

Prof. dr hab. Wiesław Stręk

Instytut Niskich Temperatur I Badań Strukturalnych

Polska Akademia Nauk, Wrocław

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr. Andrii'a Shyichuka pt.

"Synthesis, physicochemical characterization and computational studies of selected lanthanide-doped luminophors"

Promotorem pracy doktorskiej mgr. A. Shyichuka jest prof. dr hab. Stefan Lis. Praca została wykonana na Wydziale Chemicznym Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu. Praca doktorska jest napisana w języku angielskim z krótkim streszczeniem w języku polskim (3 str.). Liczy 160 str. i składa się z 6 rozdziałów oraz uzupełnień- listy rysunków tabel i zestawienia publikacji doktoranta, spis literatury.

Cel badań został krótko przedstawiony na ½ str. jako w Rozdz. 1 „Aim of the study”. Autor wybrał do badań luminofory oparte na nanometrycznych mieszanych boranach o wzorze $M_3RE_2(BO_3)_4:Ln^{3+}$, gdzie $M = Ca, Sr, Ba$; $RE = Y, La, Gd$ oraz $Ln^{3+} = Eu^{3+}, Tb^{3+}, Dy^{3+}$.

W części eksperymentalnej doktorant przedstawił syntezę, ich podstawowe własności fizykochemiczne i luminescencyjne badanych związków. W części teoretycznej za cel postawił sobie teoretyczny opis ich właściwości strukturalnych i luminescencyjnych.

Rozdział 2 „Introduction” (str. 15-37) składa się z 6 podrozdziałów. W podrozdziale 2.1 „Lanthanides: general characterization” Autor przedstawił krótko podstawowe informacje dotyczące elektronowej charakteryzacji trójwartościowych jonów lantanowców, fotoluminescencyjnych własności (2.2), fotoluminescencyjnej spektroskopii (2.2.1), sensybilizacji emisji jonów lantanowców (2.2.2), procesów przeniesienia energii (2.2.3), emisji upkonwersyjnej (2.2.4). Podstawy teoretyczne fotoluminescencji lantanowców zostały przedstawione w podrozdziale (2.4). W kolejnych częściach zostały przedstawione informacje o funkcjach falowych, schematach sprzężeń i elementach macierzowych (2.3.1), teoria Judda-Ofelta (2.3.2). W podrozdziale (2.4) przedstawione zostały krótko metody obliczeniowe chemii kwantowej- teoria Hartree-Focka samouzgodnionego pola (2.4.1); metody półempiryczne (2.4.2); teoria funkcjonału gęstości (2.4.3), badania obliczeniowe w dziedzinie luminoforów lantanowcowych (2.4.4). Doktorant przedstawił ponadto krótko różne rodzaje fotoluminescencyjnych materiałów w podrozdziale (2.5) – luminofory oparte na boranach ziem rzadkich, fluorkach ziem rzadkich i wanadianach ziem rzadkich, a w podrozdziale (2.6) przedstawione zostały różne metody syntezy związków ziem rzadkich.

W rozdziale 3 „Research techniques” (str. 39-44) Autor krótko przedstawił podstawowe informacje o metodach analizy struktury krystalicznej XRD. Mikroskopii 3elektronowej, spektroskopii oscylacyjnej w podczerwieni, spektroskopii luminescencyjnej UV-Vis i analizy barw - chromatyczności.

W rozdziale 4 „Experimental studies” (str. 45-74) Autor przedstawił rezultaty badań syntezy mieszanych boranów metodą zol-żel, będących modyfikacją procedury Pechini’ego. Otrzymał szereg tych związków i zbadał wpływ nadmiaru kwasu borowego na ich strukturę oraz skorelował z widmami fluorescencji mieszanych boranów $\text{Sr}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4$ (SYB) domieszkowanych jonami Eu^{3+} jako jonów próbkujących (Figs. 5 and 6). Wykazał, że przy nieobecności kwasu borowego otrzymane substancje wykazywały strukturę regularną typu $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$, podczas gdy w pełni domieszkowane do 100% nadmiaru kwasu borowego otrzymywano strukturę $\text{YBO}_3:\text{Eu}^{3+}$ typu waterytu. Podobne badania przeprowadził dla syntezy mieszanych boranów SYB domieszkowanych jonami Eu^{3+} syntezowanych metodą Pechiniego (Rysunki 7, 8). Po uzyskaniu dobrze scharakteryzowaniu uzyskanych boranów $\text{YBO}_3:\text{Eu}^{3+}$ autor przedstawił charakterystyki spektralne (widma wzbudzenia, emisji i kinetyki zaniku fotoluminescencji) dla różnych koncentracji jonów europu.

W podrozdziale (4.4) Autor przedstawił podobną dyskusję o morfologii i własnościach fotoluminescencyjnych $\text{M}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Dy}^{3+}$, gdzie $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$.

