

*Dr hab. Dominik Dorosz, prof. nadzw. AGH
Akademia Górniczo-Hutnicza*

R E C E N Z J A
rozprawy doktorskiej mgr Agnieszki Kos
pt.: „Procesy przekazywania energii wzbudzenia w szklach
ołowiowo-boranowych podwójnie domieszkowanych jonami lantanowców”.

Przedmiotem recenzji jest rozprawa doktorska Agnieszki Kos p.t. „Procesy przekazywania energii wzbudzenia w szklach ołowiowo-boranowych podwójnie domieszkowanych jonami lantanowców”, której promotorem jest Pani dr hab. inż. Joanna Pisarska, prof. Uniwersytetu Śląskiego. Recenzja została opracowana na prośbę Dyrektora Instytutu Chemii Uniwersytetu Śląskiego, prof. dr hab. Stanisława Kucharskiego.

Tematyka i cel pracy

Materiały optyczne umożliwiły w ubiegłym wieku dynamiczny rozwój optoelektroniki, która doprowadziła do takich zastosowań jak w pełni optyczna telekomunikacja (ang. AON – All Optical Network), czy nowe rodzaje źródeł promieniowania elektromagnetycznego w tym laserów półprzewodnikowych i światłowodowych. Dalszy rozwój w tej dziedzinie wymaga opracowania nowych materiałów charakteryzujących się unikalnymi właściwościami luminescencyjnymi w zakresie widzialnym i podczerwieni. Poszukiwania te mają prowadzić do budowy nowych rodzajów źródeł laserowych do zastosowań w medycynie i układach sensorowych. Nic więc dziwnego, że jednym z kierunków badań są materiały optyczne obejmujące szkła i materiały szkło ceramiczne domieszkowane lantanowcami. Odpowiedni ich dobór tj. osnowy oraz domieszek lantanowców pozwala na uzyskiwanie specyficznych parametrów luminescencyjnych, a w konsekwencji konstrukcję układów nowych źródeł promieniowania.

W tym obszarze zawiera się tematyka pracy doktorskiej mgr Agnieszki Kos. Dotyczy ona opracowania wieloskładnikowych szkieł ołowiowo-boranowych domieszkowanych podwójnie jonami lantanowców. Wprowadzanie do osnowy kilku jonów aktywnych ma na celu zbadanie procesów transferu energii wzbudzenia między nimi. W efekcie poprzez wybór i optymalizację koncentracji jonów donora i akceptora możliwe jest uzyskanie materiałów luminescencyjnych o nowych cechach użytkowych. Tematyka tego typu materiałów należy do jednych

z najbardziej perspektywicznych kierunków w obszarze inżynierii materiałów fotonicznych. Wymaga jednak kompleksowego podejścia obejmującego charakteryzację właściwości optycznych i strukturalnych szkielek wraz z pogłębioną dyskusją pozwalającą na wyjaśnienie zaobserwowanych właściwości luminescencyjnych. Podejmując to wyzwanie Autorka sformułowała cel i zakres pracy stwierdzając, że:

"Celem pracy było zbadanie procesów przekazywania energii wzbudzenia między jonami lantanowców w szklach ołowiowo-boranowych. Analiza procesów transferu energii dotyczyła następujących układów: $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$, $\text{Dy}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ oraz $\text{Tb}^{3+}/\text{Ln}^{3+}$ (gdzie $\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Sm}$)". Zakres pracy obejmował:

- „syntezę nowych nieorganicznych szkielek ołowiowo-boranowych zawierających trójwartościowe jony lantanowców o różnym stężeniu donora i akceptora,
- zarejestrowanie widm wzbudzenia i emisji oraz kinetyki jej zaniku w szklach ołowiowo-boranowych,
- zbadanie właściwości optycznych oraz procesów transferu energii wzbudzenia między jonami lantanowców w otrzymanych szklach,
- poznanie mechanizmu procesu przeniesienia energii w funkcji stężenia jonów donora i akceptora,
- określenie wydajności transferu energii między jonami lantanowców w szklach ołowiowo-boranowych."

