

Prof. dr hab. Wojciech Pisarski
Uniwersytet Śląski
Wydział Nauk Ścisłych i Technicznych
Instytut Chemii
Katowice

Katowice, 29.05.2023r.

Recenzja rozprawy doktorskiej

mgr inż. Bożeny Pilarek

**pt. "Zależności fazowe w obszarze subsolidusowym trójskładnikowego układu tlenków
CaO-Nd₂O₃-Nb₂O₅ i właściwości fizykochemiczne faz"**

Rozprawa doktorska Pani mgr inż. Bożeny Pilarek pod tytułem „Zależności fazowe w obszarze subsolidusowym trójskładnikowego układu tlenków CaO-Nd₂O₃-Nb₂O₅ i właściwości fizykochemiczne faz” została zrealizowana pod kierunkiem Pani prof. dr hab. inż. Ireny Szczygieł z Uniwersytetu Ekonomicznego we Wrocławiu.

Tematyka pracy doktorskiej dotyczy właściwości termicznych, zwłaszcza zakresu termodynamicznej stabilności faz, temperatury topnienia i istnienia przemian strukturalnych, których znajomość jest kluczowa przy opracowaniu optymalnej drogi syntezy oraz kontroli warunków pracy nowych materiałów. Otrzymywanie i zastosowanie współczesnych, zaawansowanych materiałów wieloskładnikowych wymaga gruntownej znajomości tych istotnych zagadnień. Szybki rozwój technologiczny, jaki obserwujemy w ostatnich latach, powoduje z jednej strony ogromny wzrost wymagań stawianych znanym materiałom konwencjonalnym, któremu nie zawsze są w stanie sprostać, a z drugiej strony konieczność ciągłego poszukiwania nowych materiałów. Bez znajomości zmian zachodzących w układach wieloskładnikowych w zależności od temperatury i składu chemicznego, czego graficznym obrazem są diagramy fazowe, nie jest możliwe otrzymanie materiałów o określonych, pożądanych właściwościach fizykochemicznych. Problem wyznaczenia zależności fazowych w układzie trójskładnikowym CaO-Nd₂O₃-Nb₂O₅ w obszarze subsolidusowym oraz identyfikacja i charakterystyka faz powstających w tym układzie, który podjęła Autorka rozprawy jest zatem w pełni uzasadniony.

Z czysto formalnego punktu widzenia praca doktorska ma klasyczny układ. Obejmuje łącznie 143 strony. Została podzielona na 6 rozdziałów i kilkanaście podrozdziałów. Zawiera 66 rysunków oraz 14 tabel. Bogaty wykaz cytowanej literatury obejmuje 273 pozycje literaturowe. Pracę rozpoczyna krótkie streszczenie w języku polskim i angielskim oraz wykaz ważniejszych skrótów i symboli użytych w pracy. Kolejny rozdział stanowi krótki wstęp, następnie przegląd literaturowy omawiający związki tworzące układ potrójny $\text{CaO-Nd}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$, układy dwuskładnikowe oraz podsumowanie przeglądu literaturowego. W kolejnym rozdziale został przedstawiony cel i zakres pracy doktorskiej. W rozdziale czwartym Doktorantka omówiła metodykę badawczą: odczynniki i materiały zastosowane do syntezy, przygotowanie próbek do badań, zastosowane metody badawcze oraz wykorzystane metody obliczeniowe. Część eksperymentalna opisana w rozdziałach 5 i 6 obejmuje 70 stron tekstu. W części badawczej znalazła się charakterystyka termiczna i strukturalna tlenku niobu(V), jego wpływu na syntezę wybranych niobanów wapnia, układy boczne $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ oraz $\text{CaO-Nb}_2\text{O}_5$ i zależności fazowe w tych układach. W kolejnym 5 rozdziale przedstawiono wyniki eksperymentalne dla trójskładnikowego układu tlenków $\text{CaO-Nd}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$, wstępne badania fazowe, równowagi fazowe w układach $\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9\text{-Nd}_2\text{O}_3$ oraz $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7\text{-Nd}_3\text{Nb}_2\text{O}_7$ w fazie stałej, podstawowe badania strukturalne roztworów stałych oraz ich badania spektroskopowe i luminescencyjne. Rozdział 6 zawiera krótkie podsumowanie części eksperymentalnej. Następnie przedstawiony został wykaz literatury, całkowitego dorobku naukowego Doktorantki oraz wykaz dorobku stanowiącego podstawę rozprawy doktorskiej. Pod względem formalnym praca została dobrze zaplanowana, a proporcje między częściami literaturową i doświadczalną są właściwie wyważone.

