

Profesor dr hab. Witold Ryba-Romanowski

Wrocław, 2008-01-16

Instytut Niskich Temperatur

I Badań Strukturalnych PAN im. W. Trzebiatowskiego

Ul. Okólna 2, 50-422 Wrocław

## RECENZJA ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

Mgr Serhiy'a Kobyakova

Pt.: „Influence of defect structure and external pressure on optical properties of ions with  $d^3$  type electronic structure ( $Cr^{3+}$  and  $Mn^{4+}$ ) in selected oxide crystals ”

Przedłożona do recenzji rozprawa doktorska została wykonana w Instytucie Fizyki PAN. Promotorem rozprawy jest profesor dr hab. Andrzej Suchocki. Rozprawa liczy 131 stron, w tym 17 stron bibliografii obejmującej 207 pozycji literaturowych, 2 strony wykazu publikacji Autora rozprawy i jedną stronę zawierającą jego charakterystykę zawodową. Jest podzielona formalnie na 5 rozdziałów, zawiera 84 rysunków i 10 tabel.

Zagadnienie naukowe rozpatrzone w rozprawie obejmuje zbadanie i kompleksową analizę właściwości centrów optycznych tworzonych przez domieszkę jonów metali przejściowych w wybranych objętościowych kryształach tlenkowych, ze szczególnym uwzględnieniem zdefektowania struktury krystalicznej matrycy. Rozważane układy zawierają defekty najczęściej spotykane i równocześnie najbardziej kluczowe dla właściwości luminescencyjnych materiałów, a mianowicie: a/ defekty indukowane przez domieszkę i związane z problemem kompensacji ładunku i b/ defekty rodzime matrycy oddziałujące z jonami domieszki. Cele rozprawy, określone w Rozdziale 1 obejmują uzyskanie nowych informacji o naturze oddziaływań domieszki z defektami struktury i pogłębienie wiedzy o luminescencji centrów optycznych w realnych, zdefektowanych materiałach luminescencyjnych. Aby osiągnąć zamierzone cele Autor wykonał badania właściwości luminescencyjnych domieszki jonów  $Mn^{4+}$  monokryształach granatu gadolinowogalowego (GGG) i ortoglinianu itrowego (YAP) poddanych działaniu ciśnienia hydrostatycznego do 127 kbar oraz kompleksowe badania właściwości optycznych domieszki jonów  $Cr^{3+}$  w monokryształach niobianu litu o składzie kongruentnym z domieszką Mg i bez tej domieszki

a także w monokryształach niobianu litu o składzie bliskim stechiometrycznemu. Rozprawa ma charakter eksperymentalno-teoretyczny.

Pod względem merytorycznym składa się ona z trzech części. Część pierwsza, zawarta w Rozdziałach 1 i 2, pełni rolę wprowadzenia przedstawiając stan wiedzy odnoszący się do zagadnień rozważanych w rozprawie.

Autor podaje podstawowe informacje o strukturze elektronowej jonów metali przejściowych zwracając szczególną uwagę na strukturę energetyczną konfiguracji  $3d^n$  w polu oktaedrycznym i na konsekwencje efektu nefeloauksetycznego. Wprowadza definicje i przedstawia w zarysie teorie i modele opisujące polarony i bipolarony. W dalszej części przedstawia istotne aspekty struktur krystalicznych badanych kryształów granatu gadolinowo galowego, ortoglinianu itrowego i niobianu litu, dyskutuje lokalizacje domieszek i ich walencyjność, naturę defektów kreowanych i rodzimych i przedstawia poznane dotąd właściwości luminescencyjne badanych układów. Rozdziały te są bogato udokumentowane bibliograficznie (147 cytowanych prac), zawierają informacje o aktualnym stanie wiedzy i umożliwiają czytelnikowi dotarcie do prac źródłowych. Organizacja tekstu jest logiczna a uzasadnienie celowości podjętego zagadnienia i wyboru materiałów do badań jest przekonujące. Dyskusja dotychczasowych dokonań i wnioski z przeglądu źródeł są sformułowane w sposób jasny. Przegląd publikacji jest wyczerpujący i świadczy o dobrym przygotowaniu Autora.

W Rozdziale 3 Autor zamieścił opis używanej aparatury badawczej i stosowanych technik eksperymentalnych, w szczególności pomiarów widm absorpcji, fotoluminescencji, termoluminescencji i EPR. Sprecyzował technikę pomiarów właściwości luminescencyjnych w wysokich ciśnieniach hydrostatycznych. W rozdziale tym zawarte zostały ponadto związane opisy modeli pułapkowania, rekombinacji i tunelowania nośników ładunku, istotne dla interpretacji zjawiska termoluminescencji. W moim odczuciu, korzystniej byłoby zlokalizować te fragmenty tekstu w poprzedniej części rozprawy.

