

R E C E N Z J A

rozprawy doktorskiej mgr Natalii Pawlik

**pt.: „Detekcja bezołowiowych nanokryształów fluorkowych rozproszonych
w materiałach zol-żelowych przy użyciu dyfrakcji rentgenowskiej
oraz metod mikroskopowych i spektroskopowych”**

Przedmiotem recenzji jest rozprawa doktorska Pani mgr Natalii Pawlik p.t.: „Detekcja bezołowiowych nanokryształów fluorkowych rozproszonych w materiałach zol-żelowych przy użyciu dyfrakcji rentgenowskiej oraz metod mikroskopowych i spektroskopowych”, której promotorem jest Pan prof. dr hab. Wojciech Pisarski. Recenzja została opracowana na prośbę Pana prof. dr hab. Stanisława Kucharskiego, Dyrektora Instytutu Chemii Uniwersytetu Śląskiego.

Tematyka i cel pracy

Materiały luminescencyjne obejmujące kryształy, szkła organiczne i nieorganiczne czy struktury półprzewodnikowe umożliwiły w ubiegłym wieku dynamiczny rozwój nowych koherentnych i niekoherentnych źródeł promieniowania. W ten sposób powstały w pełni optyczne sieci światłowodowe, nowe układy wzmacniaczy i laserów włóknowych oraz zawansowanych układów sensorowych wykorzystujących foniczne struktury zintegrowane. Jednocześnie okazało się, że umiejętność kontroli uporządkowania struktury materiału prowadzi do uzyskania zupełnie nowych właściwości. Między innymi ten kierunek badań doprowadził do prac nad optycznymi materiałami szkło-kryształicznymi głównie, jako konsekwencja zachowania dobrych właściwości fluorescencyjnych kryształów domieszkowanych lantanowcami i ciągłości więzby szklistej, jako osnowy ułatwiającej ich integrację z materiałami falowodowymi. Układy tego typu dedykowane są do wielu współczesnych zastosowań fonicznych pozwalają, bowiem na wytwarzanie struktur periodycznych, charakteryzujących się nie tylko wzmocnieniem sygnału luminescencji, ale również jego modulacją.

Poza tym użytecznym celem pozostaje jeszcze podstawowe zagadnienie dotyczące wyboru metody syntezy materiałów szkło-kryształicznych oraz weryfikacji ich struktury i wyjaśnienia obserwowanych właściwości. Dowodem na wielowątkowość prac prowadzonych nad tymi materiałami (choć są znane od wielu lat) jest fakt zaproponowania w 2018 r. nowej definicji, która chyba najszerszej oddaje ich cechy: „Glass-ceramics are inorganic, non-metallic materials prepared by controlled crystallization of glasses via different processing methods. They contain at least one type of functional crystalline phase and a residual glass. The volume fraction crystallized may vary from ppm to almost 100%”, (2018, J. Deubener et al., Updated definition of glass-ceramics).

Rozprawa doktorska mgr Natalii Pawlik, dotycząca tej tematyki, obejmuje wytwarzanie i charakteryzację materiałów szkło-ceramicznych domieszkowanych jonami lantanowców z rozproszoną fluorkową fazą krystaliczną. Autorka już w tytule zwraca uwagę na rodzaje fluorków kryształów niezawierających ołowiu i metodę syntezy zol-żel. Wybór ten, będący wynikiem przeprowadzonej analizy literatury, determinuje dalszą metodykę badawczą, a Autorka świadomie zaproponowała następujące cele naukowe:

- syntezę zoli krzemionkowych domieszkowanych jonami Eu^{3+} oraz identyfikację zmian strukturalnych w trakcie ich przemiany w kserożele przy użyciu spektroskopii w zakresie średniej podczerwieni (MIR),
- analizę termiczną kserożeli przy użyciu metod TG i DSC w celu określenia zmian masy w trakcie zagęszczania materiału oraz identyfikacji temperatur charakterystycznych i przemian fazowych kryształów fluorkowych MF_2 i MF_3 ($\text{M}=\text{Ca}^{2+}$, Sr^{2+} , Ba^{2+} , Y^{3+} , La^{3+} i Ga^{3+}),
- wytworzenie materiałów szkło-krystalicznych na drodze kierowanej krystalizacji i analizy zmian strukturalnych przy użyciu spektroskopii MIR,
- charakteryzację wytworzonej fazy krystalicznej MF_2 i MF_3 metodami dyfrakcji rentgenowskiej (XRD) wraz z analizą dyspersji energii promieniowania X (EDS), mikroskopii transmisyjnej (HR-TEM) i dyfrakcji elektronowej (SAED),
- analizę właściwości luminescencyjnych jonów Eu^{3+} w kserożelach i materiałach szkło-krystalicznych w oparciu o widma wzbudzenia i emisji oraz krzywe zaniku luminescencji.

Uwzględniając dynamiczny rozwój w zakresie domieszkowanych lantanowcami materiałów szkło-krystalicznych należy podkreślić, że cel pracy odzwierciedla obecne tendencje badawcze i jednoznacznie wskazuje na rozwiązanie problemu naukowego jakim jest wytworzenie i charakteryzacja aktywnej fazy krystalicznej zawieszanej w osnowie krzemionkowej wytworzonej metodą zol-żel. Ponadto zaproponowana analiza zmian strukturalnych procesu zol-żel i materiału szkło-krystalicznego oraz propozycja uzyskania bezołowiowej fazy to zagadnienia istotne z użytecznego punktu widzenia.

Stwierdzam, że przyjęte przez Autorkę założenia są słuszne, a cel pracy został sformułowany prawidłowo.

Układ pracy

Licząca 168 stron praca ma układ klasyczny i jest podzielona na dwie części: literaturową (rozdz. 2) oraz doświadczalną (rozdz. 4). Wyeksponowane zostały następujące fragmenty rozprawy: wprowadzenie (rozdz.1), cel i zakres pracy (rozdz. 3), podsumowanie i wnioski (rozdz. 5), literatura oraz dorobek naukowy. W części literaturowej (rozdz. 2.1) Autorka przedstawiła zagadnienia odnoszące się do materiałów dwufazowych opisując warunki tworzenia się w osnowach amorficznych różnych krystalicznych faz fluorkowych. Kolejno (rozdz. 2.2) scharakteryzowała kryształy fluorkowe typu MF_2 ($\text{M}=\text{Ca}$, Sr , Ba) i MF_3 ($\text{M}=\text{Y}$, La i Ga) oraz dokonała analizy ostatnich doniesień

literaturowych materiałów dwufazowych. Ostatni rozdział 2.3 poświęciła spektroskopii jonu Eu^{3+} w materiałach dwufazowych. Następnie po przedstawieniu celu i zakresu pracy (rozd. 3) rozpoczyna się część eksperymentalna (rozd. 4) obejmująca 64 strony, w której Autorka zaprezentowała metodykę prowadzonych badań wyjaśniając wybór układów do syntezy. Po analizie wpływu warunków syntezy na właściwości strukturalne procesu zol-żel oraz ich parametrów optycznych dokonała charakterystyki fluorkowych faz krystalicznych. Każdy rozdział opatrzony został wnikliwą dyskusją w oparciu o aktualną literaturę.

Stwierdzam, że układ pracy jest poprawny i pozwala na jednoznaczną ocenę osiągnięć własnych mgr Natalii Pawlik.

