

Prof. dr hab. Wojciech Pisarski
Uniwersytet Śląski
Wydział Nauk Ścisłych i Technicznych
Instytut Chemii
ul. Szkolna 9
40-007 Katowice

Katowice, 10.09.2020r.

POLITECHNIKA GDAŃSKA
WYDZIAŁ FIZYKI TECHNICZNEJ
I MATEMATYKI STOSOWANEJ

Wpłynęło dnia 16.09.2020
L. dz. 48/WFT/MS/SN/2020
Zał. —

Recenzja rozprawy doktorskiej
mgr inż. Michaliny Walas

pt. „Wytwarzanie, struktura i właściwości luminescencyjne
tlenkowych szkieł i szkło-ceramik tellurowych domieszkowanych jonami ziem rzadkich”

z Wydziału Fizyki Technicznej i Matematyki Stosowanej Politechniki Gdańskiej

Przedstawiona mi do recenzji rozprawa doktorska Pani mgr inż. Michaliny Walas zatytułowana „Wytwarzanie, struktura i właściwości luminescencyjne tlenkowych szkieł i szkło-ceramik tellurowych domieszkowanych jonami ziem rzadkich” została zrealizowana na Wydziale Fizyki Technicznej i Matematyki Stosowanej, w Katedrze Fizyki Ciała Stałego, Politechniki Gdańskiej, pod kierunkiem Pani dr hab. inż. Barbary Kościelskiej prof. PG. Promotorem pomocniczym w przewodzie doktorskim jest Pani dr Anna Synak z Wydziału Matematyki, Fizyki i Informatyki, Instytutu Fizyki Doświadczalnej, Uniwersytetu Gdańskiego.

Tematyka naukowa podjęta przez Panią mgr inż. Michalinę Walas w rozprawie doktorskiej dotyczy otrzymania oraz scharakteryzowania właściwości fizykochemicznych tlenkowych tellurowych szkieł i materiałów szklano-ceramicznych domieszkowanych jonami ziem rzadkich. Badania uwzględniają fizykochemiczne i optyczne właściwości otrzymanych materiałów i wpisują się w interesujący i ciągle aktualny w literaturze nurt poszukiwania nowych matryc szklanych oraz szklano-ceramicznych emitujących światło białe, jako alternatywnych źródeł w stosunku do diod WLED. Jedną z koncepcji jest połączenie

luminoforów emitujących światło czerwone, zielone i niebieskie (RGB), wzbudzanych przy wykorzystaniu diody emitującej w zakresie bliskiego nadfioletu, dzięki czemu możliwe jest otrzymanie światła białego o korzystnych parametrach dla oka ludzkiego. Nieorganiczne matryce domieszkowane pierwiastkami ziem rzadkich umożliwiają otrzymanie emisji światła białego, którego parametry mogą być ponadto zmieniane w zależności od rodzaju jonów aktywnych oraz długości fali wzbudzenia. Wiadomo, że matryce tellurynowe łączą ciekawe i ważne zalety takie jak wysoka wytrzymałość mechaniczna, odporność chemiczna, niezbyt skomplikowana metoda syntezy, niska energia fononowa, dobra przepuszczalność w zakresie widzialnym i podczerwonym, jak również dobra rozpuszczalność jonów ziem rzadkich. Ich słabą stroną jest relatywnie niska stabilność termiczna, która może znacząco ograniczać możliwości aplikacyjne, w szczególności w szeroko rozumianej technologii światłowodowej.

