

Prof. dr hab. inż. Maciej Sitarz
Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica
Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki
Katedra Chemii Krzemianów i Związków Wielkocząsteczkowych
Al. Mickiewicza 30
30-059 Kraków

Kraków 30.05.2016

OCENA
rozprawy doktorskiej mgr Izabeli Czopek
„Materiały szklano-ceramiczne zawierające fazę krystaliczną PbWO_4 i wybrane jony
lantanowców oraz ich właściwości luminescencyjne ”
opracowana na zlecenie Rady Instytutu Chemii Uniwersytetu Śląskiego

1. Charakterystyka pracy

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska Pani mgr Izabeli Czopek dotyczy otrzymywania oraz badania własności optycznych szkło-krystalicznych materiałów, zawierających nano lub mikrokryształy PbWO_4 i wybrane jony lantanowców, otrzymywanych na drodze krystalizacji szkieł ołowiowo-boranowych.

Stały i niezwykle szybki rozwój optoelektroniki wymusza konieczność projektowania coraz nowszych, lepszych materiałów często o bardzo specyficznych i unikalnych właściwościach optycznych. W tym kontekście niezwykle interesujące są materiały zawierające wolframian ołowiu PbWO_4 . Zainteresowanie tym związkiem związane jest w głównej mierze z jego niezwykle właściwościami scyntylacyjnymi związanymi głównie z bardzo krótkim czasem zaniku emisji wynoszącym kilka nanosekund. W związku z czym monokryształy PbWO_4 znajdują szerokie zastosowanie między innymi jako detektory promieniowania. Otrzymywanie monokryształów o odpowiednich rozmiarach oraz jakości tj. o małej ilości defektów, jest zadaniem niezwykle trudnym i czasochłonnym. Co więcej właściwości optyczne monokryształów PbWO_4 nie są stabilne w zmiennej temperaturze. Wszystko to sprawia, że stale poszukuje się metod pozwalających otrzymywać materiały zawierające PbWO_4 ale pozwalające wyeliminować lub przynajmniej ograniczyć te ewidentne wady monokryształów. Właśnie temu zagadnieniu tj. poszukiwaniu nowych materiałów szkło-krystalicznych zawierających wolframian ołowiu w postaci nano lub mikrokryształów poświęcona jest zasadnicza część przedstawionej do recenzji rozprawy.

Autorka na podstawie danych literaturowych oraz doświadczeń zespołu w którym realizowała pracę założyła, że częściowa dewitryfikacja szkieł ołowiowo-boranowych zawierających

niewielkie ilości jonów wolframu, dotowanych jonami lantanowców pozwoli na otrzymanie nowych materiałów optycznych o unikalnych właściwościach.

Układ pracy jest klasyczny i jak większość tego typu prac składa się z sześciu głównych części tj. Wprowadzenia, Części literaturowej, Celu i zakresu pracy, Wyników badań z dyskusją, Podsumowania i wniosków oraz Danych literaturowych. Dodatkowo do rozprawy dołączono dorobek naukowy Doktorantki.

2. Ocena merytoryczna pracy

We wprowadzeniu Doktorantka zwięźle ale bardzo rzeczowo przedstawiła powody które skłoniły ją do poszukiwania alternatywnych dróg otrzymywania materiałów zawierających fazę PbWO_4 dotowanych jonami lantanowców.

W rozdziale drugim tj. Części literaturowej przedstawiono analizę literatury związanej z tematyką pracy. Autorka uwzględniła 123 pozycje literaturowe, z których wszystkie zostały opublikowane po 2000 roku. Uwagę zwraca „świeżość” cytowanych prac, co jednoznacznie wskazuje na aktualność podjętej przez Doktorantkę tematyki. W pierwszej części tego rozdziału Autorka skupiła się na opisie: metod otrzymywania, struktury, własności fizyko-chemicznych oraz zastosowania monokryształów PbWO_4 . Analiza tej części rozprawy pozwala zrozumieć skąd wynika zainteresowanie tymi monokryształami oraz problemy związane z ich otrzymywaniem oraz zastosowaniem. Z przytoczonych danych wynika, że wyjątkowe własności scyntylacyjne i optyczne PbWO_4 mogą być regulowane w szerokich granicach poprzez ich aktywowanie różnymi domieszkami a w szczególności trójwartościowymi jonami pierwiastków ziem rzadkich. Szczegółowy opis metod otrzymywania monokryształów PbWO_4 wskazuje, że są one najczęściej otrzymywane metodą Czochralskiego lub Bridgmana, które wymagają stosowania wysokich temperatur oraz utrzymywania ściśle określonych warunków prowadzenia procesu. Dlatego też opracowano wiele innych metod pozwalających otrzymywać materiały zawierające wolframian ołowiu w formie nano i/lub mikrokryształów. Jedną z najbardziej perspektywicznych, a zarazem najprostszych, jest otrzymywanie szklano-ceramicznych materiałów na drodze częściowej dewitryfikacji odpowiednio dobranych (pod względem składu chemicznego) szkieł. Użycie szkła jako materiału wyjściowego pozwala wykorzystać zalety stanu amorficznego tj. przede wszystkim: izotropowość wszystkich własności, możliwość otrzymania praktycznie dowolnego kształtu oraz możliwość otrzymania materiałów o różnorodnych składach. Odpowiednia obróbka termiczna szkieł (dewitryfikacja) pozwala otrzymywać szkło-kryształiczne materiały łączące w sobie zalety stanu szklistego i krystalicznego. W przypadku materiałów optycznych niezmiernie istotne jest zachowanie transparentności dewitryfikatów,

