



Wrocław, 14.08.2012.

Prof. dr hab. Eugeniusz Zych

tel.: 71 375 7248

e-mail: eugeniusz.zych@chem.uni.wroc.pl

RECENZJA ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

Pani mgr Agaty Szczeszak

Praca doktorska Pani mgr Agaty Szczeszak zatytułowana jest „*Synthesis and physicochemical studies of nanophosphors based on modified zinc oxide and lanthanides borates*”. Rozprawa została napisana w języku angielskim, jedynie kilkustronicowe streszczenie autorka dołączyła także w języku polskim. Rozprawa powstała na Wydziale Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza, w Zakładzie Ziem Rzadkich kierowanym przez prof. dr. hab. Stefana Lisa, który jest też jej promotorem.

Praca liczy 162 strony, składa się z 9 rozdziałów, z których większość podzielonych jest na dodatkowe podrozdziały. Rozprawę poprzedza spis treści oraz streszczenie po polsku, a zamykają:

1. Krótka informacja o wykorzystywanej aparaturze pomiarowej
2. Lista rysunków – 89 pozycji
3. Lista tabel – 9 pozycji
4. Lista publikacji autorki – 5 pozycji
5. Lista cytowanej literatury obejmująca 221 pozycji.

Na stronie 14, znajdujemy śródtytuł „*Theoretical part*”, na stronie 36 analogicznie „*Experimental part*”, które nie znalazły, a powinny, swojego odzwierciedlenia w spisie treści.

Układ rozprawy nie odbiega bardzo od typowego, a z pewnością jest logiczny i pozwala swobodnie śledzić tok myśli i prowadzonych przez autorkę rozważań i analiz. W pierwszym rozdziale autorka przedstawiła cele pracy, w drugim krótko napisała o nanotechnologii jako takiej, o sile napędowej jej rozwoju i jej odbiciu w badaniach materiałów luminescencyjnych. W trzecim rozdziale zaprezentowane i omówione zostały wykorzystane techniki syntezy, a w czwartym metody badań strukturalnych i morfologicznych preparatów – proszkowa dyfraktometria rentgenowska oraz techniki elektronowe obrazowania wraz z analizą pierwiastkową EDX. W rozdziale piątym autorka omówiła wykorzystywane metody charakterystyki fotofizycznej, ze szczególnym uwzględnieniem wachlarza badań luminescencyjnych - nie tylko klasycznych widm emisji i wzbudzenia, ale także pomiarów wydajności kwantowej i współrzędnych barw. Są to pomiary kluczowe dla rozprawy i dobrze, że autorka nieco szerzej, choć zwięźle, omówiła te badania i ich teoretyczne aspekty. Rozdział szósty poświęcony został omówieniu spektroskopowych właściwości jonów lantanowców i zawiera też bardzo zwięźłą, ale rzeczową informację na temat rodzajów przejść elektronowych w jonach tych pierwiastków. Autorka rozbudowała swoje rozważania o teorię Judd'a-Ofelt'a, wykorzystywaną przez nią w części eksperymentalnej.

Rozdziały siódmy i ósmy prezentują całościowo wyniki badań prowadzonych przez autorkę materiałów dla ZnO aktywowanego Gd lub Eu oraz współdomeszkowanego Li lub Mg (rozdział 7) oraz boranów itru, lantanu, i gadolinu, aktywowanych Eu^{3+} (rozdział 8).

Obydwa rozdziały napisane zostały według analogicznego schematu: precyzyjny opis syntezy trzema metodami (metoda Pechiniego, hydrotermalna i spaleniowa w przypadku ZnO, a strąceniowa w przypadku boranów). Następnie autorka omówiła wyniki badań strukturalnych i morfologicznych badanych materiałów, by przejść do prezentacji i analizy rezultatów pomiarów spektroskopowych. Obydwa rozdziały kończą rozważania podsumowujące uzyskane wyniki.

Rozprawa wpisuje się w nurt badań rozwiniętych w Zakładzie promotora rozprawy w ostatnim dziesięcioleciu, a które były niejako naturalnym rozwinięciem tematyki

luminescencyjnej uprawianej przez profesora Stefana Lisa dużo wcześniej, na nieco innego typu związkach chemicznych.

