



dr hab. Dawid Tomasz Piątkowski, prof. UMK
Katedra Nanofotoniki / Instytut Fizyki UMK
e-mail: dapi@fizyka.umk.pl
tel.: +48 56 611 3292

Toruń, 15 września 2020

**Recenzja rozprawy doktorskiej mgr. inż. Artura Tymińskiego
z tytułowanej
*„Zjawisko up-konwersji w nanomateriałach opartych o tlenofluorki,
wanadany i fosforany domieszkowane jonami lantanowców”***

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska została przygotowana w Zakładzie Ziem Rzadkich na Wydziale Chemii Uniwersytetu Adama Mickiewicza w Poznaniu pod kierunkiem Profesora Uniwersytetu dr. hab. Tomasza Grzyba. Rozprawa ma formę spójnego tematycznie zbioru artykułów, opublikowanych w indeksowanych czasopismach naukowych w latach 2016-2020. W ogólności możemy ją podzielić na dwie części. Część pierwszą stanowi oryginalne wprowadzenie Autora do poruszanej tematyki badawczej, stanowiące jednocześnie przewodnik po załączonych publikacjach. Część drugą stanowi zbiór publikacji wraz z uzupełnieniami oraz niezbędnymi oświadczeniami współautorów. Całość zajmuje 145 numerowanych stron.

Część pierwszą rozprawy rozpoczyna krótki wstęp, w którym Autor przedstawia cel prowadzonych badań. Zamieszcza w nim streszczenie rozprawy oraz życiorys naukowy wraz z listą najważniejszych osiągnięć. Ta część pracy zajmuje łącznie 17 numerowanych stron. Na kolejnych stronach Autor przedstawia najważniejsze zagadnienia dotyczące w sposób ścisły poruszanej tematyki badawczej. Tytułem wprowadzenia przedstawia główne osiągnięcia oraz wyzwania jakie dotyczą aktywnych luminescencyjnie nanomateriałów. Następnie Autor koncentruje się na materiałach aktywowanych jonami ziem rzadkich, które są głównym obiektem badań. Dyskutuje właściwości fizyko-chemiczne jonów lantanowców oraz – po krótko – mechanizmy aktywowania fotoluminescencji Stokesowskiej oraz anty-Stokesowskiej wraz z ich podstawową charakterystyką spektroskopową. Przedstawione zostały również wykorzystane metody syntezy nanokryształów oraz ich eksperymentalnej charakteryzacji. Następnie Autor wprowadza czytelnika w tematykę badawczą poruszaną w pracach składających się na rozprawę. W ogólności dotyczy ona syntezy oraz charakteryzacji nanokryształów wykazujących tzw. up-konwersję, czyli emisję promieniowania w zakresie krótszych fal aniżeli długość fali promieniowania pobudzającego. Dodatkowo, w rozprawie poruszane są wątki kontrolowania natężenia emisji poprzez prowadzenie jonów dwu- oraz czterododatnich, przestrajania barwy luminescencji, dwuzakresowego wzbudzenia luminescencji anty-Stokesowskiej oraz monitorowania temperatury w nanoskali. Tę część pracy kończy podsumowanie oraz bibliografia zawierająca 100 pozycji literaturowych. Część pierwsza rozprawy zajmuje łącznie 42 numerowane strony.





Część drugą rozprawy stanowi zbiór sześć publikacji naukowych:

P1 – T. Grzyb, A. Tyimiński, *Up-conversion luminescence of GdOF:Yb³⁺, Ln³⁺ (Ln = Ho, Tm, Er) nanocrystals*, Journal of Alloys and Compounds 660 (2016) 235-243,

P2 – A. Tyimiński, T. Grzyb, S. Lis, *REVO₄-Based Nanomaterials (RE = Y, La, Gd, and Lu) as Hosts for Yb³⁺/Ho³⁺, Yb³⁺/Er³⁺, and Yb³⁺/Tm³⁺ Ions: Structural and Up-Conversion Luminescence Studies*, Journal of American Ceramic Society, 99 [10] (2016) 3300-3308,

