



Wydział Fizyki
Politechnika Warszawska

Dr hab. inż. Tomasz K. Pietrzak
Profesor Politechniki Warszawskiej
Zakład Joniki Ciała Stałego



Recenzja rozprawy doktorskiej mgr. inż. Michała Maciejewskiego

Rozprawa doktorska mgr. inż. Michała Maciejewskiego pt. *Struktura i właściwości fizyczne szkła i szkło-ceramik fosforanowych domieszkowanych jonami ziem rzadkich* została złożona na Politechnice Gdańskiej w postaci monografii (dysertacji). Równoległe wyniki badań związanych ściśle z tematyką rozprawy zostały opublikowane w dwóch pracach w renomowanych w środowisku *glass science* czasopismach: *Journal of Non-Crystalline Solids* (2023) oraz *Journal of Luminescence* (2025), w których doktorant jest oczywiście pierwszym autorem.

Rozprawa została spisana w bardzo poprawnym języku angielskim i składa się z czterech głównych rozdziałów (Introduction, Materials and methods, Results and discussion, Conclusions) oraz bibliografii. Bibliografia zawiera blisko 150 pozycji, zarówno najnowszych publikacji, jak i bardziej klasycznych prac i książek. Zbiór ten należy ocenić jako wysoce zadowalający.

Przedmiotem prac badawczych opisanych w rozprawie jest synteza i badanie właściwości (głównie optycznych) szkła fosforanowego układu poczwórnego $\text{P}_2\text{O}_5\text{-K}_2\text{O-Bi}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ (stąd nazywanych PKBN), zawierających jony Eu^{3+} jako centra optycznie aktywne, poddanych różnym modyfikacjom. Pierwsza modyfikacja polegała na wprowadzeniu dodatku SrF_2 w celu wytrącenia nanokryształów. Druga — na wprowadzeniu dodatku KF oraz AlF_3 . W trzeciej części zmniejszono zawartość tlenu bizmutu oraz wprowadzono dodatek Ag .

Wszystkie te zabiegi miały na celu opracowanie nowych materiałów mogących mieć potencjał aplikacyjny jako luminofory w diodach LED. Ta praktyczna motywacja posiada duże znaczenie społeczne i ekonomiczne, związane z ciągłym rozwojem coraz bardziej wydajnych źródeł światła w zastosowaniach domowych i przemysłowych.

Rozdział 1 zawiera ciekawe i adekwatne wprowadzenie do tematyki rozprawy. Szczególnie na początku, podczas rozważań o naturze materiałów szklistych, lekkie pióro Doktoranta pokazuje jego aspiracje do stopnia „doktora filozofii”. W kontekście rozbudowanej dyskusji, trochę dziwi nienawiązanie do niedawnej pracy E.D. Zanotto i J.C. Mauro z 2017 r.¹ Dopiero pod koniec tego rozdziału (co jest raczej nietypowe) poznajemy motywację pracy oraz dobrze zdefiniowane cele naukowe.

Rozdział 2 zawiera opis syntezyowanych materiałów oraz metod badawczych. Badane materiały zostały zsyntezowane „klasyczną”, powszechnie używaną w środowisku szklarskim metodą *melt-quenching*. Szklistość próbek została zweryfikowana dyfraktometrią rentgenowską (XRD). Ta sama technika została użyta do identyfikacji fazowej krystalitów, które powstały po zastosowanej obróbce termicznej. W opisie techniki XRD mój smutek wzbudziło ograniczenie zastosowań dyfraktometrii rentgenowskiej w szklach do obserwacji braku linii Braggowskich. Tymczasem dane dyfrakcyjne szkieł umożliwiają, dzięki przejściu z przestrzeni odwrotnej w przestrzeń rzeczywistą za pomocą transformaty Fouriera, ilościowy opis struktury szkieł np. za pomocą funkcji rozkładu radialnego par (*pair distribution function*). Charakterystyczne temperatury (tj. przejścia szklistego i krystalizacji) zostały wyznaczone metodami analizy termicznej. Bardzo dobre efekty daje zszycie wyników DSC (do 550°C) z wynikami DTA (powyżej 550°C) — np. na rys. 10. Elementy struktury szkieł badane były metodą spektroskopii w podczerwieni (FTIR). Głównymi metodami badawczymi była spektroskopia fotoluminescencyjna oraz badania emisji (w funkcji czasu) i absorpcji. Pozwoliły one na dogłębne scharakteryzowanie właściwości optycznych materiałów. Wyniki eksperymentów zostały wyczerpująco zestawione w rozdziale 3.

Stwierdzono zwiększenie T_g na skutek dodatku SrF_2 oraz domieszkowania za ledwie 0,5 mol% tlenkiem europu. Pokazano, że krystalizacja szkła w 545 i 585°C prowadziła do znacznego wzrostu fotoluminescencji. Wpływ zawartości SrF_2 na luminescencję pozostaje niejasny. Wbrew pierwotnym oczekiwaniom Autora, nie udało się wykazać obecności nanokrystalitów SrF_2 w wygrzanych próbkach.

