

dr hab. Dominik Dorosz, prof. PB
Politechnika Białostocka

R E C E N Z J A

rozprawy doktorskiej mgr Izabeli Czopek

**pt.: „Materiały szklano-ceramiczne zawierające fazę krystaliczną PbWO_4
i wybrane jony lantanowców oraz ich właściwości luminescencyjne”.**

Przedmiotem recenzji jest rozprawa doktorska mgr Izabeli Czopek p.t. „Materiały szklano-ceramiczne zawierające fazę krystaliczną PbWO_4 i wybrane jony lantanowców oraz ich właściwości luminescencyjne”, której promotorem jest Pani dr hab. inż. Joanna Pisarska. Recenzja została opracowana na prośbę Dyrektora Instytutu Chemii, Uniwersytetu Śląskiego, dr hab. Michała Daszykowskiego, prof. UŚ (pismo z dnia 11.05.2016 r.).

Tematyka i cel pracy

Badania nad nowymi materiałami funkcjonalnymi wnoszą znaczący wkład do nauki, a także otwierają nowe możliwości do konstruowania urządzeń wykorzystywanych w różnych dziedzinach życia. Jednym z takich obszarów są materiały fotoniczne, które w perspektywie Horyzont 2020 zostały zaliczone do kluczowych technologii rozwijanych w Unii Europejskiej. Kierunek ten jest następstwem, niewątpliwych zalet jakie wynikają z możliwości ujarzmiienia fotonu. Najlepszym przykładem jest obecnie stosowana całkowicie optyczna telekomunikacja czy generacja promieniowania laserowego o dużej mocy rzędu 100 kW CW, wykorzystująca światłowody domieszkowane jonami ziem rzadkich. Dalsze kierunki rozwoju to układy fotoniki zintegrowanej, wymagającej opracowania nowych źródeł i falowodów optycznych pracujących w szerokim zakresie spektralnym. Postęp ten nie jest możliwy bez badań podstawowych w zakresie materiałów domieszkowanych lantanowcami.

W tym właśnie obszarze mieści się tematyka pracy doktorskiej mgr Izabeli Czopek. Dotyczy ona opracowania domieszkowanych lantanowcami materiałów szklano-ceramicznych zawierających fazę krystaliczną PbWO_4 . Tematyka tego typu układów należy do jednych z najnowszych kierunków w inżynierii materiałów fotonicznych. Nadrzędnym celem jest opracowanie materiału wykazującego nie tylko luminescencję w określonym zakresie widmowym, ale również ściśle określone cechy takie jak odpowiednia szerokość połówkowa i natężenie linii emisyjnych. Kluczowym etapem jest właściwy dobór osnowy

szklistej oraz kryształu, aby z jednej strony zapewniały transparentność układu, a z drugiej warunki kierowanej krystalizacji, pozwalające na uzyskanie spodziewanych właściwości luminescencyjnych. Podejmując to wyzwanie Autorka sformułowała cel i zakres pracy stwierdzając, że:

"Celem pracy było otrzymanie materiałów szklano-ceramicznych zawierających fazę krystaliczną $PbWO_4$ i wybrane jony lantanowców oraz zbadanie ich właściwości luminescencyjnych". Zakres pracy obejmował:

"1. Otrzymanie transparentnych materiałów szklano-ceramicznych zawierających fazę krystaliczną $PbWO_4$ i jony lantanowców na drodze obróbki cieplnej wyjściowych szkieł ołowiowo-boranowych.

2. Określenie struktury transparentnych materiałów szklano-ceramicznych oraz identyfikację faz krystalicznych.

3. Zbadanie właściwości luminescencyjnych materiałów szklano-ceramicznych zawierających fazę krystaliczną $PbWO_4$ i wybrane trójwartościowe jony lantanowców w zakresie widzialnym (Eu^{3+} , Dy^{3+}) i bliskiej podczerwieni (Er^{3+}).