P3 – A. Tyimiński, T. Grzyb, *Are rare earth phosphates suitable as hosts for upconversion luminescence? Studies on nanocrystalline REPO₄ (RE = Y, La, Gd, Lu) doped with Yb³⁺ and Eu³⁺, Tb³⁺, Ho³⁺, Er³⁺ or Tm³⁺ ions*, Journal of Luminescence 181 (2017) 411-420,

P4 – A. Tyimiński, T. Grzyb, *Enhancement of the up-conversion luminescence in LaVO₄ nanomaterials by doping with M²⁺, M⁴⁺ (M²⁺ = Sr²⁺, Ba²⁺, Mg²⁺; M⁴⁺ = Sn⁴⁺) ions*, Journal of Alloys and Compounds 782 (2019) 69-80,

P5 – A. Tyimiński, I.R. Martín, T. Grzyb, *Upconversion in Detail: Multicolor Emission of Yb/Er/Tm-Doped Nanoparticles under 800, 975, 1208, and 1532 nm Excitation Wavelengths*, Particle and Particle Systems Characterization 37 (2020) 2000068,

P6 – A. Tyimiński, E. Śmiechowicz, I.R. Martín, T. Grzyb, *Ultraviolet- and Near-Infrared-Excitable LaPO₄:Yb³⁺/Tm³⁺/Ln³⁺ (Ln = Eu, Tb) Nanoparticles for Luminescent Fibers and Optical Thermometers*, ACS Applied Nano Materials 3 (2020) 6541-6551.

Publikacje te należą do tzw. „listy filadelfijskiej”, a na liście opublikowanej przez MNiSW przypisano im od 20 do 100 punktów (P1-100, P2-100, P3-70, P4-100, P5-100, P6-20). Artykuły te są w większości cytowane – dotychczas zebrały około 80 cytowań, co wzbudza uznanie. Należy podkreślić, że aż w pięciu z nich Pan mgr inż. Artur Tyimiński jest pierwszym autorem. Zbiór publikacji został uzupełniony o oświadczenia współautorów, z których jednoznacznie wynika, że Pan mgr inż. Artur Tyimiński aktywnie uczestniczył w ich postaniu, a w szczególności brał udział w: syntezie nanocząstek, analizie strukturalnej, wykonaniu pomiarów spektroskopowych, interpretacji i dyskusji wyników oraz przygotowaniu manuskryptu. Na tej podstawie stwierdzam, iż złożona rozprawa doktorska nie budzi zastrzeżeń formalnych.

Moja ocena pierwszej części pracy, którą traktuję jako wprowadzenie do lektury publikacji, jest pozytywna. Od strony edytorskiej nie zgłaszam żadnych zastrzeżeń. Praca jest przejrzysta i dobrze zorganizowana. Autor w sposób przystępny i większości fachowy tłumaczy podstawowe pojęcia i procesy zachodzące w nanokryształach domieszkowanych jonami lantanowców oraz charakteryzuje wykorzystane metody pomiarowe. Przedstawione tutaj informacje i przemyślenia jednoznacznie pokazują, że Pan mgr inż. Artur Tyimiński osiągnął poziom wiedzy jakim powinni legitymować się młodzi doktorzy. Jest rzeczą naturalną, że nawet najlepsi doktoranci dopuszczają się drobnych nieścisłości merytorycznych, będących najczęściej konsekwencją błędnego tłumaczenia, stosowania określeń żargonowych ale też nazbyt pobieżnego przestudiowania problemu. Natomiast ich wskazanie i doprecyzowanie jest obowiązkiem recenzenta. Dlatego też proszę o ustosunkowanie się Doktoranta do najważniejszych z pośród poniższych zastrzeżeń, dotyczących pierwszej części rozprawy:





