

Prof. dr hab. inż. Joanna Pisarska
Uniwersytet Śląski
Wydział Nauk Ścisłych i Technicznych
Instytut Chemii
Katowice

Katowice, 24.08.2020r.

Recenzja rozprawy doktorskiej

mgr Łukasza Marka

pt. "Szkła i materiały szklano-ceramiczne na podstawie TeO_2 do potencjalnych zastosowań luminescencyjnych".

Rozprawa doktorska Pana mgr Łukasza Marka zatytułowana „Szkła i materiały szklano-ceramiczne na podstawie TeO_2 do potencjalnych zastosowań luminescencyjnych” została zrealizowana pod kierunkiem Pana dr hab. Marcina Sobczyka prof. UWr, w Zespole Spektroskopii Molekularnej i Fotochemii, Wydziału Chemii, Uniwersytetu Wrocławskiego. Tematycznie praca wpisuje się w ciągle aktualną, ważną i interesującą problematykę poszukiwania nowych, wydajnych materiałów luminescencyjnych, które warunkują rozwój szeroko rozumianej optoelektroniki. Problem naukowy podjęty w rozprawie doktorskiej jest zatem w pełni uzasadniony.

Praca doktorska obejmuje łącznie 357 stron. Zasadniczy tekst zajmuje 182 strony, kolejnych siedemnaście stron stanowi suplement, 18 stron bibliografia, kilka stron wykaz rysunków i tabel. Pracę kończy wykaz dorobku naukowego Doktoranta, Jego wystąpień konferencyjnych, grantów i stypendiów oraz załączone publikacje wchodzące w skład niniejszej rozprawy. Praca doktorska ma układ klasyczny. Została podzielona na 8 głównych rozdziałów i kilkanaście podrozdziałów, zawiera 98 rysunków oraz 43 tabele. Bardzo obszerny wykaz literaturowy obejmuje 387 pozycji literaturowych, w większości anglojęzycznych. Pracę rozpoczyna krótkie wprowadzenie. Następnie zostały przedstawione główne cele pracy doktorskiej. Wprowadzenie teoretyczne (54 strony) obejmuje charakterystykę szkieł na bazie tlenku telluru(IV), omówienie właściwości spektroskopowych jonów lantanowców, procesów relaksacji stanów wzbudzonych, transferu energii wzbudzenia między jonami lantanowców oraz między jonami lantanowców i metali przejściowych. Część eksperymentalna opisana w rozdziałach od 4 do 8. obejmuje ponad 120 stron tekstu. W części

tej opisana została synteza szkieł, zastosowane metody pomiarowe, wyniki i ich dyskusja oraz dwustronicowe podsumowanie badań własnych. Proporcje pomiędzy częścią literaturową a doświadczalną wydają się odpowiednio wyważone, a zagadnienia literaturowe bardzo dobrze wprowadzają czytelnika w problematykę omawianą w części eksperymentalnej. Wybór tematu rozprawy jest nie tylko trafny i interesujący ze względów aplikacyjnych, ale również niezwykle ciekawy z punktu widzenia poznawczego.

Praca doktorska dotyczy szkieł na bazie tlenku telluru(IV), których właściwości optyczne w głównej mierze zdeterminowane są obecnością długich i raczej słabych wiązań Te-O oraz pojedynczej pary elektronowej na atomie telluru, co skutkuje silną asymetrią wielościanów koordynacyjnych Te-O. Chociaż szkła te są znane od wielu lat, to w dalszym ciągu znalezienie korelacji między właściwościami optycznymi a budową wewnętrzną matrycy tellurowych stanowi interesujące wyzwanie naukowe. Matryce tellurowe cieszą się dużym zainteresowaniem ze względu na możliwość wykorzystania ich w projektowaniu nowych materiałów luminescencyjnych i laserowych. Wynika to przede wszystkim z ich korzystnych właściwości fizykochemicznych, między innymi szerokiego zakresu przepuszczalności promieniowania, wysokich wartości współczynnika załamania światła, odporności mechanicznej, termicznej, chemicznej i stosunkowo niskiej energii fononowej, co zwiększa prawdopodobieństwo relaksacji promienistej oraz wydajność kwantową emisji. Badania skoncentrowano na tlenkowych szklach z układu $\text{TeO}_2\text{-ZnO-Na}_2\text{O-RE}_2\text{O}_3$ (gdzie $\text{RE}_2\text{O}_3 = \text{La}_2\text{O}_3, \text{Gd}_2\text{O}_3, \text{Y}_2\text{O}_3$), w których wprowadzenie jonów domieszek optycznie aktywnych odbywało się kosztem tlenków lantanowców RE_2O_3 (dla jonów 4f-elektronowych) lub tlenku cynku ZnO (dla jonów 3d-elektronowych).