Cele pracy:

Zasadniczym celem pracy pani mgr Agaty Szczeszak było zsyntezowanie nanokrystalicznych luminoforów na bazie ZnO oraz ortoboranów itru, gadolinu i lantanu. W przypadku ZnO układy domieszkowane były jonami Eu^{3+} , które stanowiły rodzaj sondy spektroskopowej umożliwiającej monitorowanie tworzenia stałego roztworu aktywatora w matrycy. Układy na ZnO współdomieszkowane były także magnezem lub Li w celu modyfikacji energii przerwy energetycznej (Mg) i kompensacji nadmiarowego ładunku aktywatora (Eu^{3+}) w stosunku do Zn^{2+} (Li). Autorka w końcowym etapie wprowadziła też do układu Gd^{3+} próbując doprowadzić do stworzenia kanału transferu energii od tego jonu do Eu^{3+} . W przypadku boranów badania zakładały domieszkowanie jonami Eu^{3+} oraz Tb^{3+} , dwóch klasycznych aktywatorów o emisji, odpowiednio, w zakresie czerwonym i zielonym widma.

Autorka jako cel postawiła sobie także porównanie wpływu techniki syntezy na strukturalne, morfologiczne, a w szczególności spektroskopowe właściwości powstałych produktów. Choć postawione cele ukierunkowane były jednoznacznie na badania podstawowe, to w ich tle - choć raczej dość jeszcze odległym - widnieją także konkretne aplikacje. Zaprojektowane badania wpisują się w nurt poszukiwań nowoczesnych luminoforów dla rozwijających się dziedzin ich aplikacji, takich jak luminescencyjne markery medyczne, czy nowoczesne, energooszczędne, wolne od rtęci oświetlenie.

Ocena merytoryczna wyników i ich prezentacji

Prezentacja wyników badań jest przejrzysta i logicznie zorganizowana. Autorka najpierw przedstawia sposób syntezy związków, potem wyniki analiz strukturalnych i morfologicznych, by przejść do prezentacji i omówienia wyników pomiarów spektroskopowych, głównie luminescencyjnych.

Dyfraktogramy preparatów wykonanych metodą hydrotermalną charakteryzowały się wąskimi, intensywnymi liniami dyfrakcyjnymi. Szkoda, że autorka nie wykonała obrazowania mikroskopem skaningowym. Dałoby to bardzo pomocną informację o morfologii tych związków, w szczególności aglomeracji (lub jej braku) krystalitów oraz o ich rzeczywistej wielkości, co byłoby przydatne także do interpretacji rezultatów pomiarów spektroskopowych. Preparaty syntezowane innymi metodami dawały dużo szersze linie dyfrakcyjne, co wskazywało na małe rozmiary krystalitów. Zostało to dobrze udokumentowane badaniami z użyciem transmisyjnego mikroskopu elektronowego.

Wyniki badań materiałów na bazie ZnO

Autorka domieszkowała proszki ZnO jonami Eu^{3+} ale także, pojedynczo lub razem z europem, jonami Mg^{2+} lub Li^+ , a nawet Gd^{3+} . Niestety, nie znalazłem w pracy, choćby krótkiej analizy powodów wyboru właśnie takich współdomieszek. Czytając pracę domyślić się takich wyborów nietrudno. Wszakże, czytelnik nie powinien się takich rzeczy domyślać, lecz mieć je logicznie wytłumaczone, aby mieć jednoznaczne poczucie, że wykonane badania zostały przeprowadzone w sposób zaplanowany. Oczywiście to „zaplanowanie” czytelnik dobrze widzi czytając rozprawę, ale szkoda, że nie zostało wprost wyartykułowane.

Analizując luminescencję ZnO:Eu^{3+} , autorka stwierdziła jedynie słabą emisję jonów aktywatora i przypisała ten efekt prawdopodobnej trudności podstawiania Zn przez Eu a tym samym pewnej separacji aktywatora na przykład na powierzchni krystalitów. To oczywiście prawdopodobne i dość często, by nie powiedzieć rutynowo, stosowane wyjaśnienie w tego typu sytuacjach. Pojawia się pytanie, czy autorka widzi możliwość badań fizykochemicznych, które nadałyby temu przypuszczeniu atrybut pewności, lub też mu zaprzeczyły. Chętnie wysłuchałbym kilku zdań na ten temat w trakcie obrony. Szkoda, że autorka nie pokazała widm emisji wzbudzonej około 350 nm, gdzie praktycznie nie ma absorpcji jonów Eu^{3+} , a jest silna absorpcja matrycy (ZnO). Widzielibyśmy wtedy, czy występuje w takiej sytuacji jakakolwiek emisja aktywatora, a