- Na str. 19 ust. 3 Autor pisze: „*Mnogość poziomów i konfiguracji elektronowych, a co za tym idzie promienistych przejść f-f elektronowych, przekłada się na dużą liczbę pasm emisyjnych.*” – Czy obecność konfiguracji wzbudzonych może mieć wpływ na liczbę pasm emisyjnych obserwowanych w obrębie konfiguracji podstawowej? Czy Autor obserwował emisję z poziomów należących do konfiguracji wzbudzonej? Co Autor rozumie pod pojęciem poziomu?
- Na str. 19 ust. 4 Autor pisze: „*Najprostsze struktury elektronowe wykazują jony Ce^{3+} i Yb^{3+} ... a więc mające 1 niesparowany elektron f), stąd ich emisja jest znikoma.*” – Jaki jest związek obecności niesparowanych elektronów z parametrami emisyjnymi układu? Co w tym przypadku oznacza „znikoma emisja”?
- Na str. 21 ust. 3 Autor pisze: „*... która może zachodzić w pojedynczym jonie, mającym wiele stabilnych poziomów energetycznych*” – Co Autor ma na myśli pisząc o stabilnych poziomach? Jakiego kryterium używa do takiej oceny?
- Na str. 21 ust. 3 Autor pisze: „*... przekazują je bezpromieniście do innych jonów – emitujących (aktywatory) na zasadzie rezonansu dipol-dipol.*” – Opisując (prawdopodobnie) bezpromienisty transfer energii Autor dopuścił się olbrzymiego skrótu myślowego. Proszę o wyjaśnienie tego fragmentu.
- Na str. 21 ust. 3 Autor pisze: „*... lawina fotonowa (...), gdzie fotony migrują w cyklu zapętłonym – początkowo występuje absorpcja do stanów wzbudzonych ...*” – Opis jest bardzo niejasny. Na czym ma polegać wspomniana „migracja” fotonów w cyklu zapętłonym? W jaki sposób układ zostaje wzbudzony skoro – jak twierdzi Autor – w procesie PA na początku występuje absorpcja do stanów wzbudzonych?
- Str. 25 ust. 7 – Wy tłumaczenie idei pomiaru widm wzbudzenia jest nad wyraz ubogie i częściowo błędne. Źródłem promieniowania pobudzającego nie może być laser, chyba że przestrajalny. Jak jest skonstruowana sekcja wzbudzająca? Co rejestruje układ detekcyjny?
- Na str. 27 ust. 2 Autor pisze: „*Obliczone luminescencyjne czasy życia ...*” – Czy Autor obliczał teoretyczne czasy życia poziomów wzbudzonych czy wyznaczał średnie czasy życia tych poziomów na podstawie eksperymentalnych profili zaniku fotoluminescencji?

W mojej ocenie, niektóre z poruszanych w tej części rozprawy wątków zostały potraktowane nazbyt ogólnikowo. Opisując mechanizmy up-konwersji oraz techniki pomiarowe Autor powinien był zamieścić zdecydowanie bardziej szczegółowy i bardziej fachowy opis zachodzących tam procesów, który dobrze byłoby zilustrować autorskimi rysunkami. Pewien minimalizm jest szczególnie widoczny w podrozdziale 6.4 (Metody syntezy). Jest dla mnie dużym zaskoczeniem, że Autor w tym miejscu – mówiąc kolokwialnie – nie pochwalił się swoimi osiągnięciami. Opracowanie technologii syntezy nowych nanomateriałów wymaga dziesiątek, a może nawet setek godzin żmudnej laboratoryjnej pracy. Nie rozumiem, dlaczego Autor poświęca temu wątkowi nieco ponad jedną stronę. Uprzedzając fakty dodam, że w załączonych publikacjach również obszerniejszego opisu nie znalazłem. Przyjęta forma rozprawy w postaci zbioru publikacji nie pozostawia wiele miejsca na prezentację własnego nakładu pracy, warsztatu pisarskiego czy na opisanie napotkanych i przewyżczonych problemów. Idealnym do tego miejscem wydaje się więc być staranne i fachowe wprowadzenie opracowane przez Doktoranta. Szkoda, że Autor w pełni nie skorzystał z tej możliwości. W części pierwszej rozprawy natrafiłem również na liczne choć drobne błędy językowe, np.: „niższa długość fali” zamiast „krótsza długość fali”, „większa ilość atomów” zamiast „większa liczba atomów”, „intensywność emisji” zamiast „natężenie emisji”, „sensybilizujące” zamiast „uczulające”, itp. Ponadto, natrafiłem na kilka kolokwializmów bądź też niejasnych skrótów myślowych takich jak np.: „większym pasmem emisyjnym”, „wykazujące bogatą luminescencję”,