Pani mgr inż. Michalina Walas określiła cel swojej rozprawy doktorskiej, polegający na zaprojektowaniu nowych tlenkowych szkielek i układów szklano-ceramicznych na bazie tlenku telluru(IV), zawierających fluorki metali, domieszkowanych optycznie aktywnymi jonami ziem rzadkich. Swoje badania skoncentrowała na analizie struktury i właściwości luminescencyjnych, pod kątem potencjalnego zastosowania jako luminoforów w diodach świecących LED. Jedną z postawionych przez Autorkę tez zakłada, że zastosowanie szkielek tellurynowych jako matrycy „miałoby zapewnić dobrą wytrzymałość mechaniczną i chemiczną, natomiast dalsza ich modyfikacja poprzez wprowadzenie fluorków metali ma wpłynąć korzystnie na luminescencję jonów RE^{3+} , przy jednoczesnym zachowaniu stabilności i przezroczystości matrycy”. Potwierdzenie eksperymentalne kolejnej tezy związanej z modyfikacją nowych szkielek opartych na TeO_2 i zbadaniu ich właściwości fizykochemicznych i optycznych może stanowić wartościowe uzupełnienie stanu wiedzy dotyczącej szkielek tellurynowych.

Zaprojektowane materiały szkliste i szklano-ceramiczne mają być odpowiednie do uzyskania światła białego. Szczegółowe zadania naukowo-badawcze, jakie postawiła sobie Doktorantka, obejmowały: syntezę materiałów, modyfikację tellurynowej matrycy szklistej poprzez dodatek AlF_3 oraz SrF_2 , zbadanie wpływu wprowadzenia AlF_3 oraz SrF_2 na budowę wewnętrzną szkielek, dobór optycznie aktywnych domieszek Eu^{3+} , Tb^{3+} , Tm^{3+} , Dy^{3+} w układach pojedynczych, podwójnych i potrójnych oraz zbadanie wpływu otoczenia na właściwości luminescencyjne jonów ziem rzadkich, to jest obecności AlF_3 w szklach oraz kryształów SrF_2 w układach szklano-ceramicznych. Doktorantka wykorzystwała znany z literatury pomysł modyfikacji matryc amorficznych poprzez wprowadzenie modyfikatorów fluorkowych.

Wyniki przeprowadzonych prac badawczych zostały zebrane w formie kilku publikacji naukowych. Recenzowana rozprawa doktorska mgr inż. Michaliny Walas oparta jest o cykl czterech tematycznie związanych publikacji, wydanych w czasopismach naukowych z tzw. Listy Filadelfijskiej w latach 2016-2019. Materiały do oceny recenzenta obejmują ponadto streszczenie w języku polskim i angielskim, ankietę dorobku naukowego Doktorantki, wstęp teoretyczny, cel rozprawy doktorskiej, przewodnik po publikacjach wchodzących w skład pracy doktorskiej, wnioski, wykaz literatury oraz kopie cyklu publikacji w ramach osiągnięcia naukowego, o którym mowa w Ustawie. W skład swojej rozprawy doktorskiej Pani mgr inż. Michalina Walas włączyła wieloautorskie artykuły naukowe opublikowane w: *Optical Materials* (2) oraz *Journal of Alloys and Compounds* (2). Warto zauważyć, że w przypadku wszystkich wymienionych prac Pani mgr inż. Michalina Walas jest autorem pierwszym oraz korespondującym, w jednej z nich wspólnie ze swoim Promotorem. Zawarte w Ankiecie oświadczenia Autorki oraz oświadczenia współautorów ocenianych prac, informują o indywidualnym wkładzie pracy każdego współautora w odniesieniu do zsyntetyzowania materiałów, wykonania pomiarów, interpretacji wyników oraz redagowania ocenianych publikacji, precyzują wkład Doktorantki w ich powstanie. Potwierdzają jednocześnie Jej kompetencje do prowadzenia pracy naukowej.

