

Instytut Fizyki
Wydział Nauk Ścisłych, Przyrodniczych i Technicznych
Uniwersytet Jana Długosza w Częstochowie
Al. Armii Krajowej 13/15 42-200 Częstochowa
Tel: +48 660 822 545
e-mail: m.makowska@ujd.edu.pl

prof. dr hab. Małgorzata Makowska-Janusik
Instytut Fizyki
Uniwersytet Jana Długosza



Częstochowa, 8 września 2025 roku

Recenzja rozprawy doktorskiej

Autor: Michał Maciejewski

Tytuł rozprawy: Struktura i właściwości fizyczne szkielek i szkło-ceramik fosforanowych domieszkowanych jonami ziem rzadkich

Dyscyplina: Inżynieria Materiałowa

1. Charakterystyka rozprawy

Przedłożona rozprawa doktorska, napisana w języku angielskim, liczy 169 stron. Obejmuje pięć rozdziałów, w tym obszerną część teoretyczną, metodykę badań, wyniki wraz z analizą oraz wnioski i bibliografię. Manuskrypt zawiera również spisu rysunków i tabel oraz dodatek, w którym opisano dotychczasowe, naukowe osiągnięcia autora. Pierwszy rozdział pracy zatytułowany "Introduction" wprowadza czytelnika w tematykę pracy, definiując pojęcie szkła, wyjaśniając procesy syntezy szkielek oraz kinetyki przejść szklistych. Przybliża czytelnikowi pojęcie i znaczenie szkło-ceramik, opisując metody ich wytwarzania oraz wpływ mikrostruktury na właściwości materiału. Charakteryzuje właściwości i strukturę szkielek fosforanowych, podkreślając ich zalety, takie jak niska energia fononów, dobra przezroczystość oraz wysoka zdolność do rozpuszczania jonów



ziem rzadkich, przy jednoczesnej wadzie w postaci słabej trwałości chemicznej. Autor opisuje mechanizmy poprawy odporności szkielek fosforanowych poprzez modyfikację składu (np. dodatki Fe_2O_3 , ZnO , Nb_2O_5) oraz wyjaśnia strukturę sieciową na podstawie tetraedrów PO_4 i nomenklatury Q^n . Tłumaczy rolę kationów modyfikujących w stabilizacji struktury szkielek poprzez tworzenie wiązań M-O-P i reorganizację sieci.

Dalsza część Wprowadzenia poświęcona jest luminescencyjnym szkłom i szkło-ceramikom domieszkowanym jonami ziem rzadkich (RE) w kontekście zastosowań w technologii oświetlenia LED (SSL-Solid-State Lighting). Autor wskazuje na wpływ struktury szkielek, obecności modyfikatorów i lokalnej symetrii na intensywność przejść optycznych. Podkreśla użyteczność szkło-ceramik, w których kontrolowana krystalizacja poprawia efektywność emisji dzięki umieszczaniu jonów RE w środowisku krystalicznym o niższej energii fononów i wyższej symetrii. Rozdział 1.4 omawia modyfikacje szkielek mające na celu zwiększenie ich właściwości luminescencyjnych. Autor wyróżnia trzy kierunki zmian: wprowadzenie SrF_2 w celu uzyskania nanokrystalitów poprawiających emisję jonów Eu^{3+} , zastosowanie dodatków KF i AlF_3 dla modyfikacji struktury i wpływu na środowisko jonów aktywnych oraz domieszkowanie srebrem (Ag), którego rola wiąże się z oddziaływaniem na centra luminescencyjne i potencjalnym mechanizmem wzmocnienia emisji. Każda z modyfikacji została uzasadniona właściwościami fizykochemicznymi wprowadzanych związków i ich wpływem na proces krystalizacji oraz strukturę szkielek.

Kierując się powyżej przedstawionymi rozważaniami na temat właściwości szkielek, głównie fosforanowych, ich wad i zalet, autor rozprawy przedstawił motywację i cele badań, wskazując na potrzebę opracowania materiałów szklanych i szkło-ceramicznych o wysokiej stabilności i wydajności luminescencyjnej do zastosowań w technologii SSL. Sformułował hipotezy badawcze, zakładając, że możliwe jest uzyskanie materiałów o pożądanych parametrach poprzez optymalizację składu matrycy $\text{P}_2\text{O}_5\text{-K}_2\text{O-Bi}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ (PKBN) oraz modyfikację jej dodatkami, co umożliwi kontrolę środowiska jonów Eu^{3+} i poprawę ich emisji w wyniku procesów strukturalnych i nanokrystalizacji. Autor podkreśla znaczenie kontrolowanej krystalizacji i odpowiedniego doboru modyfikatorów (fluorki, srebro) dla poprawy właściwości optycznych szkielek PKBN.

