

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 20.08.2016

OCENA
rozprawy doktorskiej mgr Marty Sołtys
„Synteza i właściwości szkieł ołowiowo-fosforanowych domieszkowanych jonami
lantanowców ”

opracowana na zlecenie Rady Instytutu Chemii Uniwersytetu Śląskiego

1. Charakterystyka pracy

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska Pani mgr Marty Sołtys dotyczy otrzymywania szkieł ołowiowo-fosforanowych pojedynczo dotowanych wybranymi jonami lantanowców oraz badania ich struktury oraz własności fizykochemicznych i spektroskopowych.

Dynamiczny rozwój szeroko rozumianej optoelektroniki wymusza poszukiwania coraz lepszych materiałów zarówno pod względem własności fizykochemicznych jak i optycznych. W tym kontekście niezwykle interesujące są materiały na bazie różnorodnych szkieł. Użycie materiałów szklistych pozwala wykorzystać specyficzne własności stanu szklistego, tj. łatwość formowania praktycznie dowolnego kształtu, łatwość regulacji własności poprzez odpowiedni dobór składu chemicznego, możliwość zastosowania różnorodnych sposobów wytwarzania oraz izotropię wszystkich własności. Wszystko to sprawia, że możliwa jest płynna regulacja, w bardzo szerokich granicach, zarówno kształtu jak i składu chemicznego a przez to i własności otrzymywanych materiałów przy zachowaniu ich izotropowości. Użycie szkieł jako materiałów optycznie aktywnych wymaga najczęściej ich dotowania odpowiednimi jonami, zazwyczaj jonami lantanowców. Niestety możliwość domieszkowania większości szkieł jonami lantanowców jest bardzo ograniczona ze względu na problemy związane z wywoływaniem krystalizacji. Z tego punktu widzenia niezmiernie interesujące są szkła fosforanowe, które można dotować znacznie większymi stężeniami jonów lantanowców przy zachowaniu ich amorficzności. Poza tym szkła fosforanowe cechują się między innymi wysoką przepuszczalnością oraz niskim współczynnikiem załamania światła, co czyni je bardzo pożądanymi materiałami z punktu widzenia optoelektroniki. Oczywiście żeby nie było tak wspaniale szkła fosforanowe mają również swoje wady. Podstawową wadą szkieł fosforanowych jest ich bardzo duża higroskopijność, która praktycznie wyklucza je z powszechnego użytkowania. Dlatego też stale poszukuje się możliwości wprowadzenia do

struktury szkieł fosforanowych różnych tlenków w celu wyeliminowania lub przynajmniej ograniczenia tej ewidentnej wady tych materiałów ale przy jednoczesnym zachowaniu cennych własności optycznych.

Właśnie temu zagadnieniu tj. poszukiwaniu nowych składów szkieł fosforanowych mogących znaleźć zastosowanie w optoelektronice poświęcona jest zasadnicza część przedstawionej do recenzji rozprawy.

Autorka na podstawie danych literaturowych oraz doświadczeń zespołu w którym realizowała pracę założyła, że wprowadzenie tlenku ołowiu i dodatkowo odpowiednich modyfikatorów więźby do struktury szkła fosforanowego oraz pojedyncze dotowanie wybranymi jonami lantanowców pozwoli na otrzymanie materiałów o interesujących z punktu widzenia optoelektroniki i/lub fotoniki własności fizykochemicznych i spektroskopowych.

Układ pracy jest klasyczny i jak większość tego typu prac składa się z siedmiu głównych części tj. Wprowadzenia, Przeglądu literaturowego, Celu i zakresu pracy, Części eksperymentalnej, 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 badania szkieł fosforanowych oraz poszukiwania dróg modyfikacji ich składu chemicznego w celu otrzymania materiałów o optymalnych parametrach fizykochemicznych i spektroskopowych.