Należy podkreślić, że cel pracy jednoznacznie wskazuje na rozwiązanie problemu naukowego jakim jest zbadanie i wyjaśnienie zależności wynikających z wprowadzenia dwóch domieszek lantanowców w szklach ołowiowo-boranowych. Zagadnienia będące przedmiotem pracy są szczególnie aktualne z naukowego punktu widzenia. Wyraźnie przedstawiają one zależności wpływające na zaobserwowane efekty transferu energii pomiędzy wybranymi lantanowcami. Ponadto pozwalają na sformułowanie kierunków przyszłych prac nad szklami ołowiowo-boranowymi. Stwierdzam, że przyjęte przez Autorkę założenia są słuszne, a cel i zakres pracy zostały sformułowane prawidłowo.

Układ pracy

Licząca 116 stron praca jest podzielona na dwie zasadnicze części: literaturową (II, rozdz. 1 i 2) oraz doświadczalną (IV, rozdz. 1-3). Wyeksponowane zostały następujące fragmenty rozprawy: wprowadzenie (I), cel i zakres pracy (III), podsumowanie i wnioski (V) oraz wykazy literatury (VI).

W części literaturowej, obejmującej 64 strony, zawarto szczegółową charakterystykę szkielek ołowiowo-boranowych z uwzględnieniem ich struktury (rozdz. II p.1) oraz właściwości optycznych (rozdz. II p. 2) i luminescencyjnych (rozdz. II p. 2.1 i 2.2). Analizę zmian strukturalnych badanego układu szkielek opisano w funkcji stosunku PbO do B_2O_3 . Na początku

przedstawiono znane cechy szkieł ołowiowo-boranowych (widma Ramana i podczerwieni) oraz zależne od składu zmiany strukturalne związane z konwersją grup $\text{BO}_3 \leftrightarrow \text{BO}_4$. Kolejno przedyskutowano wpływ modyfikacji proponowanego układu fluorkiem ołowiu i wybranymi lantanowcami. Zwrócono w ten sposób uwagę na istotne z punktu widzenia materiałów optycznych takie cechy jak zmiany w tendencji do krystalizacji wynikające z konwersji grup BO_4 do BO_3 w funkcji stężenia lantanowca. Zauważono, że w przypadku szkieł ołowiowo-boranowych zawierających cięższe lantanowce o mniejszym promieniu jonowym (tul, erb) występuje zauważalna krystalizacja (XRD), w odróżnieniu od jonów lżejszych (prazeodym, neodym). Spostrzeżenia te są istotne nie tylko ze względu na zmiany w widmie absorpcji szkła, ale również modyfikacji otoczenia bliskiego zasięgu, co może mieć wpływ na kształt widma luminescencji. Zwrócono również uwagę na znaczący wpływ stężenia fluorku ołowiu na krzywe DSC stwierdzając, że wpływa on na obniżenie parametru stabilności ΔT , przy czym możliwe jest uzyskanie szkieł niewykazujących krystalizacji przy zachowaniu stosunku $(\text{PbO}+\text{PbF}_2):\text{B}_2\text{O}_3$ równego 1:1.

W rozdziale II. 2 przedstawiono właściwości optyczne i luminescencyjne szkieł ołowiowo-boranowych. Na wstępie słusznie zwrócono uwagę na zmiany położenia krótkofalowej i długofalowej krawędzi absorpcji wynikające odpowiednio z obecności PbO i B_2O_3 . Jest to istotne z punktu widzenia modyfikacji szkła, tak jak w przypadku analizowanego składu związkami PbF_2 , jak również wyboru domieszek aktywnych i w konsekwencji wydajnej emisji zależnej od wartości energii fononów. Szczegółowa analiza wpływu powyższych zmiennych na właściwości luminescencyjne badanej matrycy została wykonana w rozdziale 2.1 na przykładzie jonów europu, holmu, neodymu, prazeodymu, tulu i erbu. W przedstawionym przeglądzie opisano parametry determinujące cechy emisyjne szkieł ołowiowo-boranowych zwracając uwagę na wartości prawdopodobieństwa przejść promienistych, szerokości spektralnych pasm emisyjnych, czasów życia, współczynników rozgałęzienia luminescencji i przekroju czynnego na emisję wymuszoną. Szczególnie wartościową analizą cech wybranego szkła jest zastosowanie jonów europu jako sondy spektroskopowej. Określono w ten sposób wpływ stosunku $\text{PbO}:\text{B}_2\text{O}_3$ i wymiany tlenku ołowiu na fluorek ołowiu na parametry spektroskopowe badanego układu, stwierdzając zmiany lokalnego pola wokół jonu europu wynikające głównie z konwersji grup boranowych BO_4/BO_3 . Podobnie znaczny wpływ na właściwości emisyjne zauważono w przypadku domieszkowania szkieł innymi lantanowcami (Ho^{3+} , Nd^{3+} , Pr^{3+} , Tm^{3+} , Er^{3+}). Autorka opisując dostępne w literaturze doniesienia dokonała jednocześnie oceny ich zastosowania jako materiałów luminescencyjnych. Kolejno w rozdziale 2.2 zawarto opis kilku doniesień dotyczących szkieł ołowiowo-boranowych