2. Ocena merytoryczna

Tematyka pracy koncentruje się na syntezie, charakterystyce strukturalnej i optycznej szkielek fosforanowych PKBN oraz szkło-ceramik, domieszkowanych jonami Eu^{3+} , z uwzględnieniem dodatków SrF_2 , KF , AlF_3 i Ag . Praca wpisuje się w aktualny kierunek badań nad materiałami do zastosowań optoelektronicznych, w szczególności luminoforami w technologii SSL.

Autor pracy przedstawił klarownie sformułowane cele badawcze, hipotezy oraz motywację pracy, wskazując na znaczenie opracowanej nowej matrycy PKBN i możliwości kontrolowanej krystalizacji nanofaz w celu poprawy właściwości luminescencyjnych. W rozdziale 2 zawarł syntetyczny opis badanych materiałów wraz metodą ich syntezy oraz użytymi technikami i narzędziami badawczymi.

Najważniejszą część pracy stanowi Rozdział 3, przedstawiający merytoryczny opis wyników prac własnych autora z ich obszerną dyskusją. Rozdział 3 jest podzielony na trzy paragrafy, w których kolejno autor opisuje wyniki badań i analizy otrzymanych wyników uzyskane dla materiałów: 1) szkło i szkło-ceramika PKBN z dodatkiem SrF_2 czyste i domieszkowane Eu , 2) szkło i szkło-ceramika PKBN z dodatkiem AlF_3 i KF czyste i domieszkowane Eu , 3) szkło PKBN domieszkowane Eu i Ag z obniżoną zawartością Bi_2O_3 . We wszystkich przypadkach użyte techniki badawcze są takie same, ale należy podkreślić, że autor wykazał się tu bardzo dobrą znajomością zagadnień z zakresu analizy właściwości fizyko-chemicznych materiałów amorficznych ciała stałego technikami termicznymi (DTA, DSC), metodą dyfrakcji rentgenowskiej (XRD) oraz metodami spektroskopowymi (IR, UV-vis, luminescencja).

Jednym z najważniejszych wniosków pracy jest uznanie uniwersalności szkła PKBN, jako stabilnej matrycy umożliwiającej wprowadzenie różnych domieszek (Eu^{3+} , Ag) i dodatków fluorkowych (SrF_2 , AlF_3 , KF) bez utraty kluczowych właściwości, takich jak przezroczystość i homogeniczność materiału.

Wyniki XRD i DTA wykazały, że dodatek SrF_2 wpływa na kinetykę krystalizacji i tworzenie się nanokryształów w matrycy szkła w sposób kontrolowany. Analiza spektralna pokazała, że nanokryształy wpływają na luminescencję domieszki Eu^{3+} . Wydaje się zasadnym, zadanie autorowi rozprawy pytania o brak ilościowej korelacji pomiędzy rozmiarem nanokrystalitów, a właściwościami optycznymi. Analiza z wykorzystaniem

równania Scherrera mogłaby uzupełnić interpretację efektu wzmocnienia emisji. Czy wygrzewanie materiału powodowało zmianę wielkości krystalitów?

Badania strukturalne wskazały na złożony wpływ fluorków: SrF_2 , AlF_3 oraz KF na organizację sieci szkła. Obserwowano zarówno ewolucję szkieletu fosforanowego (usieczowanie), jak i zmianę roli Nb i Bi z modyfikatorów na formujące sieć. Szczególnie istotny okazał się udział AlF_3 , który silnie zwiększał stopień usieczowania. Stwierdzono, że efekty wprowadzenia fluorków i jonów Eu są ze sobą sprzężone i nie stanowią prostego sumowania. W związku z powyższym nasuwa się pytanie dlaczego nie przeprowadzono badania kinetyki zmian sieci szkła co mogłoby pozwolić na określenie mechanizmów i szybkość reorganizacji strukturalnej zachodzącej pod wpływem dodatków fluorkowych i domieszkowania jonami Eu^{3+} . Czy analiza parametrów kinetycznych umożliwiłaby powiązanie dynamiki usieczowania z właściwościami luminescencyjnymi oraz wyjaśniłaby charakter sprzężonego oddziaływań między fluorkami a jonami ziem rzadkich w badanych materiałach? Udowodniono, że procedura podwójnego wygrzewania okazała się mniej efektywna od pojedynczego procesu w docelowej temperaturze. Czym jest to spowodowane?