co oznacza konieczność kontroli wielkości powstających kryształów poprzez prowadzenie ściśle zaplanowanej obróbki termicznej.

Świadomość zalet jakie daje możliwość wykorzystania stanu amorficznego oraz wnikliwa analiza literatury dotyczącej możliwości otrzymywania różnorodnych szklano-ceramicznych materiałów optycznych, skłoniły Doktorantkę do podjęcia się otrzymania materiałów zawierających PbWO_4 na drodze kierowanej krystalizacji szkieł ołowiowo-boranowych zawierających jony wolframu i dodatkowo dotowanych jonami Eu^{3+} , Dy^{3+} i Er^{3+} . Zostało to jasno sformułowane jako cel pracy w rozdziale trzecim. Podjęcie się takiego zadania jest niezmiernie interesujące zarówno z naukowego jak i użytecznego punktu widzenia.

Zasadniczą część rozprawy doktorskiej stanowi rozdział czwarty - Wyniki badań i ich dyskusja. Na podstawie wcześniejszych doświadczeń zespołu, jako prekursorów szklano-krysztalicznych materiałów wybrano szkła tlenkowo-halogenkowe z układu $\text{PbO-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-WO}_3\text{-PbX}_2$, gdzie $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$. Już pobieżna analiza opisu syntezy wybranych szkieł pozwala uświadomić sobie skalę trudności zadania którego podjęła się Doktorantka. Aby otrzymać tlenkowo-halogenkowe szkła ołowiowo-boranowe o dobrej jakości optycznej konieczne jest, poza odpowiednim doбором składu chemicznego i temperatury topienia, zagwarantowanie bezwodnych warunków w trakcie całego procesu syntezy szkła. Oznacza to konieczność prowadzenia wszystkich operacji w odpowiednich komorach pozwalających na kontrolę wilgotności i atmosfery. Bardzo krótki, bo obejmujący tylko ok. 2 strony, podrozdział opisujący te zabiegi może stwarzać wrażenie małoważnego. Jednak głębsza analiza przedstawionych opisów pozwala uświadomić sobie czasochłonność całego procesu. Tak to już niestety się składa, że w naukach chemicznych cała tzw. kuchnia, czyli przygotowanie sobie materiału do badań, rzadko znajduje uznanie w oczach osób postronnych a zwykle zabiera najwięcej czasu.

Najcenniejszą, z czysto poznawczego punktu widzenia, częścią rozprawy doktorskiej Pani mgr Izabeli Czopek są podrozdziały poświęcone badaniom własności fizykochemicznych szkieł wyjściowych i ich obróbce termicznej oraz badaniom własności optycznych otrzymanych dewitryfikatów.

Znajomość struktury oraz własności optycznych szkieł wyjściowych jest nieodzowna przy planowaniu procesu obróbki termicznej oraz analizie własności optycznych otrzymywanych dewitryfikatów. Przeprowadzone badania spektroskopowe w zakresie środkowej podczerwieni oraz ramanowskie, na szklach o systematycznie zmieniającym się składzie, pozwoliły przede wszystkim wykazać wpływ rodzaju oraz zawartości halogenku ołowiu na zmianę koordynacji jonów boru z $\text{LK}=4$ na $\text{LK}=3$, co musi skutkować zmianami otoczenia

wokół aktywnych optycznie domieszek. Zmiana najbliższego otoczenia wokół domieszek aktywnych wywołana wprowadzeniem halogenków ołowiu została również wykazana na podstawie badań luminescencji oraz absorpcji. Na podstawie analizy tzw. współczynnika intensywności luminescencji Y/B oraz parametru δ (badania absorpcji) Doktorantka jednoznacznie wykazała, że wprowadzenie halogenku ołowiu w miejsce PbO wpływa na gwałtowny wzrost jonowości wiązania pomiędzy domieszką aktywną a jonami tlenu a wzrost ten jest uzależniony od rodzaju oraz stężenia jonów halogenkowych.

