

Politechnika Warszawska
Wydział Elektroniki i Technik Informacyjnych

Warszawa, 16 października 2018 r.

D z i e k a n a t

Uprzejmie informuję, że na Wydziale Elektroniki i Technik Informacyjnych Politechniki Warszawskiej odbędzie się w dniu 30 października 2018 r. publiczna obrona rozprawy doktorskiej

mgr inż. Anny Jusza

temat: „Badanie i analiza właściwości luminescencyjnych kompozytów polimerowych z nanokryształami aktywowanymi jonami prazeodymu”

promotor – dr hab. inż. Ryszard Piramidowicz, prof. Politechniki Warszawskiej

recenzenci:

dr hab. inż. Joanna Pisarska, prof. Uniwersytetu Śląskiego

dr hab. inż. Kazimierz Jędrzejewski z Politechniki Warszawskiej

Obrona odbędzie się w dniu 30 października 2018 r. w sali 116 na Wydziale Elektroniki i Technik Informacyjnych – Gmach im. Janusza Groszkowskiego, Warszawa, ul. Nowowiejska 15/19; początek godz. 10.00 .

Po adresem: www.elka.pw.edu.pl/Wydzial/Rada-Wydzialu/Harmonogram-obron-doktorskich-streszczenia-i-recenzje zapewniony jest na stronie Wydziału dostęp do tekstów streszczenia rozprawy i recenzji, jak również do tekstu rozprawy umieszczonej w Bazie Wiedzy Politechniki Warszawskiej.

Dziekan



prof. dr hab. inż. Krzysztof Zaremba

Tytuł rozprawy: **Badanie i analiza właściwości luminescencyjnych kompozytów polimerowych z nanokryształami aktywowanymi jonami prazeodymu**

Autor: **mgr inż. Anna Jusza**

Promotor: **dr hab. inż. Ryszard Piramidowicz, prof. PW**

Głównym celem niniejszej rozprawy było zaproponowanie i zbadanie właściwości luminescencyjnych w zakresie widzialnym (niebiesko-zielonym i czerwonym) nowej klasy materiałów kompozytowych na bazie matryc polimerowych z wbudowanymi nanokryształami domieszkowanymi jonami prazeodymu.

Zakres prac obejmował wytworzenie i charakteryzację strukturalną oraz wszechstronne zbadanie właściwości luminescencyjnych szeregu materiałów nanokrystalicznych (Y_2O_3 , Al_2O_3 , $LaAlO_3$ oraz YF_3) aktywowanych jonami Pr^{3+} oraz materiałów kompozytowych na bazie poli(metakrylanu metylu) (PMMA) domieszkowanych tymi nanokryształami. Głównym wyzwaniem naukowym prowadzonych badań było opracowanie i wytworzenie aktywnych materiałów kompozytowych na bazie PMMA, łączących zalety mechaniczne materiału polimerowego ze znakomitymi właściwościami luminescencyjnymi matryc krystalicznych aktywowanych jonami prazeodymu.

Przeprowadzone badania obejmowały pomiary i analizę widm wzbudzeniowych i emisyjnych oraz badania dynamiki fluorescencji stanów wzbudzonych dla próbek nanokrystalicznych o różnej koncentracji prazeodymu i kompozytów polimerowych z domieszką nanokryształów o najlepszych właściwościach luminescencyjnych. W szczególności, przeanalizowano wpływ otoczenia krystalicznego i energii fononów matrycy nanokrystalicznej na właściwości spektroskopowe jonów prazeodymu, zbadano zjawiska odpowiedzialne za depopulację poziomów wzbudzonych (relaksację wielofononową i relaksację skrośną) oraz określono kanały wzbudzenia emisji w zakresie widzialnym w jonach prazeodymu w różnych matrycach nanokrystalicznych. Określono położenia poziomów energetycznych jonu prazeodymu w badanych materiałach i stałe czasowe zaników fluorescencji (dla części materiałów po raz pierwszy). Na podstawie kompletu charakterystyk spektralnych i analizy kinetyki luminescencji jednoznacznie zidentyfikowano naturę poszczególnych przejść optycznych, przypisując je do odpowiednich poziomów energetycznych. Szczególną uwagę poświęcono porównaniu właściwości luminescencyjnych nanokryształów i opracowanych materiałów kompozytowych (w postaci cienkich folii i objętościowej), potwierdzając słuszność sformułowanych hipotez badawczych.

