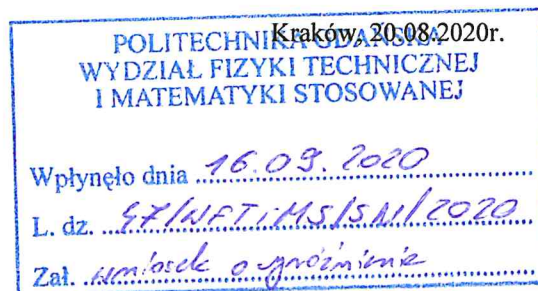


Prof. dr hab. inż. Manuela Reben
Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica
Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki
Katedra Technologii Szkła i Powłok Amorficznych
Al. Mickiewicza 30
30-059 Kraków
tel.(012) 6172514



Recenzja rozprawy doktorskiej

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

Przedstawiona do oceny rozprawa doktorska została przygotowana w formie spójnego tematycznie zbioru artykułów, składającego się z czterech oryginalnych publikacji, we wszystkich Kandydatka jest pierwszym autorem. Na rozprawę składają się streszczenia w języku polskim i angielskim, przewodnik po publikacjach stanowiących rozprawę doktorską oraz cztery kopie artykułów naukowych o tematyce zgodnej z tytułem rozprawy, opublikowanych w międzynarodowych czasopismach naukowych, w których Kandydatka jest pierwszym autorem oraz autorem korespondującym. Ponadto wykaz dorobku obejmuje współautorstwo sześciu innych publikacji z Listy JCR oraz autorstwo rozdziału w recenzowanej monografii, uczestnictwo w 6 krajowych i międzynarodowych konferencjach oraz szkołach letnich. W ankiecie dorobku naukowego pani Walas w sposób nie budzący zastrzeżeń określiła swój wkład związany z przygotowaniem wszystkich publikacji stanowiących przedmiot rozprawy doktorskiej. Podkreślić należy, że Jej udział procentowy w przygotowaniu publikacji jest większy od 55%. Do rozprawy dołączone są oświadczenia współautorów publikacji będących przedmiotem rozprawy deklarujące ich udziały autorskie. Tematyka badawcza podjęta przez panią Walas znakomicie wpisuje się w aktualną problematykę naukową poszukiwania nowych materiałów luminescencyjnych o wysokiej wydajności, pożądanej temperaturze barwowej emitujących promieniowanie w zakresie światła białego, którego parametry mogą być zmieniane w zależności od rodzaju jonów RE^{3+} , czy długości fali wzbudzenia. Autorka przedstawiła ambitną hipotezę naukową, która stanowi jednocześnie cel pracy, zaprojektowanie nowych tlenkowych szkieł i szkło-ceramik na bazie tlenku telluru TeO_2 , zawierających fluorki metali, do zastosowania jako stabilne termicznie matryce dla optycznie aktywnych jonów ziem rzadkich RE^{3+} emitujących światło białe. Praca