W trzecim rozdziale pracy doktorskiej został przedstawiony cel i zakres badań. Celem dysertacji było określenie nieznanych dotychczas zależności fazowych w trójskładnikowym układzie $\text{CaO-Nd}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ w obszarze subsolidusowym oraz charakterystyka faz tworzących się w tym układzie. Szczegółowe cele i zakres badań obejmował: (1) charakterystykę termiczną i strukturalną tlenku niobu(V) o różnym pochodzeniu oraz określenie wpływu źródła pochodzenia na jakość syntezowanych tlenków podwójnych, (2) zbadanie dwuskładnikowych układów tlenków $\text{CaO-Nb}_2\text{O}_5$ i $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ w celu weryfikacji faz tworzących się w obu tych układach oraz ustalenia ich trwałości termicznej, (3) ustalenie reaktywności między tlenkami CaO , Nd_2O_3 , Nb_2O_5 w fazie stałej w całym zakresie stężeń składników układu potrójnego oraz określenie przekrojów istniejących w trójskładnikowym układzie tlenków $\text{CaO-Nd}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ stanowiących pseudobinarne układy nioban wapnia-nioban neodymu, nioban wapnia-tlenek neodymu(III), tlenek wapnia-nioban

neodymu, (4) wyznaczenie zależności fazowych w obszarze subsolidusowym w układach stanowiących przekroje układu trójskładnikowego tlenków $\text{CaO-Nd}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ oraz identyfikacja tworzących się w nich związków i/lub faz typu roztworu stałego oraz (5) opracowanie optymalnych metod otrzymywania i wykonanie wstępnej charakterystyki strukturalnej, elektrycznej, optycznej i magnetycznej nowych związków i/lub faz tworzących się w badanym układzie.

Przedstawiona w rozdziale czwartym metodyka, metody syntezy i przygotowania próbek, zastosowane metody badawcze oraz obliczeniowe, dokonana szczegółowa charakterystyka termiczna i strukturalna, badania fazowe, spektroskopowe i luminescencyjne świadczą o pełnej realizacji postawionych sobie przez Doktorantkę oraz przedstawionych w rozdziale 3 celów i zakresu pracy doktorskiej. Dobór metod badawczych jest właściwy i adekwatny do zakresu i celu pracy. Świadczy o dobrym przygotowaniu Doktorantki do pracy naukowej.

Do najważniejszych osiągnięć rozprawy można zaliczyć:

1. Opracowanie charakterystyki strukturalnej i termicznej trzech dostępnych komercyjnie proszków Nb_2O_5 w celu znalezienia preparatów czystych fazowo, pozwalających na syntezę czystych fazowo niobanów wapnia.
2. Zweryfikowanie i wyznaczenie nieznanych dotychczas zależności fazowych w układach dwuskładnikowych $\text{CaO-Nb}_2\text{O}_5$ i $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ w całym zakresie składów.
3. Zbadanie równowag fazowych występujących w układach dwuskładnikowych stanowiących przekroje binarne w układzie potrójnym $\text{CaO-Nd}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$.
4. Stwierdzenie występowania teksturowania krystalograficznego w granicach istnienia obu roztworów stałych, które postępuje wraz ze wzrostem zawartości jonów neodymu.
5. Wykazanie na podstawie badań spektroskopowych, że nowe fazy należą do grupy półprzewodników o dużej przerwie energetycznej i wykazują obiecujące właściwości luminescencyjne.
6. Zbadanie równowag fazowych w układzie trójskładnikowym $\text{CaO-Nd}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ w temperaturze 1200°C w atmosferze powietrza oraz zaproponowanie izotermicznego przekroju tego układu. Na podstawie rentgenowskiej analizy fazowej określono również rodzaj współistniejących faz w układach cząstkowych.

