

Profesor dr hab. Witold Ryba-Romanowski

Wrocław, 2016-08-02

Instytut Niskich Temperatur

i Badań Strukturalnych PAN im. W. Trzebiatowskiego

ul. Okólna 2, 50-422 Wrocław

Recenzja Rozprawy Doktorskiej

Mgr Marty Sołtys

Zatytułowanej:

„Synteza i właściwości szkieł ołowiowo-fosforanowych domieszkowanych jonami lantanowców”

Przedłożona do recenzji rozprawa doktorska została wykonana w Instytucie Chemii Uniwersytetu Śląskiego. Promotorem rozprawy jest dr hab. inż. prof. UŚ Joanna Pisarska. Rozprawa liczy 125 stron, w tym 13 stron z bibliografią źródłową obejmującą 234 odnośniki literaturowe, oraz 4 strony zawierające wykaz publikacji własnych Autorki rozprawy w postaci artykułów w czasopismach naukowych i prezentacji konferencyjnych.

Tekst rozprawy, po krótkim wprowadzeniu, został podzielony formalnie na 4 rozdziały zatytułowane kolejno: „Przegląd literatury”, „Część eksperymentalna”, „Analiza wyników badań własnych i ich dyskusja” oraz „Podsumowanie i wnioski”. W pierwszym rozdziale Autorka przedstawia stan wiedzy o szklach fosforanowych będących złożonymi ośrodkami amorficznymi, w których tlenek fosforu pełni rolę szkłodwórczą, zaś szeroki wachlarz wprowadzanych składników tlenkowych lub fluorkowych pełni rolę modyfikatorów. Odnosząc się do fizykochemicznych właściwości szkieł fosforanowych Autorka przywołuje publikowane wyniki badań aspektów strukturalnych metodami jądrowego rezonansu magnetycznego, rozpraszania ramanowskiego, spektroskopii w zakresie podczerwieni FT-IR i rentgenowskiej analizy fazowej XRD. Porównując wyniki tych badań zwraca uwagę na istotną zależność lokalnej struktury szkieł, natury wiązań chemicznych, stopnia depolaryzacji łańcuchów fosforanowych od rodzaju i ilości modyfikatorów. Kolejny akapit rozdziału zawiera syntezę literaturowych wyników badań właściwości spektroskopowych szkieł fosforanowych domieszkowanych jonami ziem rzadkich. Rozważane zagadnienia obejmują

zakresy spektralne luminescencji charakterystycznej dla poszczególnych jonów domieszki, prędkości relaksacji promienistej, oddziaływania między jonami domieszek prowadzące do zjawiska wygaszania stężeniowego luminescencji i transferu energii wzbudzenia.

W dalszej części rozdziału Autorka skupia swoją uwagę na szklach ołowiowo-fosforanowych, które są przedmiotem badań objętych rozprawą. Materiały te wyróżniają się szczególnymi właściwościami ponieważ tlenek ołowiu może pełnić rolę modyfikatora lub składnika szkłotwórczego, zależnie od jego zawartości w składzie chemicznym szkła. Przedstawiona synteza wyników zawartych w bogatej literaturze pokazuje, że aspekty strukturalne, specyfikę wiązań chemicznych, strukturę energetyczną fononów w szkłe ołowiowo-fosforanowym można zmieniać nie tylko przez zmianę stosunku PbO/P_2O_5 ale także przez wprowadzenie innych tlenków w funkcji modyfikatora. Przytoczone wyniki badań spektroskopowych pokazują także wpływ zmian stechiometrii szkieł na właściwości luminescencyjne domieszkowanych jonów ziem rzadkich. Informacje te są ważne, ponieważ pozwalają ocenić oryginalność wyników uzyskanych w trakcie badań objętych rozprawą.

Uważam, że ta część rozprawy spełnia zamierzone zadania. Zapoznaje czytelnika ze stanem wiedzy o rozważanych zjawiskach i badanych materiałach. Zawiera informacje o dotychczasowych dokonaniach a bogata dokumentacja bibliograficzna (110 odnośników literaturowych) ułatwia dotarcie do prac źródłowych. Dowodzi ponadto, że Autorka posiadała wiedzę niezbędną dla osiągnięcia zamierzonego celu badań.

Na stronie 53 sprecyzowano cel pracy, jak następuje: „Celem pracy doktorskiej jest otrzymanie nieorganicznych szkieł ołowiowo-fosforanowych pojedynczo domieszkowanych wybranymi jonami lantanowców, scharakteryzowanie ich lokalnej struktury oraz zbadanie ich właściwości fizykochemicznych i spektroskopowych.”

