

dr hab. Beata Grobelna, prof. UG

Gdańsk, 20.09.2017 r.

## Recenzja

rozprawy doktorskiej mgr Marii Bańczyk

zatytułowanej:

*„Technologia materiałów zol-żelowych zawierających nanokryształy  $PbF_2$  i ich wybrane właściwości”*

Przedstawiona mi do recenzji praca doktorska Pani mgr Marii Bańczyk pt. *„Technologia materiałów zol-żelowych zawierających nanokryształy  $PbF_2$  i ich wybrane właściwości”* została wykonana w Zakładzie Chemii Materiałów i Technologii Chemicznej, pod kierunkiem prof. dr hab. Wojciecha Pisarskiego i leży w obszarze badań prowadzonych przez Promotora pracy. Przedmiot pracy jest owocem udanego połączenia badań zarówno z aplikacyjnego, jak i poznawczego punktu widzenia. Poszukiwania nowych materiałów o właściwościach optycznych mogących znaleźć zastosowanie w optoelektronice oraz telekomunikacji, uzasadniają podjęcie tego tematu przez Autorkę dysertacji. Z uwagi na szerokie możliwości aplikacyjne materiały szklano-ceramiczne zawierające nanokryształy fluorkowe stanowią nową grupę materiałów o niepowtarzalnych właściwościach luminescencyjnych, co zwiększa atrakcyjność podjętego tematu badawczego. Z drugiej strony wyzwania jak stawia nauka o materiałach przed badaczami wymagają formułowania pytań oraz szukania odpowiedzi z użyciem zróżnicowanych metod pomiarowych, obejmujących takie techniki jak: analizę termiczną, dyfraktometrię rentgenowską, spektroskopię oraz mikroskopię elektronową, które podczas swoich badań Doktorantka w pełni zastosowała.

Praca doktorska mgr Marii Bańczyk zredagowana została w języku polskim, w układzie powszechnie przyjętym dla prac eksperymentalnych. Tytuł przedłożonej rozprawy doktorskiej został poprawnie zdefiniowany i jest zgodny z przedstawionymi w pracy wynikami badań. W tym miejscu należy wspomnieć, że praca została napisana bardzo starannie i przejrzysto. Jest to opracowanie zwarte o czytelnej szacie graficznej. Język, którego używa Autorka w dysertacji, wskazuje na jej dużą wiedzę i obeznanie w zakresie prowadzonych badań, a co za tym idzie na dużą dojrzałość naukową. Nie mniej, jednak mam zastrzeżenie do niektórych w pracy rysunków, ponieważ zostały one przedstawione w wersji angielskiej.

Recenzowana praca licząca 112 stron została zilustrowana 71 rysunkami oraz zawiera 18 tabel. Dysertacja została podzielona na 7 rozdziałów:

- wprowadzenie (2 strony);
- przegląd literaturowy (55 stron);
- cel i zakres pracy (1 strona)
- wyniki badań i ich dyskusja (32 stron);
- wnioski (1 strona).

Całość pracy zakończona jest spisem literatury, który obejmuje 145 prac, ściśle powiązanych z badaną tematyką. Integralną część rozprawy doktorskiej stanowią następujące załączniki: wykaz publikacji oraz komunikatów konferencyjnych. Ponadto Autorka wykorzystuje swoje prace w dyskusji wyników, jest współautorką pozycji literaturowych 115, 116, 117, i 118.

Rozprawa doktorska rozpoczyna się krótkim wprowadzeniem, które już na początku kieruje czytelnika na najważniejsze aspekty pracy. Zaplanowane badania eksperymentalne wymagały dokonania szczegółowego przeglądu literatury, który został przedstawiony dość przejrzysto, a wybrane zagadnienia są ściśle związane z tematyką pracy. Doktorantka studia literaturowe podzieliła na dwa podrozdziały, w których przedstawiła aktualny stan wiedzy. Sposób zaprezentowania oraz wybór prac jest precyzyjny oraz trafny. W tej części rozprawy znaleźć można doniesienia literaturowe dotyczące otrzymywania mieszanek tlenkowo-fluorkowych domieszkowanych jonami lantanowców oraz porównanie parametrów obróbki termicznej, czasu wygrzewania oraz stężenia domieszki na rozmiar nanokryształów. Do tej części rozprawy nie mam zastrzeżeń. W drugiej części wprowadzenia literaturowego Doktorantka omówiła nanokryształy fluorkowe wytwarzane przy użyciu niskotemperaturowej metody zol-żel. Już na samym początku tego podrozdziału czytelnik zapoznaje się z ogólnymi zagadnieniami dotyczącymi tego procesu. Nie mam zastrzeżeń co do jego poprawności merytorycznej, ale uważam, że Autorka mogła wyodrębnić ten materiał w osobny podrozdział, ponieważ są to ogólne informacje i dotyczą otrzymywania nie tylko nanokryształów fluorkowych, ale również kompozytów, włókien czy też proszków.

