

Wrocław, 28.06.2019

dr hab. Dariusz Hreniak

Oddział Spektroskopii Optycznej

INTiBS PAN we Wrocławiu

**Recenzja pracy doktorskiej mgr Anny Madej pt. Foto- i radioluminescencyjne właściwości
 $\text{Lu}_2\text{WO}_6\text{:Bi}$ i $\text{Sr}_2\text{SiO}_4\text{:M}$ ($\text{M}=\text{Ce}, \text{Eu}$) w zakresie temperatur 10 – 300 K**

Przestawiona do recenzji praca doktorska mgr Anny Madej powstała w wyniku badań przeprowadzonych pod kierownictwem naukowym prof. Eugeniusza Zycha w Zespole Materiałów Luminescencyjnych na Wydziale Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego. Praca zawiera się w 115 stronach i ma formę spójnego opracowania naukowego w tradycyjnym układzie, na który składają się kolejno wyodrębnione rozdziały: I. Wstęp, II. Cel pracy, III. Charakterystyka materiałów, IV. Część eksperymentalna, V. Wyniki i dyskusja oraz VI. Podsumowanie zawierające najważniejsze wnioski wyciągnięte przez Doktorantkę. Praca uzupełniona jest również o streszczenie w języku polskim i angielskim (odpowiednio Rozdział VII i VIII), spis literatury (Rozdział IX), dorobek naukowy (Rozdział X) oraz wykaz prezentacji konferencyjnych (Rozdział XI). Poprzedzona jest również spisem rysunków i tabel oraz wykazem wykorzystywanych w pracy skrótów. Praca jest napisana poprawnym językiem a jej struktura ułatwia czytelnikowi stopniowe wprowadzenie do najważniejszej części, którą stanowią wyniki eksperymentalne i wyciągnięte wnioski. Wyniki przedstawione w rozprawie zostały opublikowane w postaci dwóch artykułów naukowych w dobrych czasopismach specjalistycznych (*Journal of Luminescence* i *RSC Advances*).

W pierwszej części wstępu Doktorantka przedstawiła bardzo krótko, na jednej stronie, tematykę, której dotyczy praca wraz z podstawowymi definicjami związanymi z luminescencją oraz wskazała materiały będące przedmiotem badań, które następnie omówiła bardzo szczegółowo w częściach poświęconych kolejno domieszkowaniu, luminoforom i luminescencji, właściwościom spektroskopowym wykorzystanych w badaniach jonów domieszek oraz mechanizmowi radioluminescencji. **Dziwić może natomiast pewna nadreprezentacja informacji o modelowej strukturze pasmowej półprzewodników, które przecież nie są tematem pracy doktorskiej. Z drugiej strony po takim wprowadzeniu trudno znaleźć w tekście pracy informacji o przerwie energetycznej wybranych do badań materiałów.** Dodatkowo w podrozdziale 1.2 zastosowano uproszczenie pisząc, że „...w temperaturze zera bezwzględnego kryształy potencjalnie mogą być wolne od defektów (Równanie 1)...”, jest to stwierdzenie poprawne w ogólności jedynie dla defektów punktowych, w luminoforach mamy przecież również wiele przykładów (problemów) z defektami strukturalnymi, które obserwujemy również w niskiej temperaturze. W tym samym rozdziale przedstawione zostały ogólne, dobrze opisane w literaturze właściwości spektroskopowe jonów Ce^{3+} , Eu^{2+} , Eu^{3+} i Bi^{3+} oraz ogólny mechanizm radioluminescencji.

W Rozdziale II sformułowany został, choć aż na dwóch stronach to w jasny sposób, cel pracy a w Rozdziale III przedstawiona została charakterystyka wybranych na potrzeby badań rozprawy doktorskiej materiałów. Przedstawione w tej części rozprawy informacje i zgromadzone dane literaturowe ułatwiają w sposób istotny analizę wyników przedstawionych w dalszej części rozprawy.