Ocena pracy

Rozprawa doktorska mgr Natalii Pawlik została starannie zaplanowana w celu uzyskania nanokrystalicznej fazy krystalicznej domieszkowanej jonami Eu^{3+} , zawieszanej w amorficznej osnowie krzemianowej. Wybór szkła krzemionkowego jest w dużym stopniu konsekwencją zaproponowanej metody zol-żel i wpisuje się w kierunek badawczy dotyczący propozycji materiałów dedykowanych do zastosowań w fotonice zintegrowanej. Niewątpliwą jego zaletą jest kompatybilność z istniejącymi elementami wzbudzającymi i detekcyjnymi w szczególności wykorzystującymi falowody. Z drugiej strony obecność drgań z zakresu $950\text{-}1150\text{ cm}^{-1}$ pochodzących od jednostek Q2-Q4 w tetraedrach SiO_4 skutecznie obniża wydajność emisji lantanowców zwiększając prawdopodobieństwo relaksacji bezpromienistej poziomów metastabilnych lantanowców. Naturalną konsekwencją jest zatem propozycja materiałów dwufazowych, w których w kompatybilnej układowo osnowie umieszcza się jony lantanowca, otoczone krystaliczną fazą niskofononową. Takie rozwiązanie wybiera Doktorantka jasno wskazując nie tylko na istotne właściwości optyczne kryształów MF_2 i MF_3 (tabela 2 i tabela 4), ale również na ich parametry strukturalne i wpływ osnowy na modyfikacje procesu wytwarzania (rozd. 2.2). Należy podkreślić, że wygląda to tak banalnie tylko w ogólnie zarysowanej koncepcji, a opracowanie technologii materiałów dwufazowych z fazą krystaliczną w skali nano zawierającą wszystkie wprowadzone jony lantanowca jest wciąż wyzwaniem. Wybór europu, jako aktywatora jest nieprzypadkowy z punktu widzenia zarówno aplikacyjnego (emitory w zakresie widzialnym) jak też sondy spektroskopowej definiowanej jako stosunku natężenia przejść (${}^5\text{D}_0\text{-}{}^7\text{F}_2/{}^5\text{D}_0\text{-}{}^7\text{F}_1$) dipolowo-elektrycznego (ok. 612nm) i dipolowo-magnetycznego (ok. 590nm) znanej, jako współczynnik intensywności R/O (ang. red-to-orange). W tym kontekście zaproponowane przez Doktorantkę poszczególne zadania badawcze (rozd. 3) są uzasadnione.

Analizując część teoretyczną zwraca uwagę szeroki przegląd literaturowy ukierunkowany na wybór odpowiedniej fazy krystalicznej (tabela 1) w odniesieniu do warunków nukleacji i wzrostu kryształów w funkcji czasu i temperatury. Autorka na tej podstawie słusznie wskazuje na różne mechanizmy, a raczej kinetykę procesu krystalizacji materiałów wytwarzanych metodami topienia i zol-żel, co

wyraźnie wpływa na zaproponowaną w pracy metodykę eksperymentu. Kluczowe elementy na które zwraca uwagę to wpływ fluoryzatora i jego rozkład termiczny oraz dokładne określenie temperatury procesu krystalizacji, zachodzącego w niskiej temperaturze i silnie zależnego od czasu. Jednocześnie poszukuje parametrów, które pozwolą na określenie zdolności wprowadzania jonu Eu^{3+} do proponowanych faz fluorkowych, zwracając uwagę na różnice w promieniach jonowych kationów (tabela 8) oraz obserwowanych przez innych autorów przesunięć linii dyfrakcyjnych na widmie XRD. Zrozumienie tych zależności w kontekście kontroli procesu syntezy zol-żel jest szczególnie istotne wobec postępującej reakcji polikondensacji, znacznego udziału wody utrudniającej proces jednorodnego sieciowania materiału i rozkładu termicznego związku fluoryzatora. Jednak z punktu widzenia funkcjonalności materiału kluczowe są jego parametry optyczne, a ich analiza została przedstawiona przez Doktorantkę w najobszerniejszym 20 stronicowym rozdziale 2.3. Wskazane tu zostały najważniejsze wskaźniki sugerujące zmianę bliskiego otoczenia lantanowca tj. stosunek R/O z nadczułym przejściem $^5\text{D}_0$ - $^7\text{F}_2$, parametr Ω_2 (wg teorii Judd-Ofelt), rozszczepienie starkowskie pasm emisyjnych i wzrost ich natężenia wynikające z powstania otoczenia o niskiej energii drgań fononów w stosunku do osnowy oraz zmiany w kinetyce luminescencji. Autorka szczegółowo dyskutuje (tabela 11) powyższe aspekty w odniesieniu do domieszkowanych europem materiałów dwufazowych wytwarzanych metodami topienia i zol-żel. Jednocześnie zwraca uwagę na kilka ciekawych aspektów jak analiza widm wzbudzenia, absorpcja w paśmie O^2 - Eu^{3+} (CTB – ang. charge transfer band – ok. 250nm, rys.40), rozszczepienie pasma absorpcji $^7\text{F}_0$ - $^5\text{L}_6$ (rys. 44) związanego z współlistnieniem jonów europu w otoczeniu jonów tlenkowych i fluorkowych. W materiałach dwufazowych z krystalitami MF_2 i MF_3 w znacznej większości przypadków zaobserwowano spadek wartości wskaźnika R/O sugerujący uzyskanie poprawy właściwości emisyjnych (tabele 11-13). Dodatkowo w związku z obecnością poziomów absorpcyjnych jonu Gd^{3+} ($^6\text{D}_J$ - $^6\text{P}_J$, ok. 245-310nm) stwierdzono transfer energii do jonu Eu^{3+} na odpowiednie poziomy $^5\text{D}_J$. Takie zjawisko Autorka zaobserwowała również w swoich badaniach. Niewątpliwie istotnym zagadnieniem w przypadku specyfiki metody zol-żel jest proces przechodzenia z formy kserożelu do szkła czy materiału szkło-krystalicznego, co jest wyraźnie widoczne w wartościach czasów życia poziomu wzbudzonego lantanowca. Doktorantka dyskutuje ostatnie doniesienia literaturowe wskazując na znaczny wzrost czasu życia poziomu $^5\text{D}_0$ jonu europu, będący wynikiem zmniejszenia ilości grup OH i lokowania się Eu^{3+} w fazie krystalicznej (tabele 14 i 15).

