



Ústav anorganickej chémie
Slovenská akadémia vied
Dúbravská cesta 9, 845 36 Bratislava

Oponentský posudok habilitačnej práce

Ing. Roberta Klementa, PhD.

„Fotoluminiscenčné vlastnosti aktivátormi dopovaných sklenených a polykryštalických systémov pre aplikácie v pevnolátkových svetelných zdrojoch“

V predloženej habilitačnej práci sú zosumarizované výsledky Ing. Roberta Klementa, PhD. a jeho spolupracovníkov v oblasti výskumu a vývoja sklenených a polykryštalických luminiscenčných materiálov pre aplikácie v laserovej technike a pevnolátkových svetelných zdrojoch (SSL = solid state lighting).

V úvodnej časti habilitačnej práce autor prehľadným a didaktickým spôsobom uvádza možnosti generovania bieleho svetla v LED diódach, požiadavky na vysokovýkonné LED s presne definovaným sfarbením svetla (studené vs. teplé biele svetlo), s vysokým kvantovým výťažkom a vysokou životnosťou. V ďalšej časti práce sú uvedené typy luminiscenčných centier, podrobne popísané fotoluminiscenčné procesy v luminiscenčných centrách anorganických luminoforov, ako aj prehľad najbežnejších štruktúrnych typov luminoforov. V poslednej časti prehľadu problematiky sú uvedené prístupy ladenia emisných spektier luminoforov a sú porovnané vlastnosti sklenených a polykryštalických luminoforov.

Samotná práca je súborom 18 najvýznamnejších publikácií Ing. R. Klementa, PhD. z danej problematiky. Práce sú rozdelené do troch tematických skupín:

- 1) Hlinitanové sklá v sústavách $RE_2O_3-Al_2O_3$ a $RE_2O_3-Al_2O_3-SiO_2/ZrO_2$ ($RE = Y, Yb, La$) ich príprava a vlastnosti. Do tejto skupiny patria prílohy P1-P6 a P14.
- 2) Transparentné/translucentné polykryštalické materiály na báze Al_2O_3 dopované RE^{3+} iónmi s luminiscenčnými vlastnosťami (prílohy P7-P9).
- 3) Luminiscenčné vlastnosti fosforov na báze hlinitanov, kremičitanov a hlinitanových skiel dopovaných kovmi vzácnych zemín a prechodnými kovmi (práce P10-P18).

Komentáre k prácam v rozsahu 11 strán sú stručné, ale postačujúce. Medzi najvýznamnejšie výsledky možno zaradiť:

- a) Použitie hlinitanových skiel ako matrice pre luminofory. Hlinitanové sklá vykazujú vysokú transparentnosť v UV, VIS a NIR oblasti, majú vysoký index lomu a sú schopné pojať vysokú koncentráciu opticky aktívnych prvkov. Pomerne ťažká je ale ich príprava, nakoľko sklá s vyšším obsahom Al_2O_3 majú vysokú tendenciu ku kryštalizácii. V tejto práci vo väčšine prípadov bola použitá plameňová syntéza, čím sa podarilo ekonomicky výhodným procesom pripraviť sklené mikrogulôčky s veľmi nízkym (až nulovým) stupňom kryštalizácie.
- b) Na prípravu prekursorov bola použitá Pechiniho sol-gel metóda, čím sa podarilo pripraviť homogénne vstupné zmesi na plameňovú syntézu mikrogulôčok.
- c) Pre všetky študované systémy boli stanovené sklené prechody T_g , T_x , T_c a boli doplnené vysokoteplotnou XRD fázovou analýzou.
- d) Na vysokej odbornej úrovni sú diskutované prechody pozorované v excitačných a emisných spektrách.
- e) V závislosti od hostujúcej matrice (hlinitanové sklá, sklá so zloženiami kryštalických fáz napr. gehlenit $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{O}_7$, willemit Zn_2SiO_4 , granáty $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, atď.) a dopantov/aktivátorov (Eu, Er, Ce, Nd, Mn, Bi) sa podarilo pripraviť luminofory emitujúce žiarenie vo viditeľnej (zelená, žltá, oranžová, červená) ako aj NIR oblasti svetla (napr. 1350 nm pre GBi3.0, 1530 nm pre C-S-0.1 luminofor).
- f) Okrem drahých aktivátorov z radu lantanoidov boli úspešne použité aj prechodné prvky (napr. Mn).
- g) Transparentnosť pripravených materiálov v širokej spektrálnej oblasti (od UV po NIR) umožňuje použiť sklené luminofory na „down“ (UV \rightarrow viditeľná oblasť) a „up“ (viditeľná oblasť \leftarrow NIR) konverziu žiarenia.
- h) Transparentný luminofor na báze Al_2O_3 dopovaný 0,125 at.% Eu vykazoval okrem silnej emisie v červenej oblasti viditeľného svetla aj vysokú tvrdosť 27,6 GPa.