W rozdziale drugim tj. Przeglądzie literatury Autorka przedstawiła analizę literatury związanej z tematyką pracy. Doktorantka uwzględniła aż 234 pozycje literaturowe z których praktycznie wszystkie są opublikowane po 2000 roku. Tak ogromna liczba cytowanych prac oraz ich „świeżość” świadczy zarówno o aktualności podjętej tematyki jak i dogłębnym jej poznaniu przez Doktorantkę. Autorka skupiła się na wpływie różnych tlenków na strukturę szkieł fosforanowych oraz ich własności spektroskopowe. Analiza tej części rozprawy pozwala uzmysłwić sobie złożoność opisywanego problemu. Wpływ innych (poza fosforem) tlenków wieźbotwórczych jak i modyfikatorów więźby na strukturę szkieł fosforanowych, uzależniony jest bowiem nie tylko od rodzaju tlenku ale także od jego stężenia. Ze względu na naturę stanu szklistego trudno jest tu podać jakieś proste prawidłowości i w dalszym ciągu ustalanie tych zależności odbywa się często metodą prób i błędów. Poza tym moim zdaniem Autorzy niektórych artykułów podają czasami sprzeczne z logiką informacje dotyczące wpływu różnych tlenków na strukturę szkieł fosforanowych.

Niemniej istotny, ale i nie mniej złożony, jest przedstawiony opis własności spektroskopowych szkieł fosforanowych modyfikowanych różnymi tlenkami szkłotwórczymi i modyfikatorami więźby oraz dotowanymi różnymi jonami lantanowców. Jak wynika z przedstawionych danych szkła fosforanowe w zależności od charakteru dotowania tj. rodzaju lantanowca oraz jego stężenia mogą wykazywać intensywną emisję zarówno w bliskiej podczerwieni jak i w zakresie światła widzialnego. W związku z czym można projektować szkła o różnych własnościach spektroskopowych w zależności od ich przeznaczenia.

Na podstawie przytoczonej literatury, można jednoznacznie stwierdzić, że podjęcie się wybranego przez Autorkę zadania jest zarówno bardzo aktualne jak i niezmiernie interesujące z naukowego i utylitarnego punktu widzenia.

Świadomość zalet, ale i wad, jakie posiadają szkła fosforanowe oraz analiza literatury dotyczącej możliwości regulacji ich własności spektroskopowych poprzez zmianę składu chemicznego i/lub rodzaju domieszkowania, skłoniły Doktorantkę do podjęcia się otrzymania szkieł fosforanowo-ołowiowych pojedynczo dotowanych wybranymi jonami lantanowców oraz charakterystyki ich struktury i własności spektroskopowych. Zostało to jasno sformułowane jako cel pracy w rozdziale trzecim.

Zasadniczą część rozprawy, obejmującą ok. 60% objętości całego materiału, stanowią rozdziały Część eksperymentalna, Analiza wyników badań własnych i ich dyskusja oraz Podsumowanie i wnioski.

Podstawowym problemem przy otrzymywaniu szkieł fosforanowych jest higroskopijność tlenku fosforu. Szkła fosforanowe cechują się stosunkowo wysoką energią fononową w związku z czym emisja zachodząca z poziomów wzbudzonych jonów lantanowców jest tłumiona przez grypy hydroksylowe. Dlatego też obecność nawet niewielkich ilości grup hydroksylowych w strukturze szkła dramatycznie pogarsza ich właściwości optyczne. W związku z czym otrzymywanie szkieł fosforanowych do zastosowań optycznych musi być prowadzone w atmosferze ochronnej pozbawionej wilgoci, co skutkuje koniecznością prowadzenia wszystkich operacji w specjalnie zaprojektowanych komorach rękawicowych. Bardzo krótki, bo obejmujący tylko 5 stron podrozdział doktoratu – synteza szkieł ołowiowo-fosforanowych, może stwarzać wrażenie małoważnego. Jednak głębsza analiza przedstawionych tabel i opisów pozwalają uświadomić sobie czasochłonność całego procesu. Pisałem to już w recenzji poprzedniego doktoratu realizowanego w grupie Prof. J. Pisarskiej, ale powtórzę raz jeszcze, że niestety w naukach chemicznych cała tzw. kuchnia, czyli przygotowanie sobie dobrej jakości 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 Marty Sołtys są podrozdziały poświęcone badaniom własności fizykochemicznych oraz spektroskopowych otrzymanych szkieł i materiałów szkło-krystalicznych.