„dobrą intensywność emisji” czy „badania temperaturowe nad emisją”. Te drobne błędy czy też nieścisłości nie zmieniają jednak mojego zdania na temat tej części rozprawy, którą w ogólności oceniam pozytywnie.

Właściwa prezentacja wyników uzyskanych przez Doktoranta została przedstawiona w drugiej części rozprawy, stanowiącej zbiór sześciu publikacji naukowych. Dotyczą one właściwości luminescencyjnych, a w szczególności emisji anty-Stokesowskiej występującej w jonach ziem rzadkich (głównie Tb^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} w połączeniu z Yb^{3+}) w nowatorskich matrycach nanokrystalicznych: GdOF (tlenofluorki), $REVO_4$ (wanadany) oraz $REPO_4$ (fosforany). W pracach wykorzystano podstawowe metody charakteryzacji materiałowej oraz optycznej, takie jak: dyfraktometria XRD, mikroskopia TEM, spektroskopia EDX, spektroskopia FT-IR, spektroskopia optyczna oraz czasowo-rozdzielcza. Otrzymane materiały były charakteryzowane w kolejnych pracach według podobnego schematu, polegającego – w pierwszej kolejności – na chemicznej analizie strukturalnej, a następnie na analizie optycznej. W badaniach optycznych posługiwano się zwykle analizą widm emisji, widm wzbudzenia emisji, analizą profili zaniku fotoluminescencji oraz analizą zmiany natężenia fotoluminescencji w funkcji energii impulsu pobudzającego. Rozpoznane mechanizmy wzbudzenia prowadzące – według Autora – do obserwowanej up-konwersji zostały zaprezentowane na uproszczonych diagramach energetycznych Dieke.

W ramach powyższego schematu badawczego w sposób obszerny zbadane zostały podstawowe właściwości fizyko-chemiczne otrzymanych nanokryształów. Udowodniono, że uzyskane materiały są wolne od zanieczyszczeń i defektów, a dzięki temu wykazują względnie wydajną anty-Stokesowską emisję promieniowania, zachodzącą dla szeregu jonów RE^{3+} oddziałujących z donorem energii, którym w badanych materiałach był jon Yb^{3+} . W rozprawie poruszono też ciekawy wątek kontrolowania (tudzież zwiększenia) natężenia emisji poprzez wprowadzenie jonów dwudodatnich oraz czterododatnich, modyfikujących lokalny rozkład ładunku oraz strukturę krystaliczną wokół centrum luminescencji. Za bardzo ciekawe uważam wykorzystanie jonów Eu^{3+} do lokalnego monitorowania zmian symetrii układu. Z zainteresowaniem zapoznałem się również z badaniami dotyczącymi aktywacji up-konwersji z wykorzystaniem dwóch różnych częstotliwości promieniowania pobudzającego. W jednej z prac poruszony został wątek pomiaru temperatury w nanoskali za pomocą obserwacji zmian właściwości emisyjnych nanokryształów. Po dogłębnym zapoznaniu się z publikacjami oceniam dorobek przedstawiony przez Doktoranta za bardzo dobry, bez wątpliwości nawiązujący do najlepszych prac w tej dziedzinie. Należy również podkreślić, że w większości przypadków były to pierwsze doniesienia literaturowe dotyczące nanomateriałów danego typu.