Słowa kluczowe: prazeodym, luminescencja, nanokryształy, kompozyty polimerowe.

Warszawa , 16 lipca 2018

Kazimierz Jędrzejewski, dr hab. inż.
Adiunkt w Instytucie Systemów Elektronicznych
Wydział Elektroniki i Technik Informacyjnych
Politechnika Warszawska

*RECENZJA ROZPRAWY DOKTORSKIEJ
DLA RADY WYDZIAŁU ELEKTRONIKI I TECHNIK INFORMACYJNYCH
POLITECHNIKI WARSZAWSKIEJ*

Tytuł rozprawy: **Badanie i analiza właściwości luminescencyjnych kompozytów polimerowych z nanokryształami aktywowanymi jonami prazeodymu**

Autor rozprawy: **mgr inż. Anna Jusza**

W pracy, zgodnie z tytułem, badano i analizowano w widzialnym zakresie światła właściwości luminescencyjne kompozytów polimerowych z wbudowanymi wybranymi materiałami nanokrystalicznymi, które były domieszkowane jonami prazeodymu. Założono, że zastosowanie, jako elementu pośredniczącego, materiału nanokrystalicznego umożliwia izolowanie jonu aktywnego od oddziaływań z matrycą polimerową. W szczególności dokonano wyboru matrycy polimerowej w postaci PMMA, kilku materiałów nanokrystalicznych domieszkowanych Pr oraz przebadano ich właściwości luminescencyjne w zakresie promieniowania widzialnego. W szczególności badano widma wzbudzeniowe, emisyjne oraz dynamikę fluorescencji ze stanów wzbudzonych.

Autorka pracy nie przedstawiła jednoznacznie przyczyny wyboru takich, a nie innych materiałów nanokrystalicznych. Rozumiem, że wynikało to częściowo z tematyki grantów, w których uczestniczyła. Nie umniejsza to, moim zdaniem, wartości otrzymanych wyników.

Przedstawiona praca ma charakter wybitnie eksperymentalny. Składa się z części literaturowej w rozdziałach 2 (podstawowa wiedza o jonach ziem rzadkich) i 3 (polimery luminescencyjne). W rozdziale 4 omówiono technologie otrzymywania próbek nanokrystalicznych domieszkowanych Pr, rozdział 5 to opis metod pomiarowych, rozdziały 6 i 7 to generalnie wyniki prac własnych z odniesieniami do stanu wiedzy światowej. W rozdziale 8 przedstawione są wnioski. Uważam, że dzięki takiej organizacji przekaz jest czytelny i świadczy o dużej wiedzy i prawidłowości prowadzonego rozumowania. Autorka jasno, zwięźle i przekonująco przedstawiła uzyskane przez siebie wyniki. Poprawność językowa i redakcyjna jest wzorowa (liczbę słów „znakomity” warto jednak ograniczyć).

Stan wiedzy i analiza źródeł jest sprawdzona i przebadana przez autorkę z dużą starannością. Bibliografia obejmuje aż 205 pozycji, włączając prace własne. Wyniki prac własnych są porównywane na bieżąco ze stanem wiedzy światowej, również w części eksperymentalnej. Brakuje mnie w niektórych miejscach potwierdzenia tekstu z odniesieniem do literatury (np. str.10 "w opinii wielu autorów"; rysunki z rozdziału 2; 4.1 opisy wytwarzania próbek; itd.) dla jasności oceny co jest wynikiem prac już opublikowanych a co jest nowością wynikającą

bezpośrednio z rozprawy. Wnioski z przeglądu literatury są jednoznaczne – brakuje materiałów, które emitują światło w zakresie widzialnym. Wyniki tej rozprawy mogą przybliżyć rozwiązanie tego problemu, zwłaszcza w dziedzinach źródeł światła, a w szczególności światłowodów aktywnych realizowanych na bazie tworzyw sztucznych.

