

Prof. dr hab. inż. Joanna Pisarska
Uniwersytet Śląski,
Wydział Nauk Ścisłych i Technicznych
Instytut Chemii
ul. Szkolna 9
40-007 Katowice

Katowice, 10.09.2025r.

POLITECHNIKA GDAŃSKA	
BIURO RADY DISCYPLINY NAUKOWEJ	
INŻYNIERIA MATERIAŁOWA	
Wpłynęło dnia	22.09.2025
L.dz.	43/2025
Podpis	

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr inż. Michała Maciejewskiego

**pt. „Structure and properties of phosphate glasses and glass-ceramics
doped with rare earth ions”
z Politechniki Gdańskiej**

Przedłożona mi do recenzji rozprawa doktorska Pana mgr inż. Michała Maciejewskiego zatytułowana „*Structure and properties of phosphate glasses and glass-ceramics doped with rare earth ions*” została zrealizowana na Politechnice Gdańskiej, na Wydziale Fizyki Technicznej i Matematyki Stosowanej, w Instytucie Nanotechnologii i Inżynierii Materiałowej, w Zakładzie Fizyki Nanomateriałów. Promotorem rozprawy doktorskiej jest Pani prof. dr hab. inż. Barbara Kościelska.

Formalnie rozprawa doktorska ma klasyczną postać zwartej opracowania, obejmuje łącznie 169 stron i została zredagowana w języku angielskim. Zawiera krótkie streszczenie w języku polskim i angielskim, zasadniczy tekst doktoratu, bibliografię oraz wykaz najważniejszych osiągnięć Doktoranta. Wykaz literatury obejmuje 148 pozycji literaturowych. Rozprawa została podzielona na kilka głównych rozdziałów oraz kilkanaście podrozdziałów, obejmujących krótkie wprowadzenie, opis otrzymanych materiałów, stosowanych metod badawczych, omówienie wyników wraz z ich dyskusją, wnioski, wykaz cytowanej literatury, spis rysunków i tabel oraz wspomnianych wyżej osiągnięć Autora. W pierwszym rozdziale, w podrozdziale piątym Autor przedstawił swoje motywacje i cel rozprawy doktorskiej, a w szóstym główne hipotezy. W rozdziale drugim zostały omówione metody syntezy materiałów oraz zastosowane metody badawcze, takie jak rentgenowska analiza fazowa (XRD), spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera (FT-IR),

różnicowa kalorymetria skaningowa (DSC), różnicowa analiza termiczna (DTA), rozdzielcza w czasie spektroskopia emisyjna oraz spektroskopia absorpcyjna (UV-Vis). Rozdział trzeci poświęcony został modyfikacjom szkieł z użyciem fluorków SrF_2 , AlF_3 i KF oraz AgNO_3 . Część eksperymentalną kończy rozdział podsumowujący wyniki badań własnych Doktoranta.

Tematyka podjęta w rozprawie doktorskiej związana jest z otrzymywaniem oraz charakterystyką szkieł fosforanowych modyfikowanych dodatkami fluorkowymi, azotanem srebra i domieszkowanych trójwartościowymi jonami europu. Zagadnienia te są obecne w literaturze od wielu lat, ze względu na poszukiwania nowych matryc, między innymi fosforanowych, o interesujących właściwościach spektroskopowych dla zastosowań w szeroko rozumianej optoelektronice. Rozprawa doktorska wpisuje się tematycznie w ten interesujący nurt badań naukowych, istotny zarówno z punktu widzenia badań podstawowych jak i dużego potencjału aplikacyjnego.

W części teoretycznej rozprawy Doktorant przedstawił krótką charakterystykę szkieł fosforanowych, szkieł domieszkowanych jonami ziem rzadkich oraz układów szklano-ceramicznych, omówił modyfikacje szkieł fosforanowych, a następnie przedstawił swoje motywacje. W kolejnym rozdziale zostały przedstawione metody otrzymywania szkieł oraz zastosowane metody eksperymentalne.

