

Rzeszów 2023-08-31

Dr hab. Robert Pązik Prof. UR

RECENZJA

Rozprawy doktorskiej mgr Kamila Korzeniowskiego:

Synteza i charakterystyka właściwości optycznych tantalatów(V) domieszkowanych jonami Sm^{3+}

Praca doktorska Pana mgr Kamila Korzeniowskiego została przedstawiona do recenzji w postaci klasycznej w formie monografii, którą wzbogacono o dwie publikacje naukowe wspierające przedstawione osiągnięcia. Pracę wykonano na Wydziale Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego, a jej promotorem jest Pan dr hab. Marcin Sobczyk Prof. UWr, który jest uznanym ekspertem w zakresie chemii materiałów i spektroskopii elektronowej pierwiastków ziem rzadkich.

Rozprawa zwyczajowo podzielona została na część teoretyczną obejmującą trzy rozdziały, w których autor w bardzo przystępnej formie i z dbałością o czytelnika przedstawia najważniejsze informacje pozwalające na przyswojenie sobie podstaw teoretycznych niezbędnych do późniejszej analizy, dyskusji wyników i wyciągnięcia krytycznych wniosków. Ta część pracy obejmuje 51 stron i wzbogacona jest bardzo pomocnymi rycinami. Natomiast część doświadczalna zawiera omówienie metod syntetycznych wykorzystywanych przez doktoranta, wybranej metodologii charakteryzacji właściwości strukturalnych oraz spektroskopowych, opis wyników i ich krytyczną dyskusję. Całość dysertacji zamyka podsumowanie, które w istocie jest opisem najważniejszych osiągnięć autora związanych z realizowanymi celami pracy. Pozostałe rozdziały mają techniczny charakter, autor przytoczył również listę swojego dorobku naukowego. Obie te części zajmują 118 stron wraz z bardzo bogatym wykazem literatury (306 pozycji). W zakresie edycji pracy jest ona przygotowana bardzo rzetelnie, całość napisana jest poprawnym językiem, ilustracje oraz schematy są czytelne i pomocne co znakomicie ułatwia odbiór doktoratu. Jedyne zastrzeżenia jakie mam mają bardzo drobny



charakter i są nieliczne. Między innymi zdarzają się literówki, a także brak konsekwencji w stylu numeracji rozdziałów. Szczególnie jest to widoczne przy porównaniu części teoretycznej z doświadczalną. Nie mają one absolutnie żadnego wpływu na merytoryczną zawartość pracy, o której będę pisał w dalszej części recenzji. Bardzo dobrym pomysłem autora było zastosowanie odmiennego koloru czcionki w stosunku do rysunków i tabel co ułatwia nawigację w dokumencie i przez to jest ona bardzo przejrzysta. Generalnie widać, że autor włożył spory wysiłek w jej przygotowanie i praca wygląda bardzo dobrze.

Tematyka badań Pana Korzeniowskiego dotyczy syntezy i charakterystyki właściwości optycznych związków z grupy tantalatów(V), które po modyfikacji strukturalnej kationami Sm^{3+} nabierają właściwości funkcjonalnych w tym przypadku są to materiały luminescencyjne. Cel pracy został bardzo precyzyjnie sformułowany i wynika bezpośrednio z tytułu pracy. Uzasadnienie podjętej tematyki jest wystarczające, a sam autor skupił się na opracowaniu nowych bądź optymalizacji technik już stosowanych w preparatyce różnych związków tantalatów(V) domieszkowanych Sm^{3+} oraz zbadaniu właściwości luminescencyjnych otrzymanych substancji. Autor bardzo trafnie określił i umotywował wybór tematyki wskazując jednoznacznie na problemy związane z syntezą wybranych przez siebie związków, które faktycznie wydają się bardzo istotne z punktu widzenia rozwoju materiałów luminescencyjnych do różnych zastosowań optoelektronicznych. Stąd też uważam, że tematyka badań jest bardzo istotna i odpowiada na zapotrzebowanie nie tylko świata nauki w kontekście badań podstawowych, ale również aplikacyjnych. Według mnie temat pracy jest ambitny i samo poszukiwanie alternatywnych metod syntezy nowych związków połączonych z optymalizacją technik oraz charakterystyki właściwości strukturalnych byłby już wystarczający na pracę doktorską. Poszerzenie tematyki o szczegółową analizę właściwości spektroskopowych stanowi sporą wartość dodaną do doktoratu i wydaje mi się, że wykracza już poza zwyczajowy zakres pracy doktorskiej. Widać zatem, że doktorant był bardzo mocno zmotywowany i zaangażowany w realizację tych wieloaspektowych celów, które postawił przed sobą.