Należy podkreślić, że cały przegląd literaturowy obejmujący 272 pozycje, napisany jest w formie dyskusji, a Doktorantka prezentuje logiczne wnioski na podstawie, których konstruuje zakres i metodykę badań. Nie ma wątpliwości, że Autorka posiada wiedzę niezbędną do realizacji podjętego zagadnienia badawczego dotyczącego analizy wytworzonych fluorkowych faz krystalicznych w materiale szkło-krystalicznym. W tym kontekście propozycja zakresu pracy zawarta w rozdz. 3 odpowiada na problemy badawcze dotyczące tego typu materiałów wytwarzanych metodą zol-żel.

Badania rozpoczynają się od propozycji 6 układów o składach różniących się stosunkiem tetraetoksylanu (TEOS) do alkoholu etylowego, obecnością związku N,N-dimetyloformamidu (DMF) i wprowadzaniem jonów H^+ w postaci kwasów octowego lub azotowego. Wytworzenie faz krystalicznych zostało uzyskane przez wprowadzenie octanów wybranych jonów: Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Y^{3+} , La^{3+} i Ga^{3+} oraz kwasu trifluorooctowego, jako fluoryzatora (tabela 16 i 17). Weryfikację proponowanych układów przeprowadzono na podstawie XRD oraz widm luminescencji zoli i materiału po obróbce termicznej stwierdzając, że dla wszystkich faz krystalicznych zaobserwowano wzrost natężenia przejścia ${}^5D_0-{}^7F_1$ tylko w przypadku składu nr 1 (tabela 16 i 17). Autorka prezentuje tylko przykładowe pomiary dotyczące próbek z fazą LaF_3 , proponując ostatecznie docelowe układy, które poddaje dalszej analizie (tabela 18).

W pierwszym etapie Doktorantka zadbała o uzyskanie stabilnych termicznie materiałów przeprowadzając analizę widm IR-ATR oraz krzywych TG/DSC. Wykazała charakterystyczny dla metody zol-żel ubytek masy związany z postępującą polikondensacją oraz drugi związany z rozkładem wprowadzanych trifluorooctanów (ok. 300 °C). W ten sposób jednoznacznie wykazała możliwość uzyskania stabilnego termicznie i strukturalnie materiału z określonym procesem suszenia zolu, ustalając obróbkę termiczną kserożelu w temperaturze 350 °C w czasie 10 godzin. Należy podkreślić, że takie systematyczne podejście gwarantuje możliwość dyskusji nad parametrami wytworzonych próbek w materiałach dwufazowych.

