



Warszawa, 03.11.2017

Dr hab. inż. Ryszard Piramidowicz, prof. PW
Politechnika Warszawska
Wydział Elektroniki i Technik Informacyjnych
Instytut Mikroelektroniki i Optoelektroniki

**RECENZJA ROZPRAWY DOKTORSKIEJ
DLA RADY INSTYTUTU CHEMII UNIwersYTETU ŚLĄSKIEGO**

Tytuł rozprawy: Technologia materiałów zol-żelowych zawierających nanokryształy PbF₂ i ich wybrane właściwości

Autor rozprawy: mgr Maria Bańczyk

- 1. Jakie zagadnienie naukowe jest rozpatrzone w pracy/teza pracy/ i czy zostało ono dostatecznie jasno sformułowane przez autora? Jaki charakter ma rozprawa (teoretyczny, doświadczalny, inny)?**

Rozprawa doktorska mgr Marii Bańczyk skoncentrowana jest na zagadnieniach technologii wytwarzania nanomateriałów aktywnych optycznie zawierających nanokryształy fluorkowe. Celem rozprawy, jak pisze Autorka, było „otrzymanie niskotemperaturową metodą zol-żel materiałów zawierających nanokryształy fluorkowe PbF₂ oraz domieszki optycznie aktywne (Eu³⁺ i Tb³⁺)”. Zakres zaplanowanych i zrealizowanych przez Autorkę prac obejmował zarówno syntezę materiałów z nanokryształami fluorkowymi PbF₂, jak też zbadanie ich właściwości strukturalnych i luminescencyjnych.

Autorka nie stawia żadnych tez rozprawy, co samo w sobie nie jest oczywiście wadą, ale w połączeniu z dość lakonicznie zarysowanym celem sprawia, że wyzwanie naukowe, jakie postawiła przed sobą jest nie do końca oczywiste.

Sama rozprawa ma zdecydowanie charakter doświadczalny – składa się z ciągu eksperymentów technologicznych oraz sekwencji badań właściwości strukturalnych i luminescencyjnych wytworzonych próbek.

- 2. Czy w rozprawie przeprowadzono analizę źródeł (w tym literatury światowej, stanu wiedzy i zastosowań w przemyśle) w sposób właściwy, świadczący o dostatecznej wiedzy autora? Czy wnioski z przeglądu źródeł sformułowano w sposób jasny i przekonujący?**

Wprowadzenie teoretyczne i analizę źródeł zawarła Autorka w rozdziale drugim, podzielonym na dwa podrozdziały, skoncentrowane na zagadnieniach wytwarzania nanokryształów fluorkowych w materiałach nieorganicznych i zol-żelowych. Należy tu zauważyć, że przegląd literatury jest niezwykle

obszerny – zawiera ponad 100 przywołanych pozycji literaturowych, opisanych na 55-ciu stronach (co w porównaniu do części eksperymentalnej, liczącej zaledwie 33 strony wydaje się być pewną przesadą).

Podrozdział 2.1 stanowi rzetelne omówienie bogatego materiału publikacyjnego dotyczącego wytwarzania i charakteryzacji różnego typu nanokryształów fluorkowych w materiałach nieorganicznych (szkłano-ceramicznych) domieszkowanych jonami ziem rzadkich. Autorka z momentami przesadną drobiazgowością opisuje procesy technologiczne i wyniki raportowane w poszczególnych artykułach, koncentrując się na zagadnieniach relacji pomiędzy parametrami procedur technologicznych i parametrami strukturalnymi (głównie rozmiarami) uzyskanych nanokryształów. Wydaje się, że właściwości luminescencyjne nie interesują Autorki w najmniejszym stopniu – w całym podrozdziale 2.1 nie pojawia się ani jedna charakterystyka luminescencji.

Podrozdział 2.2 wydaje się być kluczowy dla analizy stanu wiedzy – dotyczy materiałów zol-żelowych, stanowiących oś późniejszych prac technologicznych przedstawianych w rozprawie. Autorka rozpoczyna tę część od wprowadzenia do technologii zol-żel (choć dla czytelnika nieobeznanego z zagadnieniami technologicznymi wprowadzenie to może być nieco hermetyczne), omawiając poszczególne etapy procesu i wyniki uzyskane dla różnych materiałów. Tak jak poprzednio, osią rozważań są parametry strukturalne – rozmiary nanokryształów oraz charakterystyki FTIR i ramanowskie, dające w pośredni sposób informacje o składzie otrzymywanych materiałów. Również i w tym przypadku Autorka abstrahuje od właściwości luminescencyjnych.

