



Prof. dr hab. Stefan Lis
Kierownik Zakładu Ziem Rzadkich
Uniwersytetu Poznańskiego 8
61-614 Poznań

tel. (+48-61) 829 1679
fax: (+48-61) 8291555

Poznań 14.08.2019

Recenzja

pracy doktorskiej mgr Anny Madej pt.: **"Foto- i radioluminescencyjne właściwości $\text{Lu}_2\text{WO}_6\text{:Bi}$ i $\text{Sr}_2\text{SiO}_4\text{:M}$ ($\text{M} = \text{Ce}, \text{Eu}$) w zakresie temperatur 10 – 300 K"**

Praca doktorska mgr Anny Madej pt.: "Foto- i radioluminescencyjne właściwości $\text{Lu}_2\text{WO}_6\text{:Bi}$ i $\text{Sr}_2\text{SiO}_4\text{:M}$ ($\text{M} = \text{Ce}, \text{Eu}$) w zakresie temperatur 10 – 300 K" wykonana została pod promotorskim kierownictwem prof. dr hab. Eugeniusza Zycha w Zespole Materiałów Luminescencyjnych, na Wydziale Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego. Tematyka rozprawy skupia się na szczegółowej analizie właściwości spektroskopowych, głównie foto- i radioluminescencyjnych, oraz strukturalnych proszkowych, czystych fazowo luminoforów w matrycy wolframianowej domieszkowanej jonem Bi^{3+} o składzie: $\text{Lu}_2\text{WO}_6\text{:Bi}$ oraz matrycy krzemianowej domieszkowanej jonami Eu^{2+} lub Ce^{3+} : typu $\text{Sr}_2\text{SiO}_4\text{:Eu}$ oraz $\text{Sr}_2\text{SiO}_4\text{:Ce}$. Doktorantka swoje badania wsparła pomiarami termoluminescencyjnymi krzemianów.

Tematyka tej dysertacji wpisuje się w nurt aktualnych badań nad nowymi materiałami luminoforowymi, które znajdują zastosowanie w wielu dziedzinach współczesnej technologii, takich jak optyka, optoelektronika, fotowoltaika oraz w przemyśle przy produkcji urządzeń codziennego użytku: żarówek, telewizorów, wyświetlaczy. Ważnym obszarem ich zastosowań jest potrzeba rozwijania urządzeń medycznych, gdzie luminofory wpływają na rozwój technik diagnostycznych takich jak: obrazowanie planarne, tomografia komputerowa (CT), pozytonowa tomografia emisyjna (PET) oraz tomografia emisyjna pojedynczego fotonu (SPECT).

Celem recenzowanej rozprawy doktorskiej było zbadanie właściwości spektroskopowych i strukturalnych, a w szczególności właściwości foto- i radioluminescencyjnych proszkowych, czystych fazowo luminoforów o następujących składach chemicznych: $\text{Lu}_2\text{WO}_6\text{:Bi}$, $\text{Sr}_2\text{SiO}_4\text{:Eu}$ oraz $\text{Sr}_2\text{SiO}_4\text{:Ce}$.

Recenzowana rozprawa doktorska, licząca 117 stron napisana według typowego dla tego typu opracowań schematu. Zawiera spis treści, spis rysunków (45) i tabel (11), wykaz skrótów (przydatny podczas lektury tej pracy), wprowadzenie ze wstępem teoretycznym, jasno zdefiniowany cel pracy, charakterystykę badanych materiałów, część eksperymentalną,

wyniki i dyskusję oraz podsumowanie, streszczenia i spis literatury (217 pozycji). Cytowana literatura jest właściwie dobrana i obejmuje pozycje literatury stanowiące bogatą bazę danych, bardzo przydatną do konfrontacji z wynikami badań własnych Autorki. Na końcu pracy doktorantka zamieściła informacje o swoim dorobku naukowym. Składa się on z trzech współautorskich publikacji, z których dwie wchodzą zakres doktoratu, oraz wykazu prezentacji konferencyjnych (11). Bardzo dobrze zredagowana jest część wprowadzająca (teoretyczna), czytelnik znajdzie tu ważny materiał na temat opisywanych w rozprawie procesów, zjawisk i problemów badawczych. Załączone wykresy, schematy, rysunki i tabele opracowane są prawidłowo i starannie. Autorka zachowała właściwe proporcje pomiędzy poszczególnymi częściami swojej rozprawy.

