

Prof. dr hab. Wojciech Pisarski
Uniwersytet Śląski
Wydział Nauk Ścisłych i Technicznych
Instytut Chemii
Katowice
e-mail: wojciech.pisarski@us.edu.pl

Katowice, 09.09.2021r.

**Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Przemysława Woźnego
pt. "Badania fizykochemiczne wybranych luminoforów w nieorganicznych matrycach
zawierających jony lantanowców(III) i lantanowców(II)"
z Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu**

Rozprawa doktorska Pana mgr Przemysława Woźnego pt. "Badania fizykochemiczne wybranych luminoforów w nieorganicznych matrycach zawierających jony lantanowców(III) i lantanowców(II)" została zrealizowana w Zakładzie Ziem Rzadkich, w Uniwersytecie im. Adama Mickiewicza w Poznaniu. Promotorem rozprawy jest Pan prof. dr hab. Stefan Lis. Rolę promotora pomocniczego pełni Pan dr Marcin Runowski.

Podjęta w rozprawie problematyka dotyczy syntezy oraz fizykochemicznej charakterystyki wybranych materiałów nieorganicznych domieszkowanych jonami lantanowców na +3 oraz +2 stopniu utlenienia. Tematyka ta jest już od wielu lat obecna w światowym obiegu literaturowym. Zainteresowanie nią nie słabnie przede wszystkim ze względu na szerokie potencjalne możliwości aplikacyjne. Równie istotny jest także potencjał poznawczy. Motywacja Doktoranta do podjęcia badań w tym obszarze jest według mnie w pełni uzasadniona. Tematyka rozprawy wpisuje się także w szeroki nurt badań naukowych realizowany z ogromnym powodzeniem przez Zespół kierowany przez Pana prof. dr hab. Stefana Lisa.

Pan mgr Przemysław Woźny określił na początku swojej rozprawy najważniejsze cele rozprawy obejmujące otrzymanie oraz szczegółową charakterystykę fizykochemiczną wybranych nieorganicznych materiałów domieszkowanych jonami lantanowców na +2 i +3 stopniu utlenienia. Zadania badawcze dotyczyły materiałów opartych na matrycach ortowanadanowych oraz prostych i złożonych matrycach boranowych.

Szczegółowe cele przedstawionej do recenzji pracy doktorskiej obejmowały: (1) otrzymanie z udziałem środków powierzchniowo czynnych jednorodnych nanocząstek $\text{YVO}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$, wykazujących intensywną luminescencję z konwersją energii w górę, po wzbudzeniu promieniowaniem podczerwonym (NIR) oraz analizę fizykochemiczną zsyntezowanych materiałów, (2) syntezę złożonych boranów strontu o różnej strukturze krystalograficznej, domieszkowanych jonami samaru oraz stabilizację jonów Sm^{2+} bez użycia atmosfery redukującej, (3) porównanie właściwości luminescencyjnych i strukturalnych dwóch różnych polimorficznych struktur GdBO_3 domieszkowanych jonami Eu^{3+} oraz (4) charakterystykę właściwości luminescencyjnych wybranych nieorganicznych materiałów domieszkowanych jonami lantanowców w zmiennych warunkach ciśnienia i temperatury. Cele nakreślone przez Autora rozprawy jednoznacznie precyzują obszerny zakres analizowanych zagadnień naukowych.

Recenzowana rozprawa doktorska mgr Przemysława Woźnego oparta jest na cyklu sześciu tematycznie spójnych publikacji naukowych, które ukazały się w czasopiśmie o zasięgu międzynarodowym. Do swojej pracy Doktorant włączył współautorskie artykuły oznaczone od 1 do 6 opublikowane w: *Optical Materials* (2 artykuły 2018), *Sensors and Actuators B: Chemical* (2018), *Journal of Luminescence* (2019), *Ceramics International* (2020) oraz *Advanced Materials Technologies* (2020). W czterech z nich mgr Przemysław Woźny jest pierwszym autorem. Oświadczenia Doktoranta informują o wkładzie pracy obejmującym koncepcję badań, wykonanie syntez, części pomiarów spektroskopowych, analizę wyników, przygotowanie grafik oraz redakcję manuskryptu. Dołączone oświadczenia pozostałych Współautorów dają jeszcze pełniejszy i jednoznaczny obraz dotyczący indywidualnego wkładu w powstanie wymienionych publikacji naukowych wchodzących do cyklu.