Doktorant do przygotowania różnego rodzaju materiałów wybrał kilka różnych technik między innymi: metodę reakcji w fazie stałej z wykorzystaniem różnych topników w otrzymywaniu LaKNaTaO_5 , LaRbNaTaO_5 , $\text{RbLaTa}_2\text{O}_7$, $\text{CsLaTa}_2\text{O}_7$, $\text{M}'\text{-YTaO}_4$ oraz w przypadku tego ostatniego autor zaproponował metodę zol-żelową pozwalającą na uzyskanie materiału pod postacią nanokrystalicznego proszku. Wszystkie materiały były oczywiście aktywowane kationami Sm^{3+} . Pan Kamil dokonał wnikliwej analizy właściwości strukturalnych materiałów, wskazywał na istotne problemy i skutecznie poszukiwał środków zaradczych oraz podawał przekonujące argumenty odpowiedzialne za konkretne obserwacje bądź zachowanie próbek. Takie metodologiczne podejście pozwoliło na określenie optymalnych warunków syntezy dla wielu związków wskazując na istotność stosunków wagowych zastosowanych topników oraz wykazał, iż ich zmiana istotnie wpływa na czystość fazową produktów (dla przykładu LKNT0). W przypadku związku LRNT0 autor wskazał na postępującą dekompozycję materiału podczas wygrzewania w temperaturze 1000°C i znalazł jej optymalny zakres. Ciekawą obserwacją było także zwrócenie uwagi na wrażliwość LaRbNaTaO_3 na kontakt z powietrzem i jego częściowy rozkład w czasie. Takie zachowanie sugeruje, że tą substancję należałoby przechowywać w bardziej restrykcyjnych warunkach. Bardzo interesujące jest również wskazanie, iż dla $\text{M}'\text{-YTaO}_4$ jest możliwe otrzymanie tego związku pod postacią nanoproszku i w tym punkcie autor zaproponował swoje oryginalne podejście syntetyczne wskazując na najbardziej odpowiednie warunki prowadzenia syntezy.

Chciałbym podkreślić, że wszystkie próbki zostały bardzo rzetelnie przebadane różnymi metodami (SEM, TEM, Raman, FT-IR, ICP-OES) dostarczając wielu interesujących informacji na temat wybranych grup związków. W przypadku natomiast związków zawierających kationy cezu i rubidu $(\text{Cs,Rb})\text{LaTa}_2\text{O}_7$ autor prezentując podobną konsekwencję jak dla poprzedników. To co wzbudza moją ciekawość to wykazanie, że w przypadku obu tych związków autor wskazał na współistnienie fazy Ta_2O_5 wraz z konkluzją, że nie można było oczyścić próbki chemicznie. I tu pojawiają się moje pytania czy np. przez analogie do standardu postępowania jak dla $\text{M}'\text{-YTaO}_4$ autor nie próbował



