

Prof. zw. dr hab. Jerzy Hanuza

Wrocław, 2016-12-12

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr Dagmary Stefańskiej

**p.t. *Synteza oraz właściwości spektroskopowe krzemianów i glinokrzemianów
domieszkowanych jonami Eu^{3+} , Ce^{3+} , Eu^{2+}***

Przedstawiona mi do recenzji rozprawa doktorska została wykonana w Oddziale Spektroskopii Instytutu Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN we Wrocławiu pod kierunkiem prof. dr hab. Przemysława Derenia. Celem pracy było:

1. opracowanie nowych metod syntezy krzemianów $\text{K}_4\text{BaSi}_3\text{O}_9$ i $\text{K}_4\text{SrSi}_3\text{O}_9$ oraz glinokrzemianów $\text{MgCa}_4\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{14}$ i $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ domieszkowanych jonami Eu^{3+} , Ce^{3+} , i Eu^{2+} ,
- zbadanie właściwości luminescencyjnych wymienionych materiałów,
- określenie wpływu oddziaływań pomiędzy krystalicznym otoczeniem a domieszkowanymi w tych matrycach jonami lantanowców,
- zbadanie wpływu zmian koncentracji domieszki na czasy życia poziomów wzbudzonych oraz wydajność kwantową stosowanych lantanowców,
- poznanie praw i mechanizmów temperaturowego wygaszania emisji w badanych materiałach,
- zbadanie wpływu sztywności stosowanych matryc krystalicznych na emisję domieszki.

Cel pracy został postawiony w sposób jasny i precyzyjny, określono w nim również narzędzia i metody badawcze, które zostaną użyte dla realizacji wymienionych zamierzeń.

Dysertacja mgr Stefańskiej liczy 159 stron, zawiera 93 rysunki oraz 26 tabel. Cytowane są 134 pozycje literaturowe, a ich zestaw i dobór świadczy o bardzo szerokiej wiedzy Doktorantki na temat współczesnych osiągnięć w zakresie tematyki stanowiącej przedmiot pracy. Pod względem tematycznym dysertacja została podzielona na dwie odrębne części. Pierwsza z nich ma charakter teoretyczny. Zawiera wprowadzenie do tematyki pracy oraz jej cel i zamierzenia. Omówiono w niej właściwości chemiczne i spektroskopowe lantanowców, a w tym przejścia promieniste i niepromieniste, mechanizmy wygaszania szerokopasmowej luminescencji oraz metody wyznaczania położenia poziomów 4f i 5d w przerwie energetycznej matrycy. Szczególną uwagę poświęcono jonom ceru i europu, którymi zajmuje się recenzowana



dysertacja. Równie szeroko scharakteryzowano struktury i właściwości fizykochemicznych krzemianów i glinokrzemianów. Zajmujące 39 stron obszernie omówienie podstaw teoretycznych jest niezbędne, zdaniem Doktorantki, dla zrozumienia prezentowanych w pracy tez i interpretacji wyników. Ten fragment pracy spełnia bardzo ważną rolę, gdyż pozwala ocenić czy Autorka pracy planuje zastosować właściwe i optymalne metody badawcze dla zrealizowania celu pracy. Z przyjemnością czytałem tą część dysertacji gdyż w sposób encyklopedyczny, przejrzysty i przystępny przedstawiono w niej najważniejsze fakty i teorie. Na ich podstawie Doktorantka wyprowadziła podstawowe tezy i zamierzenia pracy, a przy tym napisano ją jasnym i precyzyjnym językiem naukowym. Wszystko to świadczy o dużej wiedzy Autorki pracy i jej dobrym przygotowaniu teoretycznym.