Rozprawa doktorska mgr Przemysława Woźnego składa się z kilku części. W pierwszej części został przedstawiony cel pracy, streszczenie w języku polskim i angielskim oraz krótki wstęp teoretyczny, wprowadzający czytelnika w najistotniejsze zagadnienia związane z tematyką rozprawy. Następnie Autor omawia metody syntezy oraz metodykę badawczą wykorzystaną w realizacji eksperymentalnej części swojej pracy. W kolejnym rozdziale przedstawiony został wykaz literatury zawierający 191 pozycji literaturowych. W części eksperymentalnej, znajdującej się w rozdziale czwartym, omówiona została synteza nanoluminoforów wykazujących konwersję energii w górę z zastosowaniem surfaktantów, luminescencyjny sensor przemiany fazowej w warunkach wysokiego ciśnienia, problem stabilizacji jonów Sm^{2+} w matrycach złożonych boranów strontu, optyczny nanosensor wysokiego ciśnienia $\text{SrB}_2\text{O}_4:\text{Sm}^{2+}$, właściwości fizykochemiczne polimorficznego

GdBO₃:Eu³⁺ w warunkach wysokiego ciśnienia, luminescencyjny sensor ultra-niskiego ciśnienia oraz krótkie podsumowanie wyników badań. Rozprawę kończy życiorys naukowy, oświadczenia Współautorów i wykaz całościowego dorobku naukowego Doktoranta.

Materiały i nanomateriały nieorganiczne domieszkowane jonami lantanowców znajdują coraz szersze zastosowania w szeroko rozumianej optoelektronice, przemyśle i medycynie. Właściwości luminescencyjne tych materiałów mogą być modyfikowane przez odpowiedni dobór i prowadzenie syntezy, użycie środków powierzchniowo czynnych, zmianę składu chemicznego, zmianę środowiska reakcji lub ilości użytych reagentów. Znaczący wpływ na właściwości luminescencyjne mają także parametry fizyczne otoczenia, na przykład wysokie ciśnienie lub temperatura. W ramach pracy doktorskiej przeprowadzono syntezy nanomateriałów aktywowanych jonami lantanowców: ortowanadanu itru, boranu gadolinu oraz złożonych boranów strontu. Pomiary spektroskopowe wykazały zmiany właściwości emisyjnych pod wpływem modyfikacji procesu syntezy. Nanokrystality YVO₄:Yb³⁺,Er³⁺ o różnej morfologii i rozmiarze, wykazujące proces konwersji energii w górę, otrzymano metodą hydrotermalną z zastosowaniem różnych środków powierzchniowo czynnych. Proste, polimorficzne borany gadolinu GdBO₃:Eu³⁺ o strukturze jednoskośnej i trójskośnej otrzymano kolejno metodami hydrotermalną i zol-żel. Metodą zol-żel otrzymano również serię złożonych boranów strontu domieszkowanych jonami Sm^{2+/3+}.

Kolejnym etapem badań opisanym w rozprawie było określenie właściwości fotofizycznych otrzymanych materiałów w warunkach zwiększonego ciśnienia. Wykazano, że znaczące zwiększenie ciśnienia w otoczeniu materiałów luminescencyjnych (rzędu 10⁹ Pa) ma wpływ na zmianę struktury materiału, co rzutuje bezpośrednio na zmiany w poziomach energetycznych lantanowców i zmiany właściwości luminescencyjnych. Uwidaczniają się one w zmianach intensywności pasm, zwiększeniu szerokości połówkowej, jak również wyraźnych przesunięciach spektralnych pasm emisyjnych w funkcji ciśnienia. Zwiększenie lokalnej temperatury materiału pod wpływem promieniowania laserowego w próżni zostało skorelowane z wartością niskiego ciśnienia w układzie, dzięki czemu opracowany został po raz pierwszy luminescencyjny czujnik działający w zakresie ciśnień 10⁻⁵ – 10⁻² bar.