4. Określenie wpływu obecności mikro-/nanokryształów $PbWO_4$ na luminescencję trójwartościowych jonów lantanowców".

Należy podkreślić, że cel pracy jednoznacznie wskazuje na rozwiązanie problemu naukowego jakim jest zbadanie i wyjaśnienie zależności wynikających z wpływu obecności fazy krystalicznej i domieszki lantanowca w materiale. Jednocześnie równie istotna jest część technologiczna wymagająca opracowania warunków syntezy szkła oraz krystalizacji $PbWO_4$. Zagadnienia będące przedmiotem pracy są aktualne z naukowego punktu widzenia, przy czym pozwalają również na sformułowanie kierunków przyszłych prac aplikacyjnych. Stwierdzam, że przyjęte przez Autorkę założenia są słuszne, a cel i zakres pracy zostały sformułowane prawidłowo.

Układ pracy

Licząca 105 stron praca jest podzielona na dwie zasadnicze części: literaturową (rozdz. 2) oraz doświadczalną (rozdz. 4). Dodatkowo wyeksponowane zostały takie fragmenty rozprawy jak: wprowadzenie, cel i zakres pracy, podsumowanie i wnioski opatrzone spisem literatury oraz dorobkiem naukowym Autorki.

W części literaturowej stanowiącej połowę objętości pracy, szczegółowo scharakteryzowano jej obszar tematyczny uzasadniając cel niniejszej rozprawy. W rozdziale 2 podzielonym na 4 podrozdziały przedstawiono dotychczasową wiedzę na temat kryształów $PbWO_4$. W pierwszym z nich (rozdz. 2.1) zaprezentowano metody otrzymywania, właściwości i zastosowanie tych monokryształów, wskazując na zalety i wady poszczególnych metod krystalizacji z fazy stałej (metoda Czochralskiego i Bridgmana),

ciekłej (metoda hydrotermalna) i gazowej (metody CVD, PVD). Autorka przedstawiła strukturę kryształu PbWO_4 , prowadząc dyskusję nad jego, w szczególności optycznymi właściwościami, a w konsekwencji zastosowaniami jako materiału scyntylacyjnego oraz fotonicznego. Kolejno (rozdz. 2.2) opisano monokryształy wolframanu ołowiu domieszkowane lantanowcami, wskazując na możliwości transferu energii pomiędzy poziomami 4f ziem rzadkich, a matrycą kryształu. Następnie (rozdz. 2.3) scharakteryzowano metody syntezy nanokryształów PbWO_4 , poddając analizie wpływ struktury na właściwości luminescencyjne. Najistotniejszy z punktu widzenia realizacji pracy jest rozdz. 2.4 pt. "Materiały szklano-ceramiczne", w którym Autorka zaprezentowała aktualny stan wiedzy (54 pozycje literaturowe) oraz przedyskutowała na podstawie przykładów zalety stosowania takich układów wskazując również na zasadnicze trudności związane z uzyskaniem otoczenia krystalicznego lantanowca lub występowanie większej liczby faz krystalicznych. Te ostatnie mają zasadniczy wpływ nie tylko na właściwości optyczne, ale również na technologię przyszłych struktur fotonicznych.

Autorka, co należy szczególnie podkreślić, zaprezentowała aktualny materiał źródłowy, który jest ściśle związany z tematyką przeprowadzonych badań. Dokonana analiza stanu wiedzy została wykonana w oparciu właściwie wybraną, aktualną literaturę obejmującą 123 pozycje, co pozwala stwierdzić, że mgr Izabela Czopek dysponuje głęboką wiedzą przedmiotu. Na tej podstawie Autorka prezentuje cel i zakres pracy (rozdz. 3), przechodząc do opisu jej realizacji w rozdziale 4 zatytułowanym *"Wyniki badań i ich dyskusja"*. Rozdział ten podzielony jest na 5 części i zawiera: opis stosowanych metod badawczych, warunki syntezy i właściwości szkieleń ołowiowo-boranowych, analizę ich struktury i stabilności termicznej oraz charakterystykę właściwości luminescencyjnych szkieleń i materiałów szkło-ceramicznych. Prezentacja osiągniętych wyników opatrzona jest wnikliwą dyskusją, a pracę kończą rozdziały zawierające podsumowanie i wnioski, literaturę oraz dorobek naukowy mgr Izabeli Czopek. Stwierdzam, że układ pracy jest poprawny - pozwala na jednoznaczną ocenę własnych osiągnięć jej Autorki.