Szczególnie istotne wnioski wypływające z przeprowadzonej dyskusji wyników badań są następujące:

- brak emisji z poziomów Gd^{3+} , co zostało powiązane z wydajnym transferem energii $\text{Gd}^{3+} - \text{Dy}^{3+}$
- regularny wzrost stosunku intensywności pasm ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{13/2} / {}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{11/2}$
- nieeksponencjalny zanik luminescencji (dyskutowany jako rozpad bi-eksponencjalny, wynikający z obecności w układzie dwóch różnych "sitów").

Szkoda, że autor nie przedstawił odpowiednich krzywych zaniku dla badanych układów.

W podrozdziale 4.4 Autor przedstawił wyniki pomiarów struktury, morfologii i fotoluminescencji dla układu $\text{Sr}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Tb}^{3+}$, gdzie $\text{RE} = \text{La}, \text{Gd}, \text{Y}$ preparowanych przy różnym nadmiarze kwasu borowego. Wykonał dla badanych układów pomiary widm oscylacyjnych (FTIR) i ich przeprowadził ich analizę. Następnie przedstawił wyniki pomiarów widm wzbudzenia i emisji. Na rys. 31 zostały przedstawiona zależność intensywności emisji przy $\lambda = 544 \text{ nm}$ w funkcji stężenia domieszki Tb^{3+} w trzech badanych układach (SGB, SLB, SYB). Autor zaobserwował silny wzrost intensywności z koncentracją jonów Tb^{3+} do 20%. Wykazano, że czasy życia były długie 2.3-2.5 ms i nie zależały od długości fali wzbudzającej. Regularna zależność czasu życia od koncentracji była obserwowana jednakże tylko dla $\text{SYB}:\text{Tb}^{3+}$. (Szkoda, że Autor nie przedstawił profili zaników dla wyższych koncentracji jonów Tb^{3+} . Czy miały one nieeksponencjalny charakter?)

Rozdział 5 „Theoretical and computational studies” (str.75-139).

W pierwszej części podrozdz. 5.1 Autor przedstawił badania obliczeniowe dotyczące wpływu domieszkowania na strukturę krystaliczną $\text{CeF}_3:\text{Tb}^{3+}$. W obliczeniach półempirycznych wykorzystał metody AM1, RM1, PM3, PM6, PM7 dla modelu Sparkle'a, zastosowanego do

odpowiedniej parametryzacji jonów lantanowców w ramach przyjętej dla opisu superkomórki CeF_3 . Odpowiednio do zaplanowanych obliczeń w podrozdz. 5.1.2 przedstawił szczegóły metod stosowanych do obliczeń *ab initio*.

Autor uzyskał szereg interesujących wyników, m.in. wyznaczył zmiany w wymiarach komórki ze wzrostem stężenia jonów Tb^{3+} stosując model Sparkle/AM1, RM1, Pm3, PM6, Pm7/ i porównał z danymi eksperymentalnymi. Uzyskane w ten sposób rezultaty obliczeń były zadawalające.

W rozdz. 5.2 Autor przedstawił wyniki obliczeń dla układu $Sr_3La_2(BO_3)_4:Tb^{3+}$ (SLB: Tb^{3+}), w szczególności w oparciu o eksperymentalne dane (podrozdz. 5.2.3) – widma XRD, widma wzbudzenia i emisji oraz kinetyki zaniku emisji w funkcji koncentracji jonów Tb^{3+} . Analiza zmierzonych czasów zaników była przeprowadzona dla dwóch skrajnych (niskiej i wysokiej) koncentracji jonów terbu 6.25% i 37.5%, który wykazywały nieeksponencjalne krzywe zaniku. Autor przeprowadził dyskusję mechanizmu rozpadu emisji stanu 5D_4 , fitując krzywe zaniku przez dwu- i trzy – różne eksponencjalne zaniki w przypadku najwyższej koncentracji.

Przedstawiona przez Autora dysertacja dyskusja jest oryginalna, aczkolwiek oczekiwałbym bardziej rozwiniętej szczególnie jeśli chodzi o mechanizm poprzecznych relaksacji (donor-donor i donor-akceptor oddziaływań, wpływ temperatury). Mógł również przedyskutować mechanizm koncentracyjnego wygaszania luminescencji w badanym układzie $Sr_3La_2(BO_3)_4:Tb^{3+}$.