Przedstawiony przegląd literatury potwierdza dobre rozeznanie Autorki w stanie wiedzy, a obszerny zbiór przywołanych źródeł bibliograficznych (w rozprawie Autorka odnosi się do ponad 100 pozycji) potwierdza staranność prowadzonego przygotowania literaturowego. Poszczególne publikacje omówione są wyczerpująco (a nawet z nadmierną szczegółowością) – wydaje się jednak, że Autorka zatraciła się w swoim dążeniu do ujęcia wszystkich szczegółów. Rzuca się w oczy brak syntetycznego ujęcia przedstawianych wyników i ich krytycznego podsumowania, pozwalającego na wypozycjonowanie własnego dorobku na tle osiągnięć innych zespołów badawczych.

Pomimo tej uwagi oraz wspomnianego wyżej zaskakującego braku jakichkolwiek odniesień do właściwości luminescencyjnych opisywanych nanomateriałów (nieprzypadkowo przecież domieszkowanych jonami ziem rzadkich), analizę źródeł uznaję za przeprowadzoną w sposób zadowalający, świadczący o dostatecznej wiedzy i kompetencjach Autorki.

3. Czy autor rozwiązał postawione zagadnienia, czy użył właściwej do tego metody i czy przyjęte założenia są uzasadnione?

Rozwiązanie postawionego zagadnienia naukowego przedstawione jest w rozdziale 4, w którym przedstawia Autorka kolejno wyniki swoich prac technologicznych nad syntezą kserożeli krzemianowych zawierających jony Eu^{3+} i Tb^{3+} oraz uzyskanych z nich materiałów zol-żelowych z nanokryształami PbF_2 z domieszką jonów Eu^{3+} i Tb^{3+} . Uzyskane materiały poddaje Autorka badaniom termicznym, strukturalnym oraz spektroskopowym, wykorzystując bogate portfolio metod badawczych, obejmujące termogravimetrię i różnicową kalorymetrię skaningową, dyfraktometrię rentgenowską, mikroskopię elektronową, spektroskopię FTIR i ramanowską oraz klasyczną spektroskopię optyczną.

Biorąc pod uwagę stosunkowo ostrożnie sformułowany cel rozprawy, należy stwierdzić, że zaproponowane i zastosowane przez Autorkę metody badawcze pozwoliły na jego osiągnięcie. Autorka opanowała technologię niskotemperaturowej syntezy materiałów metodą zol-żel, przeprowadzone badania strukturalne potwierdziły ich nanokrystaliczny charakter, a badania spektroskopowe – oczekiwane właściwości luminescencyjne.

4. Na czym polega oryginalność rozprawy, co stanowi samodzielny i oryginalny dorobek autora, jaka jest pozycja rozprawy w stosunku do stanu wiedzy czy poziomu techniki reprezentowanych przez literaturę światową?

Oceniając oryginalność rozprawy Pani Marii Bańczyk należy przede wszystkim zwrócić uwagę na fakt, że wpisuje się ona w nurt prac badawczych skoncentrowanych na rozwoju technologii materiałów luminescencyjnych. W nurcie tym rzadko występują prace o charakterze przełomowym - zwykle jest to mozolna optymalizacja i stopniowe udoskonalanie technologii, mające na celu uzyskiwanie materiałów o polepszonych właściwościach, przy uproszczeniu metod wytwarzania i ograniczeniu ich kosztu czy też czasochłonności. Uzyskiwane rezultaty są zazwyczaj wynikiem pracy raczej zespołów niż pojedynczych badaczy. Tak też jest w przypadku recenzowanej rozprawy, z której dość trudno wyekstrahować w pełni oryginalny dorobek jej Autorki.

