

dr hab. Łukasz Marciniak, prof. INTiBS PAN  
Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych  
im. Włodzimierza Trzebiatowskiego  
Polskiej Akademii Nauk  
ul. Okólna 2  
50-422 Wrocław  
[l.marciniak@intibs.pl](mailto:l.marciniak@intibs.pl)

Wrocław 10.09.2020

## RECENZJA

Rozprawy doktorskiej mgr. Artura Tymińskiego

pt.: „Zjawisko up-konwersji w nanomateriałach opartych o tlenofluorki, wanadany i fosforany domieszkowane jonami lantanowców”

„Up-conversion phenomenon in nanomaterials based on oxyfluorides, vanadates and phosphates doped with lanthanide ions”

wykonanej pod opieką naukową dr. hab. Tomasza Grzyba, prof. UAM

Przedłożona do recenzji rozprawa doktorska powstała na Uniwersytecie im. Adama Mickiewicza w Poznaniu pod opieką naukową dr. hab. Tomasza Grzyba, profesora UAM. Recenzowana rozprawa doktorska jest napisana w sposób typowy dla tego typu opracowań. Licząca 145 stron dysertacja została podzielona na 10 części obejmujących: cel badawczy, streszczenie pracy doktorskiej w języku polskim i angielskim, życiorys naukowy wraz z wykazem dorobku naukowego Doktoranta, wprowadzenie, podsumowanie, spis literatury liczący 100 pozycji, kopie oświadczeń współautorów dotyczących ich udziału w powstaniu prac ujętych w ramach rozprawy oraz kopie 6 publikacji stanowiących rozprawę doktorską. Zakres literaturowy prac cytowanych przez Doktoranta jest dobrany w należyty sposób uwzględniając zarówno najnowsze wyniki badań jak również prace o charakterze prekursorskim

Autor rozprawy w sposób jasny i przejrzysty określił cel swoich ambitnych badań, które następnie konsekwentnie realizował. Tematyka rozprawy pana mgr. Artura Tymińskiego

dotyczy próby zbadania i opisanie zjawiska konwersji energii w górę w nanokrystalicznych układach wanadanów, fosforanów i tlenofluorków współdomieszkowanych jonami lantanowców przy wzbudzeniu promieniowaniem elektromagnetycznych z zakresu bliskiej podczerwieni. Aby otrzymać wymienione nanokrystaliczne luminofory Doktorant zastosował dwie metody syntezy: zol-żelową metodę Pechiniego oraz metodę współstrącaniową. Wybór tych metod został umotywowany w sposób przekonujący w pracy, a zastosowana preparatyka została opisana w rzetelny sposób. Doktorant w ramach swojej pracy badawczej zoptymalizował stężenie jonów domieszek jonów  $\text{Ln}^{3+}$  w celu zwiększenia intensywności emisji zsyntezowanych luminoforów. Dodatkowo zbadana została możliwość dalszego zwiększenia intensywności ich luminescencji poprzez współdomieszkowanie badanych matryc jonami ziem alkalicznych ( $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  i  $\text{Ba}^{2+}$ ) oraz jonami  $\text{Sn}^{4+}$ . Zweryfikowana została możliwość przestrajania barwy emitowanego światła poprzez odpowiedni dobór długości fali wiązki wzbudzającej z zakresu bliskiej podczerwieni. Badania wykorzystujące spektroskopię czasowo-rozdzielczą umożliwiły poznanie i zrozumienie procesów transferów energii pomiędzy jonami domieszek. Magister Artur Tymański zbadął również możliwość zastosowania wytworzonych materiałów do bezkontaktowego odczytu temperatury. W celu osiągnięcia zadeklarowanych celów badawczych i scharakteryzowania otrzymanych nanokryształów, Autor wykorzystał szeroki wachlarz technik pomiarowych uwzględniający: proszkową dyfrakcję rentgenowską, transmisyjną mikroskopię elektronową, spektroskopię dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego, spektrometrię emisji optycznej, pomiary widm wzbudzenia, widm luminescencyjnych w funkcji temperatury i gęstości mocy wzbudzenia optycznego oraz pomiary profili zaniku luminescencji. Dobór technik pomiarowych i sposób interpretacji otrzymanych wyników zaprezentowany w załączonych publikacjach świadczy o dużej dojrzałości naukowej Doktoranta.

Obowiązek recenzenta nakazuje mi zwrócić uwagę na występujące pewne drobne potknięcia językowe oraz nieścisłości naukowe występujące sporadycznie w pracy:

- Opisując cel naukowy Doktorant użył sformułowania „fotonowość” co jest ewidentnym słowotwórstwem (str. 7).

- Autor używa słów typu „up-konwersja” i „core-shell” nie pochodzących z języka polskiego a mających bezpośrednio polskie odpowiedniki tj. „konwersja promieniowania w górę” i „rdzeń-płaszcz”/”rdzeń-powłoka”.