Mgr Anna Madej precyzyjnie i jasno określiła cel swoich badań i jednocześnie trafnie wskazała obszary wiedzy dotychczas niebadane, mogące jednak prowadzić do uzyskania wartościowych i interesujących wyników. Doktorantka poparła to szczegółową analizą dostępnych w literaturze informacji. Przedstawiła logiczną argumentację odnoszącą się do zaproponowanego zakresu zadań badawczych do zrealizowania, o innowacyjnym charakterze. Następnie, konsekwentnie zadania te wykonała, posługując się adekwatnymi metodami i technikami badawczymi, korzystając z zasobów aparaturowych macierzystego Wydziału oraz Zakładu Optoelektroniki Instytutu Fizyki Uniwersytetu Mikołaja Kopernika w Toruniu. Autorka zweryfikowała słuszność celów swojej rozprawy, wykonując szeroki zakres prac eksperymentalnych. Uzyskała sporo interesujących, niekiedy dość zaskakujących wyników.

Doktorantka dobrze uzasadniła wybór zestawu jonów optycznie czynnych, tzn. oprócz Eu^{2+} , Ce^{3+} jest w tym zestawie Bi^{3+} , o odmiennych właściwościach emisyjnych. Wykazuje mianowicie luminescencję znacznie różniącą się, pod względem szerokości spektralnej, od wąskopasmowej luminescencji jonów lantanowców, a także jonów metali przejściowych.

Badania nad wolframianem lutetu miały przede wszystkim wykazać jego właściwości radioluminescencyjne. Fakt, że $\text{Lu}_2\text{WO}_6\cdot\text{Bi}$ ma ekstremalnie dużą gęstość $9,72 \text{ g/cm}^3$ oraz wysoką efektywną liczbę atomową $Z_{\text{eff}} = 67,36$, czyni go bardzo atrakcyjną matrycą dla scyntylatorów i luminoforów rentgenowskich. Cechy te zapewniają bardzo wysoki współczynnik absorpcji promieniowania jonizującego oraz duży udział absorpcji fotoelektrycznej. Właśnie wysoka gęstość oraz obecność aż 3 ciężkich atomów w cząsteczce Lu_2WO_6 czyni ten materiał bardzo wydajnym absorberem promieniowania X oraz γ . Wcześniejsze badania wykazały, że jony Ce^{3+} nie generują emisji w tym wolframianie, zatem za celowe i logiczne uznano sprawdzenie właściwości radio- i fotoluminescencyjnych tej matrycy domieszkowanej jonami Bi^{3+} . Jony Bi^{3+} stwarzają możliwość generowania

charakterystycznej emisji $sp \rightarrow s^2$ w sieci Lu_2WO_6 . Luminescencja pochodząca od tych jonów jest zwykle mniej energetyczna, ułatwia zatem zlokalizowanie zarówno stanu podstawowego jak i emisyjnego (wzbudzonego) w obrębie przerwy energetycznej między pasmem walencyjnym i przewodnictwa matrycy. Wprowadzenie jonów Bi^{3+} do sieci Lu_2WO_6 , jak pokazały badania, pozwala na generowanie emisji charakterystycznej dla tego jonu. Badania Doktorantki skupiały się na jednoznacznym i dogłębnym wyjaśnieniu pochodzenia obserwowanej emisji, a ponadto na zbadaniu i zaproponowaniu mechanizmu opisującego procesy spektroskopowe zachodzące w układzie $\text{Lu}_2\text{WO}_6:\text{Bi}$.