Przeprowadzone w pierwszej kolejności badania rentgenograficzne pozwoliły ocenić wpływ różnych modyfikatorów oraz domieszek na zakres szkłotwórczy w badanym układzie. Doktorantka jasno wykazała, że wprowadzenie do struktury szkieł fosforanowo-ołowiowych modyfikatorów w formie Al_2O_3 i Ga_2O_3 oraz domieszki tlenku erbu ogranicza możliwości otrzymania w pełni amorficznych materiałów. Korzystnie natomiast wpływa wywołanie podstawień anionowych poprzez zastąpienie jonów tlenu jonami fluoru. Pozwala to znacząco rozszerzyć zakres szkłotwórczy w szczególności podczas dotowania jonami erbu. Określenie tych zależności jest niezmiernie istotne z punktu widzenia otrzymywania w pełni amorficznych, transparentnych materiałów, a co z tym idzie możliwości aplikacyjnych.

Przeprowadzone szczegółowe badania strukturalne obejmujące spektroskopię w zakresie środkowej podczerwieni (MIR), Ramanowską oraz MAS NMR pozwoliły określić wpływ zarówno kationowych jak i anionowych modyfikatorów więźby na strukturę otrzymanych materiałów. Autorka wykazała, że struktura badanych szkieł zbudowana jest w głównej mierze z tzw. jednostek Q_1 i Q_2 czyli piro- i metafosforanowych. Pomiary Ramanowskie oraz pomiary pasma fononowego pozwoliły również określić tzw. energię fononową badanych szkieł oraz wpływ zawartości tlenku ołowiu na jej wartość. Zauważono korzystny wpływ tj. obniżenie energii fononowej wraz ze wzrostem zawartości PbO .

Charakteryzując właściwości spektroskopowe, zaproponowano analizę układu $\text{PbO-P}_2\text{O}_5\text{-Ga}_2\text{O}_3$ domieszkowanego jonami Eu^{3+} , Dy^{3+} , Tb^{3+} oraz Er^{3+} , przedstawiając widma wzbudzenia i emisji oraz kinetykę zaniku luminescencji. Zarejestrowano charakterystyczne dla wymienionych domieszek widma luminescencji przy ich wzbudzaniu od góry. Na uwagę zasługuje pogłębiona analiza kinetyki zaniku luminescencji jonów terbu, w której wyjaśniono procesy relaksacji krzyżowej zachodzące przy wyższych stężeniach tego jonu. Ponadto dla jonów Er^{3+} , Eu^{3+} i Tb^{3+} wyznaczone zostały, na podstawie modelu Inokuti-Hirayama, takie parametry jak: oddziaływanie CD-A, prawdopodobieństwo transferu energii WD-A oraz krytyczny promień oddziaływania R_0 . Należy podkreślić, że w obszarze szkieł fosforanowo-ołowiowych nie były one do tej pory szczegółowo scharakteryzowane, co stanowi istotne osiągnięcie Autorki.

Innym ważnym osiągnięciem pracy w zakresie badań własności spektroskopowych jest wykazanie wpływu stosunku $\text{PbO:P}_2\text{O}_5$ na obniżenie luminescencji pasma $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$. Autorka słusznie łączy ten fakt ze zmniejszeniem uporządkowania otoczenia jonu Eu^{3+} wraz ze

wzrostem stężenia PbO. Jednocześnie potwierdza tendencję obniżania czasu życia poziomu 5D_0 , przy większych stężeniach tlenku metalu ciężkiego, będącego konsekwencją wzrostu szybkości relaksacji promienistej.