więc czy wzbudzona sieć matrycy jest w stanie przekazywać energię do Eu^{3+} . Takie same uwagi należałoby poczynić w przypadku wyników dla próbek współdomieszkowanych Mg, Li, Gd. Autorka pokazuje jedynie widma emisji wzbudzone przy 308 nm, gdzie oprócz matrycy występuje także absorpcja jonów Eu^{3+} . Ta superpozycja nie daje jasności co do występowania lub braku transferu energii od matrycy do aktywatora. Nie zmienia to faktu, że ostateczne konkluzje co do braku możliwości uzyskiwania wydajnej emisji jonów Eu^{3+} przy pobudzaniu matrycy są logiczne i wskazują, że taki proces z pewnością nie jest w otrzymanych kompozycjach efektywny.

Niektóre widma wzbudzenia luminescencji dla materiałów na bazie ZnO są prezentowane w zakresie 200-400 nm a inne w skróconym do 200-350 nm. Trudno znaleźć racjonalne powody takich różnic.

Trzeba mieć świadomość, że bardzo słaba luminescencja we wszystkich układach na bazie ZnO bardzo utrudniała badania, a z punktu widzenia celów pracy wręcz nakazywała ich zakres ograniczać, gdyż przy braku możliwości wprowadzenia jonów aktywatora do sieci matrycy, ZnO, praktycznie brakowało materiału badawczego jako takiego. Stąd pochwalić należy fakt zaprezentowania tych rezultatów w sposób skrótowy, ale z jednoznacznym obrazem zachowania się tych nanoproszków w procesie luminescencji.

Wyniki badań grupy boranów

W przypadku grypy boranów, autorka, po opisie syntezy, najpierw przedyskutowała złożony problem ich struktur krystalicznych, by przejść do prezentacji wyników badań strukturalnych, morfologicznych oraz – pomocnych w wyjaśnieniu problemów strukturalnych – pomiarów widm w podczerwieni i Ramana. Cała prezentacja jest przedstawiona w sposób zwarty, ale dostatecznie precyzyjny. Autorka wykazała odmienność krystalicznych struktur GdBO_3 oraz YBO_3 od LaBO_3 jak i separację obcej fazy w tym ostatnim gdy aktywator (Eu, Tb) był dodawany w koncentracji przekraczającej 10%.

W wyniku modyfikacji procesu syntezy hydrotermalnej autorka otrzymała GdBO_3 o strukturze trójskośnej (o czym pisze na stronach 86-88), wcześniej w literaturze naukowej dla tego związku nie raportowanej. To bardzo ważny wynik wskazujący dobitnie jak istotną rzeczą w badaniach materiałowych jest dobór metody syntezy i jak dalece może on wpływać na właściwości finalne produktu oraz jak daleką ostrożność należy zachować w wyciąganiu uogólniających wniosków. Wszakże, dla czytelnika niezrozumiałe jest dlaczego autorka mówiąc na stronie 88 o wymiarach komórki elementarnej podała tylko wymiary a, b, c oraz β komórki elementarnej, skoro mowa o komórce trójskośnej. Z kolei w tabeli 3, w części „cell parameters” brak jest w ogóle wartości kątów trójskośnej komórki elementarnej. Oczekuję, że w trakcie obrony i prezentacji wyników pani mgr Szczeszak wyjaśni powody tych braków. Nową fazę krystaliczną (też trójskośną) autorka zidentyfikowała także dla GdBO_3 syntezowanego metodą Pechiniego, choć w tym przypadku proszek powstał jak mieszanka dwóch faz krystalicznych.

Pani mgr Szczeszak opracowała interesującą procedurę syntezy $\text{YBO}_3:\text{Eu}$ metodą strącania. Autorka stwierdziła, że obecność w roztworze gliceryny umożliwiła drastyczną redukcję wielkości powstających krystalitów aż do skali nanorozmiaru. To bardzo ciekawy i wartościowy wynik, w dodatku uzyskany w wydawałoby się prostej procedurze wytrącania osadu z wodnego roztworu. Gliceryna jest tanim związkiem, można więc stwierdzić, że w zasadzie nie podraża procesu. Szkoda, że krystality tego materiału okazały się silnie aglomerować, ale może i ten problem typu technologicznego da się rozwiązać w przyszłości.

