

## Recenzja

rozprawy doktorskiej **mgr inż. Agaty Górny**  
z tytułowanej:

**„Szkła wykazujące emisję światła białego”.**

Recenzja opracowana na zlecenie Rady Naukowej Instytutu Chemii  
Wydziału Nauk Ścisłych i Technicznych Uniwersytetu Śląskiego

### I. Wstęp

Przedłożona mi do recenzji rozprawa doktorska Pani mgr inż. Agaty Górny pt. „Szkła wykazujące emisję światła białego” została wykonana w Instytucie Chemii Wydziału Nauk Ścisłych i Technicznych Uniwersytetu Śląskiego. Funkcję promotora rozprawy doktorskiej pełniła prof. dr hab. inż. Joanna Pisarska. Zagadnienia poruszane w niniejszej dysertacji leżą w zakresie badań realizowanych przez Panią Profesor, wybitną specjalistkę w zakresie otrzymywania oraz charakterystyki materiałów szklanych o właściwościach optycznych, domieszkowanych jonami ziem rzadkich oraz metali przejściowych.

### II. Uzasadnienie podjęcia tematyki badań

Tematyka badawcza recenzowanej pracy doskonale wpisuje się w nurt zagadnień związanych z poszukiwaniem nowych materiałów emitujących światło białe, które z powodzeniem mogą być

wykorzystane do produkcji diod elektroluminescencyjnych czy też lamp fluorescencyjnych. Wykorzystanie jako matrycy dla jonów lantanowców szkieł nieorganicznych stwarza możliwość otrzymania materiału trwałego, odpornego na fotodegradację, stabilnego termicznie oraz emitującego jednorodne światło. Ponadto zbadanie wpływu różnych czynników na właściwości luminescencyjne otrzymanych materiałów oraz określenie charakteru przejść donorowo-akceptorowych podnosi wartość poznawczą podjętej tematyki badawczej.

### III. Ocena formalno-merytoryczna rozprawy doktorskiej

Tytuł przedstawionej mi do recenzji pracy został poprawnie zdefiniowany przez Doktorantkę i w pełni odpowiada przedstawionym w pracy wynikom badań. Praca doktorska została napisana w języku polskim w klasycznym układzie typowym dla prac eksperymentalnych. Całość liczy 162 strony, została zilustrowana 102 rysunkami oraz 36 tabelami i zawiera następujące elementy tj.: wprowadzenie, część literaturową, cel i zakres pracy, część eksperymentalną wraz z opisem syntez i metod badawczych, analizę wyników badań, podsumowanie oraz dorobek naukowy Doktorantki. Pracę wieńczy spis literatury zawierający 182 pozycje literaturowe, które są ściśle powiązane z tematyką prowadzonych przez Autorkę badań naukowych, w tym również w pozycji 148 publikację, której jest współautorką. W pracy zabrakło listy skrótów, którą zwyczajowo umieszcza się na początku rozprawy doktorskiej, aby ułatwić czytelnikowi sprawne poruszanie się w gąszczu skrótów np. CCT, CIE, LED oraz streszczenia pracy w języku angielskim.

Biorąc pod uwagę stronę edytorską rozprawy doktorskiej nie mam większych zastrzeżeń. Rysunki oraz tabele zostały wykonane starannie, a język użyty przez Doktorantkę świadczy o zrozumieniu prowadzonych przez nią badań. Zauważone błędy oraz nieścisłości przedstawię na końcu recenzji.

Rozprawę doktorską mgr inż. Agaty Górny rozpoczyna krótkie wprowadzenie, które już na początku kieruje uwagę czytelnika na główne aspekty badań naukowych przedstawionych w

niniejszej rozprawie doktorskiej. Doktorantka w telegraficznym skrócie przedstawia obiekty swoich badań oraz charakteryzuje parametry takie jak: współczynnik fluorescencji Y/B, współrzędne chromatyczności CIE oraz temperaturę barwową CCT, które pozwalają określić zdolność otrzymanych materiałów do emisji światła białego. Nie mam większych uwag do tego rozdziału, może jedynie zabrakło mi jednego lub dwóch zdań, które z większym przekonaniem wykazałyby przewagę szkieł nieorganicznych nad innymi matrycami w generowaniu światła białego.