Celem rozprawy doktorskiej było opracowanie i charakterystyka nowych stabilnych szkieł fosforanowych, modyfikacja ich składu chemicznego oraz optymalizacja właściwości spektroskopowych szczególnie ważnych z punktu widzenia zastosowań. Modyfikacja otrzymanych materiałów amorficznych polegała na zmianie względnych udziałów poszczególnych składników matrycy, wprowadzeniu związków fluorkowych i srebra oraz przeprowadzeniu odpowiedniej obróbki termicznej w celu otrzymania układów szklano-ceramicznych o korzystniejszych właściwościach optycznych. Autor skupił się na kilku ważnych problemach: (1) opracowaniu składu chemicznego i warunków syntezy szkieł fosforanowych, (2) domieszkowaniu matrycy trójwartościowymi jonami Eu^{3+} , (3) optymalizacji parametrów obróbki cieplnej w celu uzyskania układów szklano-ceramicznych o zwiększonej intensywności luminescencji, (4) modyfikacji matrycy poprzez wprowadzenie składnika fluorkowego, (5) modyfikacji składu matrycy poprzez minimalizację stężenia Bi_2O_3 oraz kontrolowaną obróbkę termiczną szkła domieszkowanego AgNO_3 w celu otrzymania w amorficznej matrycy cząstek srebra i zbadanie ich wpływu na luminescencję jonów europu. Tezy badawcze, których weryfikacji eksperymentalnej podjął się w ramach rozprawy Pan mgr inż. Michał Maciejewski, były następujące: (1) Dla szkła fosforanowego o składzie $\text{P}_2\text{O}_5\text{-K}_2\text{O-Bi}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-SrF}_2\text{:Eu}_2\text{O}_3$ możliwe jest uzyskanie fazy nanokrystalicznej SrF_2

rozproszony w matrycy szklistej, dzięki czemu luminescencja jonów Eu^{3+} jest wzmocniona, a uzyskany w ten sposób materiał szklano-ceramiczny pozostaje przezroczysty; (2) Wprowadzenie różnych stężeń KF i AlF_3 do szkła $\text{P}_2\text{O}_5\text{-K}_2\text{O-Bi}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{:Eu}_2\text{O}_3$ pozwala na modyfikację jego właściwości i struktury oraz, przy odpowiednim stężeniu, prowadzi do wzmocnienia luminescencji jonów Eu^{3+} i (3) Możliwe jest zmniejszenie zawartości Bi_2O_3 w szkłe $\text{P}_2\text{O}_5\text{-K}_2\text{O-Bi}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{:Eu}_2\text{O}_3$ bez utraty przezroczystości i trwałości chemicznej; wprowadzenie domieszki AgNO_3 do składu o zmniejszonej zawartości Bi_2O_3 pozwala na uzyskanie nanocząstek Ag podczas procesu obróbki cieplnej, których obecność ma pozytywny wpływ na emisję jonów Eu^{3+} . Dobór metod eksperymentalnych, pozwalających na weryfikację najważniejszych założeń rozprawy jest typowy i można go uznać za właściwy. Brakuje jednak sposobu weryfikacji fazy nanokrystalicznej SrF_2 i potwierdzenia, że jest ona jednorodnie rozproszona w matrycy szklistej.

Przeprowadzone przez Doktoranta badania wykazały, że najwyższą intensywność luminescencji obserwuje się dla matrycy PKBN:0,5Eu wygrzewanej w temperaturze 585°C w czasie 10h, co według Autora może być wynikiem pojawienia się fazy krystalicznej BiPO_4 w układzie, która korzystnie wpływa na właściwości emisyjne szkła. Co oznacza termin „obcej fazy”, która pojawia się w temp. 525°C , a która z kolei niekorzystnie wpływa na otoczenie jonów Eu^{3+} i zmniejsza prawdopodobieństwo przejść promienistych? Uporządkowanie otoczenia wokół domieszki optycznie aktywnej powoduje zwykle następstwa spektroskopowe w postaci wzrostu intensywności luminescencji. Jest to jednak zagadnienie złożone i zależy od wielu różnych czynników np. od stężenia domieszki optycznie aktywnej, od jej promienia jonowego, od odległości międzyjonowej $\text{Ln}^{3+}\text{-Ln}^{3+}$, czy domieszka wbudowuje się do powstałej fazy krystalicznej, czy wbudowuje się jedynie częściowo, a część pozostaje w amorficznej matrycy itd.