Odrębna część pracy składa się z 3 rozdziałów, podzielonych na 12 podrozdziałów szczegółowo omawiających wyniki badań własnych Autorki. Ta część kończy się podsumowaniem uzyskanych wyników, spisem odnośników literaturowych, tabel i rysunków. Zawiera ona wyniki badań uzyskanych przez Doktorantkę, ich analizę oraz wnioski podsumowujące całość przeprowadzonych eksperymentów. Dla każdego z dwu badanych krzemianów i dwu glinokrzemianów zastosowano ten sam schemat – każdemu z nich poświęcono samodzielny podrozdział w którym scharakteryzowano właściwości strukturalne matrycy, rezultaty pomiarów widm emisji i wzbudzenia, ich analizę oraz wyniki uzyskane poprzez zmianę temperatury pomiaru, stężenia domieszki oraz atmosfery hodowli materiału. Każdy podrozdział kończą wnioski końcowe.

Wyniki uzyskane w recenzowanej pracy należy uznać za bardzo wartościowe ze względu na ich wysoką jakość i naukową wagę. Za szczególnie ważne osiągnięcia Doktorantki uważam

1. opracowanie nowych metod syntezy krzemianów $K_4BaSi_3O_9$ i $K_4SrSi_3O_9$ oraz glinokrzemianów $MgCa_4Al_2Si_3O_{14}$ i $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$ domieszkowanych jonami Eu^{3+} , Ce^{3+} i Eu^{2+} . Opracowano procedury wykorzystujące reakcje w ciele stałym, ale również syntezy zol-żelowe. Pozwoliło to na znaczną redukcję czasu i temperatury procesu, obniżając tym samym koszty otrzymywania tych luminoforów. Dobór materiałów do badań był przemyślany i logiczny. Ich struktura zmieniała się od regularnej dla $K_4SrSi_3O_9$, tetragonalnej dla melilitu $MgCa_4Al_2Si_3O_{14}$, ortorombowej dla $K_4BaSi_3O_9$ i hexagonalnej dla kordierytu $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$. Tetraedry krzemianowe tworzyły w nich kolejno struktury, cykliczne 12-to członowe, pierścieniowe 5-członowe, łańcuchowe i cykliczne z utworzeniem kanałów jonowych. Pozwoliło to znaleźć korelacje między strukturą materiału a właściwościami spektroskopowymi wprowadzonej do niego domieszki.
2. wykazanie iż tzw. „sztywność matrycy” nie jest wskaźnikiem efektywności emisji pochodzącej od jonów Eu^{2+} , ani jej temperaturowej stabilności. Udowodniono to badając wydajność emisji dla tak różnych pod względem „sztywności” matryc jak, $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$,

$\text{K}_4\text{BaSi}_3\text{O}_9$ i $\text{MgCa}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{14}$, charakteryzowanych odpowiednio parametrami 0.5, 0.33 i 0.29. Należy nadmienić, iż termin „sztywności” w sensie stosowanym w badaniach efektywności emisji nie ma nic wspólnego z pojęciem fizycznym określanym prawem Hooke’a, modułem Younga, współczynnikiem Poissona czy modułem ścisłości.

3. potwierdzenie iż wymiana kationu berylowca w krzemianach $\text{K}_4\text{SrSi}_3\text{O}_9$ i $\text{K}_4\text{BaSi}_3\text{O}_9$, a więc zwiększenie promienia kationu zastępowanego jonem optycznie aktywnym, prowadzi do zwiększenia stabilności temperaturowej emisji jonu Eu^{3+} , gdyż temperatura wygaszania $T_{1/2}$ rośnie z 250°C do 340°C . Skorelowano to z długością wiązania metal-tlen, wyjaśniając iż im dłuższe wiązanie tym większa energia jest niezbędna do przeniesienia elektronu z atomu tlenu do lantanowca. W rezultacie, im wyższa energia przejścia CT tym mniejsze prawdopodobieństwo niepromienistego transferu energii lantanowca i tym wyższa stabilność temperaturowa emisji.
4. opracowanie nowej metody wyznaczania przerwy energetycznej badanych materiałów i umiejscowienia w niej poziomów $4f$ i $4f^{n-1}5d$ jonów lantanowców na drugim i trzecim stopniu utlenienia w obecności jonów Eu^{2+} . Metoda ta jest konkurencyjna i eksperymentalnie prostsza w stosunku do modelu Dorenbosa.
5. zaproponowanie efektywnej metody syntezy badanych luminoforów z użyciem wygrzewania w próżni i atmosferze redukującej. Uzyskane w gazie H_2/N_2 materiały cechuje przesunięcie maksimum szerokopasmowej emisji w kierunku czerwieni w wyniku zmiany miejsca obsadzania jonów Eu^{2+} w sieci materiału. Zmiana atmosfery syntezy skutkuje również obniżeniem stabilności temperaturowej emisji jonów Eu^{2+} i Ce^{3+} .