Przygotowanie recenzji na temat rozprawy doktorskiej opartej o zbiór publikacji naukowych stanowi prawdziwe wyzwanie dla recenzenta. Trudno bowiem polemizować ze słusznością tez czy też poprawnością wyników opublikowanych w recenzowanych czasopismach naukowych. Wnikliwa analiza przedstawionego dorobku zwróciła jednak moją uwagę na kilka kwestii. Dlatego też proszę o ustosunkowanie się Doktoranta do najważniejszych z pośród poniższych uwag bądź zastrzeżeń, dotyczących drugiej części rozprawy:

- Czy Autor jest w stanie dokonać ogólnego porównania właściwości optycznych uzyskanych nanokryształów z najbardziej popularnymi i szeroko stosowanymi na świecie fluorkami $NaYF_4$ aktywowanymi jonami RE^{3+} ? W czym otrzymane materiały są on nich lepsze?
- Na podstawie jakich danych Autor opracował diagramy energetyczne Dieke dla rozważanych układów? Czy możliwy jest pomiar absorpcji dla tych nanokryształów?





- Czy dokonując analizy procesów tzw. absorpcji wielofotonowej (1- oraz 2-częstotliwościowej), prowadzących do wzbudzenia emisji anty-Stokesowskiej, Autor brał pod uwagę prawdopodobieństwa konkretnych przejść GSA i ESA oraz czasy życia poziomów przejściowych (obsadzenia $N(t)$), czy bazował wyłącznie na diagramie energetycznym i zasadzie zachowania energii?
- W publikacji P1 Autor wskazuje na aż 4-fotonowy mechanizm wzbudzenia emisji $^1D_2 \rightarrow ^3F_4$ obserwowanej w jonie Tm^{3+} (446 nm). Czy tak skomplikowany mechanizm wydaje się Autorowi wysoce prawdopodobny? Wiemy, że prawdopodobieństwo wystąpienia sekwencyjnej absorpcji maleje bardzo wyraźnie wraz ze wzrostem liczby uczestniczących w niej fotonów. Czy mając na uwadze powyższe oraz powołując się na zasadę brzytwy Ockhama, można wytłumaczyć tę emisję prościej, np. zakładając tzw. absorpcję z asystą fononów, których energie są w tych materiałach znaczące?
- W większości prac Autor stosuje analizę zmiany natężenia fotoluminescencji w funkcji energii impulsu pobudzającego jako narzędzia umożliwiającego rozpoznanie mechanizmu wzbudzenia up-konwersji. Niestety bardzo często otrzymane tą metodą współczynniki nachylenia prostych, nawiązujące do liczby fotonów uczestniczących w procesie, pozostają w sprzeczności z postulowanymi mechanizmami. M. Pollnau w swojej pracy (Phys. Rev. B, 61-5, 2000, 3337) wskazuje na szereg możliwych czynników prowadzących do takich sytuacji. Czy Doktorant może wskazać które z tych czynników mogły odegrać kluczową rolę w przedstawionych badaniach? Czy energia, czas trwania oraz czas repetycji impulsu użyte w doświadczeniach mają tutaj znaczenie?
- W publikacji P1 odnajduję następującą tezę (str. 56, ust. 1): „*Almost three times longer lifetime of the $^4S_{3/2}$ excited state raises the assumption that the mechanism of excitation into this level differs from the others.*” W jaki sposób mechanizm wzbudzenia jonu wpływa na średni czas zaniku fotoluminescencji z rozważanego poziomu? Czy taka sytuacja wymaga dekonwolucji zmierzonego profilu zaniku luminescencji?
- Rozważając aktywację zielonej i czerwonej emisji jonu Er^{3+} , Autor zakłada wspólny mechanizm wzbudzenia, obejmujący w pierwszej kolejności przejście GSA $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$, a następnie przejście ESA $^4I_{11/2} \rightarrow ^2H_{11/2}$ i bezpromienistą relaksacją do poziomów docelowych. Natomiast większość prac (np. Appl. Phys. A 123 (2017) 25) wskazuje, że czerwona emisja jest w drugim kroku aktywowana poprzez przejście ESA $^4I_{13/2} \rightarrow ^4F_{9/2}$ (po uprzedniej relaksacji z $^4I_{11/2}$). Proszę o komentarz.
- Nawiązując do publikacji P2, jaki jest powód niższego stężenia jonów Tm^{3+} (0.5 %) niż jonów Ho^{3+} i Er^{3+} (1%)?
- W publikacji P2 odnajduję następującą tezę (str. 65, ust. 4): „*Long luminescence lifetimes were associated with the highest luminescence intensities of these samples.*” Jaka może być przyczyna takiego stanu rzeczy? Zwykle długi czas życia poziomu oznacza małe prawdopodobieństwo emisji, a więc małe natężenie luminescencji. Proszę o komentarz.
- W publikacji P2 (str. 65, ust. 5) Autor tłumaczy różną kinetykę przejść poprzez analizę procesów zachodzących „z” oraz „bez” zmiany spinu. Tym czasem liczby kwantowe S i L , używane zwykle do opisu poziomów, nie są dobrymi liczbami kwantowymi dla stosunkowo ciężkich jonów RE. Z uwagi na silne oddziaływanie spin-orbita, następuje bowiem mieszanie liczb kwantowych o różnych wartościach S i L w ramach jednej wartości liczby J . Czy przeprowadzona analiza była oparta o wektory stanów wyrażone w sprzężeniu pośrednim czy w sprzężeniu LS?
- W publikacji P3 na wielu profilach zaniku (Rys. S2, S3, S4, S5) można zauważyć oscylację. Co było przyczyną takiego zachowania układu? Czy mogło mieć to wpływ na wyznaczone stałe zaniku?





