

Wrocław, 22-07-2019

Dr hab. Radosław Lisiecki
Oddział Spektroskopii Optycznej
Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych
Polskiej Akademii Nauk, ul. Okólna 2, 50-422 Wrocław,
email: r.lisiecki@intibs.pl,
tel. +48713954182

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Natalii Pawlik

Pani mgr Natalia Pawlik przedłożyła do recenzji rozprawę doktorską zatytułowaną „Detekcja bezołowiowych nanokryształów fluorkowych rozproszonych w materiałach żelowych przy użyciu dyfrakcji rentgenowskiej oraz metod mikroskopowych i spektroskopowych”. Rozprawa doktorska została wykonana w Instytucie Chemii Uniwersytetu Śląskiego w ramach projektu badawczego OPUS 2016/23/B/ST8/01965 finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki. Promotorem rozprawy jest Prof. dr hab. Wojciech Pisarski. Rozprawa liczy 168 stron w tym 16 stron z bibliografią źródłową obejmującą 272 odnośniki literaturowe. W wykazie dorobku naukowego wyszczególniono publikacje wchodzące w skład rozprawy doktorskiej, pozostałe publikacje Autorki oraz prezentacje konferencyjne.

Tekst rozprawy jest podzielony na 7 rozdziałów zatytułowanych odpowiednio: „Wprowadzenie”, „Przegląd literatury”, „Cel i zakres pracy”, „Część eksperymentalna”, „Podsumowanie i wnioski”, „Literatura” i „Dorobek naukowy”. Układ pracy jest dobrze przemyślany, pozwalając czytelnikowi dokładnie zapoznać się z charakterystyką materiałów amorficzno-kryształicznych, podstawowymi celami pracy i metodyką badawczą. Opisanie zagadnienia są pomocne w dalszym studium głównego tematu rozprawy.

W pierwszym rozdziale Autorka opisuje motywy dynamicznego rozwoju materiałów optycznych bazujących na nanokryształach fluorkowych. Wymieniono zalety kryształów fluorkowych szczególnie pożądanymi w konstrukcji efektywnych układów

optoelektronicznych. Wskazano, że technologia zol-żel jest dogodną metodą otrzymywania materiałów amorficzno-krystalicznych w temperaturach znacznie niższych niż topienie składników szklotwórczych. Detekcja i charakterystyka nanokryształów fluorkowych w materiałach optycznych jest istotna, ponieważ już niewielkie zmiany morfologii mogą znacząco wpływać na ich właściwości optyczne. Z tego względu, uważam temat pracy za ważny i aktualny. Badane układy stanowią innowacją grupę materiałów optycznych, mogących znaleźć szerokie zastosowanie w optoelektronice.

W rozdziale „Przegląd literatury” Autorka skrótowo opisuje istotne odkrycia prowadzące do otrzymania tleno-fluorkowych materiałów szklano-ceramicznych. Charakterystyka ogólna materiałów amorficzno-krystalicznych obejmuje opis podstawowych właściwości fizykochemicznych. Wyróżniono zalety badanych materiałów odnoszące się między innymi do niskiej rozszerzalności cieplnej, bioaktywności i wzmocnienia wydajności luminescencyjnych. Autorka charakteryzuje metodę zol-żel otrzymywania dwufazowych materiałów oraz opisuje procesy krystalizacji zachodzące w matrycach amorficznych. Szczegółowo przedstawiono strukturę fluorków MF_2 i MF_3 oraz opisano właściwości nanokryształów w materiałach typu szkło-ceramika. Właściwości spektroskopowe luminescencyjnych domieszek zostały ograniczone do trójwartościowych jonów europu. Moim zdaniem ta część rozprawy jest wyczerpująca i dostarcza czytelnikowi niezbędnych informacji o procesach i zjawiskach, które stanowią podstawę badań prezentowanych w dalszych częściach pracy. Autorka właściwie rozpatruje podjętą tematykę pracy w kontekście badań prowadzonych w innych ośrodkach naukowych, o czym świadczy opis wielu wyników otrzymanych przez różne grupy badawcze. Można odnotować, że część teoretyczna pracy jest nawet zbyt obszerna i obejmuje prawie 50% rozprawy. Z drugiej strony, bogata dokumentacja literaturowa ułatwia dotarcie do prac źródłowych i świadczy o dobrym teoretycznym przygotowaniu Autorki do interpretacji badanych zagadnień.