Pierwsza publikacja z cyklu stanowiącego rozprawę pt. „*Luminescent properties of Ln³⁺ doped tellurite glasses containing AlF₃*” opisuje syntezę oraz wyniki badań nad strukturą oraz luminescencją szkieł na bazie TeO₂ domieszkowanych jonami ziem rzadkich oraz przedstawia analizę wpływu dodatku AlF₃ na strukturę matrycy szklistej oraz właściwości luminescencyjne. Szczegółowa analiza porównawcza wyników uzyskanych z wykorzystaniem metod spektroskopii FTIR potwierdziła istnienie sygnałów odpowiadających drganiom wiązań Te-O-Al oraz Al-O w badanych szklach. Obecność szerokiego pasma w zakresie 550–880 cm⁻¹ przypisać można drganiom wiązań w jednostkach budujących TeO₄ i TeO₃. Sygnał w zakresie 950–1250 cm⁻¹ obserwowany jedynie w szkłe z dodatkiem AlF₃, wskazuje na pojawienie się w materiale dodatkowych jednostek budujących AlO₄. Minimum występujące przy 1038 cm⁻¹ przypisano asymetrycznym drganiom rozciągającym wiązań Te-O-Al. Kolejne przy 1124 cm⁻¹ jest następstwem drgań wiązań Al-O w powstałych jednostkach struktury AlO₄. Potwierdzono tym samym rolę jonów Al³⁺ w procesie formowania się szkła. Ich obecność wpływa na budowę wewnętrzną szkieł tellurynowych, zwiększając m.in. ich stabilność termiczną. Zaobserwowano, że obecność jonów Al³⁺ zapobiega aglomeracji jonów RE³⁺, zmniejszając wygaszanie luminescencji na

drodze niepromienistych przejść elektronowych. W konsekwencji prowadzi to do wzrostu intensywności luminescencji.

Publikacja zatytułowana „*Tailored white light emission in $\text{Eu}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$ doped tellurite glass phosphors containing Al^{3+} ions*” stanowi kontynuację prac naukowo-badawczych nad tellurowymi matrycami szklistymi zawierającymi AlF_3 . Opisano w niej wyniki badań nad budową wewnętrzną szkieł zawierających jony Al^{3+} oraz właściwości luminescencyjne. Szczególną uwagę poświęcono otrzymywaniu światła białego na skutek jednoczesnej emisji promieniowania jonów Eu^{3+} i Dy^{3+} oraz określeniu wpływu AlF_3 na luminescencję domieszkowanej matrycy. Znaczące wydłużenie czasu zaniku luminescencji jonów Eu^{3+} w szkłe TBBA:2Eu ($\tau=0,76$ ms) w porównaniu do czasu zaniku natężenia luminescencji uzyskanego Eu^{3+} w TBB:2Eu ($\tau=0,36$ ms), w połączeniu z większą wartością amplitudy A1 w matrycy szklistej TBBA:2Eu, niż w TBB:2Eu potwierdziło również wcześniejsze wnioski na temat korzystnego wpływu jonów Al^{3+} na właściwości luminescencyjne matrycy.

W publikacji zatytułowanej „ *Eu^{3+} doped tellurite glass ceramics containing SrF_2 nanocrystals: Preparation, structure and luminescence properties*” przedstawiono wyniki prac nad nowymi tellurowymi układami szklano-ceramicznymi zawierającymi nanokryształy SrF_2 , domieszkowanymi jonami Eu^{3+} . Publikacja opisuje metodę syntezy materiałów szklano-ceramicznych, omawia wpływ procesu krystalizacji oraz jego parametrów na właściwości strukturalne i luminescencyjne matrycy. Synteza kryształów o rozmiarach nanometrycznych w matrycy szklistej była możliwa poprzez wybór odpowiedniej temperatury krystalizacji. Obecność nanokryształów o wielkości około 30 nm w badanych układach szklano-ceramicznych nie wpływa znacząco na krawędź absorpcji materiałów. Podobnie nie wpływa na stabilność termiczną tellurowej matrycy szklistej oraz przezroczystość materiałów. Przyczynia się natomiast do zmian w widmach luminescencyjnych oraz wydłużenia czasów zaniku luminescencji. Dokładna analiza budowy wewnętrznej i właściwości luminescencyjnych dowiodła możliwości dalszego wykorzystania zaproponowanych matryc pod kątem potencjalnych zastosowań jako luminoforów w technologiach LED lub WLED.