Sformułowano dwie tezy pracy:

1. Własności emisyjne domieszkowanych jonami ziem rzadkich (na przykładzie Pr) nanokryształów ulegają jedynie niewielkim modyfikacjom po wbudowaniu w matrycę polimerową

2. Matryca polimerowa zapewnia efektywną izolację od wpływów zewnętrznych.

Autorka rozprawy użyła właściwych metod do rozwiązywania postawionych tez. Najlepszą obroną są uzyskane wyniki.

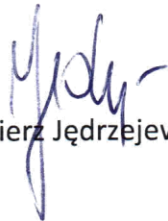
Obie tezy zostały jednoznacznie potwierdzone w wyniku przeprowadzonych badań eksperymentalnych autorki. To stanowi o sile tej pracy i skutkuje moją wysoką oceną prezentowanej rozprawy.

Oryginalność rozprawy polega na tym, że niewiele zespołów na świecie potrafi realizować kompozytowe materiały o wystarczająco wysokiej jakości. Dzięki temu przedstawione tu eksperymenty i pomiary nie są zaciemniane obecnością wad materiałowych. Niektóre z pomiarów były realizowane jako pierwsze na świecie. Imponuje liczba publikacji autorki: 17 o zasięgu międzynarodowym, 91 na konferencjach o zasięgu międzynarodowym (bezpośrednio rozprawy dotyczy odpowiednio 6 i 27 prac). Świadczy to o jej dojrzałości naukowej.

Przydatność pracy dla dalszego rozwoju nauki w tej dziedzinie jest wysoka. Osobiście dla mnie praca jest nowatorska nie tylko z punktu widzenia otrzymanych rezultatów, ale opracowanych technologii i przyjętych metod pomiarowych. Wyniki pracy można bezpośrednio przenieść i zastosować w przypadku innych kompozytów, innych nanokryształów i pozostałych jonów ziem rzadkich.

Jako cechę pozytywną przedstawionej rozprawy uważam zaangażowanie w publikacjach wielu autorów. W pracach eksperymentalnych na poziomie światowym nie jest możliwa publikacja jednego autora. Konieczna jest współpraca różnych ośrodków, wykorzystanie wiedzy i umiejętności fachowców z różnych dziedzin. Pozwala, tak jak w tym przypadku, otrzymać pozytywne rezultaty oraz przedstawić perspektywę na przyszłość.

Jako recenzent zaliczam rozprawę jako spełniającą wymagania z wyraźnym nadmiarem.



Kazimierz Jędrzejewski

dr hab. inż. prof. UŚ Joanna Pisarska
Uniwersytet Śląski
Instytut Chemii
ul. Szkolna 9
40-007 Katowice

Katowice, 03.09.2018r.

RECENZJA ROZPRAWY DOKTORSKIEJ DLA RADY WYDZIAŁU ELEKTRONIKI I TECHNIK INFORMACYJNYCH POLITECHNIKI WARSZAWSKIEJ

Tytuł rozprawy: Badanie i analiza właściwości luminescencyjnych kompozytów polimerowych z nanokryształami aktywowanymi jonami prazeodymu

Autor rozprawy: mgr inż. Anna Jusza

- 1. Jakie zagadnienie naukowe jest rozpatrzone w pracy/teza pracy/ i czy zostało ono dostatecznie jasno sformułowane przez autora? Jaki charakter ma rozprawa (teoretyczny, doświadczalny, inny)?**

Rozprawa doktorska mgr inż. Anny Juszy dotyczy problematyki otrzymywania i charakterystyki właściwości kompozytów polimerowych z nanokryształami aktywowanymi jonami prazeodymu. Głównym celem rozprawy, jak formułuje to Autorka, było zbadanie właściwości luminescencyjnych w zakresie widzialnym nowej klasy materiałów kompozytowych na bazie matryc polimerowych z wbudowanymi nanokryształami domieszkowanymi jonami prazeodymu.

Zakres pracy obejmował zarówno wytworzenie, charakterystykę strukturalną jak i zbadanie właściwości luminescencyjnych materiałów nanokrystalicznych, takich jak Y_2O_3 , Al_2O_3 , $LaAlO_3$ oraz YF_3 aktywowanych jonami prazeodymu oraz materiałów kompozytowych na bazie poli(metakrylanu metylu) domieszkowanych tymi nanokryształami. Uzyskanie takich interesujących materiałów kompozytowych ma pozwolić na korzystne połączenie w jednym układzie zalet mechanicznych materiałów polimerowych z znakomitymi właściwościami luminescencyjnymi matryc krystalicznych aktywowanych jonami prazeodymu.