Analiza wyników spektroskopowych dla grupy boranów jest szeroka, a dla kilku przypadków została wzbogacona o prezentację i dyskusję wyników pomiarów widm wzbudzenia luminescencji w zakresie próżniowego ultrafioletu, do około 30 nm, wykorzystując promieniowanie synchrotronowe. Pomiar luminescencyjne zostały wykonane w dostatecznie szerokim zakresie, by dobrze zrozumieć zachowania badanych materiałów. Widma emisji i wzbudzenia oraz zaniki luminescencji autorka zbadała także w zależności od koncentracji aktywatorów (Eu, Tb). W uzasadnionych przypadkach

przeprowadziła też analizę widm wysokorozdzielczych, także w temperaturze 10 K, dla wykazania obecności aktywatora w różnych symetriach miejscowych oferowanych przez sieć krystaliczną matrycy.

Uwagi do strony językowej, edycyjnej i inne

W pracach pisanych w języku polskim uważnemu recenzentowi zwykle nietrudno znaleźć szereg przykładów usterek językowych: żargonowych wyrażeń, nieścisłości, zbyt daleko idących skrótów myślowych itp. Nie można więc dziwić się, że w napisanej po angielsku rozprawie pani mgr Agaty Szczeszak także takie niedociągnięcia znajdujemy. Wymienię te z nich, które najbardziej zwróciły moją uwagę.

Przy opisie syntezy luminoforów autorka używa czasem określenia „*mixture*” w sytuacji, gdy chodzi o „roztwór”. Tak jest np. na stronie 39. Podobnie, bywa, że autorka pisze „*synthesized crystals*” mając na myśli krystaliczne proszki. Właściwszym byłoby więc napisać np. „*synthesized crystalline powders*”. Na stronie 46 czytamy „*...samples consisted of two phase.*” Zamiast „*... two phases*”. Na str. 50: „*...samples exhibit the higher luminescence emission among the purest specimens.*” Zamiast „*...highest luminescence...among the (undoped?) specimens*”. Użyte przez autorkę określenie „*purest specimens*” jest tutaj z pewnością nie najlepiej dobrane. Na stronie 69 autorka stwierdza, pisząc o GdBO_3 : „*...crystallization of the product was larger...*” zamiast np. „*... was better...*”. Na str. 76 znajdujemy zdanie: „*The XRD patterns registered for orthoborates, where stoichiometric amount of H_3BO_3 was used presented cases the XRD patterns of the obtained materials presented additional reflection peaks connected with impurities and amorphous product.*”, które trudno zaakceptować jako prawidłowo napisane. Na str. 108 autorka użyła określenia „*...lifetime decay curves...*” zamiast „*...luminescence decay curves...*”. Niemniej jednak, należy podkreślić, że rozprawa napisana została starannie i na każdym etapie rozważań jest zrozumiała, a wymienione powyżej i podobne im usterki nie utrudniają zrozumienia prezentacji wyników i ich analiz. Podkreślam to, gdyż jako recenzent szeregu czasopism naukowych mogę

powiedzieć, że manuskrypty wysyłane do wydawnictw zastanawiająco często nie spełniają tego warunku.

Podpisy pod niektórymi rysunkami winny zawierać pełniejsze zastawy informacji. Na przykład brak jest informacji pod rysunkami jaką metodą wykonane zostały preparaty, których wyniki prezentuje dany rysunek, a jest to informacja bardzo przydatna dla czytelnika, szczególnie, że pracę naukową rzadko czyta się niczym książkę strona po stronie. Informacje te są podane w tekście, ale w podpisach rysunków byłyby bardzo pomocne i jest dobrym zwyczajem, że rysunek wraz z jego podpisem stanowią całość, którą specjalista może „czytać” niejako niezależnie od tekstu.

Na Rys. 66, prezentującym zaniki emisji YBO_3 aktywowanego Tb, we wklejonych ramkach na osi X jest informacja, że wynik dotyczy związków aktywowanych Eu. Podpis pod Rys. 89 mówi o boranie domieszkowanym Eu podczas gdy widma na rysunku pochodzą od Tb.

Autorka używa czasem określeń typu: „...*in the last few years, much attention has been paid...*” lub podobnych (np. str.31, 63) sugerując w ten sposób, że badania nad luminescencyjnymi materiałami na bazie ZnO czy nad boranami mają raptem kilkuletnią historię. To oczywiście niezręczność, bo tak nie jest (co jest też oczywiste z cytowanej literatury), a szczególnie borany są znanymi, bardzo dobrymi luminoforami, choć z wadami, które powodują, że – z jednej strony – trudno im znaleźć drogę do szerszych praktycznych zastosowań, a – z drugiej strony – wciąż są prowadzone badania nad modyfikacją metod ich syntezy, czy możliwością modyfikowania ich właściwości poprzez np. współdomieszkowanie, czy modyfikowanie parametrów ich syntezy. W pewnym sensie praca pani mgr Szczeszak też takie cele miała.