współdomieszkowanych dwoma jonami lantanowców. Przedstawione wyniki transferu energii pomiędzy jonami Yb^{3+} - Er^{3+} ($\eta=96,5\%$) czy uzyskanie luminescencji w zakresie 400-700nm w układzie jonów $\text{Ce}^{3+}/\text{Sm}^{3+}$ pozwala na stwierdzenie słuszności prowadzenia dalszych badań w szklach ołowiowo-boranowych podwójnie domieszkowanych jonami lantanowców.

Należy podkreślić, że Autorka zaprezentowała aktualny materiał źródłowy, który jest ściśle związany z tematyką przeprowadzonych badań. Dokonana analiza stanu wiedzy została wykonana w oparciu właściwie wybraną literaturę obejmującą 101 pozycji, co pozwala stwierdzić, że mgr Agnieszka Kos dysponuje głęboką wiedzą przedmiotu. Na tej podstawie Autorka prezentuje cel i zakres pracy (rozdz. III), przechodząc do opisu jej realizacji w rozdziale IV zatytułowanym *"Wyniki badań własnych i ich dyskusja"*. Rozdział ten podzielony jest na 3 części i zawiera: warunki syntezy, opis stosowanych metod badawczych i właściwości szkieł ołowiowo-boranowych. Autorka zwraca szczególną uwagę na analizę właściwości luminescencyjnych w odniesieniu do warunków wzbudzenia i struktury wytworzonych szkieł. Prezentacja osiągniętych wyników opatrzona jest wnikliwą dyskusją, a pracę kończy rozdział zawierający podsumowanie i wnioski oraz wykaz literatury. Ponadto Autorka na końcu pracy zamieściła wykazy opublikowanych prac i komunikatów konferencyjnych.

Stwierdzam, że układ pracy jest poprawny - pozwala na jednoznaczną ocenę własnych osiągnięć mgr Agnieszki Kos.

Ocena pracy

W rozprawie doktorskiej Pani mgr Agnieszka Kos podjęła się zbadania procesów transferu energii wzbudzenia pomiędzy jonami lantanowców w szklach ołowiowo-boranowych. Na uwagę zasługuje fakt, że wykonane zadania są kontynuacją wieloletnich prac (przeszło 30 pozycji literaturowych) prowadzonych w Instytucie Chemii Uniwersytetu Śląskiego. Fakt ten w sposób zdecydowany wpływa na zawartą w części literaturowej szczegółową analizę właściwości szkieł ołowiowo-boranowych. Wprawdzie Autorka nie zdecydowała się na zamieszczenie oddzielnego podsumowania, ale przeprowadzona dyskusja właściwości badanej osnowy jednoznacznie wskazuje na jej zalety i wady w kontekście zarówno właściwości luminescencyjnych i strukturalnych jak i perspektyw aplikacyjnych.

Analizując strukturę zakresu pracy należy stwierdzić, że została ona zaplanowana w celu przeprowadzenia systematycznych badań wyjaśniających zależności wpływające na zarejestrowane właściwości luminescencyjne w zaplanowanych układach $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$, $\text{Dy}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$, $\text{Tb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ i $\text{Tb}^{3+}/\text{Sm}^{3+}$. Autorka zaproponowała do badań ściśle określony skład

szkła $72\text{PbO}-18\text{B}_2\text{O}_3-7\text{Al}_2\text{O}_3-3\text{WO}_3$ [%wag], będący wynikiem przeprowadzonej analizy literaturowej uwzględniającej uzyskanie efektu luminescencji.