Wstępne badania prowadzone przez Autorkę przyczyniły się do sformułowania dwóch głównych tez rozprawy, przedstawionych w rozdziale 1.1. (Cel i tezy rozprawy), co precyzuje z jednej strony wyzwanie naukowe, jakie stawia przed sobą Autorka pracy, a z drugiej uzasadnia charakter podjętych badań, zmierzających do ich potwierdzenia i udowodnienia.

Rozprawa doktorska ma charakter doświadczalny. Łączy umiejętnie aspekty technologiczne oraz charakterystykę strukturalną i optyczną wytworzonych materiałów.

2. Czy w rozprawie przeprowadzono w sposób właściwy analizę źródeł (w tym literatury światowej, stanu wiedzy i zastosowań w przemyśle), świadczący o dostatecznej wiedzy autora. Czy wnioski z przeglądu źródeł sformułowano w sposób jasny i przekonujący?

Wprowadzenie teoretyczne i analizę aktualnego stanu wiedzy na podstawie źródeł literaturowych Autorka przedstawiła w rozdziale drugim oraz trzecim rozprawy. W rozdziale drugim omówione zostały właściwości fizyczne jonów ziem rzadkich, jako domieszek optycznie aktywnych, wybrane zjawiska fizyczne występujące w ośrodkach aktywnych optycznie oraz właściwości spektroskopowe jonu prazeodymu, co jest uzasadnione z uwagi na wybór tego właśnie lantanowca, jako aktywnej optycznie domieszki w otrzymanych układach krystalicznych i kompozytowych. Rozdział trzeci poświęcony jest polimerom z aktywnymi barwnikami organicznymi, polimerom elektroluminescencyjnym, polimerom z kompleksami metalo-organicznymi oraz polimerom z nanocząstkami nieorganicznymi. Stanowi to również ciekawe i właściwe wprowadzenie do zagadnień podjętych w pracy, związanych z układami nanokryształów wprowadzonych do matrycy polimerowej poli(metakrylanu metylu).

Przegląd literaturowy jest wystarczająco obszerny i stanowi dobre wprowadzenie do zagadnień szczegółowo analizowanych w części badań własnych Autorki. Obejmuje 32 strony tekstu; zawiera około 147 przywołanych pozycji literaturowych; wzbogacony jest 17 rysunkami, dwoma tabelami oraz 20 wzorami. Niektóre fragmenty umieszczone w podrozdziale 2.1. np. fragment układu okresowego pierwiastków z zaznaczonymi pierwiastkami ziem rzadkich, zawartość procentowa poszczególnych pierwiastków ziem rzadkich w złożach, czy ich roczne wydobycie z podziałem na poszczególne kraje, są bardzo ogólne i mogłyby zostać pominięte. O wiele bardziej istotny jest kończący ten rozdział fragment dotyczący konfiguracji elektronowej lantanowców; niecałkowitego wypełnienia powłoki 4f (z wyjątkiem lutetu), która jest ekranowana od wpływu pola krystalicznego matrycy, co powoduje że energie poziomów konfiguracji 4f słabo zależą od krystalicznego otoczenia lantanowca. Linie spektralne przejść wewnątrzkonfiguracyjnych 4f-4f mają mniejszą szerokość spektralną w porównaniu do przejść międzykonfiguracyjnych pomiędzy powłoką 4f a nieekranowaną powłoką 5d. Związane są z tym bowiem konkretne i bardzo istotne konsekwencje spektroskopowe, które możemy zaobserwować w różnych matrycach aktywowanych pierwiastkami ziem rzadkich i/lub metalami przejściowymi.