Ostatnia z cyklu publikacja zatytułowana „*From structure to luminescence investigation of oxyfluoride transparent glasses and glass-ceramics doped with $\text{Eu}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$ ions*” stanowi także kontynuację badań nad tellurowymi układami szklano-ceramicznymi zawierającymi SrF_2 . Przedstawiono w niej dalszy opis badań strukturalnych materiałów domieszkowanych jonami Eu^{3+} i Dy^{3+} oraz szczegółową analizę właściwości luminescencyjnych, wzbogaconą wynikami obliczeń teoretycznych parametrów Judda-Ofelta. Niezwykle istotną rolę w ocenie

wytworzonych materiałów pod kątem zastosowania jako matryc dla optycznie aktywnych jonów dostarczają informacje na temat wartości parametrów spektroskopowych wyliczonych na podstawie teorii Judda-Ofelta (J-O). Obliczenia parametrów J-O stanowią teoretyczne uzupełnienie wyników badań doświadczalnych dla tellurowych szkieł i układów szklano-ceramicznych, pod kątem wpływu procesu krystalizacji na ich właściwości emisyjne. Autorka wykazuje w pracy, że wielkości parametrów Ω_4 i Ω_6 uzależnione są od sztywności „struktury szkieł”, przy czym w przypadku Ω_4 istotne są również oddziaływania dalekiego zasięgu, „związane z obecnością sieci krystalicznej”. W odniesieniu do szkieł raczej powinno się używać terminu budowa wewnętrzna zamiast struktura. Matryca amorficzna nie może mieć przecież struktury krystalicznej: sieć krystaliczna dotyczy jedynie materiałów krystalicznych. W przypadku materiałów amorficznych mamy do czynienia z więźbą, o uporządkowaniu jedynie bliskiego zasięgu, a w przypadku układów szklano-ceramicznych z amorficzną matrycą, w której rozproszone są np. nanometrycznej wielkości kryształy. W swoim Komentarzu do publikacji na stronie 56 Doktorantka stwierdza, co wydaje się nieprecyzyjne, że „w szczegółowy sposób opisano korzystny wpływ krystalizacji SrF_2 wewnątrz tellurowej matrycy szklistej na luminescencję jonów RE^{3+} , co potwierdzono również na drodze obliczeń teoretycznych parametrów Judda-Ofelta”. Nie znalazłem w publikacjach ani w Komentarzu wyników obliczeń teoretycznych dla jonów Dy^{3+} . Niestety nie znalazłem także wyników dotyczących trójwartościowych jonów terbu oraz tulu. Obliczenia teoretyczne zostały zatem ograniczone jedynie do jonów europu.

Do najważniejszych wyników uzyskanych w ramach realizacji pracy doktorskiej zaliczam:

- kompleksową charakterystykę trójskładnikowych szkieł tellurowych $\text{TeO}_2\text{-BaO-Bi}_2\text{O}_3$ modyfikowanych składnikami fluorkowymi AlF_3 i SrF_2 przed i po procesie wygrzewania przy użyciu różnorodnych technik eksperymentalnych oraz obliczeń teoretycznych,
- określenie wpływu AlF_3 na budowę szkieł tellurowych oraz ich właściwości emisyjne,
- uzyskanie emisji światła białego w szklach tellurowych i układach szklano-ceramicznych z nanokryształami fluorkowymi SrF_2 domieszkowanych podwójnie jonami $\text{Dy}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$.

Przewodnik po publikacjach został napisany poprawnie, chociaż Autorka nie ustrzegła się drobnych błędów lub nieścisłości. Niektóre z nich wymieniam poniżej, co wynika także z obowiązku recenzenta.

- Autorka w Przewodniku powołuje się na Tabelę 10, której nie ma.
- Proponuję używanie właściwej nazwy szkło tellurowe zamiast tellurowe, układy/matryce szklano-ceramiczne, zamiast szkło-ceramiki. Skoro istnieje polski odpowiednik angielskiego „glass ceramics”, nie ma powodu, aby go nie stosować.

- Proponuję używać zgodnie z nomenklaturą chemiczną terminu tlenek telluru(IV).
- Preferuję używanie terminu temperatura zeszklenia lub transformacji szkła, ewentualnie przeobrażenia na określenie T_g , zamiast „temperatura przejścia szklistego”.