W podrozdz. 5.3 Autor przedstawił rezultaty badań nad mechanizmem dynamiki zjawiska upkonwersji w nanokryształach $YVO_4:Yb^{3+}, Er^{3+}$. Badania opart na wynikach eksperymentalnych, dla których po szczegółowej analizie możliwych procesów kooperatywnych relaksacji, zaproponował model teoretyczny procesu. Przeprowadził obliczenia teoretyczne w oparciu o prace prof. T. Kushidy i prof. O. Malty, uwzględniające oddziaływania multipolowe wyższego rzędu: dipol-dipol, dipol-quadrupol i quadrupol-quadrupol. Następnie wykonał obliczenia numeryczne efektywnej prędkości transferu energii dla różnych odległości donor-akceptor, rozwiązując układ siedmiu równań różniczkowych związanych z relaksacjami elektronowymi $YVO_4:Yb^{3+}, Er^{3+}$ numeryczną metodą Runge-Kutta. Wyniki eksperymentalne i obliczeń teoretycznych prędkości odpowiednich przejść radiacyjnych i nieradiacyjnych jonów Er^{3+} i Yb^{3+} (Tabele 12 i 13).

Wprowadzie wyniki zamieszczone w tabelach były przedmiotem publikacji [226] to ich opis jest bardzo skąpy i niewystarczająco objaśniony, np. w tab. 13 nie rozumiem opisu niedopasowania energetycznego (energy mismatch) $1662 (731^) cm^{-1}$. Co znaczy phonon-assisted, albo co znaczy gwiazdka *?*

W podrozdz. 5.3.8 autor przedstawił analizę dynamiki transferu energii dla badanego układu $YVO_4:Yb^{3+}, Er^{3+}$. Wyznaczył zależność znormalizowanej populacji emisji z poziomu 7 ($^4F_{7/2}$, $^2H_{11/2}$, $^4S_{3/2}$) i znormalizowanej intensywności zielonej emisji od koncentracji jonów Yb^{3+} , uzyskując satysfakcjonującą zgodność z danymi eksperymentalnymi. Podobne obliczenia

wykonał dla zależności od mocy wzbudzającego lasera. W podrozdz. 5.3.8 przedstawił wyniki czasowej ewolucji poziomów uczestniczących w procesie up-konwersji.

W podrozdz. 5.4 Autor przedstawił teoretyczną dyskusję możliwości wystąpienia różnych oddziaływań dla $YVO_4:Ln^{3+}$, zakładając różne superkomórki oraz problem aglomeracji jonów lantanowców pół – empirycznymi obliczeniami w ramach modelu Sparkle/PM6 oraz wykorzystując technikę obliczeń w ramach DFT. Ciekawym wynikiem było wykazanie, że ułożenie jonów lantanowców blisko siebie prowadzi do zmniejszenia całkowitej energii układu i w rezultacie agregacja jonów jest preferowana termodynamicznie.

Uwagi końcowe, będące podsumowaniem uzyskanych rezultatów mgr. A. Shyichuk przedstawił w rozdziale 6 "Concluding remarks" (str. 141-143).

Spis literatury cytowanej w dysertacji jest obszerny i liczy 264 pozycje. Spis publikacji autora obejmuje 4 pozycje, w referencjach cytuje tylko trzy pozycje oraz publikację będącą w druku [226]. W swoim dorobku ma autor jeszcze jedną pracę (tematycznie związaną z dysertacją) opublikowaną w czasopiśmie ukraińskim - Physics and Chemistry of Solid State vol. 13, 694-697, 2012 „Theoretical Computation of f-f Transitions of Tb^{3+} Ions in $Sr_3Y_2(BO_3)_4:Tb^{3+}$ via *ab-initio* and DFT Methods”.

Praca doktorska mgr. A. Shyichuka jest interesującym, kompleksowym, autorskim podejściem do badania zjawisk relaksacji elektronowej jonów ziem rzadkich, które łączy syntezę badanych substancji, badania strukturalne, własności spektroskopowych oraz rozwinięte metody obliczeniowe chemii kwantowej. Doktorant zdecydowanie pewniej czuje się w technikach obliczeniowych, które oryginalnie rozwija i z powodzeniem stosuje do interpretacji danych doświadczalnych. Pozytywnie oceniam dysertację i otrzymane wyniki. Uważam, że ma Autor przed sobą obiecującą przyszłość naukową. Miałem okazję spotkać mgra. A. Shyichuka na konferencjach naukowych, gdzie aktywnie zabierał głos w dyskusji. Pozytywnie oceniają jego aktywność i profesjonalność także moi koledzy (m.in. Prof. Oscar Malta), którzy mieli możliwość współpracować z nim naukowo.

W podsumowaniu, wysoko oceniam poziom naukowy dysertacji. Uważam, że rozprawa doktorska mgr. Andriia Shyiczuka, ubiegającego się o stopień naukowy doktora nauk chemicznych, spełnia wymagania ustawowe rozporządzenia MNiSW i wnoszę o dopuszczenie jej do dalszych etapów przewodu.

Wrocław, dn. 09.07.2015

Prof. dr hab. Wiesław Stręk