Przeprowadzone przez Doktoranta badania potwierdziły stabilizujący wpływ wprowadzenia domieszki optycznie aktywnej w postaci trójwartościowych jonów europu, zwłaszcza dla próbek szkieł, dla których wzrastało stężenie SrF_2 . Nie zauważono natomiast wyraźnego wpływu SrF_2 na poprawę właściwości luminescencyjnych materiałów szklano-ceramicznych. Wykazano eksperymentalnie, że korzystny wpływ na emisję jonów Eu^{3+} można wiązać z obecnością domieszki Ag o odpowiednim stężeniu. W przypadku szkła PB15 0,5Eu1Ag wygrzewanego w temperaturze 500°C obserwuje się na widmach luminescencji ($\lambda_{\text{exc}} = 465 \text{ nm}$) wyraźny wzrost intensywności pasm emisyjnych. Maksymalny wzrost zaobserwowano dla szkła wygrzewanego w czasie 48h.

W trakcie lektury rozprawy doktorskiej mgr inż. Michała Maciejewskiego nasunęło mi się także kilka pytań, które wymieniam poniżej:

1. W jakich warunkach przygotowywano wyjściowe składniki i wytapiano szkła fosforanowe?
2. Na jakiej podstawie ustalono stężenie aktywatora (0,5% molowych jonów Eu^{3+})? Skąd wiadomo, że jest ono optymalne dla otrzymanych szkieł?
3. Wieloskładnikowe szkła fosforanowe należą do układów zawierających między innymi składniki silnie higroskopijne (P_2O_5 , składniki fluorkowe). Czy wyznaczono stężenie jonów hydroksylowych, które skutecznie wygaszają luminescencję w szklach nieorganicznych?
4. Czy zaobserwowano korelację między temperaturami charakterystycznymi (szczególnie temperaturą zeszklenia) wyznaczonymi metodą DSC/DTA a budową wewnętrzną szkła (przy pomocy spektroskopii FT-IR lub Ramana) w funkcji użytych modyfikatorów fluorkowych?
5. Obróbka cieplna w kontrolowanych warunkach temperatury i czasu wygrzewania powoduje przejście z układu szklistego do układu szklano-ceramicznego. Oprócz zmian strukturalnych widocznych przy użyciu różnorodnych technik eksperymentalnych (np. XRD, TEM) modyfikacji ulegają również właściwości optyczne badanego układu (szczególnie właściwości emisyjne) w wyniku zmiany najbliższego otoczenia wokół jonów Eu^{3+} . Część jonów Eu^{3+} przechodzi do fazy krystalicznej, natomiast część z nich pozostaje w macierzystej fazie amorficznej. Czy Doktorant oszacował, jaka część domieszki optycznej (jonów Eu^{3+}) wbudowuje się skutecznie do fazy krystalicznej? Jakie metody badawcze można w tym celu zaproponować?
6. Na czym polega zastosowana „procedura podwójnego wygrzewania”? Obróbka termiczna powoduje trwałe, nieodwracalne zmiany w budowie wewnętrznej szkła. Materiał poddawany kolejnym procesom obróbki termicznej nie jest tożsamy z materiałem wyjściowym.
7. W przypadku materiałów szklano-ceramicznych pojawia się zwykle problem aglomeracji mikro- lub nanokryształów rozproszonych w fazie amorficznej. Proszę Autora o komentarz.
8. Jaka jest opinia Doktoranta na temat preferencji formowania się faz krystalicznych (BiPO_4 czy SrF_2) w układach fosforanowych podczas procesu obróbki cieplnej? Ze względu na krystalizację kilku faz pojawia się uzasadnione pytanie, w której fazie krystalicznej lokuje się część jonów domieszki optycznie aktywnej?
9. Rozdział 4 (strony 147-152) stanowi podsumowanie pracy doktorskiej. Proszę o wyjaśnienie pojęć użytych w podsumowaniu dotyczących „poetyczności”, „tajemniczości szkła” (paragraf pierwszy), jego „pustej struktury”, „... w rzeczywistości niewiele różniące się od struktury ciał krystalicznych ...” (paragraf drugi). Myślę, że dywagacje tego typu w opracowaniu

naukowym są co najmniej niefortunne. W mojej ocenie zabrakło 2-3 krótkich konkretnych wniosków, które w sposób jasny i czytelny pokazują najważniejsze wyniki oraz osiągnięcia naukowe uzyskane w ramach zrealizowanej rozprawy doktorskiej.

Recenzowana rozprawa doktorska Pana mgr inż. Michała Maciejewskiego spełnia warunki określone w art. 187 Ustawy z dnia 20 lipca 2018r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz.U. z 2020r. poz. 85 z późn. zm.). Wnioskuje do Rady Dyscypliny Naukowej Inżynieria Materiałowa Politechniki Gdańskiej o dopuszczenie Doktoranta do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Jeremi Piorski