Uwagi wynikające z lektury rozprawy:

1. Pierwsza publikacja w cyklu stanowiącym rozprawę doktorską dotyczy badań szkieł tellurowych domieszkowanych potrójnie jonami $\text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ w celu otrzymania emisji światła białego. Jaki jest w tym układzie mechanizm przekazywania energii wzbudzenia między jonami lantanowców?
2. Publikacje oznaczone w cyklu jako [II] i [IV] dotyczą tellurowych szkieł i materiałów szklano-ceramicznych domieszkowanych podwójnie jonami $\text{Dy}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$. Czy wydajność przekazywania energii wzbudzenia między jonami Dy^{3+} i Eu^{3+} różni się porównując wyjściowe szkła tellurowe i otrzymane na ich bazie układy szklano-ceramiczne zawierające nanokryształy fluorkowe SrF_2 ?
3. Trzecia publikacja w cyklu dotyczy materiałów szklano-ceramicznych zawierających nanokryształy fluorkowe SrF_2 oraz jony Eu^{3+} , które pełnią rolę domieszki optycznie aktywnej. Z licznych doniesień literaturowych wynika, że wprowadzenie fluorków metali do różnych tlenkowych matryc szklistych sprzyja formowaniu się kryształów fluorkowych w skali mikro lub nano podczas procesu obróbki cieplnej w kontrolowanych warunkach czasu i temperatury wygrzewania. Jaka była motywacja wyboru otrzymania nanokryształów fluorkowych SrF_2 , a nie np. analogicznych nanokryształów CaF_2 lub BaF_2 rozproszonych w amorficznej matrycy tellurowej?
4. Na podstawie pomiarów dyfrakcji rentgenowskiej z wykorzystaniem równania Scherrera Autorka oszacowała średni rozmiar krystalitów SrF_2 . W szklano-ceramicznych materiałach tellurowych zawierających jony Eu^{3+} mieści się on w zakresie 17-21 nm w zależności od czasu wygrzewania próbek (przewodnik po publikacjach, rozdział 3.3, strona 37), natomiast w analogicznych układach domieszkowanych podwójnie jonami $\text{Dy}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ (rozdział 3.4, strona 44) wartości są nieco większe i mieszczą się w przedziale 23-32 nm. Czy można wytłumaczyć te niewielkie różnice średniego rozmiaru krystalitów SrF_2 ? Na następnej stronie przewodnika Autorka wspomina, że pojawienie nanostruktur w tellurowej matrycy szklistej potwierdzają również wyniki pomiarów transmisyjnej mikroskopii elektronowej i załącza obraz TEM próbki szklano-ceramicznej na rysunku 14 (strona 46). Czy została dokonana analiza rozkładu wielkości nanocząstek SrF_2 ?

5. Trójwartościowe jony lantanowców pełniące rolę domieszek optycznie aktywnych mogą być teoretycznie obecne w fluorkowej fazie krystalicznej lub macierzystej fazie amorficznej. W rzeczywistości są zwykle obecne w obydwu fazach. Znajomość dystrybucji jonów optycznie aktywnych w dwóch kompletnie różniących się fazach obecnych w materiałach szklano-ceramicznych jest niezwykle ważna z punktu widzenia zarówno spektroskopowego, jak i optycznego. Czy Autorka oszacowała procentowy udział jonów lantanowców w fazie amorficznej i fluorkowej fazie nanokrystalicznej SrF_2 ?

Praca doktorska Pani mgr inż. Michaliny Walas spełnia w mojej ocenie ustawowe wymagania stawiane rozprawom doktorskim. Wniosuję do Rady Dziedziny Naukowej Nauki Ścisłe Politechniki Gdańskiej o dopuszczenie Pani mgr inż. Michaliny Walas do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

A handwritten signature in blue ink, reading "Wojciech Pisany". The signature is written in a cursive style with a long, sweeping underline that extends to the left.