Cele badań są wyraźnie zdefiniowane w rozdziale 3. Nadrzędnym celem pracy była detekcja oraz charakterystyka nanokryształów fluorkowych w dwufazowych materiałach zol-żelowych domieszkowanych optycznie aktywnymi jonami europu. Szczegółowy zakres pracy został podzielony na kilka etapów obejmujących syntezę zoli krzemionkowych domieszkowanych europem, otrzymanie materiałów amorficzno-krystalicznych, detekcję nanokryształów fluorkowych i spektroskopową charakterystykę otrzymanych materiałów. Osiągnięcie zamierzonych celów wymagało od Autorki umiejętnego opanowania metod otrzymywania układów amorficzno-krystalicznych. Szczegóły syntezy materiałów zol-żelowych opisane są w pierwszym podrozdziale „Części eksperymentalnej”. Autorka

szczegółowo opracowała procedurę syntezy układów szklano-ceramicznych, właściwie optymalizując istotne parametry. Na uznanie zasługuje zdefiniowanie funkcji większości zastosowanych w trakcie syntezy odczynników. W kolejnym podrozdziale opisano metodykę badań termicznych, strukturalnych, morfologicznych i strukturalnych otrzymanych materiałów szklano - ceramicznych. Autorka otrzymane metodą zol-żel materiały badała wykorzystując między innymi skaningową kalorymetrię różnicową, analizę rentgenowską, transmisyjną mikroskopię elektronową oraz szereg metod spektroskopowych. Należy podkreślić, że analiza wyników pomiarów otrzymanych przy wykorzystaniu tak wielu użytecznych metod świadczy o rzetelnym podejściu autorki do przeprowadzanych badań. Ponadto dowiedziono, że analiza i interpretacja obserwowanych zjawisk została przeprowadzona na podstawie wyczerpującego materiału eksperymentalnego.

Począwszy od rozdziału 4.3 Autorka prezentuje wyniki własnych badań, na wstępie oceniając wpływ składu jakościowego na efektywność migracji jonów Eu^{3+} do sieci nanokryształów fluorkowych. Finalnie wyselekcjonowano układy o najefektywniejszej migracji jonów Eu^{3+} z fazy amorficznej do fluorkowych nanokrystalitów.

W rozdziale dotyczącym transformacji zoli krzemionkowych w amorficzno-krystaliczne materiały zol-żelowe, badania spektroskopii w podczerwieni wykorzystano do identyfikacji zmian strukturalnych zachodzących w matrycach krzemionkowych. Generalnie dłuższy okres suszenia służył efektywniejszej rozbudowie sieci krzemionkowej. Zmiany masy próbek oraz temperatury krystalizacji faz fluorkowych oszacowano analizując odpowiednio krzywe termograwimetryczne oraz DSC.

Ostatni, najobszerniejszy rozdział „Części eksperymentalnej” odnosi się do głównych celów rozprawy, mianowicie do detekcji uporządkowanych obszarów krystalicznych w dwufazowych materiałach zol-żelowych. Rentgenowska analiza fazowa oraz wysokorozdzielcza mikroskopia elektronowa potwierdziły obecność krystalizujących w układzie rombowym faz fluorków ziem alkalicznych w materiałach zol-żelowych. Wybrane obszary badano metodą dyfrakcji elektronowej, potwierdzając krystalizację faz fluorkowych. Spektroskopową charakterystykę materiałów dwufazowych domieszkowanych jonami europu ($3+$) przeprowadzono szczegółowo analizując widma wzbudzenia, widma emisji oraz krzywe zaniku luminescencji. Otrzymane rezultaty badań stanowią znaczący zbiór danych eksperymentalnych umożliwiających formułowanie ogólnych wniosków dotyczących mechanizmów wzbudzenia i emisji oraz dynamiki relaksacji stanów wzbudzonych.

Analiza otrzymanych wyników jest właściwa, dowodząc, że Autorka nabyła wiedzę i umiejętności pozwalające poprawnie badać i interpretować zjawiska, obserwowane przy wykorzystaniu wielu użytecznych metod eksperymentalnych.

Do najważniejszych osiągnięć opisanych w rozprawie, zaliczam:

- dokładną analizę zmian strukturalnych występujących w matrycy krzemionkowej podczas przemiany ciekłych zoli w kserożele.
- wyznaczenie parametrów najdogodniejszych dla kontrolowanej obróbki termicznej materiałów zol-żelowych oraz potwierdzenie krystalizacji faz fluorkowych wykorzystując metody rentgenowskie i mikroskopię elektronową.
- interpretację zmian właściwości luminescencyjnych jonów aktywnych optycznie w materiale amorficznym i w układach dwufazowych, stwierdzającą częściowe wbudowanie Eu^{3+} w sieć krystaliczną faz fluorkowych.
- wyjaśnienie potencjalnych przyczyn zwiększonej tendencji do wprowadzania jonów europu w struktury nanokryształów CaF_2 i LaF_3 .