Przeprowadzenie kontrolowanej dewitryfikacji wymaga oczywiście szczegółowej znajomości własności termicznych szkieł wyjściowych, a w szczególności tzw. temperatur witryfikacji i krystalizacji. Przeprowadzone badania DSC pozwoliły określić wpływ rodzaju oraz stężenia poszczególnych halogenków oraz jonów aktywnych na własności termiczne szkieł i na tej podstawie dobrano warunki (temperatura, czas) prowadzenia procesu dewitryfikacji. Odpowiednio zaplanowana obróbka termiczna szkieł wyjściowych pozwoliła każdorazowo, niezależnie od rodzaju halogenku oraz jonu aktywnego, na otrzymanie transparentnych szkło-krystalicznych materiałów zawierających oczekiwaną fazę PbWO_4 oraz w niektórych przypadkach dodatkowo PbO. Obecność poszczególnych faz oraz wielkość powstałych krystalitów określono na podstawie szczegółowych badań rentgenostrukturalnych. Podsumowując badania dotyczące procesu kontrolowanej krystalizacji szkieł Doktorantka stwierdziła, że rodzaj użytej domieszki aktywnej ma duży wpływ na formujące się w matrycy ołowiowo-boranowej kryształy PbWO_4 oraz ich rozmiar – mikrokryształy w przypadku jonów europu i dysprozu oraz nanokryształy w przypadku jonów erbu. Pojawienie się fazy krystalicznej musi wpłynąć na zmianę otoczenia jonów lantanowców, a co za tym idzie na własności optyczne otrzymanych materiałów. Wielkość i charakter tej zmiany uzależniony jest oczywiście od umiejscowienia tychże jonów w pozostałej matrycy szklanej i/lub w powstałej fazie krystalicznej.

Między innymi na to pytanie starała się odpowiedzieć Doktorantka w kolejnych podrozdziałach poświęconych badaniom luminescencyjnym otrzymanych szkło-krystalicznych materiałów. Badania luminescencji z zastosowaniem różnych linii wzbudzenia pozwoliły Doktorantce na potwierdzenie obecności PbWO_4 oraz wykazanie obecności jonów halogenkowych w jego strukturze w materiałach szkło-krystalicznych dotowanych jonami europu i dysprozu. Analiza widm wzbudzenia i emisji oraz kinetyki luminescencji materiałów dotowanych jonami europu oraz dysprozu jednoznacznie wykazały brak wpływu procesu wygrzewania na: relację intensywności odpowiednich pasm luminescencji, a w szczególności współczynników intensywności luminescencji R (Eu^{3+}) i Y/B (Dy^{3+}) oraz na czasy życia

luminescencji. Wszystko to jednoznacznie wskazuje na brak obecności jonów lantanowców w pojawiających się podczas wygrzewania mikrokryształach wolframianu ołowiu. Tak więc zarówno jony europu jak i dysprozu obecne są wyłącznie w pozostałej matrycy szklanej. Skutkuje to brakiem transferu energii wzbudzenia pomiędzy PbWO_4 a tymi jonami lantanowców. Autorka trafnie zauważyła, że jest to spowodowane najprawdopodobniej zbyt dużą odległością między jonami aktywatora a kryształami wolframianu ołowiu. Ciekawym aspektem badawczym jest nadal niewyjaśnione w literaturze pochodzenie przejść emisyjnych w kryształach PbWO_4 . Wprawdzie sugeruje się jako odpowiedzialne za nie niektóre grupy WO_x , ale nie wyjaśnia to różnic w widmach wzbudzenia kryształów wolframianu ołowiu przedstawionych na rys. 70 i 72. Podobnie jest w przypadku widm emisyjnych PbWO_4 , kiedy to ich kształt jest uzależniony od stężenia halogenku ołowiu jak i samej domieszki aktywnej. Odmierna sytuacja ma miejsce w przypadku materiałów szkło-kryształicznych dotowanych jonami erbu. Na podstawie zmian widm emisyjnych w zakresie środkowej podczerwieni oraz zmian kinetyki zaniku luminescencji, w stosunku do szkieł wyjściowych, Doktorantka wykazała obecność jonów erbu w nanometrycznych kryształach PbWO_4 potwierdzając ten fakt dłuższymi czasami życia poziomu $4\text{I}13/2$ oraz zauważalnie mniejszą szerokością połówkową pasma na długości fali 1550nm. Uzyskanie tych materiałów jest niezmiernie istotne z punktu widzenia otrzymywania nowych materiałów z przeznaczeniem do zastosowań w telekomunikacji.

Oceniając całość pracy należy stwierdzić, że stanowi ona bardzo oryginalne i całościowe podejście do problemu otrzymywania szkło-kryształicznych materiałów zawierających nano lub mikrokryształy wolframianu ołowiu dotowanych różnymi jonami lantanowców. Doktorantka wykazała, że na bazie wybranych przez nią szkieł, na drodze kierowanej krystalizacji można otrzymać niezwykle interesujące materiały o dużym potencjale aplikacyjnym.