- Niejasne jest co Doktorant miał na myśli pisząc we wprowadzeniu, że emisja jonów  $Ce^{3+}$  oraz  $Yb^{3+}$  „jest znikoma”- czy to określenie dotyczyło niewielkiej intensywności emisji luminoforów domieszkowanych tymi jonami? (str. 19)

- Również niejasnym jest stwierdzenie „stabilne poziomy energetyczne” użyte w punkcie 6.3 rozprawy (str. 21).

- Stwierdzenie przedstawione w części 6.6.4 twierdzące w odniesieniu do metody termometrii luminescencyjnej wykorzystującej stosunek intensywności dwóch pasm: „Następnie do tak otrzymanych stosunków FIR dopasowuje się krzywą rozkładu Boltzmannowskiego dla różnych wartości temperatury” (str. 33) jest nieprecyzyjne. Przypadek, o którym pisze Doktorant dotyczy specyficznego układu gdzie dwa poziomy energetyczne są sprzężone termicznie. W przypadku ogólnym nie jest konieczne aby pasma, których intensywność emisji jest analizowana w tej technice były związane z radiacyjną depopulacją dwóch poziomów sprzężonych termicznie. A zatem rozkład Boltzmann jest specyficznym przypadkiem pozwalającym opisywać przebieg krzywej kalibracyjnej. Ponadto, nawet w przypadku termometrów luminescencyjnych bazujących na sprzężonych termicznie poziomach energetycznych, dodatkowe procesy międzyjonowego transferu energii takie jak m.in. relaksacja krzyżowa, reabsorpcja itd., mogą prowadzić do odchylenia otrzymanej krzywej kalibracyjnej od przebiegu opisanego rozkładem Boltzmann.

- Stwierdzenie przedstawione w zdaniu: „Metoda ta również wykorzystuje luminescencję materiału, a więc jest bezkontaktowa z próbką i polega na porównaniu intensywności pasm przejść termoczulych danego jonu (czyli przejść elektronowych indukowanych temperaturą).” jest również nieprecyzyjne. W tym przypadku również opisany proces jest szczególnym przypadkiem. W znaczeniu ogólnym w przypadku termometrów luminescencyjnych wykorzystujących stosunek intensywności dwóch pasm wystarczy, że intensywność jednego z nich będzie zmieniała się w funkcji temperatury podczas gdy drugi z nich może być traktowany

jako odnośnik luminescencyjny. Dodatkowo zmiana temperatury powinna powodować zmianę intensywności danego pasma a niekoniecznie musi je „indukować”.

Powyższe uwagi mają charakter drugorzędny i nie umniejszają istotnie wartości rozprawy, którą oceniam bardzo wysoko. Przedstawiona rozprawa i zawarte w niej wyniki pozwalają stwierdzić, że mgr Artur Tymiński jest dobrym eksperymentatorem potrafiącym prawidłowo dobrać zestaw technik badawczych w celu dogłębnego scharakteryzowania badanego zjawiska, a otrzymane wyniki w poprawny sposób interpretować. Poruszana w dysertacji tematyka badawcza niewątpliwie wpisuje się w aktualne trendy światowej nauki w dziedzinie chemii, spektroskopii i nanotechnologii. Warto podkreślić, że prace wchodzące w skład rozprawy doktorskiej zostały opublikowane w doskonałych czasopismach naukowych (*Journal of Alloys and Compounds, Particles and Particle System Characterization, ACS Applied Nanomaterials*) i pomimo, że zostały opublikowane stosunkowo niedawno (lata 2018-2020) niektóre z nich są cytowane ponad 20 razy. Świadczy to o wysokim poziomie prowadzonych badań i uznaniu z jakim spotkały się one w środowisku naukowym. Oprócz prac wchodzących w skład przedłożonej rozprawy należy krótko wspomnieć o innych osiągnięciach naukowych Doktoranta. Jest on współautorem 2 publikacji naukowych nie stanowiącej części niniejszej rozprawy doktorskiej i 2 krajowych zgłoszeń patentowych. Brał czynny udział jako wykonawca w 2 projektach naukowych finansowanych przez Narodowe Centrum Nauki. Wyniki swoich badań prezentował na 10 konferencjach naukowych.

Nie mam żadnych wątpliwości, że rozprawa doktorska mgr. Artura Tymińskiego spełnia ustawowe wymagania stawiane rozprawom doktorskim określone w art. 13 ustawy z dnia 14.03.2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz.U. nr 65/03, poz. 595 z późn. zm.), w rozporządzeniu Ministra Edukacji Narodowej i Sportu z dnia 15.01.2004 r. (Dz. U. nr 15/04, poz. 128) oraz rozporządzenia Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego z dnia 30.01.2018 r. W sprawie szczegółowego trybu przeprowadzania czynności w przewodzie doktorskim, w postępowaniu habilitacyjnym oraz postępowaniu o nadanie tytułu profesora (Dz.U. 2018, poz. 261). W związku z powyższym przedkładam wniosek o dopuszczenie Kandydatka do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Dodatkowo, biorąc po uwagę nowatorski charakter przeprowadzonych prac i wysoką rzetelność analizy otrzymanych wyników, jak również dorobek naukowy kandydata wnoszę o wyróżnienie rozprawy doktorskiej mgr. Artura Tymińskiego.

*Andrzej Kowalczyk*