była realizowana według dobrze przemyślanego schematu, co pozwoliło na zweryfikowanie hipotez, w szczególności zastosowania materiałów jako fosfory w diodach świecących LED. Przedmiotem badań opisanych w cyklu artykułów była nowa grupa tellurowych szkieł i szkło-ceramik z układu $\text{TeO}_2\text{-BaO-Bi}_2\text{O}_3$ zawierających fluorki metali AlF_3 i SrF_2 i domieszkowanych trój dodatnimi jonami ziem rzadkich: Eu^{3+} , Dy^{3+} , Tb^{3+} oraz Tm^{3+} . Podkreślić należy, że podjęta tematyka jest nowatorska a kompleksowe badania grupy szkieł $\text{TeO}_2\text{-BaO-Bi}_2\text{O}_3$ - modyfikowanych AlF_3 SrF_2 nie były dotąd publikowane w literaturze. Dwie z przedstawionych do recenzji publikacji dotyczą syntezy szkieł z układu $\text{TeO}_2\text{-BaO-Bi}_2\text{O}_3$ modyfikowanych fluorkiem glinu AlF_3 domieszkowanych wybranymi jonami ziem rzadkich RE^{3+} , w trybie potrójnego domieszkowania Eu^{3+} : Tb^{3+} : Tm^{3+} , oraz podwójnego Eu^{3+} : Dy^{3+} . Korzystny wpływ modyfikacji matrycy podstawowej fluorkiem glinu w ilości 18% molowych tj. zanik efektu krystalizacji a tym samym zwiększenie stabilności termicznej, potwierdzono badaniami DSC. Szczegółowa analiza porównawcza widm FTIR pozwoliła na wyjaśnienie roli jonów Al^{3+} w procesie formowania się szkła. Ponadto obecność jonów Al^{3+} w szklach tellurowych zapobiegła aglomeracji jonów RE^{3+} , co przejawiało się wzrostem intensywności luminescencji jonów pierwiastków ziem rzadkich poprzez zwiększenie prawdopodobieństwa przejść promienistych. Intensywność luminescencji obserwowana przy wzbudzeniu falami o długości 395 i 410 nm w materiałach o różnych proporcjach $\text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ była większa w szklach zawierających AlF_3 w porównaniu do emisji RE^{3+} w trójskładnikowej tellurowej matrycy szklistej. Na tym etapie badań zmienny udział jonów Eu^{3+} do Tb^{3+} do Tm^{3+} jak również zmienna długość światła wzbudzającego nie umożliwiły uzyskania białego koloru emitowanego promieniowania. Wyznaczone kolory w przestrzeni barw świadczyły o emisji światła zielonego, niebiesko-zielonego, oraz żółto-pomarańczowego. Domieszkowanie wybranej matrycy szkieł $\text{TeO}_2\text{-BaO-Bi}_2\text{O}_3\text{-AlF}_3$ jonami Eu^{3+} i Dy^{3+} skutkowało ich jednoczesną emisją oraz uzyskaniem światła białego o określonej temperaturze barwowej. Wnikliwie badania budowy wewnętrznej szkieł potwierdziły obecność dwóch rodzajów otoczenia jonów Al^{3+} w matrycy szklistej. Kompleksowe badania strukturalne i spektroskopowe umożliwiły precyzyjne opisanie możliwych mechanizmów odpowiedzialnych za wzrost intensywności luminescencji oraz wydłużenie czasów zaniku natężenia luminescencji jonów Eu^{3+} . Kolejnym osiągnięciem Kandydatki jest opracowanie przezroczystych materiałów szkło-ceramicznych do otrzymania, których Autorka użyła matrycy wnikliwie zbadanych przez siebie szkieł z układu $\text{TeO}_2\text{-BaO-Bi}_2\text{O}_3$, które modyfikowała fluorkiem strontu oraz domieszkowała jonami Eu^{3+} . Odpowiednio dobrane parametry kontrolowanej krystalizacji umożliwiły uzyskanie kryształów SrF_2 rozproszonych w matrycy szklistej o rozmiarach