optymalizować temperatury wygrzewania oraz jego czasu, ponieważ wygląda to na to, że reakcja nie dobiegła końca to po pierwsze. Po drugie być może w tym przypadku konieczne jest zastosowanie nadmiaru węglanów rubidu i cezu ze względu na to, iż podobnie jak potas czy sód mogą one w łatwy sposób sublimować przez co jest ich po prostu zbyt mało w środowisku reakcyjnym. Podobnie ma się rzecz w przypadku np. materiałów typu KYP_2O_7 , gdzie dla zachowania czystości fazowej ten nadmiar jest konieczny. Jeśli nie te dwie rzeczy, to może w przypadku metody reakcji w ciele stałym konieczne byłoby powtórzenie procesu wygrzewania z uprzednią homogenizacją produktu? W wielu przypadkach tego rodzaju syntez dodatkowy etap obróbki temperaturowej z homogenizacją w młynie jest standardem. Kolejna rzecz, o którą chciałbym zapytać dotyczy stabilności chemicznej tych materiałów w czasie. Znany jest fakt, że związki cezu czy rubidu mogą być podatne na działanie wody, tak jak w kontekście obserwacji dla $LaRbNaTaO_3$, czy tu występuję podobne ryzyko dekompozycji?

Bardzo obszerna jest część pracy eksperymentalnej dotycząca charakterystyki właściwości spektroskopowych uzyskanych materiałów. Badania są wyjątkowo szczegółowe i dotyczyły zarówno pomiarów absorpcji, emisji, wzbudzenia emisji oraz kinetyki luminescencji rejestrowane zarówno w niskiej jak i temperaturze pokojowej. Pan mgr Korzeniowski pokusił się również o wyznaczenie parametrów Judda-Ofelta, , charakterystykę barwową, określenia parametrów sprzężenia elektron-fonon a także przedstawił analizę wygaszania stężeniowego w oparciu o znany model Inokutiego-Hirayamy. Moim zdaniem ta część pracy doktorskiej jest bardzo interesująca i dostarcza wielu cennych informacji dotyczących zachowania kationu Sm^{3+} i wpływu matryc na kształtowanie luminescencji tego ważnego emitera. Całość jest naprawdę wyczerpująca i chyba faktycznie jedną rzeczą, której tu zabrakło, a jest tego materiału aż nadto, to badania w kierunku uzyskania akcji laserowej, ale do tego potrzebne byłyby monokryształy najlepszych kandydatów. Uważam, że rozprawa doktorska Pana Korzeniowskiego jest bardzo istotnym wkładem w obszarze związanym



z poszukiwaniem nowych luminoforów czy materiałów laserujących do zastosowań w optoelektronice.

Wszystkie założone cele udało się osiągnąć z należytą starannością.

Podsumowując, przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska Pana mgr Kamila Korzeniowskiego stanowi zbiór interesujących i oryginalnych wyników własnych, które znacząco poszerzają wiedzę dotyczącą metod syntezy, właściwości strukturalnych i luminescencyjnych wybranych związków tantalatów(V) domieszkowanych kationami Sm^{3+} . Praca jest napisana rzetelnie i z dbałością o szczegóły. Uważam, że praca doktorska Pana mgr Kamila Korzeniowskiego spełnia wymagania stawiane tego typu pracom, zawarte w ustawie o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki z dn. 14.03.2003r., a także warunki określone w rozporządzeniu Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego z dn. 30.01.2018 i wnioskuję o dopuszczenie Pana mgr Kamila Korzeniowskiego do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Zwracam się również do Wysokiej Rady Wydziału Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego o wyróżnienie pracy doktorskiej Pana mgr Kamila Korzeniowskiego.

Swoją prośbę o nadanie tegoż wyróżnienia uzasadniam oryginalnością badań Pana Kamila oraz rzetelnością ich wykonania, które poparte są przekonującymi dowodami oraz dojrzałą dyskusją. Na wyróżnienie w szczególności zasługuje opracowanie metod syntezy trudnych do uzyskania związków z rodziny tantalatów(V), część z nich otrzymano po raz pierwszy oraz bardzo szczegółową analizę właściwości strukturalnych oraz spektroskopowych przygotowanych materiałów. Wyniki te w sposób znaczący poszerzają wiedzę w tym obszarze i stanowią oryginalny wkład autora w postępy w dziedzinie chemii syntetycznej, inżynierii materiałowej i fizyki ciała stałego ze szczególnym uwzględnieniem właściwości luminescencyjnych.

Dr hab. Robert Pązik