¹ Journal of Non-Crystalline Solids 471 (2017) 490–495.

Zbadano wpływ KF oraz AlF_3 na zachodzące w trakcie wygrzewania szkła procesy krystalizacji oraz różnice w strukturze wypadkowych materiałów typu szkło-ceramika. Niestety, wspomniane dodatki zwykle nie wpływały korzystnie na fotoluminescencję.

W trzeciej części podjęto się próby syntezy materiałów szklistych ze zmniejszonym udziałem tlenku bizmutu. Ponownie zaobserwowano wpływ takiego zabiegu na stabilność termiczną szkielek, a także na ich oddziaływanie z wodą. Pokazano, że odpowiednio dobrana zawartość domieszki srebra pozytywnie wpływa na optymalizację fotoluminescencji. Miejsce srebra w strukturze szkło-ceramik pozostało niejasne.

Ostatnią częścią pracy są konkluzje, które możliwie zwięźle streszczają najważniejsze wyniki pracy. Osiągnięte rezultaty krytycznie zostały zestawione z postawionymi na początku pracy celami, co uważam za bardzo dojrzałą postawę. Przy tak dużej liczbie wyników pomiarowych być może wskazane byłoby zawarcie jeszcze „pigulek” informacyjnej w postaci końcowej *take home message*. Np. który z spośród wszystkich wytworzonych przez Doktoranta materiałów mógłby być najlepszym kandydatem na luminofor?

Lektura dysertacji wzbudziła we mnie żywe zainteresowanie naukowymi dokonaniem mgr. inż. Michała Maciejewskiego. Zgadzam się ze stwierdzeniem zamieszczonym w podsumowaniu: *I realized that these glasses are beautiful in their secretive universality*. W trakcie lektury dysertacji zrodziły się następujące komentarze, pytania i uwagi. Prosiłbym Doktoranta o ustosunkowanie się do nich podczas publicznej obrony.

1. W syntezach używano sześciowodnego chlorku europu. Zwykle nieco sceptycznie podchodzi się do liczby molekuł wody w nominalnym wzorze. Czy sprawdzono (np. metodą DTA/TGA), że faktyczne uwodnienie odczynnika jest zgodne z deklaracją producenta?
2. Łączny czas syntezy sięgał kilku godzin, co potrzebne było na rozpad niektórych reagentów. Czy rozważano, że w tym samym czasie niektóre z potrzebnych składników mogą się częściowo ulatniać, np. fluorki? Być może wskazana byłaby ilościowa analiza końcowego składu szkielek, choćby dającą przybliżone wartości metodą EDX.

3. Pewną wątpliwość budzą „dekonwolucje” (niektórzy eksperci wskazują, że powszechnie używane określenie *deconvolution* stosowane jest w tym kontekście niepoprawnie, a właściwszym byłby termin *decomposition*) widm IR. Jakkolwiek wyznaczonym pozycjom dopasowanych linii przypisuje się tutaj rozsądne znaczenie fizyczne, to od strony technicznej (tzn. czysto matematycznej) bardziej wiarygodne byłoby dopasowanie, w którym główne linie bardziej zgadzają się z głównymi „pikami” widocznymi w widmach. Czy były podejmowane próby takich dopasowań?
4. Nie jest dla mnie zrozumiały sens pokazywania transmitancji w jednostkach bezwzględnych (procentach), jak ma to miejsce np. na rys. 20. Tak zaprezentowane dane zależą np. od grubości konkretnej badanej próbki i nie stanowią wartości charakterystycznej dla samego materiału, niezależnej od jego kształtu.
5. W kilku miejscach (np. na rys. 23, 24) intensywność luminescencji zestawiana jest dla różnych próbek w jednostkach bezwzględnych (liczba zliczeń). Czy jednak zostały zachowane warunki doświadczalne umożliwiające takie porównywanie? W moim odczuciu bezwzględna liczba emitowanych fotonów zależy od wielu czynników, takich jak intensywność i rozmiar wiązki padającej, ale także (a może przede wszystkim) „aktywowanej” objętości materiału (czyli chociażby grubości próbki). Osobiście preferowałbym normowanie widm (np. do intensywności najsilniejszej linii) i pokazywanie ich w jednostkach umownych.
6. Na jakiej podstawie – w tabeli 5 – przypisano parametry do czasów zaniku 1 oraz 2? Chwilę wcześniej Autor powiązał dłuższy czas zaniku z otoczeniem o wyższej symetrii pola krystalicznego. W tabeli w dość przypadkowy sposób zachodzi (lub nie) zależność $\tau_1 < \tau_2$.
7. Niezbyt spójne (i utrudniające czytelnikowi zrozumienie) jest wprowadzenie wzoru na czasową zależność intensywności luminescencji w postaci (4) na stronie 52. Już chwilę później (wzory (5) oraz (6)) korzysta się z sum parametrów kilku funkcji wykładniczych, podczas gdy taka forma wprowadzona zostaje dopiero ponad 30 stron dalej, w postaci wzoru (9).
8. Identyfikując wytrącenia krystaliczne w próbkach szklistych poddanych dalszej obróbce termicznej, Doktorant często nie podaje podstawowych informacji o identyfikowanych fazach, takich jak: struktura krystaliczna, grupa przestrzenna, numer wzorca referencyjnego. Sama identyfikacja B_2O_4 (np. na rys.