Wydaje się, że do najważniejszych wyników szczegółowych rozprawy, stanowiących samodzielny dorobek Autorki zaliczyć można:

- opanowanie i optymalizację technologii niskotemperaturowego wytwarzania materiałów żelazowych z domieszką nanokryształów PbF_2 z domieszką jonów europu i terbu (sama technologia nie jest oryginalnym osiągnięciem Autorki - została opracowana w zespole, w którym realizowała ona swoją pracę doktorską i jest objęta ochroną patentową)
- zbadanie właściwości termicznych, strukturalnych i luminescencyjnych otrzymanych kserozeli krzemianowych oraz identyfikacja
- zbadanie właściwości strukturalnych i luminescencyjnych nanokryształów PbF_2 domieszkowanych jonami europu i terbu
- identyfikację i dyskusję efektów zmiany właściwości luminescencyjnych (zmiana cech spektralnych charakterystyk emisji i wydłużenie czasu życia fluorescencji) badanych materiałów w wyniku obróbki cieplnej kserozeli i transformacji do materiału nanokrystalicznego

Uzyskanie tych wyników wymagało zarówno wiedzy teoretycznej i praktycznych umiejętności technologicznych, jak również odpowiednio dobrego (i wszechstronnego, biorąc pod uwagę różnorodność zastosowanych metod badawczych) warsztatu pomiarowego. Autorka wywiązała się z tych zadań w sposób prawidłowy, co potwierdza jej kompetencje naukowe i technologiczne.

Dodatkowym potwierdzeniem oryginalności wyników przedstawionych w rozprawie są publikacje naukowe. Autorka wymienia w swoim dorobku 9 współautorskich artykułów w czasopiśmie indeksowanym w JCR (w jednym występuje na pozycji wiodącego autora) oraz 12 komunikatów konferencyjnych (w 11 z nich jest głównym autorem). Z tematyką przedstawionej do recenzji rozprawy bezpośrednio powiązane są 4 artykuły i 4 komunikaty konferencyjne. Struktura dorobku naukowego pokazuje wyraźnie, że materiały luminescencyjne nie były pierwszym wyborem Doktorantki – do 2012 roku zajmowała się chemią i zastosowaniami kwasów huminowych. Tak radykalna zmiana tematyki (i zespołu badawczego, w którym realizowała swoje prace naukowe) przełożyła się na zauważalną niepewność w analizie wyników badań luminescencji. Widać zresztą wyraźnie, że warsztat Autorki ma przede wszystkim charakter technologiczny – właściwości luminescencyjne otrzymanych nanomateriałów są dla niej w wyraźny sposób mniej istotne i mniej interesujące.

5. Czy autor wykazał umiejętność poprawnego i przekonującego przedstawienia uzyskanych przez siebie wyników (zwięzłość, jasność, poprawność redakcyjna rozprawy)?

Rozprawa została zredagowana w sposób jasny i przejrzysty, z dobrze rozplanowaną sekwencją rozdziałów, a także dużą starannością edycyjną. Na pokreślenie zasługuje warstwa językowa rozprawy – zauważyłem jedynie niewielkie niedociągnięcia, głównie o charakterze literówek, drobnych niekonsekwencji czy niepoprawnego nazewnictwa. Poniżej wskazuję na kilka drobnych niedoskonałości:

- Autorka nieco nadużywa apostrofów odmieniając nazwiska obcojęzyczne, pisząc np. o „metodzie Bridgmann’a-Stockbarger’a” (str. 7), „równaniu Scherrer’a” (str. 33 i 52) – zapis taki

stosuje się jedynie w przypadku nazwisk kończących się samogłoską np. Moore. Vide „prawo Moore’a”;

