

Prof. dr hab. Janusz Szklarzewicz
Wydział Chemii
Uniwersytet Jagielloński w Krakowie

Kraków 2015.05.29

Recenzja
pracy doktorskiej Pana Andrii Shyichuka
pt. “Synthesis, physicochemical characterization and
computational studies of selected lanthanide-doped
luminophores”

Praca doktorska Pana Andrii Shyichuka pt. “Synthesis, physicochemical characterization and computational studies of selected lanthanide-doped luminophores” wykonana została w Zakładzie Ziem Rzadkich, Wydziału Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu pod opieką Prof. Stefan Lisa.

Celem rozprawy doktorskiej była synteza nowych materiałów fotoluminescencyjnych na bazie boranów oraz pierwiastków ziem rzadkich, optymalizacja składu i procedur syntetycznych. Celem było wykazanie możliwości aplikacyjnych uzyskanych materiałów w elementach emitujących światło jak również zastosowanie metod numerycznych chemii kwantowej do opisu właściwości fizykochemicznych badanych materiałów, w tym wpływu dotowania na strukturę krystaliczną. Metody teoretyczne zostały również wykorzystane do badania procesów upkonwersji (zwiększania energii promieniowania emitowanego względem wzbudzającego) w YVO_4 dotowanym Er^{3+} i Yb^{3+} .

Praca doktorska napisana jest w języku angielskim, w układzie klasycznym, zawierającym spis treści, opis stosowanych skrótów, streszczenie (po polsku), cel pracy, wstęp, wyniki i wnioski, podsumowanie oraz spis literatury. Nie ma typowej części “Materiały i metody”. Wstęp jest bardzo cenną częścią recenzowanej pracy, opisuje podstawy stosowanych metod wraz z odnośnikami do literatury, pozwala dobrze zorientować się w temacie pracy. Oprócz metod numerycznych, Autor stosuje metody eksperymentalne typowe dla chemii ciała stałego – dyfrakcja XRD, spektroskopia FTIR oraz UV-Vis. W mojej opinii dobrze byłoby wykonać również pomiary magnetyczne potwierdzające formalne stopnie utlenienia jonów metali.

W pierwszej części rozprawy Autor opisuje właściwości $M_3RE_2(BO_3)_4$ dotowanym jonami Eu(III), Dy(III) lub Tb(III) otrzymanego metodą zol-żel. M oznacza Sr(II), Ba(II) lub La(II), RE oznacza Y(III) lub Gd(III). Zoptymalizowano stosunki molowe kwasu borowego i kwasu cytrynowego i wykazano celowość stosowania nadmiaru kwasu borowego (z powodu jego sublimacji). Widma XRD badanych materiałów porównano z danymi literaturowymi. W dalszej części pracy, zastosowano metody półempiryczne (AM1, RM1, PM3, 6 oraz 7) do wyjaśnienia danych eksperymentalnych. W celu uproszczenia obliczeń wykonano je dla dotowanego CeF_3 . Wykazano, że metoda Sparkle/PM3 najlepiej oddaje parametry eksperymentalne i dlatego tylko ją zastosowano dla bardziej skomplikowanych systemów – luminoforów boranowych. Wykazano, że dotowanie jonami o mniejszym promieniu jonowym powoduje zmniejszenie rozmiaru komórki elementarnej w porównaniu do materiału

niedotowanego. Dla $\text{Sr}_3\text{La}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Tb}^{3+}$, posiadającego dimery lantanowe z dwoma strukturalnie różnymi jonami lantanu, wykazano że jon Ln(1) jest podstawiany w pierwszej kolejności jonami Tb. W ostatniej części pracy wykorzystano metody numeryczne w badaniu procesu “upkonwersji” w wanadanie itru dotowanym jonami Yb(III) i Er(III). Jony Yb, w procesie wielofotonowego wzbudzenia promieniowaniem podczerwonym, przenoszą energię do jonów Er co w konsekwencji powoduje emisję promieniowania o podwojonej energii w stosunku do promieniowania wzbudzającego. W obliczeniach Autor stosował wielokrotności rozmiarów komórki elementarnej, dostosowane do badanego układu. Autor wykazał się doskonałą znajomością literatury (264 pozycje literaturowe), a jakość rysunków, tabel i języka jest odpowiednia do rangi pracy. Z drugiej strony ogromna ilość języka matematycznego i opisów technicznych obliczeń czyni pracę trudną do czytania.