Uzasadniony i również interesujący jest rozdział 2.2., w którym Autorka dokonała przeglądu wybranych zjawisk fizycznych występujących w ośrodkach aktywnych optycznie, podstawowych mechanizmów oddziaływania pola elektromagnetycznego z materią, jak absorpcja, emisja spontaniczna, czy emisja wymuszona oraz relaksacja promienista i niepromienista. Końcowy podrozdział 2.3. poświęcony jest spektroskopowym właściwościom jonu prazeodymu, co jest w pełni uzasadnione ze względu na wybór tego jonu lantanowca jako domieszki optycznie aktywnej w badanych materiałach. Stanowi interesujący przegląd dostępnej literatury dotyczącej materiałów aktywowanych jonami prazeodymu.

Rozdział trzeci dotyczy polimerów luminescencyjnych z aktywnymi barwnikami organicznymi, polimerów elektroluminescencyjnych, z kompleksami metalo-organicznymi, nanocząstkami nieorganicznymi oraz metod wytwarzania kompozytów. Przegląd i charakterystyka różnych matryc polimerowych stanowi dobry punkt odniesienia dla przedstawionych w kolejnych rozdziałach badań własnych Autorki.

Przegląd literaturowy potwierdza bardzo dobre rozeznanie Pani mgr inż. Anny Juszy w problematyce bliskiej tematowi rozprawy oraz aktualnym stanie wiedzy. Został poprawnie przygotowany w oparciu o bogaty materiał źródłowy (147 pozycji).

3. Czy autor rozwiązał postawione zagadnienia, czy użył właściwej do tego metody i czy przyjęte założenia są uzasadnione?

Omówienie metod otrzymywania materiałów nanokrystalicznych oraz kompozytowych domieszkowanych jonami prazeodymu przedstawiono w rozdziale czwartym rozprawy. Autorka koncentruje się w zasadzie na opisie metod otrzymywania poszczególnych nanokryształów aktywowanych prazeodymem. Praca doktorska, jak podaje Autorka, ma obejmować otrzymanie oraz charakterystykę strukturalną i spektroskopową materiałów. W rozdziale tym nieco brakuje dokładniejszego omówienia udziału Autorki w pracach syntetycznych oraz ich charakteru.

Do charakterystyki strukturalnej próbek nanokrystalicznych wykorzystano szereg metod badawczych, jak np. rentgenowska analiza fazowa (XRD), elektronowa mikroskopia skaningowa, wysokorozdzielcza mikroskopia skaningowa HRSEM. Charakterystyka spektroskopowa materiałów nanokrystalicznych oraz kompozytowych domieszkowanych jonami prazeodymu objęła badania emisyjne, wzbudzeniowe oraz badania dynamiki fluorescencji. Dobór zastosowanych metod badawczych jest właściwy, a co najważniejsze, pozwolił Autorce na realizację postawionych zadań i celu rozprawy.

Analizując dane dla zmierzonych materiałów otrzymywanych różnymi technikami, w różnych ośrodkach, w różnym czasie konieczne jest uwzględnienie wielu istotnych czynników warunkujących wiarygodne porównywanie wyników pomiarowych, takich jak m.in. uwzględnienie charakterystyki spektralnej detektora, zachowanie odpowiedniej rozdzielczości i szerokości szczelin przy charakterystykach emisyjnych i wzbudzeniowych, czas życia powinien być mierzony z uwzględnieniem prądu ciemnego fotopowielacza oraz przy krótkich czasach z dekonwolucją pozwalającą na oddzielenie sygnału lampy wzbudzającej, wykonywanie pomiarów w tym samym układzie optycznym, w tych samych warunkach temperaturowych, eliminowanie artefaktów pomiarowych za pomocą tych samych filtrów optycznych itd. Przyjęta przez Panią mgr inż. Annę Juszę metodologia pomiarowa jest właściwa, świadczy ponadto o Jej dużej dojrzałości naukowej i bardzo dobrym przygotowaniu warsztatowym, co jest niezwykle ważne dla właściwej interpretacji i porównywania wyników eksperymentalnych.

4. Na czym polega oryginalność rozprawy, co stanowi samodzielny i oryginalny dorobek autora, jaka jest pozycja rozprawy w stosunku do stanu wiedzy czy poziomu techniki reprezentowanych przez literaturę światową?