Część eksperymentalną (Rozdział IV) Doktorantka rozpoczęła od metod syntezy próbek oraz następnie przedstawiła zarazem w sposób bardzo przystępny i jednocześnie wyczerpujący metodologię badań otrzymanych próbek. Wybrane na potrzeby realizacji rozprawy doktorskiej techniki i metody są poprawne i pozwoliły na zebranie danych umożliwiających pełną charakterystykę otrzymanych próbek w zaplanowanym zakresie badań.

W kolejnej części (Rozdział V) Doktorantka przedstawiła wyniki badań rozpoczynając ich prezentację od próbek Lu_2WO_6 domieszkowanych jonami bizmutu. Przedstawione dane umożliwiły przeprowadzenie poprawnej analizy spektroskopowej, jednakże wymagającej w moim przekonaniu pewnych uzupełnień. **Czym doktorantka może wytłumaczyć ostatecznie zmianę koloru z żółtego na biały po wygrzewaniu próbek $Lu_2WO_6:Bi$ w próżni?** (Rys. 12 na

str. 51). Zarówno analiza strukturalna przedstawiona na str. 65-66 i analiza morfologii ziaren na str. 66 nie dają odpowiedzi skąd może wynikać odbarwienie próbek poza ogólną tezę, że bizmut mógł odparować podczas wygrzewania. Z drugiej strony, przy opisie widm radioluminescencji napisano, że „w przypadku proszków wygrzewanych w próżni zaobserwowano przesuwanie się pasma w kierunku wyższych energii (krótszych fal) w stosunku do materiału wygrzewanego w powietrzu” (str. 69). Czy zmierzono widma absorpcji dla serii próbek przedstawionych na Rys 12, które mogłyby powiedzieć coś więcej o naturze absorpcji światła w zakresie niebieskim dla próbek wygrzanych w powietrzu (czy to zmiana widma jakościowa czy ilościowa)? Czy spróbowano wygrzać próbki po wygrzaniu w próżni ponownie w powietrzu? Jeśli teza, że „w próżni bizmut odparowuje z mieszaniny reakcyjnej i tym samym nie wbudowuje się w sieć matrycy, a przynajmniej, że jego zawartość wyraźnie spada” jest poprawna, to próbki nie powinny zmienić już barwy na żółtą. Zweryfikować ją mogłoby również przeprowadzenie analizy ICP i wyznaczenie rzeczywistego stężenia Bi w wygrzewanych próbkach.

W części poświęconej wynikom otrzymanym dla domieszkowanego Sr_2SiO_4 Doktorantka przedstawiła wyniki analogicznych badań jak wcześniej dla próbek Lu_2WO_6 uzupełnione dodatkowo o badania termoluminescencji. Uzyskane rezultaty są oryginalne, mają wysoką wartość naukową natomiast przedstawiona analiza otrzymanych wyników choć przeprowadzona bardzo poprawnie to pozwala na zadanie kilku pytań w mojej opinii umożliwiających dalsze poszerzenie wiedzy odnośnie właściwości badanych próbek materiałów. **Czy zbadano właściwości luminescencyjne otrzymanych próbek krzemianu stronu w wyższych temperaturach** (powyżej 85°C odpowiadającej przejściu fazowemu opisanemu na str. 46-48) lub przy dużych mocach pobudzenia optycznego, które mogłoby lokalnie doprowadzić do podwyższenia temperatury i lokalnej zmiany parametrów emisji? **Czy przejście fazowe zachodzące przy tak relatywnie niskiej temperaturze nie dyskwalifikuje tego materiału w zastosowaniach scyntylacyjnych?**