Na początku dysertacji zostały szczegółowo przedstawione cele naukowe prowadzonych badań, uwzględniające wyjaśnienie procesów relaksacji stanów wzbudzonych i mechanizmów transferu energii wzbudzenia w tellurowych szklach i materiałach szklano-ceramicznych. Potencjał aplikacyjny tych układów jest niezwykle obiecujący i związany z wykorzystaniem w postaci luminoforów światła widzialnego, laserów, konwerterów promieniowania krótkofalowego, czujników optycznych temperatury i ciśnienia lub luminescencyjnych wzmacniaczy wydajności konwersji światła słonecznego na prąd elektryczny. Materiały takie powinny charakteryzować się wysokimi wartościami przekrojów czynnych na absorpcję i emisję oraz stosunkowo słabym udziałem procesu wygaszania stężeniowego luminescencji. W tym celu została zaplanowana kompleksowa charakterystyka spektroskopowa zsyntezowanych materiałów, której wyjściowym etapem były badania struktury elektronowej i intensywności przejść wewnątrzkonfiguracyjnych $4f \rightarrow 4f$ z wykorzystaniem teorii

Judda-Ofelta. Na podstawie analizy J-O zostały określone warunki i zakres spektralny pompowania trójwartościowych jonów lantanowców Ln^{3+} , przekroje czynne na absorpcję oraz prawdopodobieństwa przejść promienistych i niepromienistych. Wyniki obliczeń wykorzystano w interpretacji zarejestrowanych widm luminescencyjnych i procesów wygaszania luminescencji.

Kolejnym etapem doświadczalnym było wyjaśnienie dynamiki i mechanizmów relaksacji stanów wzbudzonych w oparciu o odpowiednie modele transferu energii, co daje możliwości jednoznacznej weryfikacji, czy badane materiały spełniają odpowiednie warunki spektroskopowe stawiane luminoforom i materiałom laserowym.

Ważnym użytkowym aspektem badań było opracowanie materiałów luminescencyjnych zdolnych do konwersji energii wzbudzenia z zakresu ultrafioletowego i widzialnego na zakres bliskiej podczerwieni. Jest to jedna z możliwości wzmocnienia wydajności pracy krzemowych ogniw słonecznych, co znacznie poszerza obszar aplikacyjny matryc tellurowych o obszar związany z intensywnie rozwijającą się w ostatnich latach fotowoltaiką. Realizacja tego celu wymagała otrzymania szkieł i transparentnych układów szklano-ceramicznych o ściśle ustalonym składzie i stężeniu jonów domieszek optycznie aktywnych, umożliwiającym procesy konwersji energii wzbudzenia w dół. Kolejne analizowane zagadnienie dotyczyło możliwości wykorzystania wytworzonego materiału jako optycznego czujnika temperatury lub ciśnienia. Ocena tych możliwości oparta jest na charakterystyce widm emisyjnych zmierzonych w funkcji temperatury i ciśnienia; analizie wpływu temperatury na procesy (termicznego obsadzenia stanów wzbudzonych) termalizacji stanów wzbudzonych, strukturę elektronową oraz szybkość przejść promienistych i niepromienistych.

Rozprawa jest dobrze zaplanowana i napisana w sposób przejrzysty. Kolejność rozdziałów i przedstawione treści układają się w sposób logiczny. We wprowadzeniu teoretycznym Autor charakteryzuje szkła tellurowe i ich potencjalne zastosowania jako materiałów luminescencyjnych i laserowych, układy szklano-ceramiczne, mechanizmy krystalizacji szkieł, właściwości luminescencyjne specyficznych układów szklano-ceramicznych, właściwości spektroskopowe jonów lantanowców, procesy relaksacji stanów wzbudzonych jonów lantanowców, transferu energii wzbudzenia, procesy konwersji energii wzbudzenia w górę i w dół, właściwości spektroskopowe jonów metali przejściowych oraz procesy transferu energii wzbudzenia między jonami 3d- i 4f- elektronowymi. Może to stanowić, zwłaszcza dla mniej wprawnych czytelników rozprawy, doskonałe wprowadzenie do problematyki rozprawy i pomoc w interpretacji oraz ocenie wyników pomiarowych.

Zawarty w rozprawie materiał eksperymentalny jest bardzo bogaty. Szeroki wachlarz metod badawczych zastosowanych w pracy jest jak najbardziej właściwy. Świadczy jednocześnie o dojrzałości i właściwym przygotowaniu Doktoranta do pracy naukowej. Wymagało to z pewnością analizy bardzo wielu danych eksperymentalnych, co warto podkreślić, jest zadaniem wymagającym i czasochłonnym. Badania eksperymentalne uzupełniono ponadto obliczeniami teoretycznymi. Podsumowanie części eksperymentalnej i analiza wyników badań własnych wykonanych w ramach pracy doktorskiej zostały przedstawione w sposób jasny i przejrzysty.