Należy podkreślić, że rozprawa wolna jest od większych błędów stylistycznych czy gramatycznych. Autorka formułuje swoje myśli spójnie i precyzyjnie, wyczerpująco opisując badane zagadnienia. Obowiązkiem recenzenta jest jednak zwrócenie uwagi na pewne błędy i mankamenty występujące w rozprawie.

Na rysunku 39 brak jest podpisu dla wyszczególnionych strzałkami przejść optycznych europu.

Niefortunnym stwierdzeniem jest „widmo ekscytacji” w opisie i analizie widm wzbudzenia luminescencji jonów europu.

Autorka używa stwierdzeń „symetria kubiczna”, „profil luminescencyjny” i „bi-eksponencjalny charakter krzywej zaniku”. W takich przypadkach używa się raczej określenia „symetria regularna, „widmo luminescencji” i „dwu-wykładniczy charakter zaniku luminescencji”. Nie spotkałem się również z określeniem „ośrodek relaksacyjny”.

W mojej opinii komentarza wymaga znaczne podniesienie (w zakresie krótszych falach) widm emisji próbek po obróbce termicznej (Rys. 49 i 68). Ponadto, w podpisie Rys. 49 i 68 brak jest długości fali wzbudzenia.

Wprowadzanie jonów europu w „cięższe” układy fluorkowe może skutkować emisją z wyższych stanów wzbudzonych Eu^{3+} ($^5\text{D}_{1,2}$). Na Rys. 68 około 550 nm (SG-La/Eu) widoczne jest nieuwzględnione pasmo, które może odpowiadać emisji z poziomu $^5\text{D}_1$.

W widmach wzbudzenia rozpatrywano przejścia ze stanu podstawowego 7F_0 Eu^{3+} , jednak brak jest informacji o obsadzeniu bliskiego energetycznego multipletu 7F_1 w badanych materiałach.

Należy dokładniej wyjaśnić dużą różnicę czasów życia stanu wzbudzonego 5D_0 europu, gdy sygnał odbierany był przy 590 nm i 611 nm (Rys. 62 i 70). Nie jest raczej uzasadnione wyznaczanie dwóch eksperymentalnych czasów życia gdy zaniki są wykładnicze, jak w przypadku wygrzewanych próbek SG-Sr/Eu i SG-Ba/Eu. Krzywe zaniku luminescencji Eu^{3+} w kserożelach krzemionkowych również wykazują odstępstwa od wykładniczego przebiegu (nie są raczej „mono-ekspnencjalne”). Charakter większości niewykładniczych zaników wskazuje na możliwość użycia wzoru na średnią wartość eksperymentalnego czasu życia stanu 5D_0 . Ponadto, nie jest oczywistym, że analiza czasów życia stanu 5D_0 pozwala stwierdzić brak wpływu kompensacji ładunku na zmniejszenie efektywności wbudowania jonów luminescencyjnego aktywatora.

Wymienione uwagi nie umniejszają mojej bardzo wysokiej oceny rozprawy doktorskiej Pani mgr Natalii Pawlik. Podsumowując uważam, że przedstawiona rozprawa doktorska zawiera wiele nowych i wartościowych wyników, które znacznie poszerzają wiedzę o dwufazowych materiałach amorficzno-krystalicznych domieszkowanych jonami europu. Należy zauważyć, że rozprawa Pani mgr Natalii Pawlik sytuuje się w bardzo aktualnym obszarze badań materiałów szklano-ceramicznych, w których wytrącenie uporządkowanej fazy nanokrystalicznej pozwala uzyskiwać pożądane w wielu aplikacjach właściwości fizykochemiczne. Na duże uznanie zasługuje fakt, że wyniki badań objęte rozprawą zostały opublikowane w ośmiu pracach w renomowanych czasopismach o zasięgu międzynarodowym takich jak Optical Materials, Journal of Luminescence czy Journal of the American Ceramic Society.

Stwierdzam, że rozprawa doktorska Pani mgr Natalii Pawlik zasługuje na uznanie i w pełni spełnia wymagania Ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym. Na podstawie dostarczonej dokumentacji wnoszę o dopuszczenie mgr Natalii Pawlik do dalszej procedury, powiązanej z uzyskaniem stopnia doktora. Biorąc pod uwagę wysoki poziom naukowy rozprawy oraz znaczny dorobek Autorki, poparty kilkunastoma publikacjami w renomowanych czasopismach i wieloma wystąpieniami na konferencjach naukowych, wnoszę o wyróżnienie rozprawy nagrodą.