W pierwszym z analizowanych układów ($\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$) Autorka zarejestrowała wyłącznie przejście $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ w obrębie poziomów energetycznych jonów tulu na długości fali ok. 800 nm (rys. 53). Brak jest charakterystycznych przejść emisyjnych położonych ok. 480 nm i 1800 nm podczas wzbudzenia Yb^{3+} . Charakterystyczne pasma emisyjne w zakresie światła widzialnego zaobserwowano wyłącznie w drodze bezpośredniego wzbudzenia jonów tulu (rys. 57). Jednocześnie stwierdzono wydłużenie czasu życia poziomu $^1\text{G}_4$ (Tm^{3+}) w obecności jonów Yb^{3+} (5%wag) wskazując na znaczne sprzężenie pomiędzy tymi jonami. Ponadto dalsze badania krzywych zaniku luminescencji wykazały wysokie wartości (powyżej 90%) sprawności transferu energii $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Tm}^{3+}$ w szklach ołowiowo-boranowych w porównaniu do szkieł ołowiowo-germanianowych (poniżej 80%). W obliczu uzyskanych wyników, jak sądzę, Autorka zdecydowała się na przedstawienie porównania badań z analogicznie domieszkowanymi szklami ołowiowo-germanianowymi, słusznie sugerując wysoką energię fononów badanego szkła jako przyczynę braku emisji przy długości fali 480 nm i 1800 nm.

Z kolei interesujące wyniki zaobserwowane zostały w przypadku domieszkowania jonami Dy^{3+} i Tb^{3+} , gdzie uzyskano emisję zieloną związaną z przejściem $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ (Tb^{3+}). Przedstawiona przez Autorkę charakteryzacja badanego układu wykazała najwyższą wartość sprawności transferu na poziomie 27% osiągniętą przy stężeniu 3% wagowych jonów terbu. Badania zostały przeprowadzone w sposób systematyczny począwszy od widm wzbudzenia, a na ich podstawie widm luminescencji poprzez wzbudzenie długościami fali 390 nm, 488 nm i 450 nm. Wyniki te (rys. 63, 64 i 66) udowodniły uzyskanie transferu energii wyłącznie w jednym kierunku tj. $\text{Dy}^{3+} \rightarrow \text{Tb}^{3+}$, co wobec bliskości poziomów $^4\text{F}_{9/2}$ (Dy^{3+}) $\rightarrow$ $^5\text{D}_4$ (Tb^{3+}) nie jest do końca oczywiste. Należy przyznać rację Autorce, że ma to również związek ze specyficzną matrycą, która pozwala na wprowadzanie stosunkowo dużych stężeń domieszek lantanowców, konsekwencją czego jest zaobserwowana nieliniowość zależności szybkości transferu energii w funkcji kwadratu sumy stężeń donora i akceptora.

Dalsze badania nad zaproponowanym układem szklistym prowadzone były konsekwentnie w kierunku uzyskania emisji promieniowania w zakresie widzialnym. Jako domieszki aktywne Autorka zaproponowała jony europu i samaru sensybilizowane jonem terbu. W pierwszym z nich ($\text{Tb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$) zwrócono uwagę na możliwość uzyskania transferu energii i emisji w zakresie czerwonym ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$) i pomarańczowym ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$) w wyniku wzbudzenia długościami fali 378 nm i 488 nm, choć wybór pierwszej z nich wydaje się niezbyt właściwy ze względu na silną absorpcję (rys. 71) matrycy jak i możliwość jednoczesnego wzbudzenia obydwu jonów

(rys. 76). Szybko to jednak zostaje dostrzeżone przez Autorkę i wyjaśnione na podstawie analizy widm emisji (przy wzbudzeniu – 467 nm i 488 nm), kinetyki zaniku luminescencji (wydajność transferu 18% dla układu 0,5Tb-1,5Eu) oraz widma wzbudzenia monitorowanego długością fali emisji jonu europu ($^5D_0 \rightarrow ^7F_2$). W drugim układzie uzyskano wyraźny wzrost pasma emisji jonów samaru na długości fali 596 nm ($^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{7/2}$) w wyniku transferu energii z poziomu 5D_4 jonu terbu. Intensywność tego przejścia rośnie jednak do wartości 0,75% wag stężenia samaru. Powyżej tej wartości zostało zaobserwowane zjawisko wygaszania stężeniowego związanego z relaksacją krzyżową pomiędzy jonami samaru. Autorka słusznie wskazała na to zjawisko przedstawiając wyniki pomiarów czasów życia stanów wzbudzonych i obliczonych wydajności transferu energii. Krzywe zaniku luminescencji mają charakter nieekspotencjalny (rys. 84), a na podstawie modelu Inokuti-Hirayama obliczone parametry wskazują na procesy niepromieniste charakterystyczne przy układzie poziomów samaru.