Tematyka rozprawy doktorskiej Pani mgr inż. Anny Juszy wpisuje się w aktualny w literaturze światowej nurt poszukiwania nowych materiałów luminescencyjnych. Dotyka niezwykle istotnej problematyki optymalizacji technologii pod kątem udoskonalenia właściwości optycznych materiałów. Jest to zagadnienie trudne i wymaga umiejętnego połączenia bardzo wielu czynników, np. czystości surowców, różnych parametrów syntezy, obróbki cieplnej, przy jednoczesnym dążeniu do uproszczenia procesu, minimalizowania

kosztów oraz czasochłonności, co jest również istotne z punktu widzenia technologicznego i jest zawsze poważnym wyzwaniem inżynierskim.

Do najistotniejszych osiągnięć Doktorantki można zaliczyć:

- badanie wpływu obróbki termicznej materiałów, praca dążąca do zmian struktury krystalicznej otoczenia jonu aktywnego, co umożliwia kształtowanie ich właściwości luminescencyjnych,
- dokonanie analizy właściwości luminescencyjnych wynikających ze zmiany składu fazowego badanych materiałów,
- uzupełnienie danych literaturowych odnoszących się do właściwości emisyjnych nanokryształów aktywowanych trójwartościowymi jonami prazeodymu $\text{Pr}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$, $\text{Pr}^{3+}:\text{LaAlO}_3$ oraz $\text{Pr}^{3+}:\text{YF}_3$,
- określenie położenia i czasów życia poziomów energetycznych, prawdopodobieństwa relaksacji niepromienistej i relaksacji krzyżowej oraz wartości przekrojów czynnych na emisję,
- wytworzenie zestawu objętościowych kompozytów polimerowych charakteryzujących się dobrą przezroczystością, co jest dobrym punktem wyjścia do przyszłych badań aplikacyjnych. Warto w tym miejscu podkreślić, że jest to osiągnięcie bardzo wartościowe i nieznane dotychczas z literatury.

Zgromadzenie, opracowanie i analiza bardzo obszernego materiału pomiarowego wymaga zarówno sporej wiedzy teoretycznej jak i doświadczenia. O doświadczeniu Doktorantki świadczą także publikacje naukowe, których jest współautorką. Autorka wymienia w swoim dorobku kilkanaście publikacji naukowych, z czego część ukazała się w czasopismach o zasięgu międzynarodowym. W dwóch z nich jest pierwszym autorem. Wykazuje także dużą aktywność w prezentowaniu wyników badań na krajowych i międzynarodowych konferencjach naukowych. Z tematyką rozprawy związanych jest bezpośrednio 6 artykułów.

5. Czy autor wykazał umiejętność poprawnego i przekonującego przedstawienia uzyskanych przez siebie wyników (zwięzłość, jasność, poprawność redakcyjna rozprawy)?

Rozprawa doktorska Pani mgr inż. Anny Juszy została zrealizowana w Politechnice Warszawskiej pod kierunkiem dr hab. inż. Ryszarda Piramidowicza prof. Politechniki Warszawskiej. Obejmuje ona 168 stron tekstu, ponadto jednostronicowe streszczenie w języku polskim i angielskim, 14 stron wykazu literaturowego oraz wykaz najważniejszych osiągnięć Autorki. Składa się z 10 rozdziałów, zawiera 94 rysunki obejmujące wykresy, schematy, diagramy, zdjęcia mikroskopowe oraz 10 tabel. Bogata bibliografia zawiera 205 pozycji literaturowych, z czego większość stanowią pozycje anglojęzyczne. Zredagowana została w sposób przejrzysty. Zawiera wprowadzenie teoretyczne, część eksperymentalną, prawie pięciostronicowe podsumowanie i wnioski, wykaz cytowanej literatury oraz wykaz osiągnięć naukowych Autorki. Kolejność rozdziałów jest zaplanowana logicznie. W końcowej części pracy zostało przedstawione krótkie podsumowanie i wnioski.