27) budzi moje pewne wątpliwości. Oznaczałoby to utlenienie połowy jonów bizmutu do stopnia 5+, co wydaje się niezwykle mało prawdopodobne. Choć sposób prezentacji danych dyfrakcyjnych (np. brak dokładnej podziałki na osi X, co 1°) uniemożliwia mi wykonanie własnej analizy składu fazowego, to sugerowałbym podjęcie próby dopasowania tetragonalnej fazy β -Bi₂O₃, która posiada silne refleksy w pozycjach zbliżonych do tych widocznych na przedstawionych dyfraktogramach.

9. Ponieważ materiały badano pod kątem zastosowania jako luminofory w diodach LED, z aplikacyjnego punktu widzenia ciekawe byłoby naniesienie koloru luminescencji na diagramy CIE. Czy poczynione zabiegi skutkują jakimiś zmianami w efektywnej barwie luminescencji?

Od strony edytorskiej praca – napisana najprawdopodobniej w Microsoft Word – prezentuje się bardzo dobrze. Rysunki są czytelne i dobrze opisane. Autor nie ustrzegł się jednak kilku drobnych usterek, wśród których można wymienić:

1. Wstawianie podpisów tabel pod nimi. Tymczasem reguły edytorskie nakazują umieszczanie ich nad tabelami.
2. Niekonsekwentne stawianie (lub nie) spacji między liczbą a symbolem °C.
3. Pisanie nazw funkcji kursywą (np. exp w równaniu (4)) lub unikanie kursywy w przypadku symboli fizycznych pisanych poza trybem matematycznym.
4. Dość przypadkowe, zamienne używanie dywizu i półpauzy w tych samych kontekstach (zapewne wynikające z „zadziałania” lub nie autokorekty Worda).
5. Niektóre rysunki „wcinają” się w tekst, podczas gdy nieco bardziej estetycznie byłoby je wypozycjonować na samej górze lub dole strony.

Podsumowując, przygotowaną przez mgr. inż. Michała Maciejewskiego rozprawa – niezależnie od powyższych uwag i pytań – oceniam wysoko. Synteza oraz zbadanie podstawowych właściwości – przede wszystkim optycznych – zostały przeprowadzone w sposób spójny i systematyczny. Na pochwałę zasługuje liczba zsyntezowanych próbek (nazwanych w sposób równie systematyczny i klarowny) oraz bardzo dobrze ułożony sposób prezentacji zgromadzonych wyników. Pomimo tych wszystkich zabiegów, trzeba przyznać, że zapoznanie się z tak dużą ilością informacji stanowi dla czytelnika niezwiązanego na co dzień z badaniami Doktoranta duże wyzwanie.

Podsumowując moją recenzję stwierdzam, że rozprawa doktorska mgr. inż. Michała Maciejewskiego spełnia wymogi ustawowe i **wnoszę o dopuszczenie Doktoranta do dalszych etapów przewodu doktorskiego.**

Jednocześnie stwierdzam, że praca spełnia wymogi formalne stawiane wyróżniającym się pracom doktorskim (zgodnie z Uchwałą Rady Dyscypliny Naukowej Inżynieria Materiałowa nr 2/2020 z dn. 20 stycznia 2020 r.), dlatego o także **wyróżnienie niniejszym wnioskuję.** Wniosek ten uzasadniam następująco:

1. Dorobek publikacyjny Doktoranta jest bardzo dobry. Wyniki związane bezpośrednio z rozprawą opublikowane były w dwóch bardzo dobrych czasopismach: Journal of Non-Crystalline Solids (ukazujący się od 1968 r.) oraz Journal of Luminescence (ukazujący się od 1970 r.). Niezależnie od umiarkowanych wartości parametru IF, oba cieszą się wysoką renomą w środowisku naukowym związanym z naukami o szklach oraz znane są z wysokiego poziomu procesu recenzenckiego.
2. Rozprawa doktorska przedstawia wyniki spójnych i dobrze zaplanowanych badań dotyczących syntezy i właściwości (w szczególności optycznych) szkieł układu poczwórnego $K_2O-Bi_2O_3-Nb_2O_5$ domieszkowanych jonami Eu^{3+} , poddawanych różnymi modyfikacjami w celu polepszenia ich właściwości luminescencyjnych.
3. Wyróżnić należy liczbę zgromadzonych („sensownych”!) wyników, ich systematyczną analizę i właściwą interpretację oraz skuteczne osiągnięcie postawionego celu przeprowadzonych badań.

Tomasz Pietnak

Podpis Recenzenta