Na str. 63 autorka stwierdza: „...*the conventional solid state method has several limitations, ..., such as inhomogeneity of the product, composition of the large agglomerated and impure crystallites with low surface area, irregular morphology and defects*”. W kontekście tej wypowiedzi chciałbym, aby autorka ustosunkowała się do trzech kwestii:

1) czy mała powierzchnia w stosunku do objętości (to kryje się za powyżej cytowanym stwierdzeniem: *low surface area*) jest wadą luminoforów?

2) jakie widzi – jeśli w ogóle – zalety syntezy ceramicznej (*solid state*)?

3) jakiego typu defekty szczególnie chętnie tworzą się w wyniku prowadzenia syntezy w wysokich temperaturach?

Autorka wielokrotnie porównuje intensywności emisji pomiędzy próbkami. Niestety nie podaje w jaki sposób wykonała te pomiary. Jest to o tyle ważne, że wyniki takie w ogromnym stopniu zależą od tzw. geometrii pomiaru. Za określeniem tym kryją się nawet niewielkie zmiany w położeniu próbek w aparacie, upakowaniu proszków itp. Pozostaje więc pytanie, na ile te konkretne pomiary są precyzyjne, a na ile dają raczej informacje szacunkowe.

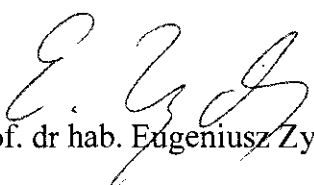
Powyższe uwagi nie umniejszają wartości naukowej rozprawy doktorskiej pani mgr Agaty Szczeszak. Reasumując, stwierdzam, że postawione cele autorka rzetelnie zrealizowała, a uzyskane wyniki w sposób logiczny i dogłębny zanalizowała wyciągając ważne, rzeczowe wnioski, które dobrze przysłużą się przy kontynuacji badań nad nanorozmiarowymi luminoforami. Za szczególnie istotne osiągnięcia uważam:

1. Wykazanie, że w przypadku domieszkowania ZnO tak jony Eu^{3+} jak i Gd^{3+} wykazują silną tendencję do separacji, czy to na powierzchni ziaren, czy jako osobna faza krystaliczna uniemożliwiając tym samym syntezę wydajnego luminoforu na bazie ZnO aktywowanego Eu^{3+} .
2. Zsyntezowanie nowych faz krystalicznych w przypadku $\text{GdBO}_3:\text{Eu}$ stosując metodę Pechiniego oraz hydrotermalną. Określenie parametrów tych struktur, jak układ krystalograficzny, grupa przestrzenna, położenia atomów.
3. Wykazanie, że nowa faza krystaliczna, trójskośny GdBO_3 aktywowany Eu^{3+} charakteryzuje się najwydajniejszą luminescencją spośród badanych przez autorkę nanostrukturalnych luminoforów.

4. Zbadanie koncentracyjnych zależności wygaszania luminescencji dla boranów aktywowanych Eu lub Tb.

Uzyskane wyniki wskazują, że Autorka jest sprawną eksperymentatorką, potrafiącą prawidłowo dobrać zestaw fizyko-chemicznych technik badawczych dla rzetelnego, pełnego scharakteryzowania badanych luminescencyjnych związków i materiałów chemicznych. Potrafi też logicznie analizować wyniki z różnych typów badań i wyciągać prawidłowe wnioski. Efektem badań autorki jest pięć publikacji w poważnych czasopismach, z czego wnosić można, że będą to prace często cytowane. Nie ulega wątpliwości, że przedstawiona praca mgr Agaty Szczeszak spełnia ustawowe i zwyczajowe wymogi stawiane rozprawom doktorskim. Z przekonaniem wnoszę o dopuszczenie Panią mgr Agatę Szczeszak do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Biorąc pod uwagę wysoki merytoryczny poziom pracy, szeroki zakres badań, logicznie zorganizowany, przekonujący i jasny sposób zaprezentowania uzyskanych wyników, wreszcie wysoki poziom edycyjny rozprawy wnoszę, aby Rada Wydziału Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza rozważyła możliwość wyróżnienia rozprawy doktorskiej pani mgr Agaty Szczeszak.


Prof. dr hab. Eugeniusz Zych