1. Ocena jakości graficznej i opisowej pracy doktorskiej

Ogólnie praca przedstawiona jest w bardzo czytelnej zarówno od strony wizualnej jak i merytorycznej. Drobne uwagi do pracy przedstawiono poniżej:

1. Strona 7, zakres widzialny opisywany jest najczęściej jako 380 – 780 nm, a nie 400-700 nm. IR, zaczyna się więc od 780 nm a nie 700 nm. Np. laser czerwony, używany jako wskaźnik emituje światło o długości fali 780 nm a jest doskonale widoczny.
2. Strona 8, LED oznacza “light emitting diode” a nie “light electric diode”.
3. Strona 9, wzór $\text{M}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4$ dla chemika oznacza RE_2 a nie $(\text{RE})_2$.
4. Strona 9, “etylenoglikolu” powinno być zmienione na “glikol etylenowy”.
5. Strona 11, “liczby” powinny być zmienione na “wartości”, “upkonwersji” na “konwersji w górę” lub “upkonwersji”.
6. Strona 15 „of the first f-block”. Nie ma dwóch bloków f, są dwa okresy w grupie pierwiastków f.
7. Strona 23, linia 6 od góry, publikacja [20] nie powinna być cytowana w tym miejscu.
8. Strona 52 oraz 53. Dlaczego Autor podaje nie położenie maksimum pasma, a jego zakres? Pasma ma kształt krzywej Gaussa, jego zakres jest więc nieskończony.
9. Strona 53. Poszerzenie pasma na rys. 11 tłumaczone jest jako nakładanie się pasm od centrów Eu o różnej geometrii. Jednak na widmach XRD nie widać wielu geometrii a czystą jedną fazę. Czy Autor ma na myśli amorficzną część widma XRD (linię bazową)? Generalnie na rys. XRD w pracy usunięto tła, czy Autor mógłby powiedzieć jaki jest poziom anizotropii na widmach?
10. Strona 59, napisano, że pasmo dla przejścia $^4\text{F}_{9/2} - ^6\text{H}_{13/2}$ stopniowo robi się intensywniejsze, podczas gdy z rys. Fig. 17 wydaje się spadać ale nie stopniowo ale przypadkowo. Np. pasmo dla BGB jest wyższe niż dla CGB. Ogólnie na rys. 13-18 wolałbym widzieć skład luminoforu a nie oznaczenia, które są mało związane ze składem luminoforu.
11. Jak obliczano koordynaty w systemie CIE (z widm emisyjnych czy absorpcyjnych) ?
12. Fig 20 i 22, strona 63. Dotyczy widm obliczanych i eksperymentalnych. Dla wysokich 2θ widma XRD są podobne, ale najważniejszy dla układu jest zakres niski kątowy, gdzie obserwuje się różnice pomiędzy danymi eksperymentalnymi a symulowanymi. Ponadto na rysunkach najczęściej nie podano zakresu < 10 deg, czy można prosić o komentarz?
13. Strona 70, zdanie “When the amount of dopant is small, the preferred site is occupied. When the number of dopant ions increases, the possibility for the dopant ions to occupy the preferred sites decreases” wydaje się mieszać dwa procesy. Gdy istnieje centrum preferowane przez jakiś proces, będzie ono zawsze obsadzone i to tym

bardziej im więcej będzie domieszki. Oczywiście, ze wzrostem ilości domieszki prawdopodobieństwo obsadzenia centrum nie preferowanego również będzie rosło. Nie można natomiast powiedzieć, że spadnie prawdopodobieństwo obsadzenia centrum preferowanego.