nanometrycznych. Dobrze udokumentowane badania XRD pozwoliły stwierdzić, że poprzez kontrolę czasu obróbki termicznej szkieł zwiększa się rozmiar kryształów SrF_2 (17-21nm). Na szczególną uwagę zasługują badania dyfrakcyjne wykonane metodą Rietvelde, które potwierdziły mechanizm wbudowywania się jonów Eu^{3+} w tworzące się podczas obróbki termicznej kryształy SrF_2 . Wyniki badań FTIR oraz XPS wykazały istnienie dwóch rodzajów otoczenia jonów Te^{3+} w obrębie jednostek TeO_4 i TeO_3 . Najbardziej istotnym osiągnięciem w badaniach nad tellurowymi materiałami szkło-ceramicznymi było określenie wpływu krystalizacji na parametry optyczne szkieł oraz luminescencję jonów Eu^{3+} . Badania wykazały, że rozmiar kryształów SrF_2 pozostaje bez wpływu na krawędź absorpcji, jak również na intensywność pasm absorpcyjnych. Analiza porównawcza intensywności emisji dwóch głównych pasm Eu^{3+} : 588 nm ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$) oraz 615 nm ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$) zarejestrowanych dla szkieł i szkło-ceramik umożliwiła ocenę zmian w otoczeniu jonów Eu^{3+} . Obniżenie stosunku intensywności pasma czerwonego do pomarańczowego świadczy o rosnącej symetrii otoczenia (ligandów) Eu^{3+} , co potwierdza częściowe wbudowywanie się jonów Eu^{3+} w nanokryształy SrF_2 i pozostaje w korelacji z wynikami badań dyfrakcji rentgenowskiej. Proces wbudowania się jonów Eu^{3+} w nanokryształy SrF_2 (otoczenie o wyższej symetrii) udowodniono również przy wykorzystaniu czasowo-rozdzielczej spektroskopii emisyjnej. Zaniki natężenia luminescencji miały charakter dwuwykładniczy. Czas zaniku natężenia luminescencji Eu^{3+} wzrastał wraz ze zwiększeniem czasu obróbki termicznej szkieł, co potwierdza poprawność założeń mechanizmu częściowego wbudowywania się jonów Eu^{3+} w nanokryształy SrF_2 . Kontynuacją badań materiałów o niskiej energii fononów do zastosowań jako fosfory w LED i WLED była wytworzona w wyniku kontrolowanej krystalizacji szkło-ceramika zawierająca nanokryształy SrF_2 domieszkowana jonami Eu^{3+} oraz Dy^{3+} . Kandydatka przeprowadziła badania budowy wewnętrznej wytworzonych materiałów a szczególną uwagę skoncentrowała na badaniu właściwości spektroskopowych. Interesującym z poznawczego punktu widzenia badaniem była analiza XPS, której wyniki pozwoliły oszacować ilość SrF_2 biorącego udział w krystalizacji. Celem badań luminescencji było ustalenie wpływu tworzących się w matrycy szkieł tellurowych nanokryształów SrF_2 na luminescencję jonów Eu^{3+} oraz Dy^{3+} , jak również uzyskanie światła białego podczas jednoczesnego wzbudzenia jonów. Obecność pasm związanych z przejściami promienistymi elektronów z wyższych stanów wzbudzonych $^5\text{D}_1$ oraz $^5\text{D}_2$ potwierdziła tezę o możliwości wbudowywania się jonów Eu^{3+} w nanokryształy SrF_2 , co dodatkowo przejawia się wzrostem intensywności pasm emisji i wzbudzenia jonów Eu^{3+} i Dy^{3+} w matrycach szkło-ceramicznych. Domieszkowanie badanych materiałów jonami Eu^{3+} i Dy^{3+} w różnych proporcjach oraz przy zmianie długości wzbudzenia λ_{exc} pozwoliło zrealizować

postawioną tezę tj. otrzymanie ciepłego światła białego. Światło przyjazne dla oko ludzkiego uzyskano przy udziale 0,5%mol. Eu^{3+} oraz 1,5%mol. Dy^{3+} . Ponadto wartości temperatury barwowej CCT ulegały redukcji w materiałach typu szkło-ceramika, co związane jest ze zmianami intensywności pasm odpowiadających elektronowym przejściom RE^{3+} , wykazującym silną zależność od symetrii otoczenia (Eu^{3+} : ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ oraz Dy^{3+} : ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{13/2}$). Na podstawie analizy krzywych zaniku natężenia luminescencji Eu^{3+} i Dy^{3+} w badanych szklach tellurowych oraz wytworzonych materiałach szkło-ceramicznych stwierdzono, że czas zaniku natężenia luminescencji Eu^{3+} (${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$) zależy od koncentracji Eu^{3+} i maleje od 0,950 do 0,659 ms wraz ze spadkiem udziału Eu^{3+} w matrycach. Z kolei czas zaniku natężenia luminescencji Dy^{3+} (${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{13/2}$) wzrastał od 0,148 do 0,225 ms wraz ze spadkiem udziału Dy^{3+} w badanych matrycach. Korzystny wpływ formowanych w trakcie krystalizacji nanokryształów SrF_2 ujawniły wyniki teoretycznych obliczeń parametrów Judda-Ofelta, między innymi wzrost wartości parametru Ω_4 .