Realizując cel pracy Doktorantka w rozdziale 4.5 dokonuje analizy właściwości wytworzonych faz krystalicznych z grupy MF_2 i MF_3 wykorzystując metody XRD oraz wysokorozdzielczą transmisyjną mikroskopię elektronową (HR-TEM) wraz z obrazami dyfrakcji elektronowej (SAED). Metodą dyfrakcji rentgenowskiej we wszystkich przypadkach obserwuje niewielkie przesunięcia linii względem wzorcowych dyfraktogramów sugerujące, na podstawie literatury, prawdopodobne wbudowywanie się jonów europu. Uzyskane fazy typu MF_2 krystalizują w tej samej grupie przestrzennej $Fm\bar{3}m$, a ich średnia wielkość wynosi 8,8 nm, 11,4 nm i 10,8 nm dla odpowiednio krystalitów CaF_2 , SrF_2 i BaF_2 . Analizując ich rozkład przestrzenny wykazuje jednorodną dystrybucję fazy CaF_2 , podczas gdy krystality SrF_2 mają tendencję do klasterowania, a BaF_2 nawet tworzenia aglomeratów. Z kolei krystality z grupy MF_3 nie mają tendencji do agregacji, a ich średnie rozmiary wyniosły 15,4 nm, 8,1 nm i 6,3 nm (YF_3 , LaF_3 i GdF_3). Doktorantka sugeruje, że jest to wynikiem braku kompensacji ładunku w trakcie wbudowywania się jonów Eu^{3+} , choć wydaje się, że wielkość promienia jonowego również może mieć tu znaczenie. W przypadku Ba^{2+} wartość ta wynosi 1,35 Å wobec 1,07 Å dla jonu Eu^{3+} . Tym bardziej ciekawe są pomiary właściwości spektroskopowych materiałów dwufazowych, gdzie uzyskano niekiedy 10-krotny spadek wartości parametru R/O (tabela 23), jednoznacznie sugerujący wzrost symetrii bliskiego otoczenia europu uzyskanego w materiałach typu MF_2 . Potwierdzeniem tego są zarejestrowane krzywe zaniku luminescencji wykonane dla kserożelu i materiałów dwufazowych przy monitorowaniu emisji na długości fali 591 nm i 611 nm. Zmierzone krzywe zmieniają charakter z mono-ekspotencjalnego (kserożele) na bi-ekspotencjalne dla

materiału dwufazowego, co w przypadku materiałów szkło-krystalicznych odnosi się do lokowania jonu aktywnego w fazie amorficznej i krystalicznej. Doktorantka wyznaczyła dwie wartości czasu życia odnoszące się relaksacji jonów europu w fazie amorficznej ($\tau_1=1,64$ ms, 2,16 ms i 2,12 ms) i krystalicznej uzyskując imponujące wartości ($\tau_2=12,91$ ms, 8,25 ms i 4,62 ms) dla materiałów dwufazowych z odpowiadającą fazą krystaliczną CaF_2 , SrF_2 i BaF_2 . Należy nadmienić, że wartości czasu życia kserożelu zawierały się w granicach 0,22-0,29 ms. Wprawdzie znaczący wzrost tego parametru dotyczy usunięcia grup OH, a więc zmniejszenia prawdopodobieństwa przejść bezpromienistych, ale można odnieść tą wartość do czasu życia (τ_1) europu w fazie amorficznej. W dyskusji wyników Doktorantka na podstawie wartości τ_2 ($^5\text{D}_0$) próbuje wskazywać na „najefektywniejsze”, wbudowywanie się jonów europu wskazując układ z fazą CaF_2 . Jednak nie koresponduje to z wartością współczynnika R/O, a Autorka wyjaśnia to zjawisko silniejszym zaburzeniem lokalnej symetrii w sieci krystalicznej wynikającej z nadmiaru dodatniego ładunku.