Przegląd literaturowy zajmujący 59 stron Doktorantka podzieliła na trzy podrozdziały, każdy z nich prezentuje aktualny stan wiedzy dotyczący szkieł nieorganicznych odpowiednio pojedynczo, podwójnie i potrójnie domieszkowanych jonami ziem rzadkich. W pierwszym podrozdziale Autorka szczegółowo omówiła efekty badań naukowców, analizując rezultaty badań pod kątem wykorzystanego jonu oraz stężenia domieszki. Najwięcej uwagi poświęciła szkłom domieszkowanym jonami dysprozu, które są obiecującymi emiterami światła białego ze względu na trzy pasma emisyjne w zakresie: niebieskim, żółtym i czerwonym. W tym fragmencie krok po kroku przedstawiła liczne przykłady otrzymanej białej emisji w zależności od rodzaju matrycy szklistej, stężenia jonów  $Dy^{3+}$ , dodatku modyfikatorów (sole metali alkalicznych, halogenki metali) oraz odpowiedni dobór długości fali wzbudzenia. W następnym rozdziale dysertacji Doktorantka odniosła się do układów podwójnie domieszkowanych uwzględniając zarówno dwie domieszki jonów ziem rzadkich jak i układy mieszane zawierające jon lantanowca oraz jon metalu przejściowego. W tym rozdziale podobnie jak i w poprzednim Autorka dysertacji przedstawiła liczne przykłady układów emitujących światło białe analizując transfer energii pomiędzy jonami. Szczególną uwagę zwróciła ku układom zawierającym jonu  $Ce^{3+}$  oraz jony  $Tb^{3+}$  albo  $Sm^{3+}$  oraz układom  $Tb^{3+}$  i  $Eu^{3+}$ . Natomiast w przypadku układów mieszanych scharakteryzowała m.in. szkła cynkowo-fosforanowe domieszkowane jonami  $Ag^+$  i  $Sm^{3+}$ , fluorkowo-fosforanowe domieszkowane jonami  $Eu^{3+}$  i  $Sn^{2+}$  oraz kilka innych układów. Ostatni rozdział został poświęcony szkłom potrójnie domieszkowanym jonami lantanowców. Doktorantka przedstawiła różne układy

analizując właściwości spektroskopowe głównie pod kątem zmian stężenia jonów donora oraz akceptora na procesy przekazywania energii wzbudzenia między jonami lantanowców. W mojej ocenie przegląd literaturowy został dobrze przygotowany, a wybrane przez Doktorantkę zagadnienia są ściśle związane z zakresem zaplanowanych badań i na pewno są pomocne podczas dyskusji wyników własnych.

W kolejnym rozdziale mgr inż. Agata Górny przedstawiła cel badań, którym było poszukiwanie nowych szkieł nieorganicznych przydatnych do emisji światła białego. Realizując w/w cel pracy Doktorantka wyznaczyła szereg zadań, począwszy od otrzymania trzech rodzajów szkieł domieszkowanych trójwartościowymi jonami lantanowców, poprzez wykonanie pełnej analizy spektroskopowej, aż po analizę procesów transferu energii i wyznaczenie parametrów chromatyczności, które ściśle związane są z oceną przydatności materiałów do emisji światła białego. W mojej opinii cel pracy został jasno określony, a zadania badawcze odpowiednio dobrane, tak aby z sukcesem zrealizować wyznaczony cel.

Część eksperymentalną rozpoczyna opis syntezy szkieł oraz ich składów przedstawionych w tabelach. W mojej ocenie opis syntezy szkieł jest zbyt lakoniczny, ale rozumiem Doktorantkę, która zapewne nie chciała zdradzać wszystkich tajemnic związanych ze żmudnym i czasochłonnym procesem ich otrzymywania. Natomiast zaprezentowany w dalszej części opis metod badawczych nie odbiega swoją zawartością od zwyczajowo przyjętych w redagowaniu prac eksperymentalnych.

Przechodząc do najciekawszej części rozprawy doktorskiej, prezentującej rezultaty przeprowadzonych badań, chciałabym na samym początku podkreślić, że Doktorantka zrealizowała wszystkie elementy będące założeniami pracy doktorskiej. W mojej ocenie na szczególne uznanie zasługuje rzetelna dyskusja uzyskanych wyników w odniesieniu do prawidłowo dobranych pozycji literaturowych.

Lwią część wyników własnych stanowią rezultaty badań naukowych dotyczących szkieł germanianowych domieszkowanych: pojedynczo, podwójnie i potrójnie jonami lantanowców. Jako