Pragnę w tym miejscu podkreślić, że wymienione powyżej uwagi w żadnym stopniu nie umniejszają wartości niniejszej rozprawy doktorskiej. Jest rzeczą naturalną, że charakteryzacja nowych, dotąd niepoznanych nanomateriałów może być skomplikowana, a otrzymane wyniki często bywają niejednoznaczne i wymagają dalszej dyskusji.

Podsumowując, pragnę wysoko ocenić poziom prowadzonych badań naukowych zebranych w niniejszej rozprawie. Pan mgr inż. Artur Tymiński okazał się być nie tylko wprawnym chemikiem syntetykiem potrafiącym wytwarzać wysokiej jakości, nowe nanomateriały, ale jednocześnie nabył umiejętności charakteryzacji oraz opisu zachodzących w nich, często nietrywialnych procesów fizyko-chemicznych, prowadzących do aktywacji anty-Stokesowskiej emisji promieniowania. W mojej ocenie Doktorant udowodnił, iż posiada niezbędne kompetencje do ubiegania się o stopień doktora.

Dlatego jednoznacznie stwierdzam, że przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska spełnia wymogi ustawy z dnia 14 marca 2003 roku „o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz stopniach i tytule naukowym w zakresie sztuki” (Dz. U. nr 65, poz. 595 z 16.04.2013 r., wraz z późniejszymi zmianami). Wobec powyższego wnioskuję do Rady Naukowej Dyscypliny Nauki Chemiczne Uniwersytetu Adama Mickiewicza w Poznaniu o przyjęcie pracy i dopuszczenia Pana mgr. inż. Artura Tymińskiego do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

