

Wrocław, 05.10.2017.

Prof. dr hab. Eugeniusz Zych
Kierownik Zespołu Materiałów Luminescencyjnych
Wydział Chemii UWr
tel. 71 375 7248
eugeniusz.zych@chem.uni.wroc.pl

RECENZJA ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

Pani mgr Agnieszki Kos

Rozprawa doktorska Pani mgr Agnieszki Kos zatytułowana jest „Procesy przekazywania energii wzbudzenia w szklach ołowiowo-boranowych podwójnie domieszkowanych jonami lantanowców”. Warto zaznaczyć, że w rzeczywistości zakres składów chemicznych badanych materiałów był szerszy – w rozprawie pojawiają się też wyniki badań szkieł ołowiowo-germanowych (np. Rys. 53 i 54) i są one porównywane do ołowiowo-boranowych. Rozprawa powstała w Instytucie Chemii Wydziału Matematyki, Fizyki i Chemii Uniwersytetu Śląskiego. Promotorem jest dr hab. inż. Joanna Pisarska, profesor Uniwersytetu Śląskiego. Tematyka rozprawy związana jest z poszukiwaniem nowych materiałów luminescencyjnych do zastosowań np. w dziedzinie laserów, energooszczędnego oświetlenia, scyntytacji i w innych układach optoelektronicznych. Autorka skoncentrowała się na układach domieszkowanych podwójnie, gdzie transfer energii pomiędzy różnymi centrami optycznie aktywnymi odgrywa zasadniczą rolę w modelowaniu właściwości finalnych produktów. Transfer ów z kolei zależy zarówno od koncentracji aktywatorów, składu matrycy jak i od metodologii/technologii wytwarzania materiałów. W tym kontekście skuteczne, świadome i kontrolowane modyfikowanie i profilowanie właściwości z jednej strony, a z drugiej ich rozumienie jest zadaniem, w którym konieczne jest rozpoznanie nie tylko roli pojedynczych parametrów, ale i ich wzajemnej interakcji i wpływie na właściwości końcowych produktów.

Dorobek Pani mgr Kos to 13 publikacji, z czego tematyki doktoratu dotyczy 5 pozycji, które ukazały się w znanych czasopismach o wysokiej reputacji w środowisku naukowym. Oprócz tego, Pani mgr Kos miała szereg prezentacji konferencyjnych – 20 na konferencjach międzynarodowych i 25 na krajowych. Należy więc stwierdzić, że Pani Kos wykazała się dużą efektywnością badawczą oraz w zakresie upowszechniania wyników swoich prac. Autorka była stypendystką projektu „UPGOW – Uniwersytet Partnerem Gospodarki Opartej na Wiedzy” współfinansowanego przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego.

Cała rozprawa liczy 123 strony razem z wykazem literatury, listą publikacji i prezentacji konferencyjnych. Jej celem było wytworzenie szkielec ołowio-boranowych i zbadanie procesów transferu energii w parach jonów lantanowców, w szczególności: $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$, $\text{Dy}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ oraz $\text{Tb}^{3+}/\text{Ln}^{3+}$ (gdzie Ln = Eu, Sm), określenie ich mechanizmów i wydajności.

Rozprawę rozpoczyna dwustronicowy wstęp, po którym Autorka prezentuje właściwości szkielec boranowo-ołowiowych znanych z wcześniejszej literatury. Rozdział ten podzielony został na podrozdziały, co nadało prezentacji przejrzystości. Ta wstępna część rozprawy kończąca się na stronie 64 jest bardzo przemyślana i w kolejnych podrozdziałach prezentuje i omawia wyniki literaturowe dla szkielec ołowio-boranowych aktywowanych europem, holmem, neodymem, praeodymem, tulem oraz erbem. W mojej ocenie, prezentacje te charakteryzują się odpowiednim stopniem szczegółowości i zawierają odniesienia do elementów i wielkości, które są istotne z punktu widzenia całej rozprawy. W szczególności, czytelnik znajduje w tej części rozprawy dobrze omówione właściwości spektroskopowe poszczególnych jonów lantanowców i ich wykorzystanie do oceny ważnych wielkości fizycznych lub chemicznych materiałów. Nie przypadkiem najszerszy podrozdział dotyczy europu, którego spektroskopia pozwala pozyskać wiele ważnych informacji o lokalnym i symetrii otoczeniu tych jonów oraz charakterze wiązań chemicznych w pierwszej sferze koordynacyjnej. Prezentując wyniki badań własnych Autorka skutecznie wykorzystuje omówione w tej części zależności.

Część eksperymentalna rozprawy rozpoczyna się opisem syntezy materiałów. Autorka wskazuje, że aby określić prawidłowe warunki wytwarzania szkielek przeprowadziła dużą liczbę eksperymentów modyfikując kolejno różne parametry technologiczne, ostatecznie także składy materiałów. Nie wskazuje tutaj Autorka bliżej jak ta procedura przebiegała w szczegółach. Niewątpliwie byłoby korzystne choćby podstawową informację w tym zakresie czytelnikowi rozprawy przekazać. Z drugiej strony, bez takich rozważań, przedstawiając jedynie wnioski z tej części badań, z pewnością żmudnych i długotrwałych, praca zyskuje na przejrzystości, co przy każdym dłuższym tekście ma istotne znaczenie. Dobrze, że Autorka przedstawiła w przejrzystych tabelach składy chemiczne szkielek, które wytworzyła. Uzyskane materiały poddane zostały solidnej charakterystyce metodami fizykochemicznymi, takimi jak rentgenowska analiza strukturalna, widma w podczerwieni i Ramana oraz badania technikami luminescencyjnymi, w tym pomiary czasu zaniku luminescencji.