Rezultaty uzyskane w pracy doktorskiej rzucają zupełnie nowe światło na kwestię mechanizmów rządzących emisją jonów europu i ceru w matrycach krzemianów i glinokrzemianów. Przeprowadzone eksperymenty oraz uzyskane wyniki miały charakter poznawczy, a również mają potencjał aplikacyjny.

Dysertacja została napisana dobrą polszczyzną. Jej szata graficzna jest urozmaicona i bogata. Tekst, tabele i rysunki zostały przygotowane starannie i profesjonalnie. Mimo to zauważyłem szereg błędów wynikających z pomyłek literowych, różnorodnych skrótów myślowych oraz braku konsekwencji w stosowaniu prawidłowej nomenklatury naukowej.

- rys. 8, 9, 10 na str. 30,31 – brak skali energii na osiach pionowych,
- str. 41 – opis struktury i rys. 11 bez odnośnika literaturowego,
- str. 43 - błędny zapis grupy przestrzennej,



- niekonsekwencja w stosowaniu w pracy zapisu grup przestrzennych w nomenklaturze międzynarodowej, podczas gdy symetrię węzłów sieci określano w zapisie Schönflisa (np. str. 44) - spektroskopisci preferują nazewnictwo Schönflisa.
- w wielu miejscach pracy błędnie zastosowano określenia „liczba” i „ilość”. Do opisu obiektów policzalnych stosuje się termin „liczba”, np. liczba położeń (str. 10, 60), liczba naroży (str. 39), itd.
- wiele innych usterek zazaczyłem w tekście dysertacji, w niniejszej opinii wymieniałem te które uznałem za istotne.

Jednakże, gdy zważy się iż Dysertacja liczy 159 stron, liczba pomyłek i niefortunnych sformułowań nie jest zbyt duża.

Pod względem merytorycznym dysertacja nie zawiera istotnych uchybień. Mam jedynie kilka uwag wynikających z mojego niedosytu informacji, które oczekiwałem uzyskać czytając tą pracę. Oto one:

- (1) Tabela 26 na str. 146 porównuje zbadane materiały pod względem charakteryzujących je parametrów: wielkości przerwy energetycznej, sztywności matrycy, długości wiązania kation-tlen, atmosfery wygrzewania, temperatury wygaszania luminescencji $T_{1/2}$, wysokości bariery energetycznej termicznego wygaszania luminescencji i maksimum szerokopasmowej emisji. Z przedstawionego w ten sposób zestawienia właściwości fizykochemicznych badanych luminoforów nie wynika który z nich spełnia oczekiwania badacza i powinien mieć najwyższy priorytet aplikacyjny. Brakuje tutaj słownego opisu i komentarza Doktorantki na ten temat. W tym miejscu należało wymienić wszystkie epokowe odkrycia płynące z wykonanych badań i ich znaczenie dla rozwoju nauki i pożytku aplikacyjnego.
- (2) Jony lantanowców wprowadzone w formie domieszki zajmują w badanych matrycach określone węzły sieci o różnej symetrii. Obsadzając pozycje jonów magnezu, wapnia lub strontu, przyjmują symetrię C_4 w melilicie, C_s w ortorombowym $K_4BaSi_3O_9$, C_3 w regularnym $K_4SrSi_3O_9$ oraz D_3 w kordierycie. Czy fakt ten znajduje potwierdzenie w obserwowanych widmach emisji i wzbudzenia. Można to wywnioskować z liczby i typu obserwowanych przejść energetycznych określając liczbę obserwowanych składowych Starkowskich z wyznaczoną teoretycznie - wyprowadzoną z symetrii węzła sieci obsadzonego jonem lantanowca,
- (3) Interesujący jest problem lokowania się jonów optycznie aktywnych w kanałach i pozycjach międzywęzłowych. Czy możliwe jest zidentyfikowanie pasm świadczących o obsadzie tych pozycji.
- (4) Nie rozstrzygnięto problemu czy istnienie defektów sieciowych opisanych dla $K_4BaSi_3O_9$ na str. 42, 43 znajduje odzwierciedlenie w badaniach spektroskopowych. Dotyczy to również