Ocena pracy

W rozprawie Pani mgr Izabela Czopek podjęła się opracowania aktywnych szklano-krystalicznych materiałów wieloskładnikowych na bazie tlenkowo-halogenkowych szkieleń ołowiowo-boranowych zawierających fazę krystaliczną PbWO_4 . Analizując poszczególne punkty zakresu pracy widać, iż nadrzędnym celem była pogłębiona charakterystyka właściwości luminescencyjnych materiału powstałego z połączenia niskofononowych wiązań

halogenków ołowiu, obecności fazy krystalicznej oraz wybranych jonów lantanowców. Oceniając rezultaty pracy należy na wstępie podkreślić przejrzystość metodologii przyjętej przez Autorkę, pomimo faktu podjęcia się trudnego zadania charakteryzacji układu zawierającego powyżej wymienione istotne elementy wpływające na jego właściwości emisyjne.

Po pierwsze Autorka wybrała szkła z układu $\text{PbO} - \text{PbX}_2 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{WO}_3 - \text{Ln}_2\text{O}_3$, (gdzie $X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$; $\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Dy}, \text{Er}$), które same w sobie są ciekawe z punktu widzenia właściwości luminescencyjnych, gdyż stanowią połączenie związków tworzących więzbe wiązań nisko- i wysoko- fononowych. Nadto, komplikując ten układ zdecydowano się na znaczną (9-72%) wymianę tlenku ołowiu na halogenki ołowiu (F^- , Cl^- , Br^-).

Po drugie zdecydowano się na wybór kryształu PbWO_4 , który jest aktywny optycznie i w wyniku wzbudzenia emituje promieniowanie w zakresie widzialnym. Wybór ten nie był przypadkowy - obecnie kryształ ten ze względu na krótkie nanosekundowe czasy życia poziomu wzbudzonego stosowany jest jako materiał scyntylacyjny. Jednak obecność w widmie emisyjnym dodatkowych pasm: niebieskiego, zielonego oraz czerwonego pochodzących od kryształu PbWO_4 , nie ułatwia Autorce zadania charakteryzacji zmian luminescencji lantanowców w wytworzonym materiale szklano-krystalicznym.

Po trzecie wybrano domieszki lantanowców Dy^{3+} , Eu^{3+} i Er^{3+} , które posiadają pewne cechy pozwalające na analizę wpływu ich otoczenia na właściwości luminescencyjne. Jony dysprozu i europu posiadają w swojej strukturze energetycznej przejścia dipolowo-elektryczne, które są wrażliwe na symetryczność otoczenia jonu domieszki, natomiast erb ze względu na mały promień jonowy łatwo wbudowuje się w strukturę osnowy szkła czy kryształu.

Autorka, pomimo złożoności zaproponowanego materiału szklano-krystalicznego w sposób klarowny doprowadziła do wyjaśnienia zjawisk wpływających na jego właściwości luminescencyjne. Punktem wyjścia była synteza szkieł ołowiowo-boranowych oraz przeprowadzenie badań strukturalnych w funkcji halogenku ołowiu PbX_2 ($X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$). Należy tu podkreślić, że opracowana technologia wytopu szkieł nie należy do łatwych z racji na ich tendencję do dewitryfikacji w obecności wody. Stąd też szkła były zestawiane i topione w warunkach bezwodnych, przy czym pierwszy etap jest zwykle krytyczny. Przeprowadzono analizę widm ramanowskich i podczerwieni stwierdzając zależność zmniejszenia intensywności pasma związanego z drganiami BO_4 wraz ze wzrostem stężenia halogenku ołowiu PbX_2 . Zmiany te, jak słusznie sugeruje Autorka, wpływają na bezpośrednie otoczenie domieszki aktywnej. Potwierdzeniem tego są zarejestrowane widma emisyjne dysprozu oraz

kinetyka zaniku luminescencji. Widoczny jest również wpływ rodzaju wprowadzanego halogenku, gdzie wraz ze wzrostem jonowego charakteru wiązań ($\text{Br} \rightarrow \text{Cl} \rightarrow \text{F}$), maleje wartość współczynnika intensywności Y/B (Dy^{3+} , ${}^4\text{F}_{9/2} - {}^6\text{H}_{13/2} / {}^4\text{F}_{9/2} - {}^6\text{H}_{15/2}$), czyli udziału wiązań kowalencyjnych wokół domieszki aktywnej.