Wyniki badań i ich dyskusję Autor zamieścił w rozdziale 4. Badania widm luminescencji układu GGG:Mn, Ca w funkcji ciśnienia hydrostatycznego do 123 kbar pozwoliły wykazać emisję dwóch nierównocennych centrów utworzonych przez jony  $Mn^{4+}$  usytuowane w silnych polach krystalicznych. Wraz ze wzrostem ciśnienia obserwowane było przesuwanie się zero-fononowych linii R dla obu centrów w kierunku czerwieni. Energie linii R zmniejszały się liniowo ze wzrostem ciśnienia i chociaż współczynniki  $dE/dP$  dla obu centrów były nieco różne, to ich wartości były kilkakrotnie większe niż donoszone w literaturze wartości dla GGG:Cr.

Badania widm luminescencji układu YAP:Mn w funkcji ciśnienia hydrostatycznego do 126.7 kbar wykazały istnienie jednego centrum utworzonego przez jony  $Mn^{4+}$  usytuowane w silnym polu krystalicznym. Podobnie jak w GGG:Mn,Ca wzrost ciśnienia powodował przesunięcie linii zero-fononowej w kierunku czerwieni, ale współczynniki  $dE/dP$  dla badanego układu i dla YAP:Cr okazały się być porównywalne wbrew oczekiwaniom. Ta część pracy budzi pewien niedosyt. Zagadnienie zostało potraktowane bardzo powierzchownie, a przypisanie bliskich wartości współczynników ciśnieniowych „to the influence of some other defect on the one of the dopant ions” nie może być potraktowane jako właściwa interpretacja wyników.

Najbardziej obszerny jest zbiór wyników badań monokryształów niobianu litu domieszkowanych jonami  $Cr^{3+}$ , obejmujący wyniki badań fotoluminescencji, termoluminescencji, wymuszonej absorpcji i EPR. Ta część rozprawy stanowiła największe wyzwanie, bowiem istotą podjętego problemu było uwzględnienie niezwykle złożonego układu defektów rodzimych, szczególnie w kryształach o składzie kongruentnym z istotnym deficytem jonów litu. Uważam, że Autor zaplanował eksperymenty w sposób racjonalny, a w interpretacji wyników wyprowadził uzasadnione wnioski oparte na korelacji zależności wyznaczonych przy użyciu komplementarnych technik eksperymentalnych.

Przeprowadzone w rozprawie badania zaowocowały szeregiem nowych, oryginalnych wyników, między innymi:

Określenie wpływu ciśnienia hydrostatycznego na energie linii R w kryształach GGG:Mn,Ca i interpretacja obserwowanej zależności z uwzględnieniem efektu nefelauksetycznego;

Wykazanie, że polarony  $Nb^{4+}_{Nb}$  stanowią główne pułapki elektronów w kryształach niobianu litu domieszkowanych jonami magnezu o stężeniu ponad progowym, które potencjalnie powinno zapobiec obsadzaniu wolnych węzłów litu przez jony niobu i że, domieszkowanie nie usuwa w pełni tego typu defektów;

Wykazanie, że wśród różnorodnych centrów  $Cr^{3+}$  w kryształach niobianu litu procesowi fotojonizacji ulegają tylko dwa centra silnego pola usytuowane w węzłach niobu.

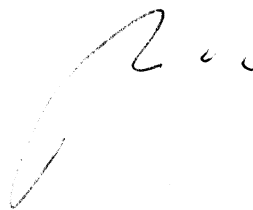
Uważam, że założenia Autora i użyte metody w rozprawie są uzasadnione, Autor opanował w stopniu zadowalającym techniki doświadczalne i rozwiązał zadowalająco postawione zagadnienia. Zaproponowana w rozprawie interpretacja dowodzi, że posiadał wiedzę umożliwiającą racjonalną analizę obserwowanych zjawisk i formułowanie logicznych wniosków.

Wyniki doświadczalne, wyniki obliczeń, porównania i uogólnienia zawarte w rozprawie tworzą wartościowy zbiór informacji istotnych tak ze względów poznawczych jak i dla

potencjalnych zastosowań badanych układów w funkcji materiałów luminescencyjnych. Strona redakcyjna pracy nie budzi moich zastrzeżeń. Rysunki są czytelne, organizacja tekstu jasna, pracę czytałem z przyjemnością.

Moje nieliczne uwagi krytyczne sformułowane w poprzednich akapitach nie umniejszają merytorycznej wartości pracy, którą oceniam bardzo wysoko. Moją opinię utwierdza fakt, że znaczna część wyników została opublikowana w 9 publikacjach o zasięgu międzynarodowym o najwyższym współczynniku oddziaływania (w tym 4 prace w Phys. Rev. B, 1 praca w Appl. Phys. Letters, 2 prace w J. Phys. Cond. Matter, 1 praca w Appl. Phys. B) oraz przedstawiona na kilku konferencjach naukowych.

Reasumując, uważam, że rozprawa doktorska mgr Serhiy'a Kobyakova spełnia wszystkie wymagania ustaw o tytule i stopniach naukowych i wnoszę o dopuszczenie jej Autora do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

A handwritten signature in black ink, appearing to be 'S. K.', is located in the lower right quadrant of the page.