Całość badań fizykochemicznych zwraca uwagę dużą systematycznością tak w zakresie eksperymentalnym, jak i w sposobie prezentacji i analizy wyników, a wreszcie wyciągania wniosków. Nie będę szczegółowo omawiał uzyskanych wyników i odnosił się do ich szczegółowej analizy. Nie ma wątpliwości, że pani mgr Agnieszka Kos wykonała szeroką, dobrze zaplanowaną i skutecznie zrealizowaną pracę badawczą. Potrafiła także w przejrzysty i ścisły sposób opisać badania, ich wyniki i uzasadnić swoje wnioski. Bardzo pomocne w analizie okazało się porównanie rezultatów dla szkielek ołowiowo-boranowych z analogami ołowiowo-germanianowymi. Te ostatnie, jak wykazała Autorka, charakteryzują się dużo mniejszymi energiami drgań sieci, co w zasadniczym stopniu wpływa na procesy spektroskopowe. Autorka prawidłowo te różnice zarejestrowała i wykorzystała w interpretacji wyników badań. Należy podkreślić, że Autorka badała układy trudne z punktu widzenia transferu energii. W szczególności mam tu na myśli pary jonów nie zawierające Yb, czyli Dy^{3+}/Tb^{3+} oraz Tb^{3+}/Ln^{3+} (gdzie $Ln = Eu, Sm$). Literatura na ten temat jest nadzwyczaj skromna, więc i ostrożność w analizie rezultatów i wyciąganiu

wniosków musi być szczególna. Pani Agnieszka Kos zdała egzamin w tym zakresie bardzo dobrze.

Jako szczególnie istotne osiągnięcia recenzowanej rozprawy doktorskiej uważam:

1. Wyjaśnienie mechanizmu powodującego brak emisji w zakresie niebieskim jonów Tm^{3+} w szklach ołowiowo-boranowych przy pobudzeniu jonów Yb^{3+} około 975 nm. Autorka pokazała przy tym, że emisja taka pojawia się dla szkieł ołowiowo-germanowych.
2. Wykazanie transferu energii od Dy^{3+} do Tb^{3+} i przeprowadzenie eleganckiej analizy wyjaśniającej koncentracijną zależność efektywności tego transferu.
3. Przeprowadzenie metodycznej analizy transferu energii w układach Tb^{3+}/Eu^{3+} oraz Tb^{3+}/Sm^{3+} . Autorka wykazała różnice w procesach transferu energii w tych dwóch parach i w systematycznych rozważaniach wyjaśniła powody tych różnic.

Zakładane cele badawcze zostały przez Panią mgr Agnieszkę Kos w pełni zrealizowane. Zgromadzony materiał doświadczalny jest bardzo szeroki i dobrze dokumentuje właściwości badanych układów. Systematyczność przeprowadzonych badań pozwoliła na bardzo rzetelne, jednoznaczne wnioskowanie. Dzięki temu, Autorka pisze bardzo konkretnie i nie ucieka się do spekulacji, czy nieudokumentowanych rozważań. Całą pracę czyta się dobrze i łatwo śledzić można tok myśli.

Jak w każdym dłuższym tekście czytelnik znajduje usterki, choć zanim niektóre z nich wymienię, podkreślę, że praca jest dobrze zredagowana i widać, że stronie edytorskiej Autorka poświęciła sporo uwagi. Zwrócić pragnę uwagę na pewne niedociągnięcia, które Autorka winna starać się wyeliminować w przyszłości przygotowując inne dokumenty raportujące i analizujące rezultaty prac badawczych:

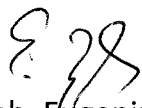
1. Choć literatura jest omówiona i cytowana generalnie prawidłowo, to dość systematycznie Doktorantka nie przywołuje literatury na przykład prezentując

konkretne wzory/równania matematyczne/fizyczne, które służą do obliczeń różnych wielkości fizycznych. Jako przykład posłużyć może seria wzorów 8-11 na stronie 75. Jest to jednak sytuacja spotykana częściej, np. przy okazji Równania 5, na stronie 29. Podkreślam, że nie kwestionuję prawidłowości analizy i wykorzystania poszczególnych wzorów/równań, a jedynie wskazuję na brak przywołania literatury przy ich prezentacji.

2. Opisy rysunków – osi i informacje wewnątrz rysunków – są w języku angielskim. To niepotrzebna usterka edytorska.
3. Rysunek 47 jest zdeformowany w wyniku rozciągnięcia go w pionie.
4. Osobiście jestem zwolennikiem jednoznacznego rozgraniczenia określeń „czas życia” i „czas zaniku luminescencji”. Ten drugi to rezultat tzw. fitowania punktów pomiarowych. W przypadku pierwszego określenia zalecałbym dookreślenie „radiacyjny” lub „nieradiacyjny”.
5. Zamiast „wzbudzenie długością fali...” lepiej byłoby pisać i mówić „wzbudzenie promieniowaniem o długości fali...”.

Uważny czytelnik znajdzie i inne usterki, które wszakże należą do grupy drobnych niedoskonałości, które nie rzutują na merytoryczną wartość rozprawy doktorskiej Pani mgr Agnieszki Kos. W zasadzie, nie utrudniają też one zrozumienia prezentowanych rozważań. Naukowa wartość rozprawy jest wysoka i związana z tematyką bardzo aktualną w kontekście badań naukowych prowadzonych na świecie.

Nie ulega dla mnie wątpliwości, że rozprawa doktorska Pani mgr Agnieszki Kos spełnia ustawowe i zwyczajowe wymogi stawiane rozprawom doktorskim. Wnoszę o dopuszczenie Pani mgr Agnieszki Kos do dalszych etapów przewodu doktorskiego.



Prof. dr hab. Eugeniusz Zych