Recenzowano pracę, jak każda tego typu praca, zawiera oczywiście kilka drobnych wad i niezręcznych sformułowań, które podzieliłbym na dwie grupy tj. usterki edytorskie i gramatyczne oraz uwagi polemiczne.

Usterki edytorskie i gramatyczne dotyczą przede wszystkim tzw. literówek oraz błędów gramatycznych, których jest bardzo mało i można uznać, że pod tym względem praca przygotowana jest bardzo dobrze.

Z poważniejszych uwag merytorycznych i polemicznych wymienię bym następujące:

- W pracy powtarza się pewna niekonsekwencja w posługiwaniu się terminami atom i jon. Szkła tego typu traktuje się najczęściej jak struktury jonowe, i tak też czyni Autorka, w związku z czym zawsze trzeba pisać jony ołowiu, erbu, europu itd.
- W pracy pojawia się pomieszanie pojęcia struktury i mikrostruktury. Mówiąc o strukturze mamy na myśli wiązania chemiczne, natomiast mikrostruktura to wzajemne ułożenie i powiązanie nadmolekularnych elementów budowy materiału. W związku z czym nie można mówić o strukturze dendrycznej (strona 34. Linia 7 i 4 od dołu).
- Czy składy szkieł wyjściowych podane w tabeli 6 str. 60 to składy nominalne czy rzeczywiste? Innymi słowy czy był weryfikowany rzeczywisty skład otrzymanych szkieł?
- Na stronie 61, linie 8-6 napisano, że „*Widm FT-IR oraz Raman zostały zarejestrowane spektrometrem Bruker...stosując standardową metodę pastylki w KBr*” Czy aby na pewno pomiary były wykonywane na jednym spektrometrze i w dodatku widma Ramanowskie rejestrowano używając pastylek z KBr?
- Przedstawione w pracy widm MIR i Ramanowskie są mało czytelne. Brak jest opisu poszczególnych pasm. Interpretowanie przesunięć pasm i zmian intensywności jest trudne bez opisu pasm. Poza tym niektóre widma są przedstawione w takim układzie, że dłużej zabiera zorientowanie się które widmo jest które niż sama ich interpretacja – np. rys. 50 str. 63.
- Przy interpretacji widm MIR i Ramana, dotyczącej różnych ilości PbF_2 (rys. 51 i 52) dużo wnioskoby zamieszczenie widm szkieł z zerową zawartością tego składnika.
- Co Autorka ma na myśli pisząc „*niezwiązane atomy tlenu*” – str. 62, linia 5 od dołu, str. 65 linia 4-3 od dołu. Czy są to niemożliwe jony tlenu?
- Przy przypisywaniu pasm do odpowiednich typów drań każdorazowo muszą pojawić się odnośniki literaturowe – pierwszy akapit na str. 65.
- Rys. 60 str. 75. Na rentgenogramach nie opisano które refleksy są od której fazy.
- W pracy nie znalazłem komentarza co do obecności PbO w otrzymanych materiałach szkło-kryształicznych. Jest to korzystne czy wręcz przeciwnie? Czy Autorka widzi możliwość takiego poprowadzenia kierowanej krystalizacji aby zapobiec pojawianiu się tej fazy? Jeżeli oczywiście jest to niekorzystne z punktu widzenia aplikacji tych materiałów.
- Czy zauważono zmianę w emisji jonów Er^{3+} w funkcji stężenia PbX_2 ?
- Dlaczego jako wzbudzenia jonów erbu z fazą krystaliczną PbWO_4 użyto długości fali 488nm skoro wykazano wcześniej emisję niebieską pochodzącą od tej fazy?
- Polecałbym przeprowadzenie badań *in situ* XRD oraz spektroskopowych (MIR, Raman) procesu dewitryfikacji. Takie badania i ich korelacja pozwoliłyby na szczegółowy opis procesu krystalizacji, a co za tym idzie dałyby odpowiedź jak sterować tym procesem.

- Myślę, że dużo wniosłaby by też analiza zdjęć SEM oraz widm EDX.

Wymienione przeze mnie drobne potknięcia w żadnym stopniu nie umniejszają mojej wysokiej oceny recenzowanej pracy.

3. Wniosek końcowy

Opiniowana praca spełnia wszystkie wymagania stawiane rozprawom doktorskim przez ustawę z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. Nr 65, poz. 595) i na tej podstawie wnioskuję o dopuszczenie Pani mgr Izabeli Czopek do publicznej obrony rozprawy przed Radą Instytutu Chemii Uniwersytetu Śląskiego.

Siton Mary