Podsumowując, stwierdzam, że zaprezentowane wyniki pracy stanowią wyraźny wkład w obszarze szkieł optycznych współdomieszkowanych jonami lantanowców. Realizacja pracy wymagała od Autorki kompleksowego podejścia obejmującego charakteryzację właściwości strukturalnych i optycznych szkieł wraz z pogłębioną dyskusją pozwalającą na wyjaśnienie zaobserwowanych właściwości luminescencyjnych. Wybrana matryca na bazie szkła ołowiowo-boranowego spełnia wymagania stabilności termicznej, a uzyskane wyniki właściwości luminescencyjnych i spektroskopowych podwójnie domieszkowanych jonami Yb^{3+}/Tm^{3+} , Dy^{3+}/Tb^{3+} , Tb^{3+}/Eu^{3+} i Tb^{3+}/Sm^{3+} pozwalają jednoznacznie na ocenę ich ewentualnego zastosowania jako źródeł emisji w zakresie widzialnym.

Przyjęte w rozprawie założenia są uzasadnione, właściwy dobór metod technologicznych i pomiarowych oraz wnioski wynikające z wykonanej pracy pozwalają stwierdzić, że postawione Autorce zadanie zostało rozwiązane poprawnie, a cel rozprawy osiągnięty.

Uwagi wynikające z lektury rozprawy

Oceniając rozprawę doktorską mgr Agnieszki Kos stwierdzam, że nie posiada ona błędów merytorycznych i została zrealizowana poprawnie. Do nielicznych uwag zaliczam:

1. Brak oddzielnego podsumowania w części literaturowej wykazującego słuszność wyboru szkieł ołowiowo-boranowych (str. 24) i dotychczas analizowanych lantanowców (str. 64).
2. Nieopisane krzywe a-c rys. 17.
3. Skąd pochodzą zmiany na krzywych transmisji (rys. 18) i absorpcji (rys. 19) szkieł domieszkowanych jonami Nd^{3+} i Er^{3+} .

4. W rozdziale 3.1 dotyczącym właściwości luminescencyjnych układu $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$, zaprezentowano wyniki badań dla zawartości Yb 5% wag. Czy analizowany był wpływ stężenia jonów iterbu na właściwości luminescencyjne? Wprowadzenie dużej koncentracji donora zapewnia wprawdzie wydajny transfer energii, ale może powodować dodatkowe procesy migracji energii.
5. Na stronie 73 znajduje się stwierdzenie „W przypadku, gdy stężenie jonów Tm^{3+} jest relatywnie wysokie, obserwuje się przejścia emisyjne z niżej leżących stanów $^3\text{F}_{2,3}$ i $^3\text{H}_4$ obsadzonych na drodze relaksacji krzyżowej.” – proszę o wskazanie mechanizmu relaksacji krzyżowej.
6. Na rys. 67 przedstawiającym widma luminescencji szkieł domieszkowanych jonami $\text{Dy}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ nie podano długości fali użytej do ich wzbudzenia.
7. Opisy wykresów i niektóre wartości dotyczące stężeń zawarte w tabelach zostały zamieszczone w języku angielskim. Nie ma to żadnego znaczenia merytorycznego choć powinny być przedstawione w języku polskim.

Uwagi te podnoszę z racji obowiązku recenzenta, w tym także dla wskazania kierunków dalszych badań nad tematem podjętym w tej pracy. Dotyczą one szczegółów, które nie wpływają na wartość recenzowanej rozprawy doktorskiej, którą oceniam wysoko.

Konkluzja

Reasumując stwierdzam, że Pani mgr Agnieszka Kos rozwiązała postawiony w pracy problem naukowo-badawczy wymagający zarówno szerokiego zasobu wiedzy teoretycznej, jak też zawansowanych umiejętności w zakresie chemii materiałów i metrologii.

Osiągnięcia poznawcze zaprezentowane w pracy mgr Agnieszki Kos pozwalają mi stwierdzić, że zgodnie z „Ustawą o Stopniach Naukowych i Tytule Naukowym oraz o Stopniach i Tytule w Zakresie Sztuki”, z dnia 14 marca 2003 roku, wraz z późniejszymi zmianami, spełnia ona wszelkie wymagania stawiane rozprawom doktorskim i wnioskuję o jej dopuszczenie do publicznej obrony.

Kraków, 28.09.2017r.

Dominik Doron