- Autorka stosuje również niekonsekwentne nazewnictwo - szkła tellurowe nazywa czasami szkłami tellurowymi – vide np. tabele 1 i 4 oraz tekst na stronie 15;
- Na stronie 14 i 21 pisze Autorka o „przepuszczalności” materiałów szklano-ceramicznych, mając, jak rozumiem, na myśli transmisyjność czy też przezroczystość optyczną;
- Na str. 21 (w tabeli 7) pisze Autorka nieco niefortunnie o „krótkiej długości promieniowania”, zresztą wyrażonej zaskakująco w nietypowych jednostkach g/cm^3 ; dodatkowo, cała tabela 7 zawiera porównanie dość przypadkowo zestawionych parametrów, o różnym stopniu kompletności dla poszczególnych materiałów;
- Na str. 45 Autorka pisze „...chińscy naukowcy otrzymali metodą zol-żel cienki film” – bardziej poprawnym określeniem wydaje się być „cienka warstwa”;
- Na str. 75 pisze Autorka o widmie wzbudzenia, które jest „...monitorowane długością fali emisji przy 611 nm...” - należałoby raczej pisać o monitorowaniu na długości fali 611 nm;
- Wydaje się również, że często stosowane przez Autorkę cytowanie pełnych tytułów publikacji w przeglądzie literatury jest nieco nadmiarowe – wystarczyłoby po prostu odniesienie do listy referencji.

Słabszą stroną pracy stanowią rysunki – w większości sprawiające wrażenie zaczerpniętych bezpośrednio z opublikowanych artykułów (bez żadnej obróbki ujednolicającej wygląd), różniące się czcionką wykorzystaną do opisów osi i detalami graficznymi. Również sposób prezentowania rysunków/zdjęć zaczerpniętych z literatury jest niekiedy mało satysfakcjonujący. Przykładem może być rysunek 6, niewyraźny i niepotrzebnie podzielony pomiędzy dwie strony.

6. Jakie są słabe strony rozprawy i jej główne wady?

Pomimo interesującej tematyki rozprawy, skoncentrowanej na zagadnieniach technologii wytwarzania aktywnych optycznie nanomateriałów luminescencyjnych na bazie fluorków ołowiu, jej lektura pozostawia wrażenie niedosytu i nasuwa pewne uwagi krytyczne odnośnie zawartości merytorycznej.

Największą słabością rozprawy, obok wspomnianego wyżej lakonicznie sformułowanego celu i nieoczywistego wyzwania naukowego, jest nierównomierne rozłożenie akcentów pomiędzy część teoretyczną i eksperymentalną. Część teoretyczną zawarła Autorka na 64 stronach, po których następuje sformułowanie celu i zakresu rozprawy. Część praktyczna to zaledwie 33 strony (od 66 do 99), zakończone dwuakapitowymi wnioskami.

Część teoretyczna wydaje się być nadmiernie rozbudowana i niezwykle szczegółowa, stanowiąc raczej omówienie poszczególnych publikacji. Autorka cierpliwie omawia kolejne publikacje, koncentrując się na szczegółach technologii, czasie trwania procesów, procentowym składzie frakcji syntezowanych materiałów etc., nieco niepotrzebnie cytując szczegółowe wyniki uzyskane przez poszczególnych autorów. Wydaje się, że bardziej wartościowym podejściem byłaby próba syntezy i krytycznej oceny danych oraz konkluzja na „białych plam” w stanie wiedzy, która jednocześnie tłumaczyłaby celowość podejmowanego zagadnienia naukowego i ułatwiała sformułowanie bardziej ambitnego celu oraz też rozprawy.

W zaskakująco krótkiej części eksperymentalnej syntezy materiałów poświęciła Autorka zaledwie dwie strony (a technologia, jak się wydaje, jest jej mocną stroną), wspominając zaledwie, że „właściwą syntezę (...) poprzedziły serie eksperymentów mających na celu optymalizację warunków ich otrzymania”. Wielka szkoda, że Doktorantka nie zamieściła szerszego opisu przeprowadzonych działań optymalizacyjnych, co z pewnością lepiej uwypukliłoby technologiczny aspekt prezentowanego osiągnięcia i jego oryginalny charakter.

O ile do przedstawionych w dalszej części wyników badań właściwości termicznych i strukturalnych otrzymanych materiałów nie mam zastrzeżeń, to badania właściwości optycznych pozostawiają wrażenie niewyczerpania tematu. Autorka w tej tematyce czuje się zauważalnie mniej pewnie, niż w pozostałych obszarach. Przedstawiane wyniki sprawiają wrażenie punktowych, jakby żywcem wyjętych z artykułów współautorstwa Autorki, a przecież rozprawa doktorska jest miejscem, gdzie wyniki można przedstawić i przedyskutować znacznie szerzej niż w publikacjach, z natury rzeczy bardziej skondensowanych. Po szczegółowe informacje Doktorantka odsyła do publikacji, co nie jest najbardziej wygodne dla czytelnika rozprawy. Dodatkowo, w przywoływanych pracach cytuje zarówno osiągnięcia własne, jak i zespołu, w którym realizowała badania, co skutkuje pewną trudnością z precyzyjnym wyekstrahowaniem dorobku własnego Autorki. Taka sytuacja ma miejsce np. na stronie 78 rozprawy, gdzie pisze „Szczegóły przedstawiono w pracy [118, 135]”. Będę wdzięczny za komentarz odnośnie wspomnianych zagadnień podczas publicznej obrony.