Strona edycyjna pracy doktorskiej Pana Łukasza Marka nie budzi zastrzeżeń. Zredagowana jest starannie. Zawiera przejrzyste opracowane i czytelne tabele i rysunki. Jest napisana poprawnym językiem. Napisana jest poprawnie zarówno pod względem merytorycznym, jak i językowym, chociaż Autor nie uniknął drobnych nieścisłości i błędów edycyjnych, stylistycznych oraz interpunkcyjnych. Niektóre z nich wymieniam poniżej, co wynika także z obowiązku recenzenta:

- na stronie 14 pojawia się sformułowanie „dostępne fonony”,
- w kilku miejscach pracy pojawia się niezbyt fortunne sformułowanie ”temperatura szklenia”. Jestem zwolennikiem używania terminu temperatura zeszklenia.
- strona 69 przy omawianiu metod TGA-DTA - lepiej używać terminu temperatury charakterystyczne, zamiast „charakterystyczne przejście”,
- strona 16 w nagłówku pojawia się wyrażenie: „poprawione właściwości”, a może „lepsze”?
- w rozdziale 5.3 (strona 106) Autor przedstawia systematyczne badania od wyjściowego szkła do transparentnego materiału szklano-ceramicznego (a nie do szklanej ceramiki). Używanie terminu ceramika szklana nie jest moim zdaniem właściwe. Ceramika ma strukturę krystaliczną. Szkło jak wiadomo jest materiałem amorficznym – w odróżnieniu do kryształów jego budowę wewnętrzną charakteryzuje uporządkowanie tylko bliskiego zasięgu. Do opisu specyficznych materiałów amorficznych, w których przeprowadzono kontrolowaną, częściową krystalizację, powinno się używać terminu układy/materiały szklano-ceramiczne, co właściwie oddaje ich specyfikę - tj. faza/fazy krystaliczne rozmieszczone w amorficznej matrycy.
- w Tabeli 5.4 na stronie 99 zawarte są przekroje czynne na emisję, które dotyczą przejścia ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ (w podpisie tabeli jest ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$) jonów erbu.
- rysunek 5.62 (strona 156) dotyczy widm luminescencji zmierzonych w układach podwójnie domieszkowanych jonami $\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ (podpis rysunku TZNL0.05 i GC TZNL0.005 sugeruje jedynie obecność jonów Pr^{3+}).

- Autor informuje w tekście o szerokopasmowej emisji jonów Te^{4+} , której obecność potwierdzono w szklach TZNY (strona 102), jednak nie przedstawia widma emisji na żadnym rysunku. Omawia dokładnie szkła niedomieszkowane w rozdziale 5.2.3.1. Zawarty w tym rozdziale rysunek 5.9 na stronie 86 nie przedstawia niestety widma luminescencji układu niedomieszkowanego, lecz układu z jonami Yb^{3+} i jest powtórzony ponownie jako Rys. 5.57 na stronie 151.

Uwagi wynikające z lektury rozprawy:

1. Struktura elektronowa niektórych jonów metali przejściowych i/lub ziem rzadkich pozwala wytypować układy zdolne do konwersji promieniowania słonecznego na zakres podczerwieni. Dlaczego zaproponowano jony Ni^{2+} jako przedstawiciela jonów metali przejściowych do współdomieszkowania układów tellurowych zawierających jony ziem rzadkich? Jaka była motywacja wyboru Ni^{2+} , a nie np. bardziej znanych jonów Cr^{3+} w celu zbadania procesów transferu energii i przecinania kwantowego do potencjalnych zastosowań fotowoltaicznych?
2. Autor zbadał szkła na bazie TeO_2 zawierające między innymi składniki RE_2O_3 , gdzie $\text{RE}_2\text{O}_3 = \text{La}_2\text{O}_3$ (szkło oznaczone jako TZNL), Y_2O_3 (TZNY) lub Gd_2O_3 (TZNG). W układzie TZNG stężenie Gd_2O_3 jest niewielkie i nie przekracza 6-7% molowych (rozdział 4.1, str. 66). Czy Autor zaobserwował luminescencję pochodzącą od jonów Gd^{3+} i/lub procesy transferu energii wzbudzenia od jonów Gd^{3+} do badanych w pracy jonów ziem rzadkich? Autor co prawda wyklucza transfer energii $\text{Gd}^{3+} \rightarrow \text{Ho}^{3+}$ na podstawie widm wzbudzenia (strona 94). Czy jest na przykład obserwowany proces transferu energii $\text{Gd}^{3+} \rightarrow \text{Dy}^{3+}$ ze względu na sprzyjający rozkład stanów wzbudzonych jonów lantanowców?
3. Na stronie 110 Autor opisuje zmiany właściwości strukturalnych szkieł tellurowych w wyniku zastosowania obróbki cieplnej. Na podstawie pomiarów XRD i TEM stwierdza, że w układzie szklano-ceramicznym są obecne dwie fazy krystaliczne: ZnTeO_3 i $\text{La}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$. Na następnej stronie Autor informuje, że na widmach luminescencji uwidaczniają się składowe pola krystalicznego multipletów lantanowców (Sm^{3+}), co stanowi dowód spektroskopowy na zachodzący proces krystalizacji szkła oraz proces dyfundowania jonów aktywatora do powstających kryształów. Zachodzi więc uzasadnione pytanie, gdzie wbudowują się domieszki optycznie aktywne: do $\text{La}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$, czy ZnTeO_3 , lub jednocześnie do obydwu faz. Sam Autor wspomina o takiej możliwości na stronie 164 sugerując, że jony Ni^{2+} wbudowują się w sieć nanokryształów ZnTeO_3 , zaś jony Yb^{3+} w sieć $\text{La}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$. Z drugiej strony podaje informacje w rozdziałach zawierających wyniki badań i dyskusję, że jony ziem rzadkich są obecne jedynie w sieci $\text{La}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$ (na przykład strona 111, 115 lub 124). W podsumowaniu Autor stwierdza jednoznacznie, że "... jon domieszki wbudowuje się tylko w pozycję