Z formálneho hľadiska môžem konštatovať že predkladaná práca je napísaná prehľadne, logicky a na veľmi dobrej vedeckej i grafickej úrovni.

K predloženej práci mám nasledujúce otázky:

- 1) (P7, str. 2977, obr. 2) Transparentná/translucentná vzorka $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Nd}$ pripravená dvojstupňovým spekaním (TSP) má väčšiu priemernú veľkosť častíc (570 nm), ako vzorky pripravené jedноступňovým spekaním (SSP, 510 nm). V praxi však väčšinou pozorujeme opačný efekt (vzorky pripravené TSP metódou majú jemnejšiu mikroštruktúru). Čím si vysvetľujete tento rozdiel?
- 2) (P7, obr. 4a - P8, obr. 7a) Excitačné spektrá na obr. 4a (P7) a 7a (P8) patria tej istej vzorke $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}$. V spektre na obr. 7e je pozorovateľný "charge transfer" (CT) s maximom pri 284 nm, kým v spektre na obr. 4a nie je (resp. má veľmi nízku intenzitu). V čom spočíva tento rozdiel?
- 3) (P7, obr. 4b – P8, obr. 7b) V emisnom spektre vzorky $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}$ možno pozorovať rozdelenie/splitting píku pri 550 nm ($^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$). Intenzity tohto dvojpíku sú však opačné na obr. 4b a 7b. Čím je to spôsobené, rôznou koordináciou Er^{3+} iónov? (P14, obr. 6)
- 4) (P13, obr. 3b) V diskusii na str. 91 sa asi jedná o preklep, že „As the $\text{Eu}^{3+}/\text{Li}^+$ ratio increases the PL intensity decreases“, lebo s klesajúcim pomerom $\text{Eu}^{3+}/\text{Li}^+$ klesá aj PL intenzita (až na anomáliu pozorovanú pre vzorku 0.005Eu/0.01Li).
- 5) Intenzita emisie vzorky žihanej pri vysokej teplote 1500°C/5h výrazne klesla v porovnaní so vzorkou žihanou pri 1200°C/3h. Predpokladáte, že je to spôsobené oxidáciou Ce^{3+} na Ce^{4+} . Nerobili ste XPS analýzu, ktorá by Vám potvrdila tento predpoklad (nakoľko píky Ce^{3+} a Ce^{4+} sú v XPS spektrách dobre rozoznateľné)?

Predložená práca je vysoko aktuálna a okrem cenných výstupov v oblasti základného výskumu majú študované materiály aj široký potenciál pre aplikácie v praxi. Vyvinuté luminofory emitujúce svetlo vo VIS oblasti majú široký potenciál pre aplikácie v osvetľovacej a zobrazovacej technike atď., čím môžu výrazne prispieť k úsporám elektrickej energie (napr. po úplnom prechode na LED osvetlenie v USA očakávajú od roku 2035 úsporu 500 TWh energie ročne). Transparentné luminofory emitujúce v NIR oblasti možno použiť napr. v laserovej chirurgii.

Uvedená téma bola riešená vo viacerých APVV a VEGA projektoch. Na publikácie uvedené v habilitačnej práci je dobrý citačný ohlas.

Protokol o kontrole originality vykazuje 2,63% zhody, čo možno považovať za zanedbateľné, nakoľko v zhodách sú napr. aj poďakovania centrám excelentnosti, atď.

Záverom konštatujem, že predložená práca Ing. Roberta Klementa, PhD. “Fotoluminiscenčné vlastnosti aktivátormi dopovaných sklených a polykryštalických systémov pre aplikácie v pevnolátkových svetelných zdrojoch” spĺňa všetky požiadavky kladené na prácu predloženú k habilitačnému konaniu a preto odporúčam vedeckej rade Trenčianskej univerzity Alexandra Dubčeka v Trenčíne udeliť Ing. Robertovi Klementovi, PhD. po úspešnej obhajobe habilitačnej práce a habilitačnej prednáške vedecko-pedagogický titul

„docent“

v odbore anorganická technológia a materiály.

V Bratislave 13.9. 2018

Doc. Ing. Zoltán Lenčes, PhD.