami europu i ich najbliższym otoczeniem dla kryształów krzemianowych BSO. Z Tabeli 12 wynika również, że prawdopodobieństwa przejść promienistych są większe dla matrycy BSO niż BGO. Należałoby się spodziewać raczej odwrotnej zależności, ponieważ kryształy $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ (BGO) powinny mieć niższą energię fononową niż ich odpowiednik krzemianowy $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ (BSO), a matryce niskofononowe charakteryzują się większymi prawdopodobieństwami przejść promienistych. Proszę Autora rozprawy o komentarz. Różnice w czasach życia poziomu $^5\text{D}_0$ jonów Eu^{3+} dla kryształów BSO i BGO zarejestrowane

w temperaturze $T = 10\text{K}$ są również niewielkie (Rys. 33). Czy podobne efekty zaobserwowano dla czasów życia emisji $^5\text{D}_0$ (Eu^{3+}) w temperaturze pokojowej? Czy została określona energia fononowa dla badanych matryc BSO i BGO?

Wyniki przedstawione w podrozdziale V.IV dotyczą badań absorpcyjnych i emisyjnych monokryształów $\text{Cs}_2\text{Bi}_2\text{O}(\text{Ge}_2\text{O}_7)$ domieszkowanych jonami europu. Podobnie do wyników otrzymanych wcześniej dla monokryształu $\text{Bi}_2\text{ZnOB}_2\text{O}_6$, Autor zaobserwował także dwa położenia jonów europu w kryształach $\text{Cs}_2\text{Bi}_2\text{O}(\text{Ge}_2\text{O}_7)$ (CBGO). Nie wpływają one jednak znacząco na parametry spektroskopowe jonów lantanowca. Czy zaobserwowano proces transferu energii wzbudzenia $\text{Bi}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ w kryształach CBGO?

Ostatni podrozdział V.V jest krótki (strony 88/89) i informuje potencjalnego czytelnika, że jony bizmutu mogą nie tylko skutecznie przekazywać energię wzbudzenia do jonów europu, ale również do innych jonów lantanowców. Do takich układów należą również materiały domieszkowane jonami prazeodymu. Autor podaje przykład kryształów $\delta\text{-BiB}_3\text{O}_6$ ($\delta\text{-BIBO}$) domieszkowanych jonami prazeodymu, w których dochodzi do transferu energii wzbudzenia między jonami Bi^{3+} i Pr^{3+} . Wyniki tych badań zostały opublikowane w czasopiśmie *Journal of Luminescence* w 2019 roku. Chciałbym wobec tego poznać opinię Doktoranta, czy wydajność transferu energii wzbudzenia w kryształach ($\delta\text{-BIBO}$) będzie większa dla układu $\text{Bi}^{3+} \rightarrow \text{Pr}^{3+}$ czy $\text{Bi}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ i od czego to zależy?

Pracę doktorską kończą dwa rozdziały, w których Autor podsumował wyniki swoich badań na stronach 90-92 (rozdział VI) oraz umieścił w załączniku (rozdział VII) dodatkowe widmo emisji kryształu $\text{KGd}(\text{WO}_4)_2$ domieszkowanego jonami Eu^{3+} .

Reasumując stwierdzam, że cel i zakres pracy doktorskiej został jasno sformułowany. Autor w sposób właściwy zastosował metody spektroskopowe do oceny badanych materiałów oraz dobrał źródła literaturowe. Doktorant przedstawił wiele interesujących wyników, które uzyskał z wykorzystaniem metod i technik badawczych właściwie dobranych do postawionych sobie celów. Świadczy to o dobrym przygotowaniu Doktoranta do pracy naukowej.

Przedstawione przez Pana mgr inż. Marcina Kowalczyka wyniki badań wnoszą istotny wkład w rozwój nieliniowych materiałów optycznych zawierających jony metali przejściowych i lantanowców. Niniejsza tematyka badawcza związana z procesami transferu energii wzbudzenia między jonami metali przejściowych (Bi^{3+}) i lantanowców (Eu^{3+}) jest niezwykle aktualna w literaturze światowej.

Praca doktorska mgr inż. Marcina Kowalczyka stanowi interesujące opracowanie dotyczące nowych nieliniowych materiałów optycznych i będzie z pewnością przydatna dla nauk inżynierijno-technicznych.

W podsumowaniu stwierdzam, że przedstawiona mi do recenzji rozprawa doktorska spełnia w mojej ocenie wymagania i warunki art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (tj. Dz.U. 2020 poz. 85 z późn. zm.). Wnioskuje do Rady Naukowej Dyscypliny Automatyka, Elektronika, Elektrotechnika i Technologie Kosmiczne Politechniki Warszawskiej o dopuszczenie Doktoranta do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Uważam, że praca doktorska Pana mgr inż. Marcina Kowalczyka spełnia wymagania z wyraźnym nadmiarem.

Wojciech Pierson