14. Czy Autor mógłby przedstawić rys. 31 z pokazaniem zakresu błędów? Ponieważ nie ma skali dla osi intensywności trudno ocenić wiarygodność prezentowanych danych.
15. Czy Autor mógłby wyjaśnić, dlaczego rozmiar ziaren materiału miałby zmieniać intensywność przejść f-d w CeF_3 dotowanym Tb^{3+} ? Dlaczego nie obserwuje się zmian pozycji pików ?
16. Autor określa "lowest doping rate" jako jeden atom na wybraną przez siebie liczbę komórek elementarnych. To jest prawidłowe dla obliczeń, ale nie dla syntezy, gdzie jeden jon domieszki może przypadać na cały kryształ i procentowa zawartość domieszki może być dowolnie bliska zeru (w zależności od ilości użytego substratu).
17. W jakim ujęciu jony La są różne w SLB? Z tabeli 5 praktycznie nie da się uzyskać tych danych, również w cytowanej publikacji nie jest to dokładnie omawiane. Czy jest to tylko zmiana długości wiązań Ln-O czy też zmienia się geometria otoczenia ? Czy w obliczeniach optymalizowano geometrię wokół jonów Ln i domieszki? Dla $LK = 8$, geometria jest mało stabilna i niewielka zmiana energii powoduje zmianę geometrii np. z dodekaedronu na antypryzmat.
18. Strona 123, linia 2 od góry, zdanie "level 7 populations population" powinno być poprawione gramatycznie.

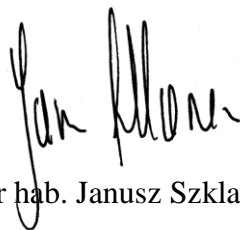
2. Wartość naukowa pracy

Przedstawione wyniki są bardzo wartościowe z naukowego punktu widzenia. Autor opisuje nowe materiały luminescencyjne bazujące na boranach, wanadanach oraz metalach ziem rzadkich.

Recenzowana praca doktorska wskazuje, że Autor biegle używa różnych metod teoretycznych dla rozwiązania określonego problemu naukowego jak i dla interpretacji danych doświadczalnych. Biegłość w zastosowaniu metod teoretycznych wskazuje na doskonałą znajomość programów jak i podstaw teoretycznych przez Autora. Cztery (a właściwie już pięć) opublikowanych publikacji wskazuje na ważność tematyki badawczej oraz uzyskanych wyników dla rozwoju naszej wiedzy o nano-rozmiarowych materiałach luminescencyjnych. Cenną częścią pracy jest synteza, hydrotermalna oraz metodą zol-żel, nowych boranów wykazujących luminescencję oraz optymalizacja warunków ich syntezy, w tym stosunku molowego kwasu borowego i cytrynowego. Autor wskazuje tutaj na możliwość zmiany właściwości emisyjnych poprzez zmianę stechiometrii substratów w syntezie, jest to bardzo ważny aspekt dla zastosowań technicznych. Obliczenia teoretyczne odzwierciedlają oczekiwany spadek rozmiarów komórek elementarnych w SLB oraz CeF_3 po wymianie La(III) oraz Ce(III) na mniejsze jony Tb^{3+} . Wartościową częścią pracy jest obliczenie populacji stanów wzbudzonych, szybkości ich zaniku itp., a więc pośrednio interpretacja procesu konwersji energii ze wzrostem energii emitowanego światła (tzw. upkonwersji). Cenne jest również wskazanie, że pierwiastki ziem rzadkich wykazują tendencję do aglomeracji w fazie stałej, co obniża całkowitą energię układu. Należy podkreślić, że użycie metod obliczeniowych dla układów wielo-elektronowych z bardzo silnym sprzężeniem spin-orbita jest ogromnym wyzwaniem i podnosi wartość recenzowanej pracy.

Podsumowując, pragnę poinformować, że Autor osiągnął wszystkie cele stawiane w pracy. Wysoko oceniając uzyskane wyniki stwierdzam, że praca doktorska spełnia wymagania stawiane w art. 13 Ustawy z dnia 14.03.2003 r. (Dz. U. 2003r., nr 65, pozycja 595 z późniejszymi zmianami) o stopniach i tytułach naukowych. Wnoszę więc do Rady

Wydziału Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu o dopuszczenia Pana Andri Shyichuka do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Janusz Szklarzewicz'. The signature is written in a cursive, somewhat stylized font.

Prof. dr hab. Janusz Szklarzewicz