Rozprawa została przygotowana starannie od strony edycyjnej i językowej. Czytelne i przejrzyste są również rysunki zamieszczone w pracy doktorskiej. Choć Autorka nie ustrzegła się pewnych, drobnych błędów, nie ścisłości i niedoskonałości dotyczących np. nazewnictwa, nie umniejszają one jednak wysokiej merytorycznej wartości pracy. Niektóre z nich wymieniam poniżej:

- „szerokopasmowa pasmo żytnicza luminescencja”, „półtoratlenkowe matryce”, linie zamiast pasma, „atrybucja przejść emisyjnych”, czy te z zwrotów bezpośrednio tłumaczonych z języka angielskiego: „koncentracja domieszki” (zamiast stężenie domieszki), relaksacja skrośna (zamiast relaksacja krzyżowa) lub zwrotów raczej potocznych: słaba emisja (zamiast emisja o małej intensywności), niska krystaliczność.

Uchybienia, wymienione powyżej, wynikające przypuszczalnie z bardzo dużej obszerności analizowanych danych eksperymentalnych, nie wpływają na bardzo pozytywną ocenę recenzowanej rozprawy doktorskiej Pani mgr inż. Anny Juszy.

Warte podkreślenia jest także to, że całkowity dorobek naukowy Pani mgr inż. Anny Juszy obejmuje 17 publikacji naukowych, w części opublikowanych w czasopiśmie o zasięgu międzynarodowym, spośród których 6 jest bezpośrednio związanych z rozprawą doktorską. Jest ponadto współautorką 2 publikacji o zasięgu krajowym, zgłoszenia patentowego oraz kilkudziesięciu komunikatów konferencyjnych krajowych oraz międzynarodowych. Świadczy to o dużej aktywności Doktorantki i Jej przygotowaniu do prowadzenia badań naukowych.

W trakcie czytania rozprawy doktorskiej pojawiają się także pytania, które wymieniam poniżej, warte szerszego wyjaśnienia i komentarza Autorki:

1. Na stronie 29 rozprawy pojawia się krótkie wyjaśnienie, dlaczego jony optycznie aktywne zostały ograniczone do jonów prazeodymu (o większym promieniu jonowym z początku szeregu lantanowców). Trójwartościowe jony Pr^{3+} zazwyczaj gorzej wbudowują się w różne układy nanokrystaliczne ze względu na duży promień jonowy. Niewątpliwym wzmocnieniem i atrakcyjnieniem pracy byłoby wykorzystanie także innych domieszek aktywnych o mniejszym promieniu jonowym z końca szeregu lantanowców, np. Er^{3+} lub Tm^{3+} dających emisję również w zakresie widzialnym, a prace takie były prowadzone, o czym wspomina Autorka na str. 44.
2. Czy podjęto próby otrzymania materiałów kompozytowych na bazie innej niż PMMA matrycy polimerowej np. poliwęglanu? Jakie właściwości, czy czynniki zdecydowały w tej sytuacji o wyborze PMMA?
3. Na stronie 33 warto byłoby dodać, że ostatnio bardzo atrakcyjnym pasmem emisyjnym w zakresie bliskiej podczerwieni NIR jest pasmo związane z przejściem $^1\text{D}_2 \rightarrow ^1\text{G}_4$ jonów Pr^{3+} przy długości fali około 1480 nm, istotne z punktu widzenia szerokopasmowych wzmacniaczy optycznych.
4. Kształt oraz średni rozmiar cząstek dla wszystkich materiałów krystalicznych został określony za pomocą skaningowej mikroskopii elektronowej SEM. Autorka w dalszej części stwierdza, że wszystkie wytworzone próbki były zaglomerowane, a średnią wielkość ziaren i aglomeratów określono na poziomie kilku mikrometrów dla większości proszków. Trudno było więc z dużą dokładnością wyznaczyć rozmiar cząstek, który jest parametrem krytycznym dla właściwości optycznych. Warto byłoby

potwierdzić rozmiar cząstek innymi metodami lub obliczeniami z dyfrakcji rentgenowskiej XRD, metodą Scherrera lub Williamsona-Halla.