Pokazano, że zmniejszenia udziału Bi_2O_3 oraz dodanie Ag ma znaczący wpływ na luminescencję jonów Eu^{3+} . Przedstawiona analiza widm emisyjnych wskazała na pozytywny wpływ Ag na emisję Eu^{3+} przy odpowiednim stężeniu mimo niezauważenia wyraźnego pasma rezonansu plazmonowego. Jak więc wyjaśnić mechanizm wzmocnienia luminescencji dla materiałów z dodatkiem Ag? Wpływ Ag opisano w sposób interesujący, jednak mechanizm oddziaływania mógłby zostać szerzej omówiony.

Zaznaczam, że wyniki badań własnych autora wraz z ich analiza stanowią bardzo obszerną część pracy. Powyżej przedstawiam tylko te, które w mojej ocenie są najważniejsze i co do których mam pytania lub sugestie. Moje uwagi w żaden sposób nie umniejszają znaczeniu naukowemu przedstawionych rezultatów badań, które znalazły uznanie w publikacjach naukowych, których współautorem jest autor rozprawy doktorskiej.

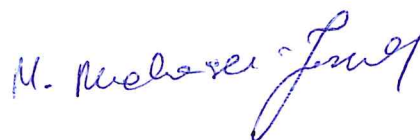
Podsumowując, uzyskane wyniki badań, przedstawione w rozprawie doktorskiej, potwierdzają potencjał opracowanych szkieł jako uniwersalnych matryc optycznych o możliwości dopasowania ich właściwości poprzez modyfikację składu i obróbkę termiczną. Autor podkreśla, że mimo realizacji większości celów badawczych, szkło

fosforanowe wykazało się dużą wszechstronnością i nadal kryje potencjał do dalszych badań i odkryć, szczególnie jako materiał luminescencyjny. W moim odczuciu uzyskane wyniki stanowią ważny wkład w rozwój inżynierii materiałów amorficznych. Rozprawa ma charakter oryginalny i wnosi istotny wkład do wiedzy w obszarze materiałów luminescencyjnych.

3. Konkluzja

Po zapoznaniu się z pracą doktorską Pana Michała Maciejewskiego stwierdzam, że ma ona charakter oryginalny, prezentuje wysoki poziom merytoryczny i dowodzi samodzielności naukowej Doktoranta. Jednocześnie stwierdzam, że przedłożona praca spełnia wszystkie wymagania stawiane rozprawom doktorskim, określone przez Ustawę Prawo o Szkolnictwie Wyższym i Nauce (Dz. U. 2018, poz 1668, z późniejszymi zmianami). W związku z tym wnoszę o dopuszczenie Pana Michała Maciejewskiego do dalszych etapów postępowania o nadanie stopnia naukowego doktora w dyscyplinie inżynieria materiałowa. Jednocześnie wnioskuję o wyróżnienia rozprawy zgodnie z przyjętymi kryteriami.

Rozprawa doktorska Pana Michała Maciejewskiego pt. „Struktura i właściwości fizyczne szkielek i szkło-ceramik fosforanowych domieszkowanych jonami ziem rzadkich” wyróżnia się wysokim poziomem merytorycznym, oryginalnością oraz znaczącym wkładem w rozwój inżynierii materiałowej. Autor opracował nową matrycę szklaną PKBN i wykazał jej uniwersalność, przedstawiając obszerny i wartościowy materiał badawczy uzyskany z zastosowaniem nowoczesnych technik analitycznych. Praca ma nie tylko duże znaczenie naukowe, ale także potencjał aplikacyjny w obszarze nowoczesnej optoelektroniki i technologii SSL. Świadczy o samodzielności i dojrzałości naukowej Doktoranta, a uzyskane wyniki znalazły potwierdzenie w publikacjach naukowych. Rozprawa stanowi istotny wkład w rozwój badań nad materiałami luminescencyjnymi i w pełni zasługuje na wyróżnienie.



Prof. dr hab. Małgorzata Makowska-Janusik