Choć sama rozprawa napisana jest poprawnie, dobrym stylem sprawiającym, że pracę czyta się z przyjemnością to Doktorantka nie ustrzegła się również drobnych usterek. I tak, na str. 86 doktorantka pisze o emisji Ce^{3+} jako wyniku przejścia $f \rightarrow d$, które w przyjętej konwencji jest zapisem przejścia absorpcyjnego. Na str. 96 gdzie dyskutowana jest emisja z jonów Eu^{3+} , pojawia się informacja, że jest ona widoczna jedynie przy wzbudzeniu 255 nm,

podczas gdy na Rys. 40d przedstawiono jedynie widma emisyjne przy wzbudzeniu 250 nm, 260 nm, 300 nm i 450 nm. I w końcu, chociaż powszechne w języku spektroskopowym jest pojęcie ultrafioletu to z obowiązku recenzenta chciałbym zwrócić uwagę, że bardziej poprawne jest polskie sformułowanie „promieniowanie nadfioletowe”.

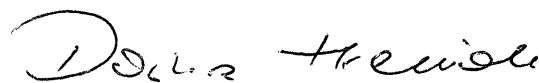
Jak można też przeczytać na str. 37 „Materiały domieszkowane jonami Bi wykazują charakterystyczną luminescencję znacznie różniącą się od luminescencji pierwiastków ziem rzadkich czy też metali przejściowych”. **Czy doktorantka mogłaby przedstawić/zestawić główne wyniki wraz z omówieniem tych różnic na przykładach cech emisji jonów Bi^{3+} , Ce^{3+} i Eu^{2+} w przebadanych materiałach?** Po zacytowanym ze Wstępu rozprawy stwierdzeniu trochę brakuje na jej koniec porównawczego zestawienia różnic i podobieństw a właściwości poszczególnych materiałów dyskutowane są jedynie rozłącznie.

W podsumowaniu chciałbym podkreślić, że przedstawiona do oceny rozprawa doktorska mgr Anny Madej jest bardzo interesującą pracą naukową poszerzającą stan wiedzy w zakresie zjawiska radioluminescencji w oryginalnych związkach, po raz pierwszy przebadanych pod tym kątem. Opublikowane dwa artykuły (cytowane w sumie 17 razy: 8 w pracy w *Journal of Luminescence* i 7 razy dla *RSC Advance*) zostały dostrzeżone przez naukowe środowisko międzynarodowe i bardzo dobrze odebrane. Stosunkowo mała liczba publikacji w stosunku do ilości interesujących wyników opisanych w rozprawie może być uzasadniona faktem, że badania były finansowane w ramach projektów komercyjnych a ich część zgodnie z przedstawioną na str. 4 informacją może być niejawna.

Przedstawiony Wstęp, obejmujący 27 stron rozprawy, potwierdza wysoką ogólną wiedzę teoretyczną Doktorantki w dziedzinie materiałów scyntylacyjnych oraz znajomość metod spektroskopii emisyjnej. Dobre wrażenie robi również jej pozostała aktywność naukowa: jedna publikacja nie wchodząca w skład rozprawy doktorskiej oraz bardzo duża liczba wystąpień konferencyjnych, na których Doktorantka prezentowała uzyskane wyniki (10 konferencji, w tym 7 jako pierwsza autorka).

Po analizie przedstawionych do oceny rezultatów pozytywnie zatem oceniam samą dysertację, otrzymane rezultaty oraz sformułowane na ich podstawie wnioski. Opisane powyżej uwagi i komentarze mają głównie charakter techniczny, czasami jedynie edytorski i nie pomniejszają bardzo wysokiej wartości naukowej przedstawionej rozprawy. Uważam, że oceniana rozprawa

doktorska mgr Madej ubiegającej się o stopień naukowy doktora nauk chemicznych, spełnia z naddatkiem wymagania określone w Ustawie z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki oraz w Rozporządzeniu Ministra Nauki i szkolnictwa Wyższego z dnia 30 stycznia 2018 r. w sprawie szczegółowego trybu przeprowadzania czynności w przewodzie doktorskim i wnioskuję o dopuszczenie pani mgr Anny Madej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.



Dariusz Hreniak