Mgr Anna Madej, równolegle do prac nad wolframianem lutetu, przeprowadziła szczegółowe badania nad drugą matrycą, tj. krzemianem strontu, Sr_2SiO_4 aktywowanym jonami Ce^{3+} lub Eu^{2+} . Swoje wysiłki skierowała na zsyntetyzowaniu jednofazowego produktu, otrzymanie którego jest sporym wyzwaniem, ponieważ powstające podczas syntezy mieszaniny jego polimorficznych form. Głównym więc problem badawczym, co sygnalizują dostępne w literaturze prace, jest otrzymanie produktu jednofazowego. Właśnie taki produkt wykazuje bardzo dobre właściwości spektroskopowe. Dlatego podjęcie badań doktorantki nad próbą otrzymania oraz zdefiniowania warunków syntezy fazowo czystych proszków Sr_2SiO_4 domieszkowanych jonami Ce^{3+} oraz Eu^{2+} , uważam za wyzwanie bardzo ambitne.

Szczegółowe cele badań Autorki ocenianej pracy skupiają się na:

- (i) optymalizacji właściwości spektroskopowych $\text{Lu}_2\text{WO}_6:\text{Bi}$ poprzez określenie najbardziej korzystnego stężenia aktywatora oraz warunków syntezy $\text{Lu}_2\text{WO}_6:\text{Bi}$;
- (ii) opracowaniu modelu procesów spektroskopowych związanych z foto- i radio-luminescencją emitera $\text{Lu}_2\text{WO}_6:\text{Bi}$;
- (iii) określeniu optymalnych warunków syntezy jednofazowych związków Sr_2SiO_4 aktywowanych jonami Ce^{3+} oraz Eu^{2+} ;
- (iv) przeprowadzeniu szczegółowej charakterystyki spektroskopowej fazowo czystych proszków $\text{Sr}_2\text{SiO}_4:\text{Ce}$ oraz $\text{Sr}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}$, w zakresie temperatury 20 - 300 K;
- (v) zaproponowaniu mechanizmu opisującego procesy emisyjne w związkach $\text{Sr}_2\text{SiO}_4:\text{Ce}$ oraz $\text{Sr}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}$.

Doktorantka podjęła te nowatorskie badania i skutecznie zrealizowała zadania badawcze polegające na zsyntetyzowaniu, fazowo czystych, oraz szczegółowym scharakteryzowaniu właściwości strukturalnych i spektroskopowych w testowanych matrycach: wolframianowej i krzemianowej, domieszkowanych aktywnymi optycznie jonami Eu^{2+} , Ce^{3+} lub Bi^{3+} . Badania mgr A.y Madej wykonane w ramach niniejszej rozprawy dostarczyły wielu interesujących wyników o charakterze innowacyjnym oraz ważnych, z aplikacyjnego punktu widzenia

obserwacji. Szereg uzyskanych wyników ma znamiona nowości naukowej. Do najważniejszych zaliczam:

1. Otrzymanie, z wykorzystaniem syntezy w ciele stałym (po wygrzaniu w temp. 1200 i 1400 °C), jednofazowego $\text{Lu}_2\text{WO}_6\text{:Bi}$ oraz jego niedomieszkowanej formy, o optymalnych właściwościach luminescencyjnych.
Doktorantka wykazała, że związki te krystalizują w układzie jednoskośnym, oraz, że domieszkowanie matrycy jonami Bi^{3+} nie wpływa na zmianę struktury związku, zmieniając jednocześnie właściwości spektroskopowe zsyntetyzowanego materiału. Przeprowadziła analizę widm radioluminescencji materiału niedomieszkowanego i zawierającego jony Bi, oraz zdefiniowała centra emisyjne generujące procesy radioluminescencji lub fotoluminescencji. Oszacowała, przez porównanie widm niskotemperaturowych z widmami wysokotemperaturowymi, udział jonów Bi^{3+} w generowanej emisji w próbkach aktywowanych (wynoszący 19% w temp. 10 K oraz 53% w 300 K), wiążąc ten efekt z rosnącą efektywnością migracji nośników ładunku w podwyższonej temperaturze. Ponadto wykazała, że wzrost wydajności radioluminescencji wraz ze wzrostem stężenia jonów Bi^{3+} do 1 %mol, a dla większych stężeń powoduje jej zmniejszenie wydajności (wygaszanie stężeniowe).
2. Scharakteryzowanie emisji jonów Bi^{3+} w matrycy wolframianowej w oparciu o tzw. model „głębokiego” donora, w którym stany: podstawowy i wzbudzony jonu Bi^{3+} , jako centrum luminescencji, odpowiadają stanom Bi pełniącego rolę takiego donora. Autorka rozprawy pokazała ten proces na diagramach energetycznych (rys. 24 i rys. 24) oraz przedstawiła interesującą w tej sprawie dyskusję. Wykazała, że stan podstawowy Bi odpowiada konfiguracji $6s^2$ jonu Bi^{3+} , podczas gdy wodoropodobne stany związane z potencjałem Bi^{4+} odpowiedzialne są za emisję ($n = 1$) oraz absorpcję ($n = 2, 3, 4$ związane z pasmem przewodnictwa). Wszystkie wodoropodobne stany związane są z orbitalami d jonów W^{6+} . Doktorantka wykazała, że zarówno jony Bi^{3+} jak i grupy WO_6 są dzięki wychwyceniu energii promieniowania wzbudzającego, poprzez pułapkowanie nośników ładunków, mogą niezależnie generować emisję.
3. Otrzymanie fazowo czystych proszków dla związków $\text{Sr}_2\text{SiO}_4\text{:Ce}^{3+}$ oraz $\text{Sr}_2\text{SiO}_4\text{:Eu}^{2+}$, krystalizujących w dwóch odmianach polimorficznych: rombowej i jednoskośnej, oraz wykazanie wpływu warunków doświadczalnych, takich jak: temperatura, sposób wygrzewania, rodzaj użytego topnika i jego ilość w stosunku, oraz rodzaj jonów domieszki i jej stężenia, na krystalizację związku w jednej z odmian polimorficznych.
4. Przeprowadzenie szczegółowej charakteryzacji spektroskopowej luminoforów $\text{Sr}_2\text{SiO}_4\text{:Ce}^{3+}$ oraz $\text{Sr}_2\text{SiO}_4\text{:Eu}^{2+}$, otrzymanych w dwóch odmianach polimorficznych,

oraz wykazanie, że emisja pochodzi od jonów aktywatora zajmującego dwie nierównocenne pozycje w strukturze związku.

Mgr Anna Madej wykazała, że zachodzący transfer energii od jonu emitującego w krótkim zakresie długości fal do jonu emitującego w zakresie długofalowym zachodzi zgodnie z mechanizmem Förstera. Ponadto, zaobserwowała, że związki krystalizujące w układzie jednoskośnym są znacznie efektywniejszymi emiterami. Natomiast pomiary termoluminescencji pokazały, że luminofory krzemianowe domieszkowane jonami Ce^{3+} lub Eu^{2+} wykazują termoluminescencję w zakresie temperatury 30 - 100

Doceniam wartościowy i rozległy materiał doświadczalny zgromadzony podczas realizacji zadań badawczych oraz dojrzałą dyskusję uzyskanych wyników. W trakcie lektury tej rozprawy pojawiły się pewne wątpliwości oraz uwagi o charakterze dyskusyjnym, oto one.

1. Pewien niedosyt odczuwam w odniesieniu do badań doktorantki odnoszący się do obszaru termoluminescencji.

Na stronie 101 autorka pisze: „Porównując otrzymane krzywe zdecydowanie najsilniejszą termoluminescencję wykazywała próbka $Sr_2SiO_4:Ce$ (1 %mol) 50 %wag $SrCl_2$ (układ jednoskośny). Niskotemperaturowa termoluminescencja generuje poświatę, co oznacza, że materiały te nie nadają się do dozymetrii. **Rozwiązaniem problemu mogłoby być współdomieszkowanie jonem, który mógłby stworzyć pułapkę elektronową, głębszą niż ta, która powstaje samoistnie w trakcie grzania.** Takie działania wykraczały poza zakres merytoryczny niniejszej rozprawy, ale wniosek może być wykorzystany w przyszłych badaniach”.