Czytając tę część pracy, nasuwa się kilka następujących pytań oraz uwag.

1. Na stronie 42 Autorka analizuje wpływ pH na strukturę otrzymanego materiału. Proszę o dokończenie rozważania i scharakteryzowanie jakie jest powiązanie struktury z właściwościami materiałów oraz jakie z tego wynika ich potencjalne zastosowanie.

2. Doktorantka w pracy używa różnych nazw w odniesieniu do prekursora krzemu w procesie zol-żel. Myślę, że zastosowanie listy skrótów w pracy doktorskiej znacznie ułatwiłoby lekturę pracy, nie tylko w tym przypadku, a tak wprowadza odrobinę chaosu. Ponadto wielokrotnie Doktorantka wyjaśnia te same skróty.
3. W mojej opinii zbytecznym jest umieszczenie w pracy rysunku 25, ponieważ jego elementy pojawiają się w rysunku 24.

W dalszej części tego podrozdziału Autorka przedstawia szczegółowe opisy syntezy oraz charakterystykę nanokryształów fluorkowych domieszkowanych jonami lantanowców otrzymanych przy użyciu metody zol-żel. Ta część pracy napisana jest starannie, a cytowane pozycje literaturowe zostały dobrane właściwie, muszę przyznać, że Doktorantka doskonale orientuje się w poruszanych zagadnieniach. Szczegółowo analizując przedstawiony materiał nasuwają mi się następujące uwagi:

1. Str. 55 –Autorka analizuje widma w podczerwieni i przypisuje pasma poszczególnym drganiom, jednak czasami nie do końca wszystkie pasma są precyzyjnie scharakteryzowane, np. pasmo 1400-1700  $\text{cm}^{-1}$  jest przypisane grupie siloksanowej. Podobnie jest na stronie 58 pasmo przy około 1100  $\text{cm}^{-1}$  związane jest z wiązaniem Si-O, a pasmo przy 800  $\text{cm}^{-1}$  związane z drganiami octanu i/lub trifluorooctanu. Proszę o sprecyzowanie z jakim rodzajem drgań mamy do czynienia.
2. Str. 63. Rys. 51 przedstawiający dyfraktogram rentgenowski zarejestrowany dla układów zol-żelowych domieszkowanych różnymi stężeniami jonów  $\text{Er}^{3+}$ , niestety analizując załączony rysunek nie jestem w stanie odgadnąć co określają symbole: PSO, E1PSO, E2PSO oraz, w którym układzie było najwyższe stężenie erbu.

W rozdziale trzecim zatytułowanym „Cel i zakres pracy” doktorantka sformułowała podstawowy cel badań, którym, było otrzymanie przy użyciu niskotemperaturowej metody zol-żel materiałów zawierających nanokryształy fluorkowe  $\text{PbF}_2$  domieszkowane jonami lantanowców ( $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ). W tym celu Doktorantka zaplanowała szereg zadań badawczych, poczynwszy od syntezy kserożeli krzemianowych, poprzez określenie właściwości strukturalnych i optycznych zarówno przed jak i po obróbce cieplnej, detekcję otrzymanych nanokryształów  $\text{PbF}_2$  przy pomocy metod rentgenograficznych, mikroskopowych oraz spektroskopowych, aż po zbadanie właściwości optycznych materiałów domieszkowanych jonami lantanowców. Cel i zakres badań jest w pełni uzasadniony, a w realizacji sformułowanego celu Doktorantka wykorzystwała odpowiednio dobrane metody badawcze.

Na kolejnych stronach rozprawy doktorskiej, w rozdziale pt. „Wyniki badań i ich dyskusja”,

Doktorantka przedstawiła swoje własne dokonania w realizacji wyznaczonego celu. Podrozdział 4.1

poświęcony jest omówieniu zastosowanych technik pomiarowych i nie odbiega swą zawartością od zwyczajowo oczekiwanych opisów zarówno wykorzystywanej aparatury jak i warunków pomiarów. W dalszej części (podrozdział 4.2) Autorka dysertacji omówiła ogólne warunki syntezy kserożeli domieszkowanych jonami lantanowców. W tej części rozprawy Autorka pisze „Przeprowadzono szereg badań eksperymentalnych opisanych w pracach [115-118], w których zmieniano stężenia poszczególnych składników oraz ich wzajemne relacje” w opinii recenzenta można było chociaż szczątkowo opisać jakie to były badania, a tak zmusza to czytelnika rozprawy do samodzielnego szukania i zapoznania się z cytowanymi pracami, przedstawiając tylko szczątkowe informacje, co w danych pracach jest zawarte.

