

Profesor dr hab. Witold Ryba-Romanowski

Wrocław, 2022.01.21

Instytut Niskich Temperatur

I Badań Strukturalnych PAN im. W. Trzebiatowskiego

Ul. Okólna 2, 50-422 Wrocław

Recenzja Rozprawy Doktorskiej

mgr inż. Agaty Górny

„Szklą wykazujące emisję światła białego”

Przedłożona do recenzji rozprawa doktorska została wykonana w Instytucie Chemii Wydziału Nauk Ścisłych i Technicznych Uniwersytetu Śląskiego. Promotorem rozprawy jest prof. dr hab. Joanna Pisarska. Rozprawa liczy 162 strony, w tym 3 strony zawierające wykaz publikacji współautorstwa Autorki, dwie strony zawierające wykaz jej 12 prezentacji konferencyjnych i 2 patentów, oraz 9 stron bibliografii zawierającej 182 pozycje literaturowe. Rozprawa jest podzielona formalnie na 6 rozdziałów. Pierwszy nich, zatytułowany „Wprowadzenie” przedstawia bardzo zwięźle zagadnienia związane z właściwościami luminescencyjnymi materiałów, w szczególności szkieł nieorganicznych z domieszkami jonów ziem rzadkich. Opisując ich wykorzystanie w technice i technologii nowych źródeł światła białego Autorka wprowadza definicje podstawowych parametrów, między innymi współczynnika fluorescencji Y/B, współrzędne chromatyczności CIE, temperaturę barwową CCT, oraz czystość barwy CP. Powyższe parametry, wyznaczone w procedurze obróbki wyników pomiarów, umożliwiają porównanie przydatności badanych materiałów luminescencyjnych dla praktyki.

Kolejny rozdział, zatytułowany „Przegląd literaturowy” opisuje publikowane dotąd badania dotyczące właściwości luminescencyjnych domieszkowanych szkieł nieorganicznych, przedstawiając w ten sposób stan wiedzy w zakresie ich zdolności do emisji światła białego. Rozdział ten, dość obszerny, zamieszczony na stronach 4-62 zawiera krótkie streszczenia ponad stu publikacji, przytaczając stechiometrie badanych układów szklanych i ilustrując najważniejsze wyniki na rysunkach i w tabelach. Jest to ważna część rozprawy ponieważ

pozwała czytelnikowi ocenić oryginalność wyników badań własnych omawianych w dalszej części i ich znaczenie dla stanu wiedzy w rozważanej tematyce. Ponadto, dokumentuje dobre przygotowanie Autorki do realizacji zaplanowanych badań.

Zakres zaplanowanych badań i cel pracy sprecyzowano na stronie 63. Deklarowany cel pracy: „otrzymanie wybranych szkieł germanianowych, germanianowo-boranowych i boranowych domieszkowanych pojedynczo, podwójnie i potrójnie jonami lantanowców oraz zbadanie ich właściwości spektroskopowych pod kątem emisji światła białego” implikuje niezwykle obszerne przedsięwzięcia badawcze. W istocie, planowany zakres badań wytworzonych próbek szkieł obejmuje między innymi „zbadanie procesów transferu energii wzbudzenia w szklach współdomieszkowanych jonami lantanowców”, „określenie wpływu stężenia jonów donora i akceptora na procesy przekazywania energii wzbudzenia między jonami lantanowców” i nie rozprasza niepokojącego wrażenia, że zamierzony cel jest nadmiernie ogólny i może być trudny w realizacji.

Rozdział zatytułowany: „Część Eksperymentalna” obejmuje zwięzły opis procedury syntezy szkieł, szczegółowe informacje dotyczące składu chemicznego syntezowanych układów przedstawione w postaci tabel oraz niezwykle lakoniczną notatkę o stosowanych metodach badawczych. Przegląd zawartości tabel pokazuje, że w szklach rozważanych w rozprawie kluczową domieszką są jony trójwartościowego dysprozu ( $Dy^{3+}$ ). W szeregu układów obok jonów  $Dy^{3+}$  wprowadzono dodatkowo wybrane domieszki jonów lantanowców dążąc do uzyskania luminescencji możliwie bliskiej charakterystyce światła białego. Jak wspomniałem, powyżej opis metod badawczych jest bardzo ubogi i pomija szereg informacji istotnych dla oceny wiarygodności wyników badań własnych. W szczególności, nie wiadomo czy zapisane widma luminescencji były korygowane uwzględniając zależność czułości spektrofluorymetru i detektora od długości fali światła i jakie były ustawienia szerokości spektralnej przyrządu. Czytelnik nie znajduje także opisu wytworzonych próbek. Nie wiadomo czy wymiary próbek dla wszystkich układów są podobne, jaki jest stan powierzchni próbek (ściany polerowane lub matowe). Szkoda, że nie zapisano przeglądowych przynajmniej widm absorpcyjnych. Pozwalają one często wyprowadzić wartościowe informacje o charakterze ilościowym z prostych wyników o charakterze jakościowym. Na przykład z widm luminescencji  $Dy^{3+}$  na Rys. 46 (b) można wyprowadzić cenne informacje wykorzystując widmo absorpcyjne zapisane w pobliżu długości fali wzbudzenia 388 nm. Faktycznie, wykorzystując relacje Lamberta-Beera łatwo oszacować stopień absorbowanej intensywności światła wzbudzającego, i w korelacji z mierzonymi czasami życia luminescencji wyznaczyć

udziały procesów obsadzania i relaksacji poziomu luminescencyjnego w zależności od stężenia domieszki.