Wpływ wysokiego ciśnienia na właściwości luminescencyjne badano również dla materiałów boranowych SrB₂O₄:Sm²⁺ oraz dwóch polimorficznych materiałów GdBO₃:Eu³⁺. Przesunięcia wąskich pasm emisyjnych dla SrB₂O₄:Sm²⁺ w funkcji ciśnienia umożliwiło wyznaczenie stałej przesunięcia spektralnego (0,244 nm/GPa) pasma o największej intensywności emisji, odpowiadającego przejściu ⁵D₀ → ⁷F₀. Poszerzenie pasm emisyjnych dla jonu Eu³⁺ i przesunięcia spektralne w warunkach wysokiego ciśnienia do 8 GPa,

zaobserwowano także dla $\text{GdBO}_3:\text{Eu}^{3+}$ zarówno dla jednoskośnej jak i trójskośnej struktury krystalograficznej. Zmieniające się stosunki intensywności pasm emisyjnych pozwoliły na obliczenie parametru asymetrii w warunkach wysokiego ciśnienia, które świadczy o zmianie symetrii najbliższego, koordynacyjnego otoczenia jonów europu w strukturze podczas procesu kompresji. Badania strukturalne w warunkach wysokiego ciśnienia wykazały zmiany wewnętrznej budowy badanych materiałów boranowych; zmniejszenie parametrów komórki elementarnej oraz zmiany stosunku refleksów na dyfraktogramach.

Przeprowadzone badania i analiza wyników wskazała na możliwość zastosowania otrzymanych nieorganicznych, aktywnych optycznie nanomateriałów domieszkowanych jonami lantanowców jako nowych, luminescencyjnych sensorów wysokiego i niskiego ciśnienia, które mogą być wykorzystane do monitorowania ciśnienia w nano- i mikro-skali. Autor wskazał także w podsumowaniu rozprawy potencjalne możliwości zastosowania otrzymanych nanomateriałów luminescencyjnych. Można je między innymi użyć jako biosensory w obrazowaniu tkanek, wykorzystujące procesy konwersji energii w górę, luminescencyjne nanosensory wysokiego i ultra-niskiego ciśnienia, termometry optyczne oraz luminofory w nowoczesnych źródłach światła. Autor w części eksperymentalnej dokonał optymalizacji procesu syntezy oraz charakterystyki fizykochemicznej otrzymanych nanomateriałów. Zarówno wybór metod syntetycznych, jak również metod badawczych jest w pełni uzasadniony. Zastosowany szeroki wachlarz metod i technik badawczych pozwolił na otrzymanie wielu interesujących i cennych wyników.

W trakcie czytania rozprawy nasuwają się następujące pytania i spostrzeżenia:

1. W swojej rozprawie doktorskiej Autor skoncentrował się między innymi na luminoforach wykorzystujących zjawisko konwersji energii w górę, które są oparte na ortowanadanie itru YVO_4 w skali nanometrycznej domieszkowanym podwójnie jonami Yb^{3+} i Er^{3+} . W pracy opublikowanej w *Optical Materials* w 2018 roku (Rozdział 4.1) opisał syntezę tych układów o zmiennych właściwościach fizykochemicznych przy zastosowaniu surfaktantów. W dwóch kolejnych pracach opublikowanych w *Journal of Luminescence* w 2019 roku oraz *Advanced Materials Technologies* w 2020 roku zaproponował zastosowanie tego nanoluminoforu jako czujnika przemiany fazowej w warunkach wysokiego ciśnienia (Rozdział 4.2) oraz czujnika ultra-niskiego ciśnienia (Rozdział 4.6). W termometrii luminescencyjnej właściwości badanego układu na drodze procesu konwersji energii w górę, parametry chromatyczności oraz czułość zależą od wieku czynników, między innymi od mocy pompowania, temperatury,

ciśnienia i samej matrycy luminoforu. Relacja intensywności sprzężonych ze sobą pasm emisyjnych $^2H_{11/2}$ i $^4S_{3/2}$ jonów erbu i czułość sensora zależą także krytycznie od stężenia aktywatorów i ich wzajemnych stosunków $Yb^{3+}:Er^{3+}$. Autor zaproponował ortowanadan itru YVO_4 , w którym stężenie jonów Yb^{3+} i Er^{3+} wynosiło odpowiednio 15% i 2%. Na jakiej podstawie Autor ustalił stężenie aktywatorów i ich wzajemną relację? Czy przeprowadzono badania w funkcji stężenia jonów Yb^{3+} ?