Przechodząc do najciekawszej w moje opinii części pracy, chciałabym podkreślić, że przedstawione w tej części pracy wyniki są bardzo dokładnie opisane. Bogaty i różnorodny materiał doświadczalny pozwolił Doktorantce w pierwszym etapie badań na dokładne określenie właściwości strukturalnych oraz optycznych wyjściowych kserożeli krzemianowych domieszkowanych jonami lantanowców zarówno przed jak i po procesie obróbki termicznej. Wyniki otrzymane przez Doktorantkę w tej części pracy stanowiły punkt wyjścia do dalszych badań. Doktorantka na drodze modyfikacji otrzymała transparentne materiały zol-żelowe z rozproszoną w nich z rozproszoną fazą fluorkową w skali nanometrycznej. Następnie różnorodne techniki badawcze takie jak: dyfrakcja rentgenowska, mikroskopia STEM sprzężona z EDX, spektroskopia w podczerwieni oraz Ramana pozwoliły wszechstronnie zbadać ich właściwości strukturalne, które w pełni potwierdziły obecność nanokryształów fluorkowych w badanym materiale. Natomiast analiza widm luminescencji oraz kinetyki zaniku luminescencji jednoznacznie wskazuje na wzmocnienie intensywności luminescencji dla układów zawierających nanokryształy fluorkowe. Co w dużej mierze związane jest również z ubytkiem grup hydroksylowych z matrycy kserożelowej. Drugim analizowanym czynnikiem wpływającym na wzmocnienie intensywności emisji jest stężenie domieszki aktywatora. Dla materiałów domieszkowanych jonami  $Tb^{3+}$  intensywność pas luminescencji rośnie do granicznego stężenia aktywatora (próbka SG6 HT) a potem maleje na skutek stężeniowego wygaszania luminescencji. I właśnie w tym miejscu zabrakło mi informacji, jakie to było stężenie? Ułatwieniem dla czytającego pracę byłoby umieszczenie tych zawartości w opisie rysunku 69.

Na szczególne zainteresowanie i myślę kontynuację badań zasługują układy podwójnie domieszkowane jonami  $Tb^{3+}$  oraz  $Eu^{3+}$  i w tym momencie jako recenzent czuję niedosyt informacji. Jak kształtują się dla tych układów średnie czasy życia, jaki jest wpływ stężeń poszczególnych domieszek na intensywność luminescencji oraz czy może Doktorantka wyznaczyła współrzędne chromatyczności?

Rozprawę doktorską zamyka liczący 1 stronę rozdział „Wnioski”. Jest to zwarte i syntetyczne zestawienie największych osiągnięć, uzyskanych podczas realizacji pracy doktorskiej.

Pani mgr Maria Bańczyk jest współautorem 9 opublikowanych prac, a zawarte w dysertacji wyniki zostały opublikowane w czterech czasopismach z tzw. Listy ministerialnej części A. Ponadto Doktorantka prezentowała swoje osiągnięcia na konferencjach krajowych oraz międzynarodowych (12).

Wymienione w trakcie recenzji drobne uwagi nie umniejszają wartości rozprawy doktorskiej i nie mają wpływu na moją pozytywną ocenę dysertacji, a nieliczne drobne uwagi świadczą jedynie o dokładnym zapoznaniu się recenzenta z treścią rozprawy doktorskiej. Praca charakteryzuje się dużą potencjalną wartością aplikacyjną. Uzyskane wyniki pomiarowe zostały prawidłowo zinterpretowane, a to świadczy o dużej samodzielności naukowej i badawczej Autorki.

Reasumując stwierdzam, że tematyka badawcza rozprawy doktorskiej jest oryginalna, a poruszane w niej zagadnienia są ważne zarówno z poznawczego jak i aplikacyjnego punktu widzenia. Na szczególne uznanie zasługuje rzetelna dyskusja uzyskanych wyników w odniesieniu do prawidłowo dobranych pozycji literaturowych. Przedłożona mi do oceny rozprawa spełnia wszystkie wymagania stawiane przez Ustawę o Tytule i Stopniach Naukowych z dnia 14 marca 2003 roku (Dz. U. nr 65, poz. 595) oraz Rozporządzenie Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego w sprawie szczegółowego trybu i warunków przeprowadzania czynności w przewodach doktorskich, w postępowaniu habilitacyjnym oraz w postępowaniu o nadanie tytułu profesora z dnia 26 września 2016, a także zwyczajowe kryteria stawiane rozprawom doktorskim. Pozwala mi to wystąpić z wnioskiem do Wysokiej Rady Instytutu Chemii Uniwersytetu Śląskiego o dopuszczenie Pani mgr Marii Bańczyk do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

B. Grobelna

dr hab. Beata Grobelna, prof. UG