Podobnie przedstawiają się właściwości spektroskopowe materiałów dwufazowych zawierających fazy krystaliczne YF_3 , LaF_3 i GdF_3 , gdzie w wyniku wzbudzenia w zakresie długości fali 393 nm - 397 nm (zgodnie z wykonanymi widmami wzbudzenia) zaobserwowano wzrost natężenia przejścia $^5\text{D}_0\text{-}^7\text{F}_1$ i częściowe rozszczepienie pasm emisyjnych dla przejść $^5\text{D}_0\text{-}^7\text{F}_2$ i $^5\text{D}_0\text{-}^7\text{F}_4$. Dodatkowo zwrócono uwagę na wystąpienie transferu energii pomiędzy jonami Gd^{3+} i Eu^{3+} wynikającego z obecności pasma $^6\text{I}_1$ gadolinu. Transfer ten potwierdzono poprzez wzbudzenie kserożelu i materiału dwufazowego promieniowaniem o długości fali 273 nm. W pierwszym przypadku uzyskano emisję na dł. fali 311 nm wynikającą z przejścia $^6\text{P}^1\text{-}^8\text{S}_{7/2}$, natomiast w materiale dwufazowym nastąpił zanik emisji. Doktorantka w dalszej kolejności ocenia możliwości wbudowywania się jonu Eu^{3+} w fazy krystaliczne analizując wartości współczynnika R/O i czasy życia. Wyznacza wartości czasów życia (τ_2 , $^5\text{D}_0$) dla faz LaF_3 (9,76 ms), YF_3 (8,14 ms) i GdF_3 (2,56 ms), stwierdzając podobnie jak w przypadku próbek z grupy MF_2 , spadek wartości współczynnika R/O, co nie koresponduje z powyższymi wynikami. Rozbieżności te tłumaczy wyższą liczbą koordynacyjną jonu La^{3+} oraz większą ilością fazy krystalicznej LaF_3 .

Uzyskane wyniki były na każdym etapie porównywane i analizowane w oparciu o dostępną literaturę, a przeprowadzona przez Doktorantkę dyskusja dowodzi złożoności problemu uzyskania funkcjonalnych materiałów dwufazowych.

Podsumowując, należy podkreślić, że praca wnosi wyraźny wkład w obszarze materiałów dwufazowych z aktywną fazą krystaliczną wytwarzanych metodą zol-żel. Jej realizacja była ukierunkowana na przeprowadzenie systematycznych badań strukturalnych i optycznych pozwalających na ustalenie warunków tworzenia się faz krystalicznych oraz analizę wbudowywania się jonów europu. Uważam, że przyjęte w rozprawie założenia są uzasadnione, a realizacja strony technologicznej, zaproponowana metodyka badań oraz wnioski wynikające z wykonanej pracy

pozwalają stwierdzić, że postawione Doktorantce zadanie zostało rozwiązane, a cel rozprawy osiągnięty.

Osiągnięcia rozprawy

Analizując wyniki pracy należy stwierdzić, że wnoszą one nowe elementy w stosunku do obecnego stanu wiedzy, a do najważniejszych osiągnięć zaliczam:

1. Opracowanie warunków syntezy materiałów szkło-krystalicznych wytworzonych metodą zol-żel z stabilną termicznie fluorkową fazą krystaliczną dla dwóch serii zawierających kationy na +2 i +3 stopniu utlenienia MF_2 (M=Ca, Sr, Ba) i MF_3 (M=Y, La i Ga).
2. Uzyskanie długich czasów życia τ_2 poziomu $^5\text{D}_0$ w przypadku wszystkich materiałów szkło-krystalicznych, będących dowodem obecności niskofononowego otoczenia jonu europu.
3. Przeprowadzenie na podstawie komplementarnych metod: XRD, MIR, spektroskopii w zakresie widzialnym (widma wzbudzenia, współczynnik R/O) i pomiaru krzywych zaniku luminescencji, szczegółowej analizy obecności domieszki europu w fazie krystalicznej materiału szkło-ceramicznego potwierdzając jednoznacznie identyfikację otoczenia lantanowca.
4. Wykonanie analizy zmian strukturalnych i optycznych na każdym etapie procesu zol-żel, a następnie wygrzewania kserożeli i materiału szkło-krystalicznego wprowadzając w ten sposób metodykę ich optymalizacji.