I dalej na tej samej stronie, omawiając rys. 43, 44 i 45 przedstawiające termoluminescencję Sr_2SiO_4 domieszkowanego jonami Ce^{3+} lub Eu^{2+} , mgr A. Madej szczerze przyznaje pisząc: „Autorka żałuje, że zabrakło czasu, by ten problem solidniej zbadać.”

Przyjmuję wyjaśnienie o „działaniach wykraczających poza zakres niniejszej pracy”, ale zapytam jednakże, jaki jon (jakie jony) oraz jaki potencjalny dla dozymetrii materiał (matrycę) wykazującą niskotemperaturową termoluminescencję, ma autorka na myśli?

2. Czy użyte do syntezy proszków badanych związków metody: synteza w ciele stałym oraz synteza metodą topnikową, są optymalnymi dla osiągnięcia najlepszych efektów w odniesieniu do czystych fazowo i efektywnych luminoforów?
3. Autorka w swojej rozprawie nie podejmuje dyskusji na temat kompensacji ładunku podczas domieszkowania badanych matryc jonami aktywnymi optycznie. Co autorka sądzi o tym zagadnieniu?

Obowiązek recenzenta nakazuje mi zwrócić uwagę na pewne niejasności i drobne potknięcia językowe, występujące w niniejszej pracy raczej rzadko. Mgr Anna Madej używa niekiedy nieprecyzyjnych lub niewłaściwych sformułowań.

Przykładowo, wielokrotnie pisze, że materiały, związki, procesy, etc. „**posiadały**” jakieś cechy zamiast, zwyczajnie: **wykazywały, miały, charakteryzowały się**.

Można w tej pracy znaleźć wyrażenia takie jak: różne **temperatury**, w różnych **temperaturach**, itd., zamiast dla różnych **wartości temperatury**, w **różnej temperaturze**, etc. Temperatura, jako podstawowa wielkość fizykochemiczna, jest jedna.

Podobnie na str. 62: „Pomiary termoluminescencji zostały **wykonane na** czytniku, zamiast np.: **przy użyciu, za pomocą** czytnika, itd.

Podpisy po rysunkami na np. str. 89 rys. 33. „Widma radioluminescencji dla proszków Sr_2SiO_4 : 1 mol % Ce otrzymanych w reakcji z topnikiem SrCl_2 a) 1 wag %, b) 5 wag%, c) 10 wag%, d) 15 wag%, e) 50 wag% SrCl_2 **porównane z komercyjnym Lu_2SiO_5** , zamiast **porównane z widmem komercyjnego Lu_2SiO_5** . Podobnie jest z innymi rys. np. 35, 36.

Poczynione powyżej uwagi mają charakter drugoplanowy i nie zmieniają w żadnej stopniu mojej bardzo pozytywnej opinii o wysokiej wartości naukowej rozprawy doktorskiej mgr Anny Madej. Chciałbym też z uznaniem wskazać rozprawa kandydatki do stopnia doktora, oparta jest o dwie bardzo dobre publikacje (A. Madej jest ich pierwszym współautorem) ogłoszone w czasopismach o wysokiej naukowej randze (J. Luminescence oraz RSC Advances). Prace te podlegały już wcześniej szczegółowym recenzjom przed ich opublikowaniem, co z jednej strony tłumaczy brak słabych punktów ocenianej rozprawy, z drugiej zaś zwalnia mnie z ponownego analizowania wszystkich jej elementów.

Moim zdaniem recenzowana rozprawa doktorska zawiera szereg elementów nowości naukowej. Jest napisana dobrym, profesjonalnym językiem.

Reasumując stwierdzam, że recenzowaną pracę doktorską mgr Anny Madej oceniam jako bardzo dobrą i informuję Wysoką Radę Wydziału Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego, że spełnia ona wszystkie wymogi stawiane rozprawom doktorskim (określone w art. 13 ust. 1 z dnia 14 marca 2003 roku o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki, z późniejszymi zmianami) i wnoszę o dopuszczenie mgr Anny Madej do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Recenzowana rozprawa prezentuje wysoki naukowy poziom, jest poparta dojrzałą i merytoryczną dyskusją wyników oraz sygnalizowaną wcześniej nowatorską tematyką podjętych badań.