Bardzo interesującym z punktu widzenia aplikacyjnego jest rozdział dotyczący wpływu modyfikatorów Ga_2O_3 i Al_2O_3 na właściwości spektroskopowe szkieł domieszkowanych Er^{3+} i Eu^{3+} . Wykazano zmniejszenie czasu życia poziomu $^4I_{13/2}$ erbu (0,6ms - Al_2O_3) w stosunku do szkła zawierającego Ga_2O_3 (2,5ms). Na podstawie analizy literatury słusznie sugeruje się, że jest to wynikiem obniżenia energii fononów matrycy. Jednocześnie Autorka stawia pytanie dlaczego tak się nie dzieje w przypadku Al_2O_3 , kiedy to czas życia jest jeszcze niższy. Pewną wskazówką rozwiązania tego zagadnienia może być fakt znacznie słabszej luminescencji (rys.56) tego szkła i być może nieznaczne efekty klasterowania domieszki Er^{3+} jak to ma miejsce w szklach $SiO_2-Al_2O_3$.

Kolejno Autorka proponuje modyfikację szkła przez wprowadzenie (9-45%mol) PbF_2 kosztem PbO. Analizuje tu wpływ obecności jonów fluorkowych na właściwości emisyjne jonów erbu i europu, stwierdzając nieznaczne zmiany w wartościach czasów życia badanych jonów. Tendencja taka jest zgodna z badaniami nad innymi szklami, w tym też krzemianowymi.

W ostatniej części dokonano charakterystyki właściwości luminescencyjnych prazeodymu w badanym szkle uzyskując obiecujące wyniki w zakresie podczerwieni. Stwierdzono rzadko występującą w szklach szerokopasmową luminescencję w zakresie 1,3-1,6 μm . Wprawdzie zastosowane stężenie domieszki jest stosunkowo wysokie (2,5% mol), a czas życia krótki (7,1 μs), ale wydaje się możliwe wykorzystanie tych szkieł jako wzmacniaczy w układach optoelektroniki zintegrowanej.

Oceniając całość pracy należy stwierdzić, że stanowi ona bardzo oryginalne i całościowe podejście zarówno do otrzymywania jak i opisu własności fizykochemicznych i spektroskopowych szkieł fosforanowo-ołowiowych. Sposób przedstawienia wyników badań oraz ich interpretacja wskazują na bardzo dobre przygotowanie Doktorantki zarówno w zakresie chemii jak i technologii chemicznej. Szczegółowy opis przeprowadzonych eksperymentów i bardzo klarowny sposób interpretacji uzyskanych wyników badań stawia recenzenta w kłopotliwej sytuacji, gdyż trudno z nimi polemizować. Zwłaszcza że większość z nich została już poddana niezależnym recenzjom i opublikowana w renomowanych czasopiśmie naukowych.

Oczywiście recenzowano pracę, jak każda tego typu praca, zawiera 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 praktycznie perfekcyjnie.

Z poważniejszych uwag merytorycznych i polemicznych wymienię bym następujące:

- Na stronie 9 Autorka pisze „*Spektroskopia FT-IR oraz Ramana dostarcza ponadto informacji dotyczących zarówno drgań jak i rotacji wiązań kowalencyjnych obecnych w matrycy fosforanowej*” Po pierwsze na widmach ciał stałych nie obserwujemy rotacji bo są zahamowane - widoczne są ewentualnie drgania libracyjne. Po drugie w matrycy fosforanowej nie występują wiązania kowalencyjne tylko jonowo-kowalencyjne.

- Analiza rys. nr 2 jest bardzo trudna ze względu na brak skali na osi X.

- W pracy bardzo często używany jest zwrot np. ...pasma związane z.....rozciąganiem jednostek PO_2 . Traktuje to jako swego rodzaju żargon naukowy, gdyż przypominam, że następuje rozciąganie odpowiednich wiązań w tych jednostkach a nie samych jednostek.

- Strona 13. „*Ponadto pasmo położone przy 334 cm^{-1} potwierdza obecność tlenku alkalicznego (Li_2O) w matrycy szklistej*” Wiązanie Li-O jest wiązaniem praktycznie jonowym w związku z czym nie wydaje mi się możliwe zarejestrowanie pasma o odpowiedniej intensywności na widmie Ramana.

- W pracy wielokrotnie pojawia się stwierdzenie, że w szklach wykazano obecność jakiejś fazy krystalicznej – nie wolno wtedy używać pojęcia szkła. Jest to już bowiem materiał szkło-krystaliczny.