krystalograficzną jonu La^{3+} w sieci $\text{La}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$..." (strona 181, pkt. 3), a przecież możliwa jest obecność trójwartościowych jonów ziem rzadkich w fazie krystalicznej ZnTeO_3 (znane np. z pracy I.V. García-Amaya et al, Influence of Eu_2O_3 on phase crystallization and nanocrystals formation in tellurite glasses, Journal of Non-Crystalline Solids 499 (2018) 49-57. Jest to zagadnienie trudne, ale wymaga dyskusji i komentarza ze strony Autora pracy doktorskiej. Doktorant stwierdza ponadto na podstawie obrazu TEM, że są obecne nanocząstki rozproszone w matrycy amorficznej. Czy została oszacowana wielkość tych nanocząstek? Czy wielkość nanocząstek w badanym układzie została potwierdzona inną niezależną metodą np. obliczenia z równania Scherrera lub Williamsona-Halla wykorzystując metodę XRD.

4. Z lektury rozprawy doktorskiej wynika, że uzyskano również wyniki badań dla układów szklano-ceramicznych zawierających jako domieszki optycznie aktywne jony Er^{3+} lub Ho^{3+} (rozdział 5.4, strona 121). We wcześniejszym rozdziale 5.3.2 (strona 113) Autor przedstawił właściwości optyczne materiałów szklano-ceramicznych zawierających jony Pr^{3+} i Nd^{3+} . Szkoda, że nie zostały omówione wyniki badań dla układów z jonami Er^{3+} , Tm^{3+} lub Ho^{3+} . Procesy krystalizacji szkieł obejmujące wbudowywanie się domieszek optycznie aktywnych do faz nanokrystalicznych oraz ich właściwości optyczne zależą krytycznie między innymi od promienia jonowego aktywatora (lantanowca). Porównanie właściwości spektroskopowych transparentnych układów szklano-ceramicznych na bazie TeO_2 zawierających domieszki optycznie aktywne z początku i końca szeregu lantanowców byłoby interesującym i ważnym zagadnieniem naukowym z punktu widzenia chemii i technologii tych zaawansowanych materiałów luminescencyjnych. Łatwość wbudowywania się domieszek optycznie aktywnych do nanocząstek oraz zachodzące zmiany strukturalne i optyczne powinny być zdecydowanie większe w układach szklano-ceramicznych domieszkowanych jonami Er^{3+} , Tm^{3+} lub Ho^{3+} (o mniejszym promieniu jonowym), niż w analogicznych układach z jonami o większym promieniu jonowym Pr^{3+} lub Nd^{3+} .

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska Pana mgr Łukasza Marka spełnia wymagania ustawowe dotyczące nadawania stopni i tytułów naukowych i wnioskuję do Rady Dyscypliny Naukowej Nauki Chemiczne Uniwersytetu Wrocławskiego o dopuszczenie Doktoranta do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Jednocześnie doceniając Jego dorobek naukowy, wysoki poziom naukowy pracy, obszerność materiału eksperymentalnego oraz umiejętne wykorzystanie wielu różnych metod badawczych do pełnej charakterystyki materiałów luminescencyjnych wnioskuję o wyróżnienie rozprawy doktorskiej Pana mgr Łukasza Marka.

Joanna Pisarkiewicz