Szczegółowe badania zależności fazowych w trójskładnikowym układzie $\text{CaO-Nd}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ przy wykorzystaniu bardzo wielu metod badawczych: XRD, DSC-TGA, spektroskopii w podczerwieni i Ramana, UV-Vis, EPR, wzbogacone także o badania strukturalne, pozwoliły Autorce rozprawy zidentyfikować dwie nieznane dotychczas fazy istniejące w tym układzie. Wyniki badań właściwości elektrycznych, magnetycznych i optycznych nowo

otrzymanych roztworów stałych wskazują na potencjalne możliwości ich praktycznego zastosowania jako materiałów elektroceramicznych. Jest to ważne osiągnięcie Doktorantki.

Interesującym zagadnieniem naukowym analizowanym przez Panią mgr inż. Bożenę Pilarek były między innymi właściwości luminescencyjne otrzymanych układów. W trakcie lektury tego fragmentu rozprawy doktorskiej pojawia się jednak kilka istotnych pytań.

1. W rozdziale 5.4.2.3. Autorka omówiła badania spektroskopowe i luminescencyjne układu $\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9\text{-Nd}_2\text{O}_3$. Na rysunku 56 (strona 95) przedstawiła znormalizowane intensywności pasm emisji badanych próbek w zakresie widzialnym i bliskiej podczerwieni, które zmierzono przy wzbudzeniu matrycy ($\lambda_{\text{exc}} = 261 \text{ nm}$) oraz stanu $^4\text{F}_{3/2}$ jonów Nd^{3+} ($\lambda_{\text{exc}} = 808 \text{ nm}$). Moim zdaniem nie korelują one z widmami emisji, które przedstawiono wcześniej na rysunku 54, szczególnie, że obszar widzialny został powiększony 10 razy. Czy zależności intensywności pasm zostały oszacowane przy założeniu, że wszystkie widma emisji zostały zarejestrowane w tych samych warunkach eksperymentalnych? Dalsza analiza wskazuje, że intensywności pasm emisji w bliskiej podczerwieni są większe przy wzbudzeniu długością fali $\lambda_{\text{exc}} = 261 \text{ nm}$ niż $\lambda_{\text{exc}} = 808 \text{ nm}$. Uzyskane wyniki eksperymentalne wskazują na obecność transferu energii wzbudzenia od matrycy do jonów Nd^{3+} . Dlaczego Autorka nie omawia tego bardzo interesującego aspektu w swojej pracy?

2. Doktorantka przeprowadziła badania strukturalne i luminescencyjne nieznanymi dotychczas faz $\text{Ca}_4\text{Ln}_3\text{Nb}_5\text{O}_{21}$, w których część jonów Nd^{3+} została zastąpiona przez jony La^{3+} lub Gd^{3+} . Stwierdziła na stronie 107, że zastąpienie jonów Nd^{3+} w znacznej ilości jonami La^{3+} i Gd^{3+} spowodowało istotny wzrost intensywności luminescencji oraz ponad 10-krotny wzrost czasu zaniku luminescencji ze stanu $^4\text{F}_{3/2}$ jonów Nd^{3+} (Rys. 65). Co jest przyczyną tak dużych zmian? Jakie zjawiska/procesy mogą być odpowiedzialne za tak duże zmiany właściwości emisyjnych tych układów?

W opisie przeprowadzonych badań i analizie wyników pojawiają się również drobne nieścisłości. Niektóre z nich z obowiązku recenzenta wymieniam poniżej:

1. Jestem zwolennikiem używania określenia zsyntezowano lub przeprowadzono syntezę, a nie „wysyntezowano”, str. 105.

2. Lepiej użyć sformułowania zarejestrowano widma emisyjne oraz zbadano dynamikę relaksacji poziomu wzbudzonego lub zarejestrowano krzywe zaniku luminescencji, zamiast „zarejestrowano widma emisyjne oraz dynamikę relaksacji luminescencyjnego poziomu..”, które przedstawiono na rys...”, str. 107.

Wymienione uwagi nie zmieniają jednak mojej pozytywnej oceny rozprawy doktorskiej Pani mgr inż. Bożeny Pilarek, która zawiera wiele istotnych i wartościowych wyników.

Przedstawiona mi do recenzji rozprawa doktorska Pani mgr inż. Bożeny Pilarek spełnia w mojej ocenie wymagania i warunki art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (tj. Dz.U. 2020 poz. 85 z późn. zm.). Wnioskuje do Rady Naukowej Instytutu Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych Polskiej Akademii Nauk we Wrocławiu o dopuszczenie Doktorantki do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Bożena Pilarek