- Opisując rentgenogramy nie można pisać, że są to widma a na nich pasma.

- Strona 42 „*Ponadto obserwowana zależność przypisywana jest przekształceniu grupy metafosforanowej w ultrafosforanową charakteryzującą się większą ilością terminalnych atomów tlenu*” Powinno być jonów tlenu a poza tym grupy ultrafosforanowe mają przecież mniej terminalnych jonów tlenu niż metafosforanowe?

- Czy składy szkieł wyjściowych podane w tabelach na stronach 55 - 58 to składy nominalne czy rzeczywiste? Czy był sprawdzany rzeczywisty skład otrzymanych szkieł?

- W pracy zdecydowano się na wprowadzenie domieszek lantanowców o stężeniu 0,5 lub 1%mol. Skąd taki wybór i czy przeprowadzono badania wpływu stężenia Ln^{3+} na gaszenie koncentracyjne luminescencji?

- Nie podano przy jakich parametrach prowadzone były badania MIR, Ramanowskie i MAS NMR oraz parametrów rozkładu widm. Poza tym przedstawione w pracy widm MIR, Ramanowskie i MAS NMR są mało czytelne. Brak jest opisu poszczególnych pasm. Interpretowanie przesunięć pasm i zmian intensywności jest trudne bez opisu pasm.
- W spektroskopii oscylacyjnej nie używa się pojęcia pik tylko zawsze pasmo.
- Na stronie 67 Autorka stwierdza, że pasmo przy $400 - 600 \text{ cm}^{-1}$ związane jest z drganiami rozciągającymi Pb-O i P-O. Nie jestem przekonany czy to nie są drgania zginające, a po drugie pasmo to charakteryzuje się wyraźną asymetrią i po rozkładzie powinno nastąpić jego rozdzielenie na dwa pasma składowe.
- Na stronie 76 napisano, że następuje „...obniżenie parametru stabilności termicznej wraz ze wzrostem udziału PbF_2 w matrycy do... 83°C (36% mol) oraz... 87°C (45% mol)” ?
- Na str. 78 Autorka stwierdza, że rozszczepienia na widmie wzbudzenia wynikają z "dwufazowego układu typu faza amorficzna - faza krystaliczna" - faktycznie dla szkielek $\text{PbO-P}_2\text{O}_5\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-Er}_2\text{O}_3$ zaobserwowano piki dyfrakcyjne (rys.35). Czy zmierzono widmo wzbudzenia dla szkielek $\text{PbO-P}_2\text{O}_5\text{-Er}_2\text{O}_3$, co pozwoliłoby wykluczyć wyłącznie wpływ jonów erbu na krystalizację GaPO_4 ?
- Na stronie 79 podano wartość (2,41) współczynnika intensywności R dla jonu Eu^{3+} . Proszę o komentarz tej wartości w odniesieniu do innych szkielek domieszkowanych tym jonem.
- W wyniku procesu relaksacji krzyżowej pomiędzy jonami Tb^{3+} (rys. 48) nie obserwuje się jednocześnie znaczącego wpływu na natężenie emisji z poziomu $^5\text{D}_4$. Czy można to wyjaśnić wartościami prawdopodobieństwa transferu energii WD-A poziomów $^5\text{D}_3$ i $^5\text{D}_4$ (str. 87).

Wymienione przeze mnie drobne potknięcia w żadnym stopniu nie umniejszają mojej bardzo wysokiej oceny recenzowanej pracy. Na koniec chciałbym jeszcze podkreślić moje wielkie uznanie dla zdolności Pani mgr Marty Sołtys do logicznego zaplanowania badań i zdolności manualnych oraz zapewne i cierpliwości przy otrzymywaniu szkielek i korelacji wszystkich wyników badań.

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 Marty Sołtys do publicznej obrony rozprawy przed Radą Instytutu Chemii Uniwersytetu Śląskiego. Z uwagi na wysoki poziom recenzowanej pracy zgłaszam wniosek o jej wyróżnienie.

Sita Mary