W kolejnym etapie przeprowadzona została analiza termiczna opracowanych szkieł. Wyznaczono temperatury charakterystyczne, dyskutując ich zmiany względem zastosowanych halogenków i ich stężeń. Na tej podstawie wybrano trzy temperatury wygrzewania szkieł (375°C , 400°C , 425°C) przeprowadzane w czasie od 5 do 30 godzin. W wyniku procesu wygrzewania szkieł zawierających jony Dy^{3+} i Eu^{3+} w temperaturze 450°C otrzymano fazę krystaliczną PbWO_4 , niezależnie od rodzaju halogenku ołowiu PbX_2 ($\text{X} = \text{F}^-$, Cl^- lub Br^-). W układach zawierających jony Er^{3+} jednoznacznie zidentyfikowano dwie fazy krystaliczne PbO i PbWO_4 . Znamienным jest fakt, że układ nie zachowuje się w jednakowy sposób, a na warunki krystalizacji wpływa również domieszka aktywna.

Analiza właściwości luminescencyjnych została opracowana w dwóch zakresach spektralnych: w widzialnym dla jonów Eu^{3+} i Dy^{3+} oraz w podczerwieni w przypadku jonu Er^{3+} . Należy stwierdzić, że wybór ten jest zasadny z punktu widzenia analizy zmian usytuowania domieszki aktywnej w materiale szklano-krystalicznym jak i potencjalnych zastosowań. Autorka w celu identyfikacji struktury energetycznej materiału zarejestrowała widma wzbudzenia monitorując linie emisji charakterystyczne dla jonów Eu^{3+} i Dy^{3+} oraz kryształu PbWO_4 . W ten sposób wykazała znaczące różnice (rys. 64 i 66) pomiędzy widmami zarejestrowanymi dla szkieł i szkło-ceramiki. Istotny jest tu też wybór linii wzbudzenia (360nm i 393nm), gdzie pierwsza związana jest z absorpcją PbWO_4 , a druga jest zgodna z pasmami wzbudzenia jonów Eu^{3+} (${}^5\text{L}_6$) i Dy^{3+} (${}^4\text{K}_{17/2}$). W efekcie na obu widmach (rys. 65 i 67) próbek po obróbce termicznej uzyskano inny kształt luminescencji związany z obecnością fazy krystalicznej. Autorka na podstawie analizy czasów życia poziomów ${}^4\text{F}_{9/2}$ (Dy^{3+}) i ${}^5\text{D}_0$ (Eu^{3+}) oraz współczynników intensywności luminescencji R (Eu^{3+}) i Y/B (Dy^{3+}) wykonanych dla szkieł i materiałów szklano-krystalicznych wykazała, że jony lantanowców nie są zawarte w fazie krystalicznej PbWO_4 . Zupełnie nowym aspektem badawczym poruszonym w pracy jest analiza widm wzbudzenia otrzymanej fazy krystalicznej w obecności domieszek europu i dysprozu. Widzimy tu wpływ zarówno rodzaju jak i stężenia halogenku ołowiu na kształt widm luminescencji otrzymanych w wyniku wzbudzenia promieniowaniem o długości fali 310nm i 360nm . W efekcie daje to możliwość kontroli szerokości połówkowej emitowanego pasma. Ponadto Autorka wykazała, że na kształt spectrum emisji mają również wpływ jony lantanowców obecne tylko w matrycy szklistej. Na rys. 74 widoczna jest niemal dwukrotna

różnica w szerokości połówkowej pasma luminescencji PbWO_4 , w obecności jonów europu i dysprozu.