Uwagi wynikające z lektury rozprawy

Oceniając rozprawę doktorską mgr Natalii Pawlik stwierdzam, że została zrealizowana poprawnie. Zaproponowana tematyka jest obecnie bardzo atrakcyjna w kontekście zastosowań fotonicznych. W efekcie tych wątków badawczych, które można rozwijać w różnych kierunkach, poniżej przedstawiam następujące sugestie:

1. W związku z faktem stwierdzonej tendencji do agregacji faz krystalicznych SrF_2 i BaF_2 czy może to mieć wpływ na wartości czasu życia składowej τ_2 poziomu $^5\text{D}_0$ jonu europu?
2. Nie przedstawiono widm luminescencji dla innych próbek niż z fazą krystaliczną LaF_3 (rozdz. 4.3), choć w pewnym sensie ze względu na objętość pracy wydaje się to być uzasadnione.
3. Co Autorka ma na myśli pisząc „w miarę wzrostu wielkości krystalitów CaF_2 ... efektywność wbudowywania jonów Eu^{3+} w macierzystą sieć krystaliczną fazy fluorkowej staje się większa”?
4. Problem transparentności w materiałach szkło-krystalicznych należy rozpatrywać nie tylko w kontekście wielkości krystalitu (15 nm, str. 55), ale również wartości współczynnika fazy rozproszonej oraz analizowanego zakresu spektralnego.
5. Czy jest możliwe, że zaobserwowana w serii materiałów dwufazowych SG- M^{2+} /Eu tendencja wyższej wartości współczynnika R/O dla próbki SG-Ca/Eu był wynikiem powstawania aglomeratów BaF_2 i SrF_2 ?

Uwagi te podnoszę z racji obowiązku recenzenta, w tym także dla wskazania kierunków dalszych badań nad tematem podjętym w tej pracy. Nie wpływają one na wysoką wartość recenzowanej rozprawy doktorskiej.

Konkluzja

Reasumując stwierdzam, że mgr Natalia Pawlik rozwiązała postawiony w pracy problem naukowo-badawczy wymagający zarówno szerokiego zasobu wiedzy z zakresu chemii materiałów szkło-krystalicznych, obejmującej umiejętności technologiczne syntezy metodą zol-żel oraz metrologii i analizy właściwości strukturalnych i luminescencyjnych.

Osiągnięcia poznawcze zaprezentowane w pracy Pani mgr Natalii Pawlik pozwalają mi stwierdzić, że zgodnie z „Ustawą o Stopniach Naukowych i Tytule Naukowym oraz o Stopniach i Tytule w Zakresie Sztuki”, z dnia 14 marca 2003 roku, wraz z późniejszymi zmianami, spełnia ona wszelkie wymagania stawiane rozprawom doktorskim i wnioskuję o jej dopuszczenie do publicznej obrony. Na podstawie wskazanych w recenzji osiągnięć oraz dorobku naukowego, wnioskuję o wyróżnienie rozprawy doktorskiej.

Uzasadnieniem postawionego wniosku o wyróżnienie rozprawy są następujące fakty:

1. Osiągnięcia rozprawy wskazane na str. 8 niniejszej recenzji.
2. Sumaryczna wartość współczynnika wpływu $IF=18,357$ dla ośmiu publikacji dotyczących rozprawy.
3. Dorobek naukowy mgr Natalii Pawlik, składający się z 17 publikacji zarejestrowanych w bazie Scopus i udziału w 32 konferencjach krajowych i międzynarodowych.
4. Parametry bibliometryczne (wg. Scopus): 87 cytowań, $h-index=6$.
5. Autorka wykazuje wyróżniającą aktywność, publikując kolejne wyniki swoich badań np. wyjaśniając szczegółowo zaobserwowane w pracy doktorskiej zjawisko transferu energii pomiędzy jonami Gd^{3+} i Eu^{3+} (Journal of Rare Earths) czy też właściwości szkło-krystalicznego materiału z fazą $YF_3:Eu^{3+}$ (Journal of the European Ceramic Society). Ta druga pozycja posiada wartość współczynnika wpływu $IF= 4,029$ (2018), a według nowej listy MNSW 140 punktów.

Podsumowując bardzo wysoko oceniam powyższe osiągnięcia pani mgr Natalii Pawlik – naukowca na tak wczesnym etapie rozwoju.

Kraków, 10.09.2019 r.

Dominik Dorosz