2. Kolejnym przedmiotem badań były materiały o strukturze boranów strontu, w których podjęto próby stabilizacji jonów samaru na +2 stopniu utlenienia (Sm^{2+}) bez użycia atmosfery redukującej. W pracy opublikowanej w *Optical Materials* w 2018 roku (Rozdział 4.3) Autor stwierdza między innymi, że intensywność emisji jonów Sm^{2+} rosła, zaś jonów Sm^{3+} malała wraz z rosnącym stosunkiem Sr:B, co świadczy o lepszej stabilizacji jonów samaru na drugim stopniu utlenienia w materiałach bogatszych w grupy boranowe. Autor zaproponował także zastosowanie nanomateriału boranowego $SrB_2O_4:Sm^{2+}$ jako optycznego nanoczujnika wysokiego ciśnienia (Rozdział 4.4), a wyniki badań przedstawił w pracy opublikowanej w 2018 roku w prestiżowym czasopiśmie *Sensors and Actuators B: Chemical*. Powszechnie wiadomo, że dwuwartościowe lantanowce charakteryzują się odmiennymi właściwościami od lantanowców na +3 stopniu utlenienia. Z punktu widzenia spektroskopii najczęściej badano pary jonów Eu^{2+}/Eu^{3+} oraz Sm^{2+}/Sm^{3+} . Czy podjęto próby otrzymania materiałów o strukturze boranów strontu domieszkowanych jonami Eu^{2+}/Eu^{3+} , analogicznie do zbadanych i opisanych w rozprawie układów z jonami Sm^{2+}/Sm^{3+} ? Porównanie właściwości spektroskopowych jonów Eu^{2+}/Eu^{3+} oraz Sm^{2+}/Sm^{3+} w boranach strontu byłoby ciekawym uzupełnieniem wyników badań prezentowanych w niniejszej pracy doktorskiej.

3. W rozdziale 4.5 opisano właściwości fizykochemiczne polimorficznego boranu gadolinu $GdBO_3:Eu^{3+}$ w warunkach wysokiego ciśnienia, a wyniki badań opublikowano w czasopiśmie *Ceramics International* w 2020 r. Obie formy polimorficzne α (jednoskośna) i β (trójskośna) wykazywały widzialną pomarańczowo-czerwoną emisję podczas wzbudzenia $\lambda_{exc} = 411$ nm (w zakresie widzialnym, a nie promieniowaniem UV, jak stwierdza Autor na stronie 95). Czy zaobserwowano luminescencję pochodzącą od jonów Gd^{3+} w układzie $GdBO_3:Eu^{3+}$ podczas wzbudzenia promieniowaniem UV? Czy możliwy jest w tym układzie transfer energii wzbudzenia w kierunku $Gd^{3+} \rightarrow Eu^{3+}$? Czy ciśnienie będzie miało wpływ na proces transferu energii zachodzący od jonów Gd^{3+} do jonów Eu^{3+} ?

W podsumowaniu stwierdzam, że recenzowana praca doktorska Pana mgr Przemysława Woźnego spełnia w mojej ocenie wymogi stawiane rozprawom doktorskim i wnoszę do Rady Naukowej Dyscypliny Nauki Chemiczne Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu o dopuszczenie Go do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Na uwagę zasługuje obszerny zbiór uzyskanych kompleksowych wyników badań fizykochemicznych wybranych nieorganicznych nanoluminoforów domieszkowanych jonami lantanowców na +3 i +2 stopniu utlenienia, ze szczególnym uwzględnieniem analizy właściwości spektroskopowych w warunkach szerokiego zakresu ciśnienia oraz ich dyskusja. Doktorant umiejętnie wykorzystał metody badawcze do pełnej charakterystyki materiałów oraz interpretacji zachodzących w nich procesów zmieniających się w funkcji ciśnienia. Wyniki badań opublikował w renomowanych czasopismach naukowych. Na szczególną uwagę zasługują prace wchodzące w skład cyklu wydane w czasopismach naukowych *Sensors & Actuators B: Chemical* (IF = 7.46) i *Advanced Materials Technologies* (IF = 7.848) o bardzo wysokim współczynniku wpływu. Od 2019 roku Pan mgr Przemysław Woźny jest ponadto kierownikiem grantu NCN Preludium związanego z syntezą i charakterystyką fizykochemiczną wielofunkcyjnych luminescencyjno - plazmonowo - magnetycznych nanokompozytów typu rdzeń/powłoka opartych o półprzewodnikowe nanokrystaliny FeS₂ i nieorganicznych nanoluminoforów domieszkowanych jonami lantanowców. Uwzględniając wysoki poziom badań, wartość naukową pracy wykraczającą ponad poziom przeciętny oraz dorobek naukowy Doktoranta wnoszę o wyróżnienie rozprawy doktorskiej.