Rozdział zatytułowany „Część eksperymentalna” zawiera szczegółowy opis metody wytwarzania próbek i ich składy chemiczne, oraz bardzo zwięźle sformułowane informacje o aparaturze wykorzystanej do pomiarów rentgenograficznych, jądrowego rezonansu magnetycznego, spektroskopii w podczerwieni, spektroskopii ramanowskiej, różnicowej kalorymetrii skaningowej, widm luminescencji i krzywych zaniku luminescencji.

Wyniki badań własnych i ich interpretacje Autorka przedstawiła w rozdziale zatytułowanym „Analiza wyników badań własnych i ich dyskusja”. Pierwsza część rozdziału jest poświęcona właściwościom fizykochemicznym szkieł ołowiowo-fosforanowych, w tym charakterystyce lokalnej struktury szkieł w zależności od stosunku molowego PbO/P_2O_5 ,

obecności modyfikatorów Al_2O_3 , Ga_2O_3 i domieszek jonów ziem rzadkich. Zawiera ona także opis i interpretacje właściwości termicznych szkieł o składach $\text{PbO-P}_2\text{O}_5-\text{M}_2\text{O}_3$ ($\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}$) domieszkowanych jonami erbu, oraz tlenkowo-fluorkowych szkieł fosforanowych zawierających PbF_2 i domieszkowanych jonami Er^{3+} lub Eu^{3+} . W drugiej części tego rozdziału przedstawiono wyniki badań wpływu zmian stosunku molowego $\text{PbO/P}_2\text{O}_5$ i wprowadzania modyfikatorów Al_2O_3 , Ga_2O_3 lub PbF_2 na właściwości spektroskopowe domieszkowanych jonów Pr^{3+} , Eu^{3+} , Dy^{3+} , Tb^{3+} i Er^{3+} .

Uzyskane wyniki utworzyły obszerny zbiór danych umożliwiający uogólnienia odnośnie wpływu składu chemicznego szkieł na ich lokalną strukturę i właściwości termiczne oraz na właściwości luminescencyjne domieszkowanych jonów ziem rzadkich, w szczególności charakterystyk spektralnych luminescencji i zjawisk wygaszania stężeniowego luminescencji.

Moim zdaniem najważniejsze osiągnięcia rozprawy zawierają się w następujących wynikach i wnioskach:

- określenie lokalnej struktury szkieł ołowiowo-fosforanowych i potwierdzenie obecności tetraedrycznych fosforanowych ugrupowań Q^1 i Q^2 oraz wykazanie, że wprowadzanie modyfikatorów Al_2O_3 i Ga_2O_3 przyczynia się do częściowej krystalizacji szkieł i tworzenia fazy MPO_4 ($\text{M} = \text{Ga}$ lub Al), zaś a także składnika PbF_2
- określenie wpływu modyfikatorów tlenkowych i fluorkowych na temperatury zeszklenia układów ołowiowo-fosforanowych i wykazanie, że wzrost stężenia PbF_2 w szklach domieszkowanych jonami Er^{3+} powoduje obniżenie temperatury zeszklenia;
- określenie i interpretacja energetycznej struktury oscylacji dla szkieł ołowiowo-fosforanowych oraz wykazanie, że wzrost zawartości PbO w składzie szkła znacząco obniża wartość maksymalnej energii fononów;
- określenie wpływu obecności tlenku ołowiu na właściwości luminescencyjne domieszek i wykazanie, że współczynnik intensywności R dla jonów Eu^{3+} zmniejsza się wraz ze wzrostem zawartości PbO gdy tlenek ołowiu pełni rolę modyfikatora ($\text{PbO} < 50\text{mol}\%$), zaś zwiększa się nieznacznie ze wzrostem zawartości PbO gdy tlenek ołowiu pełni rolę składnika szklotwórczego ($\text{PbO} > 50\text{mol}\%$), w wyniku wzrostu udziału wiązania kowalencyjnego między jonami Eu^{3+} i ligandami.