Badany materiał szklano-krystaliczny domieszkowany był również jonami erbu. Autorka nie uzyskała emisji w zakresie widzialnym, co w przypadku szkieł boranowych jest uzasadnione wysoką energią fononów, a w konsekwencji konkurencyjnymi przejściami niepromienistymi. W odróżnieniu od poprzednio opisywanych domieszek uzyskano otoczenie krystaliczne jonów erbu potwierdzone widmami luminescencji w układach zawierających stosowane halogenki ołowiu stężeniu 9%mol. W szczególności na uwagę zasługuje analiza krzywych zaniku luminescencji wskazująca wyraźnie na obecność erbu zarówno w szkłe jak i w fazie krystalicznej. Wynik ten należy uznać za osiągnięcie naukowe Autorki, które może zostać wykorzystane aplikacyjnie.

Podsumowując, należy podkreślić, że badania nad strukturami szklano-krystalicznym należą obecnie do jednych z najnowszych kierunków w obszarze materiałów fotonicznych. Autorka podjęła się trudnego zadania wyjaśnienia wpływu wielu czynników (składu, obróbki termicznej, domieszek aktywnych) na właściwości luminescencyjne szkieł tlenkowo-halogenkowych. Wykazała nowe zależności związane z wpływem obecności kryształu PbWO_4 na kształt widm emisyjnych opracowanych materiałów wnosząc swój wkład do nauki, jak również wskazując na niektóre aspekty aplikacyjne związane z konstruowaniem źródeł promieniowania optycznego.

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 Izabeli Czopek stwierdzam, że nie posiada ona błędów merytorycznych i została zrealizowana poprawnie. Do nielicznych uwag zaliczam:

1. W części literaturowej brakuje podsumowania obejmującego zagadnienia prowadzące do sformułowania celu pracy.
2. Jakże konkretnie warunki zastosowane zostały w odniesieniu do stwierdzenia: "zabezpieczenie warunków bezwodnych w trakcie całego procesu syntezy szkła" (rozdz. 4.1).
3. Autorka niekiedy nadużywa sformułowań ogólnych typu: " Powyższe dane w dużym stopniu przyczyniły się do uzyskania dobrej jakości optycznej" (str.58), "wzrost naturalnej i silnej tendencji do wytrącania mikrokryształitów oraz dewitryfikacji" (str.58), "wstępne odwodnienie surowców", (str.58).

4. Nie wskazano od jakich drgań pochodzi to pasmo (1301 cm^{-1} do 1277 cm^{-1}) w widmie Ramana (str. 63).
5. Jakie było stężenie jonów Dy^{3+} - Rys. 53?
6. Analizując zmiany parametru Y/B oraz czasu życia można stwierdzić, że zmiany te bardziej dotyczą wpływu stężenia tlenku ołowiu niż udziału halogenków. Czy uogólnienie takie można sprowadzić do stopnia jonowości i kowalencyjności wiązań będących udziałem domieszki aktywnej?
7. Jakiej grubości były próbki użyte do pomiarów widm wzbudzenia szkieł?
8. Autorka na str. 81 stwierdza: "Kontrolowana krystalizacja szkieł w temperaturze $T = 450^\circ\text{C}$ zmienia bezpośrednio otoczenie wokół jonów Dy^{3+} , o czym świadczą obserwowane zmiany w widmach wzbudzenia zarejestrowanych dla szkieł przed i po obróbce cieplnej." Czy na pewno jest to dowód bezpośredniego otoczenia domieszki aktywnej, skoro np. jak Autorka wykazała możliwe są znaczne zmiany w luminescencji kryształu PbWO_4 w obecności jonów lantanowców nie będących w fazie krystalicznej (rys. 74)?
9. Błąd podpisu rys. 71 - wzbudzenie na długości fali 310 nm zamiast 360 nm.
10. Czy zauważono zmianę w emisji jonów Er^{3+} w funkcji stężenia PbX_2 ?
11. Dlaczego jako wzbudzenia jonów erbu z fazą krystaliczną PbWO_4 użyto długości fali 488nm zamiast stosowanej w telekomunikacji 980nm?
12. Jaka jest wartość współczynnika załamania światła szkieł wyjściowych?
13. Na rys 77 w opisie próbek Autorka stosuje opis w j. ang. "glass sample before annealing" sugeruje to raczej temperaturę odprężania niż obróbkę termiczną?

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 Izabela Czopek 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 Izabela Czopek 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.

Białystok, 30.05.2016 r.