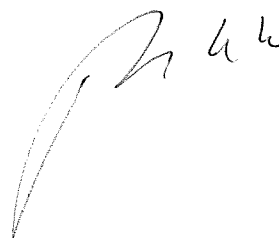
W kolejnej części rozprawy zatytułowanej „Analiza wyników badań własnych” Autorka przedstawiła wyniki pomiarów, analizę uzyskanych danych, uogólnienia dotyczące oddziaływań domieszka-matryca i oddziaływań między jonami domieszek. Wyniki te zostały usystematyzowane w powielanym schemacie obejmującym widma luminescencji, widma wzbudzenia luminescencji, kinetyki zaniku luminescencji, tabele zawierające obliczone współczynniki chromatyczności CIE i temperatury barwowe CCT, współczynniki intensywności Y/B, oraz diagramy CIE. Obszerny zbiór wyników eksperymentalnych został poddany analizie która umożliwiła sformułowanie racjonalnych wniosków i uogólnień dotyczących właściwości luminescencji trójwartościowych jonów dysprozu w wieloskładnikowych szklach germanianowych, germanianowo-boranowych i boranowych. Stwierdzono, że szkła germanianowe wykazują luminescencję w obszarze żółtym lub zielono-żółtym niezależnie od stężenia jonów dysprozu i zmian modyfikatora. Analiza sporządzonego diagramu CIE wskazuje, że szkła germanianowo-boranowe domieszkowane jonami dysprozu wykazują także luminescencję w zakresie zielono-żółtym, ale wraz ze wzrostem zawartości  $B_2O_3$  współrzędne chromatyczności przesuwają się w kierunku obszaru białego. Analiza wyników badań luminescencji dysprozu w szklach boranowych w zależności od stężenia modyfikatorów tlenkowych i fluorkowych  $MO/MF_2$  ( $M = Ca, Sr, Ba$ ) wykazała, że liniową zależność współczynnika Y/B i temperatury barwowej CCT uzyskuje się dla układu boranowego zawierającego modyfikatory  $BaO/BaF_2$ . Inne ważne osiągnięcia rozprawy, to wnioski sformułowane w wyniku prób uzyskania światła białego w szklach germanianowych zawierających  $Dy^{3+}$  i dodatkowe luminescencyjne jony lantanowców. Stwierdzono w szczególności, że najkorzystniejsze współrzędne CIE wykazują układy  $0.75\%Ce^{3+}/0.5\%Dy^{3+}$  i  $1.0\%Ce^{3+}/0.5\%Dy^{3+}$ . Korzystne parametry zbliżone do obszaru światła białego uzyskano także dla układów  $0.5\%Dy^{3+}/0.5\%Tm^{3+}$  i  $0.5\%Dy^{3+}/0.1\%Tm^{3+}$ .

Uważam, że redakcja rozprawy jest poprawna, rysunki i tabele są czytelne, nie zauważyłem błędów gramatycznych i zecerskich. Nie mogę jednak pozostawić bez komentarza zdania: „ $^4F_{9/2} - ^6H_{15/2}$  wykazuje charakter dipolowo-magnetyczny, natomiast przejście  $^4F_{9/2} - ^6H_{13/2}$  ma charakter dipolowo-elektryczny i silnie zależy od lokalnego otoczenia jonów dysprozu”. które znajduje się na stronie 74. Otóż, wewnątrz konfiguracji  $4f^n$  jonów lantanowców dozwolone są przejścia dipolowo-magnetyczne dla których  $\Delta J = 0, 1$ , z wyłączeniem przejść  $0 \leftrightarrow 0$ , które są zabronione. Zatem przejście  $^4F_{9/2} - ^6H_{15/2}$  nie wykazuje

charakteru dipolowo-magnetycznego. Trzeba przy tym pamiętać, że nawet gdy przejścia te są dozwolone to ich intensywność jest zwykle dużo mniejsza od intensywności wymuszonych przejść dipolowo-elektrycznych dla których reguły wyboru nie są rygorystyczne. Dlatego, o intensywności pasm spektralnych decyduje mechanizm dipolowo-elektryczny a mechanizm dipolowo-magnetyczny może odpowiadać za pewien udział w przejściu. Innymi słowy, nie istnieją „czyste” przejścia dipolowo-magnetyczne.

Odnosząc się do merytorycznej zawartości rozprawy uważam, że Autorka wykazała dobre opanowanie metod wytwarzania i modyfikacji badanych materiałów. Otrzymane materiały poddała systematycznym badaniom przy użyciu metod spektroskopowych. Przeprowadziła racjonalną interpretację uzyskanych wyników formułując zasadne wnioski. Dowiodła w ten sposób, że posiadała umiejętność prowadzenia pracy naukowej. Reasumując uważam, że rozprawa doktorska zawiera szereg nowych, oryginalnych i wartościowych wyników, które stanowią znaczący wkład do wiedzy o właściwościach materiałów luminescencyjnych. Warto zwrócić uwagę, że mgr inż. Agata Górny opublikowała jako współautorka część wyników objętych rozprawą w renomowanych czasopismach o zasięgu międzynarodowym i wysokim współczynniku wpływu *Optical Materials*, *Spectrochimica Acta*, *J. Luminescence*,

Stwierdzam zatem, że rozprawa doktorska mgr inż. Agaty Górny spełnia warunki określone w ustawie z dnia 14.03. 2003 r o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz stopniach naukowych i tytule w zakresie sztuki, a także rozporządzenia Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego z dnia 19. 01. 2018 r i wnioskuję o dopuszczenie jej Autorki do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

A handwritten signature in black ink, consisting of a large, stylized initial 'A' followed by the letters 'u' and 'k'.