Wszystkie rozdziały i prace eksperymentalne zawarte w rozprawie doktorskiej zostały napisane bardzo poprawnym językiem naukowym. Zwracam jedynie uwagę na drobne kwestie, które pojawiły się podczas czytania pracy. Autorka stosuje termin wytop-chłodzenie celem określenia tradycyjnej metody otrzymania szkieł. W technologii szkła używanym terminem jest „metoda przechłodzenia stopu”. Opisując zmiany intensywności luminescencji jonów RE^{3+} w obecności Al^{3+} zaproponowane przez innych Autorów, użyty został termin „szkło krzemionkowe” wydaje mi się, że chodziło o szkło krzemianowe (str.27). Pragnę podkreślić, że wskazane drobne uchybienia w żadnym stopniu nie umniejszają wartości przedstawionego do recenzji osiągnięcia naukowego, na które składają się oryginalne wyniki badań, staranna prezentacja rozważanych zagadnień.

Podsumowując moja pozytywna ocena rozprawy doktorskiej bazuje również na przestudiowaniu wartości naukowej badań opisanych artykułów stanowiących spójny tematycznie cykl publikacji. Pragnę wyraźnie podkreślić, że przedstawiona tematyka badawcza jest aktualna i atrakcyjna dla środowiska naukowego zajmującego się fizyką materiałów, w tym w szczególności problematyką nowych matryc szklistych i materiałów szkło-ceramicznych dla zastosowań w optoelektronice.

Rozprawa doktorska w pełni spełnia wymogi stawiane pracom doktorskim, dlatego też wnioskuję do Rady Dziedziny Naukowej Nauki Ścisłe Politechniki Gdańskiej dopuszczenie mgr inż. Michaliny Walas do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Monika Reben

Prof. dr hab. inż. Manuela Reben
Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica
Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki
Katedra Technologii Szkła i Powłok Amorficznych
Al. Mickiewicza 30
30-059 Kraków
tel.(012) 6172514

Kraków, 20.08.2020r.

WNIOSEK O WYRÓŻNIENIE PRACY DOKTORSKIEJ

mgr inż. Michaliny Walas,

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

Wnioskuje do Wysokiej Rady Dziedziny naukowej Nauki Ścisłe Politechniki Gdańskiej o przyznanie wyróżnienia przedłożonej mi do oceny rozprawie doktorskiej pani magister inżynier Michaliny Walas, pt. „Wytwarzanie, struktura i właściwości luminescencyjne tlenkowych szkieł i szkło-ceramik tellurowych domieszkowanych jonami ziem rzadkich”

Tematyka badawcza w/w doktoratu stanowi unikalny wycinek światowych badań nad poszukiwaniem nowych niskofononowych materiałów mających zastosowanie w szeroko pojętej optoelektronice, które ze względu na swoje szczególne właściwości luminescencyjne dają szerokie możliwości praktycznego wykorzystania jako fosfory w diodach świecących LED. Na wyróżnienie zasługuje bardzo wysoki poziom badań z zakresu fizyki zaprezentowany w pracy, biegłość i wnikliwość Doktorantki w interpretacji wyników szerokiej gamy badań spektroskopowych. Potwierdzeniem doskonałego warsztatu badawczego zaprezentowanego w pracy doktorskiej może być lista dziesięciu znakomitych publikacji wydanych w czasopismach JCR, z których cztery spójnie dobrane tematycznie stanowią rozprawę doktorską.

Jako recenzent, który wnikliwie zapoznał się z treścią w/w pracy doktorskiej, z pełną odpowiedzialnością mogę stwierdzić, że zarówno unikalna tematyka, jak i całokształt prac badawczych, wykonanych i przejrzyste przedstawionych przez Doktorantkę w tej starannie sporządzonej rozprawie, wyraźnie przewyższa przeciętne wymagania stawiane pracom doktorskim w zakresie nauk ścisłych.

Manuela Reben