Obowiązkiem recenzenta jest zwrócić uwagę na niedostatki rozprawy. Nie znalazłem ich wiele, ale uwagi dotyczące następujących sformułowań i opinii mogą być przydatne w dalszej działalności naukowej Autorki:

- na stronie 54 jest zapis: „Do syntezy szkieł optycznych zastosowano wysokiej czystości tlenkowe oraz fluorkowe materiały wyjściowe”. Należałoby sprecyzować nominalne czystości odczynników, bo dla czytelnika nie jest jasne co autor określa pojęciem „wysoka czystość”

- na stronach 68, 69 i dalej w tekście pojawiają się sformułowania: „...Określenia energii fononowej matrycy”, „Wyznaczenie energii fononowej..” Nie istnieje jedna „energia fononowa matrycy” co zresztą wynika z analizy widma FT-IR zamieszczonej w rozprawie. Jak rozumiem, sformułowania te w intencji autora, odnoszą się do maksymalnej energii fononów w danej matrycy;

- na stronach 86 -88 przeprowadzono analizę wygaszania stężeniowego luminescencji związanej z przejściami z poziomów metastabilnych 5D_3 i 5D_4 jonów Tb^{3+} , 5D_0 jonów Eu^{3+} i $^4I_{13/2}$ jonów Er^{3+} wykorzystując fenomenologiczny model Inokuti-Hirayama. Jakkolwiek przypisanie odpowiedzialności za wygaszanie stężeniowe luminescencji 5D_3 mechanizmowi relaksacji krzyżowej jest wiarygodne, to mechanizm ten nie odpowiada za wygaszanie stężeniowe luminescencji dla pozostałych przejść wspomnianych powyżej. Relaksacja krzyżowa jest mechanizmem spełniającym warunki zachowania energii, w którym wzbudzony jon donora przechodzi do stanu wzbudzonego o niższej energii a sprzężony jon akceptora ulega przejściu ze stanu podstawowego do stanu wzbudzonego, po czym oba jony relaksują do swoich stanów podstawowych. Mechanizm ten nie jest możliwy niejako z definicji dla $^4I_{13/2}$ jonu Er^{3+} bo nie ma niższych stanów wzbudzonych, zaś struktury energetyczne jonów Tb^{3+} i Eu^{3+} nie pozwalają wyznaczyć mechanizmu spełniającego warunki zachowania energii dla poziomów 5D_4 jonu Tb^{3+} i 5D_0 jonu Eu^{3+} . Zatem, natura akceptorów w tych przypadkach nie jest jasna i powszechnie przyjmuje się, że wygaszanie luminescencji, zwykle słabe, jest wynikiem transferu energii do nieintencjonalnych zanieczyszczeń lub defektów, wspomaganym przez proces migracji energii w układzie donorów gdy wzrasta ich stężenie.

- na stronach 69-71 rozważania dotyczące relaksacji wielofononowej doprowadziły do wyznaczenia szeregu parametrów w tabeli 7, między innymi bezwymiarowych parametrów $W_p(T)/W_0(0)$ określonych jako wartości prędkości relaksacji dla przejść z poziomów 5D_1 i

⁵D₂. Parametry te pojawiły się także w cytowanej pracy [180], ale nie znalazłem ich w cytowanej pracy [181]. Warto mieć świadomość, że nie są one przydatne do określenia konkurencyjności przejść wielofononowych i promienistych z danego poziomu wzbudzonego.

Powyższe uwagi nie umniejszają istotnie wartości rozprawy, która oceniam bardzo wysoko. Autorka wykazała dobre opanowanie metod wytwarzania badanych materiałów. Otrzymane materiały poddała kompleksowym badaniom przy użyciu metod rentgenograficznych, różnicowej kalorymetrii skaningowej, jądrowego rezonansu magnetycznego i spektroskopowych. Przeprowadziła racjonalną interpretację uzyskanych wyników, formułując uzasadnione wnioski. Reasumując uważam, że rozprawa doktorska zawiera szereg nowych, oryginalnych i wartościowych wyników, które stanowią znaczący wkład do wiedzy o materiałach luminescencyjnych. Warto w tym miejscu zwrócić uwagę, że mgr Marta Sołtys opublikowała jako współautor część wyników objętych rozprawą w renomowanych czasopismach naukowych, między innymi w Optical Materials, Journal of Alloys and Compounds, Ceramics International, Journal of Applied Physics, Applied Physics B. Uważam zatem, że rozprawa doktorska mgr Marty Sołtys zasługuje w pełni na wyróżnienie.

Na podstawie przeprowadzonej oceny stwierdzam, że rozprawa doktorska mgr Marty Sołtys spełnia wszystkie warunki określone w ustawach i wnioskuję o dopuszczenie jej Autorki do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

A handwritten signature in black ink, consisting of a large, stylized loop followed by the letters 'L' and 'S'.