pojedynczą domieszkę Doktorantka wykorzystała jony  $Dy^{3+}$ , które wykazują znaczną emisję w zakresie światła niebieskiego i żółtego, a kontrola intensywności tych pasm może prowadzić do uzyskania światła białego. W pierwszym etapie badań Doktorantka dokonała analizy wpływu stężenia aktywatora na wartości parametru Y/B, współrzędne chromatyczności CIE oraz temperaturę barwową CCT. Otrzymane parametry jednoznacznie wskazują, że uzyskano jedynie emisję w zakresie światła żółtego. W związku z tym Doktorantka podjęła próbę wprowadzenia modyfikatorów tlenkowych i fluorkowych. Z zaproponowanych przez nią trzech układów modyfikatorów i po przeprowadzeniu wielu syntez, z sukcesem otrzymała szkła germanianowe domieszkowane jonami  $Dy^{3+}$  z modyfikatorami BaO/BaF<sub>2</sub> w różnym stosunku. Przeprowadzone badania wykazują, że dla zaproponowanych układów nie można otrzymać emisji światła białego. W związku z tym w kolejnym etapie Autorka dysertacji podjęła próbę uzyskania materiału emitującego światło białe poprzez wykorzystanie jonów  $Dy^{3+}$  oraz innego jonu  $Ln^{3+}$ . Zaproponowała użycie następujących jonów  $Ln^{3+}$ :  $Ce^{3+}$ ,  $Tm^{3+}$ ,  $Eu^{3+}$ ,  $Tb^{3+}$ ,  $Sm^{3+}$ ,  $Pr^{3+}$ , dla których wcześniej wykonała charakterystykę spektroskopową oraz wyznaczyła parametry CIE i CCT. Na podstawie analizy diagramów energetycznych jonów  $Ln^{3+}$  zaproponowała domieszkowanie szkieł germanianowych następującymi parami lantanowców:  $Dy^{3+}/Tb^{3+}$ ,  $Dy^{3+}/Eu^{3+}$ ,  $Dy^{3+}/Sm^{3+}$ ,  $Dy^{3+}/Pr^{3+}$ , w których jony  $Dy^{3+}$  będą pełnić rolę donora energii wzbudzenia oraz  $Ce^{3+}/Dy^{3+}$ ,  $Tm^{3+}/Dy^{3+}$  oraz, w których to parach jony  $Dy^{3+}$  będą pełnić rolę akceptora energii wzbudzenia. Dzięki żmudnej i czasochłonnej pracy Doktorantka otrzymała bardzo bogaty i różnorodny materiał badawczy. Spośród przebadanych materiałów dwa układy  $Ce^{3+}/Dy^{3+}$ ,  $Tm^{3+}/Dy^{3+}$  są obiecujące dla emisji światła białego. W mojej opinii ważnym aspektem poznawczym pracy było wykazanie procesu transferu energii wzbudzenia zarówno od  $Dy^{3+}$  do  $Pr^{3+}$  jak i od  $Pr^{3+}$  do  $Dy^{3+}$ . W przypadku szkieł germanianowych potrójnie domieszkowanych jonami lantanowców Doktorantka zaproponowała dwa układy:  $Dy^{3+}/Tb^{3+}/Eu^{3+}$  oraz  $Dy^{3+}/Tb^{3+}/Sm^{3+}$ . Dogłębna analiza spektroskopowa pokazała, że otrzymane materiały nie wykazują emisji zbliżonej do światła białego. Tak jak pisze Doktorantka

„w przeciwieństwie do wcześniej badanych szkieł domieszkowanych”, w tym momencie proszę o słowo komentarza, ponieważ powyższe stwierdzenie jest dla mnie niejasne (str. 116).

W kolejnym rozdziale Doktorantka opisała badania, które są rezultatem wprowadzenia do szkieł germanianowych czynnika szkłotwórczego jakim był  $B_2O_3$  w różnym stosunku molowym. Jako domieszkę zastosowała ponownie jony  $Dy^{3+}$ . Wraz ze wzrostem stężenia  $B_2O_3$  zauważono przesunięcie współrzędnych chromatyczności w kierunku światła białego. Analizując parametry: Y/B i CIE Doktorantka potwierdziła, że szkła boranowe pojedynczo domieszkowane jonami  $Dy^{3+}$  są bardziej obiecujące dla emisji światła białego niż szkła germanianowe. W związku z tym stwierdzeniem kolejnym etapem badań była synteza szkieł boranowych modyfikowanych różnymi układami modyfikatorów MO/MF<sub>2</sub> gdzie (M = Ca, Sr lub Ba). Doktorantka syntezowała 15 próbek szkieł boranowych domieszkowanych jonami  $Dy^{3+}$  zawierających modyfikatory tlenkowe i/lub fluorkowe. Szczegółowa analiza parametrów CIE, Y/B and CCT pokazuje, że niestety modyfikacja szkieł boranowych nie wpłynęła istotnie na barwę emitowanego promieniowania. Kolejnym etapem badań było wprowadzenie tlenku ołowiu do matrycy boranowej i ponowna analiza wszystkich parametrów. Co dało efekt w przesunięciu parametrów CIE w kierunku punktu centralnego. Najlepsze efekty Doktorantka uzyskała dla układu  $B_2O_3:PbO = 2:1$ . Natomiast częściowe zastąpienie PbO fluorkiem ołowiu było najkorzystniejszym rozwiązaniem z punktu widzenia otrzymywania światła białego.