przypadków kiedy jon lantanowca obsadza kanały i pozycje w 5-cio- i 12-to członowych lukach w strukturze badanych materiałów.

- (5) Jako specjalista w zakresie spektroskopii oscylacyjnej brakuje mi w pracy pomiarów widm w podczerwieni i Ramana oraz ich analizy potwierdzającej wnioski dotyczące struktury badanych luminoforów, a w tym, nieporządku w sieciach krzemianów i glinokrzemianów.

Moje zastrzeżenia mają jedynie charakter informacyjny, a ich rola polega na zwróceniu uwagi na fakty, które wymagają korekty przy przygotowaniu wyników tych badań do publikacji. Naukową wartość pracy oceniam bardzo wysoko. Uzyskane rezultaty wnoszą do literatury światowej istotny wkład, który pozwoli innym autorom wykorzystanie tych danych w analizie ich wyników badawczych. Autorka wykazała w pracy bardzo dobre opanowanie wiedzy teoretycznej w zakresie problematyki rozprawy oraz umiejętność interpretacji uzyskanych wyników. Dojrzałość naukowa Doktorantki została potwierdzona poprzez opublikowanie w dobrych i bardzo dobrych czasopismach ośmiu prac z jej udziałem (trzy prace w *Journal of Luminescencje*, trzy prace w *Optical Materials* jedna praca w *Materials and Devices Proceedings of SPIE (2014)* oraz jedna praca w *Journal of the American Ceramic Society*). Sumaryczny Impact Factor tych publikacji wynosi 17,305 oraz 240 punktów z listy Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego, co jest wynikiem bardzo przyzwoitym. Wyniki tych badań 14-krotnie prezentowano na konferencjach międzynarodowych w formie posterów i komunikatów, a w tym siedmiokrotnie na konferencjach międzynarodowych krajowych oraz siedmiokrotnie za granicą.

Przedstawiona mi do recenzji praca w pełni odpowiada wymogom i kryteriom Ustawy z dnia 14. 03. 2003 r. o Stopniach i Tytułach Naukowych oraz spełnia warunki określone w Rozporządzeniu Ministra Edukacji Narodowej i Sportu z dnia 15. 01. 2004 w sprawie szczegółowego trybu przeprowadzania czynności w przewodzie doktorskim, habilitacyjnym oraz w postępowaniu do tytułu profesora. Tryb postępowania w niniejszym przewodzie wynika z art. 33 pkt. 1 ustawy z dnia 18. 03. 2011 r. (Dz.. U. nr 84, poz. 455). Osiągnięcia Doktorantki w pełni uzasadniają nadanie jej stopnia doktora nauk chemicznych. Wnoszę o dopuszczenie mgr Dagmary Stefańskiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Równocześnie wnioskuję o wyróżnienie jej dysertacji, gdyż uważam iż znacznie przekracza ona zwyczajowy zakres i zawartość prac tego typu. Moja opinia na ten temat wynika również z faktu iż Doktorantka uczestniczyła w opracowaniu 3 zgłoszeń patentowych oraz w badaniach dwukrotnie wyróżnionych na Targach *Technicon* Innowacje w Gdańsku w latach 2012 i 2013. Ponadto, była kierownikiem jednego projektu NCN-u, wykonawcą 4 grantów NCN i POIG oraz odbyła szkolenie Fundacji na Rzecz Nauki Polskiej, dotyczącego komercjalizacji wyników badań naukowych.