5. Na str. 72, 81, 97, 125 i innych pojawia się określenie "innych materiałów półtoratlenkowych" (np. Sc_2O_3 , Gd_2O_3 , Lu_2O_3). Jest to nietypowe określenie, które raczej nie funkcjonuje w nomenklaturze chemicznej.
6. Str. 94/95 rys. 6.17 i 6.18 pojawia się błędne przypisanie pasma emisyjnego przy około 650 nm, które odpowiada znanemu i charakterystycznemu przejściu nadczułem $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{F}_2$ (Pr^{3+}). Przejścia $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{F}_{3,4}$ oraz $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_5$ występują w zakresie dłuższych fal. W tym miejscu warto również dodać, że wykorzystanie techniki pomiaru widm czasowo-rozdzielczych jest niezmiernie przydatne, również w zakresie od około 575 nm do 660 nm, w którym nakładają się przejścia $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_6$ oraz $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$ jonów Pr^{3+} . Pomocna byłaby również rejestracja widm luminescencyjnych w niskiej temperaturze w celu uzyskania dobrze rozdzielonych linii fluorescencyjnych i ich identyfikacji. Proszę Autorkę o komentarz.
7. Jak Autorka wytłumaczy obecność przejścia $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_5$ (Pr^{3+}) w widmach emisyjnych ($\text{Pr}^{3+}:\text{LaAlO}_3$, str. 86, rys. 6.10; $\text{Pr}^{3+}:\text{YF}_3$, str. 88, rys. 6.13; $\text{Pr}^{3+}:\text{YF}_3\text{-YOF-Y}_2\text{O}_3$, str. 92, rys. 6.16; $\text{Pr}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$, rys. 6.17 i 6.18, str. 94/95), mimo że jest to przejście wzbronione ze względu na zerowe wartości wszystkich elementów macierzowych.
8. Czy próbowano wyznaczyć wydajności kwantowe stanów wzbudzonych jonów Pr^{3+} w badanych układach?

6. Jakie są słabe strony rozprawy i jej główne wady?

Przedstawiona w rozprawie doktorskiej problematyka jest niezwykle interesująca i aktualna. Niektóre aspekty mogą pozostawiać jednak pewien niedosyt. Dotyczy to głównie zagadnień technologicznych, często niedocenianych, a decydujących o właściwościach i potencjalnych zastosowaniach. Wytworzeniem unikatowych często materiałów nanokrystalicznych na bazie matryc tlenkowych oraz fluorkowych zajmowały się zespoły doświadczonych technologów między innymi z Instytutu Technologii Materiałów Elektronicznych lub Wydziału Chemicznego Politechniki Warszawskiej, z udziałem Autorki rozprawy. Szerszy i dokładniejszy opis prac optymalizacyjnych i syntetycznych pozwoliłby na podkreślenie i wyeksponowanie wkładu Doktorantki w proces otrzymywania materiałów.

7. Jaka jest przydatność rozprawy dla nauk technicznych?

Tematyka rozprawy doktorskiej Pani mgr inż. Anny Juszy dotyczy otrzymywania i charakterystyki właściwości kompozytów polimerowych z nanokrystalami aktywowanymi jonami praeodymu. Poszukiwanie nowych materiałów luminescencyjnych wpisuje się w ciągle aktualny w literaturze światowej nurt badań naukowych, istotnych zarówno ze względów poznawczych i publikacyjnych, ale i aplikacyjnych. Wnioski i osiągnięcia pracy mogą być wykorzystane do dalszych prac zmierzających do optymalizacji i polepszenia właściwości optycznych materiałów kompozytowych, co niewątpliwie stanowi o ich dużej wartości dla nauk technicznych.

8. Do której z następujących kategorii Recenzent zalicza rozprawę:

- a) nie spełniająca wymagań stawianych rozprawom doktorskim przez obowiązujące przepisy
- b) wymagająca wprowadzenia poprawek i ponownego recenzowania
- c) spełniająca wymagania
- d) spełniająca wymagania z wyraźnym nadmiarem
- e) wybitnie dobra, zasługująca na wyróżnienie

9. Wnioski końcowe

Stwierdzam, że przedstawiona mi do recenzji rozprawa doktorska spełnia kryteria oryginalności rozwiązania problemu naukowego i samodzielnego prowadzenia pracy naukowej wynikające z Ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki i wnoszę do Rady Wydziału Elektroniki i Technik Informacyjnych Politechniki Warszawskiej o dopuszczenie Pani mgr inż. Anny Juszy do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Biorąc pod uwagę dorobek naukowy Doktorantki oraz wartość rozprawy doktorskiej wnoszę o jej wyróżnienie.