Rozprawę doktorską kończy dwustronicowy rozdział „*Podsumowanie*”. Jest to syntetyczne przedstawienie największych osiągnięć, uzyskanych podczas realizacji pracy doktorskiej. Analizując ten rozdział pracy z całym przekonaniem mogę powiedzieć, że cel naukowy jaki postawiła sobie na samym początku Doktorantka został w pełni zrealizowany.

Uzupełniając uwagi, które zasygnalizowałam wcześniej, czytając pracę zauważyłam pewne niezgodności. Nasunęły mi się też pytania, w związku z powyższym proszę o ustosunkowanie się do nich:

1. Str. 1. Zdanie „Zazwyczaj w produkcji diod LED wykorzystuje się dwa lub trzy luminofory emitujące różne barwy promieniowania, których połączenie umożliwia emisję światła białego” oraz zadanie następane „Wiele materiałów wykorzystywanych w produkcji diod LED opartych jest na domieszkowaniu matrycy dwoma lub trzema luminoforami” informują czytelnika o tym samym, sugeruję jedno z nich usunąć.
2. Biorąc pod uwagę niekorzystny wpływ grup  $\text{OH}^-$  na luminescencje jonów lantanowców w układach szklistych, zabrakło mi widm w podczerwieni, które w pełni potwierdzają wyeliminowanie tych grup z matrycy podczas syntezy.
3. Str. 10. Zdanie „...badali szkła fosforanowe pojedynczo domieszkowane różnym stężeniem jonów  $\text{Dy}^{3+}$ ...” powinno zostać zmienione na „... badali szkła fosforanowe pojedynczo domieszkowane jonami  $\text{Dy}^{3+}$  o różnym stężeniu..”.
4. Czy Doktorantka próbowała wzbudzić układ zawierający  $\text{PbWO}_4$  oraz  $\text{Dy}^{3+}$  długością fali = 240 nm, tak aby uzyskać transfer energii od  $\text{WO}_4^{2-}$  do  $\text{Dy}^{3+}$ ?
5. Podsumowując wyniki badań naukowych zwykle zastanawiamy się jakie będą dalsze perspektywy badawcze, w jakim kierunku chcemy iść. W związku z tym, że takiej informacji zabrakło w pracy doktorskiej, proszę o odpowiedź na to pytanie podczas publicznej obrony.

Kończąc recenzję chciałabym dodać, że rezultaty badań naukowych Pani mgr Agaty Górny zostały już częściowo opublikowane. Jej dorobek naukowy jest imponujący. Doktorantka jest współautorka 18 publikacji z czego 16 zostało opublikowanych w czasopismach z listy JCR. Pani mgr inż. Agata Górny podczas realizacji pracy doktorskiej również aktywnie prezentowała rezultaty badań naukowych na konferencjach naukowych (12). Ponadto o charakterze aplikacyjnym realizowanych badań świadczą dwa zgłoszenia patentowe, których to Doktorantka jest współautorką. Warty podkreślenia jest fakt, że badania przeprowadzone w ramach niniejszej pracy były finansowane przez Narodowe Centrum Nauki.

#### IV. Podsumowanie

Podsumowując niniejszą ocenę rozprawy doktorskiej uważam, że struktura pracy oraz prezentowane w niej treści nie budzą zastrzeżeń. Zadania badawcze jakie postawiła przed sobą Doktorantka zostały dobrze zaplanowane oraz zrealizowane. Liczba otrzymanych nowych materiałów jest imponująca, a wykonane badania spektroskopowe oraz ich dogłębna charakterystyka w pełni potwierdzają wiedzę i umiejętności Doktorantki do samodzielnej pracy naukowej.

W moim przekonaniu stwierdzam, że przedłożona mi do oceny rozprawa doktorska spełnia warunki ujęte w art. 13 ust. 1 ustawy o stopniach naukowych i tytule i naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki z dnia 14 marca 2003 roku (Dz. U. z 2017 r., poz. 1789) oraz art. 179 ustawy z dnia 3 lipca 2018 r. przepisy wprowadzające ustawę Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz.U. z 2018 r. poz. 1669), a także zwyczajowe kryteria stawiane rozprawom doktorskim. Z pełnym przekonaniem wnioskuję do Rady naukowej Instytutu Chemii Uniwersytetu Śląskiego o dopuszczenie Pani mgr inż. Agaty Górny do dalszych etapów przewodu doktorskiego i do publicznej obrony rozprawy doktorskiej.

*B. Grobelna*