Na tej samej stronie, najwyraźniej pechowej, Autorka wspomina również o zależnościach koncentracyjnych luminescencji, na kolejnej stronie przedstawiając odpowiednie charakterystyki (rys. 60), ale nigdzie w rozprawie nie komentując jakim wartościom koncentracji odpowiadają poszczególne charakterystyki, ani jakimi wartościami stężeń/koncentracji jonów aktywnych charakteryzowały się otrzymane i badane próbki. Podobnie, wyniki badań dynamiki zaniku luminescencji również nie są powiązane z koncentracjami domieszki aktywnej, co zdecydowanie zubaża ich wartość i ogranicza możliwości ich analizy. Tak jak poprzednio, proszę o komentarz odnośnie wspomnianych problemów.

Nieco zaskakuje również samo zakończenie rozprawy. W ostatnim rozdziale, podsumowującym wyniki, spodziewałem się syntetycznego i metodycznego ujęcia problemów związanych z wpływem technologii wytwarzania na właściwości strukturalne i luminescencyjne badanych materiałów. Autorka tymczasem ograniczyła się do dwóch akapitów wniosków, mających raczej charakter podsumowania niż analizy wyników własnych badań w odniesieniu do stanu wiedzy. Dodatkowo, Doktorantka nie odnosi się w swoim podsumowaniu do sformułowanego celu rozprawy, pozostawiając czytelnikowi pewną dowolność oceny realizacji zakresu merytorycznego i wpływu na dyscyplinę naukową.

7. Jaka jest przydatność rozprawy dla dyscypliny?

Prace nad zagadnieniami rozwoju i optymalizacji technologii wytwarzania nanomateriałów aktywnych optycznie stanowią obecnie jeden z bardziej intensywnie eksplorowanych obszarów technologii materiałów luminescencyjnych. Praca Pani mgr Marii Bańczyk, skoncentrowana na zagadnieniach wytwarzania nisko-kosztową metodą zol-żel materiałów zawierających niskofononowe nanokryształy fluorkowe aktywowane jonami europu i terbu wpisuje się w ten nurt badań, a uzyskane wyniki badań, oprócz wartości publikacyjnej, mają również wymierną wartość technologiczną.

8. Do której z następujących kategorii Recenzent zalicza rozprawę:

- a) Nie spełniająca wymagań stawianych rozprawom doktorskim przez obowiązujące przepisy
- b) Wymagająca wprowadzenia poprawek i ponownego recenzowania
- c) Spełniająca wymagania
- d) Spełniająca wymagania z wyraźnym nadmiarem
- e) Wybitnie dobra, zasługująca na wyróżnienie

9. Wnioski końcowe

Stwierdzam, że przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska Pani Marii Bańczyk spełnia kryteria oryginalności rozwiązania problemu naukowego i umiejętności samodzielnego prowadzenia pracy naukowej sformułowane w Ustawie o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki.

Autorka wykazała się odpowiednio wysokim poziomem wiedzy teoretycznej, kompetencjami badawczymi oraz sprawnością technologiczną. Wynikiem prowadzonych przez Autorkę prac są artykuły, opublikowane w czasopismach z głównego nurtu dziedziny oraz, jak rozumiem, receptury procesów technologicznych wytwarzania materiałów zol-żelowych zawierających aktywne optycznie nanokryształy fluorku ołowiu o atrakcyjnych właściwościach luminescencyjnych.

Mając powyższe na uwadze wnoszę o dopuszczenie pracy doktorskiej mgr Marii Bańczyk do publicznej obrony.



Dr hab. inż. Ryszard Piramidowicz, prof. PW