

Prof. dr hab. Wiesław Strękowski

Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych

Polska Akademia Nauk, Wrocław

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr. Przemysława Woźnego

„Badania fizykochemiczne wybranych luminoforów w nieorganicznych matrycach zawierających jony lantanowców (III) i lantanowców (II)”

Mgr Przemysław Woźny (1992) jest absolwentem Wydziału Chemii Uniwersytetu im Adama Mickiewicza w Poznaniu. Promotorem przedstawionej do recenzji rozprawy doktorskiej „Badania fizykochemiczne wybranych luminoforów w nieorganicznych matrycach zawierających jony lantanowców (III) i lantanowców (II)” był prof. dr hab. Stefan Lis, a promotorem pomocniczym był dr Marcin Runowski.

Przedstawiona do oceny rozprawa jest poprzedzona przedstawionym krótko celem pracy i jej streszczeniem w języku polskim i angielskim. Składa się z 6 rozdziałów, w tym części wprowadzającej, w której skład wchodzi wstęp teoretyczny obejmujący nanomateriały, lantanowce, luminescencję i metody badawcze oraz wybraną literaturę przedmiotu badań. Wstęp teoretyczny jest zwięzłym, ale w dostatecznym stopniu informacyjnym wprowadzeniem do pracy związanym z klasyfikacją przejść w jonach lantanowców. Nie wszystkie zawarte w nim informacje są poprawne, np. stwierdzenie na str. 18 „Charakterystycznymi dla jonów Ln^{3+} właściwościami luminescencyjnymi są wąskie pasma emisyjne i absorpcyjne, wielobarwna emisja oraz długie czasy życia”.

Stwierdzenie o długich czasach życia nie jest prawdziwe! Czasy życia są zależne od energii drgań w I-strefie koordynacji jonu lantanowca i np. dla wysokoenergetycznych drgań OH mogą być bardzo krótkie i wygaszać fluorescencyjne przejścia.

Zasadniczym rozdziałem rozprawy jest „Część eksperymentalna” (str.48-137), która obejmuje opis przeprowadzone przez doktoranta badań w 6 podrozdziałach. Każdy podrozdział zawiera krótkie dwustronicowe wprowadzenie opisowe w języku polskim, które dotyczy zasadniczego tematu dołączonej publikacji. Tym samym doktorat jest oparty na 6 publikacjach, będących przedmiotem rozprawy.

Nie wydaje mi się właściwym nazwanie tego rozdziału częścią eksperymentalną, ponieważ obejmuje on nie eksperymenty ale jest raczej zestawieniem i krótkie omówieniem w języku polskim wyników w przedstawionych w publikacjach.

Rozprawa doktorska jest zakończona krótkim podsumowaniem, oświadczeniami współautorów o ich wkładzie do publikacji, krótkim życiorysem naukowym oraz informacją o odbytych stażach naukowych, o udziale w projektach badawczych i konferencjach naukowych.

Badania będące przedmiotem rozprawy mgr P. Woźny przeprowadzał na zsyntezowanych przez siebie nanomateriałach ortowanadanu itru, boranu gadolinu oraz boranach strontu domieszkowanych jonami Yb^{3+} , Er^{3+} i $\text{Sm}^{2+,3+}$.

W rozdziale I „Wstęp teoretyczny” autor krótko opisał techniki wytwarzania nanomateriałów, przedstawił grupy badanych związków, lantanowce i dokonał krótkiego opisu własności luminescencyjnych lantanowców dwu- i trójwartościowych, zjawisko up-konwersji i jego zastosowanie w termometrii i manometrii optycznej. W rozdziale 2 „Metodyka” zostały krótko opisane metody syntezy badanych materiałów, metody badawcze: rentgenografii strukturalnej, mikroskopii elektronowej transmisyjnej i skaningowej, spektroskopii rentgenowskiej EDS, spektroskopii Ramana, luminescencyjnej a także aparatury do pomiarów w wysokich ciśnieniach. Literatura przedmiotu została zestawiona w Rozdziale 3 i obejmuje 191 pozycji.

Zasadnicza część rozprawy Rozdział 4 „Część eksperymentalna” składa się z 6 podrozdziałów połączonych ściśle z 6 publikacjami. W każdym podrozdziale doktorant określił swój udział w pracach wieloautorskich w badaniach i redakcji publikacji.

W podrozdziale 4.1 zatytułowanym „Synteza nanoluminoforów upkonwersyjnych o zmiennych właściwościach fizykochemicznych przy zastosowaniu surfaktantów”, który jest powiązany z pracą „Effect of various surfactants on changes in the emission color chromaticity $\text{YVO}_4:\text{Yb}^{3+}$, Er^{3+} nanoparticles” (Opt. Mat.76, 400,2018), w której jest pierwszym autorem, doktorant krótko przedstawił rolę surfaktantów w syntezie nanomateriałów, która determinuje właściwości optyczne nanocząstek przez zmianę ich rozmiarów, kształtów i stopnia zaglomeryzowania. Praca jest interesująca i wnosi ważne informacje w projektowaniu nanorozmiarowych up-konwerterów.

Podrozdział 4.2 zatytułowany „Luminescencyjny sensor przemiany fazowej w warunkach wysokiego ciśnienia” jest powiązany z pracą „Emission color tuning and phase transition determination based on high pressure up-conversion luminescence in $\text{YVO}_4:\text{Yb}^{3+}$, Er^{3+} nanoparticles” (P. Woźny, M. Runowski, S. Lis, J. Lumin. 209,321,2019). Praca jest oryginalna i przedstawia interesującą metodę precyzyjnego określenia przemiany fazowej w wysokich ciśnieniach przez pomiar emisji up-konwersji.

Podrozdział 4.3 zatytułowany „Stabilizacja jonów Sm^{2+} w matrycach złożonych boranów strontu” jest powiązany z pracą „Influence of boric acid/ Sr^{2+} ratio on the structure and luminescence properties (colour tuning) of nano-sized, complex strontium borates doped with Sm^{2+} and Sm^{3+} ions” (P. Woźny, M. Runowski, S. Lis, Optical Materials 83, 245, 2018). Celem przeprowadzonych badań raportowanych w pracy było powiązanie zmian stosunków intensywności ze stabilnością jonów Sm^{2+} w boranach strontu.

Podrozdział 4.4 zatytułowany „Optyczny nanosensor wysokiego ciśnienia $\text{SrB}_2\text{O}_4:\text{Sm}^{2+}$ ” jest powiązany z pracą „Optical pressure nano-sensor based on lanthanide doped $\text{SrB}_2\text{O}_4:\text{Sm}^{2+}$ luminescence - Novel high-pressure nanomanometer” (Sensors and Actuators B. Chemical 273,585, 2018, M. Runowski, P. Woźny, V. Lavin, S. Lis). Autorzy w interesujący sposób wykazali możliwość pomiarów wysokich ciśnień metodą optyczną przez pomiar luminescencji Sm^{2+} w nanokryształach SrB_2O_4 .

Podrozdział 4.5 zatytułowany „Właściwości fizykochemiczne polimorficznego $\text{GdBO}_4:\text{Eu}^{3+}$ w warunkach wysokiego ciśnienia” jest powiązany z pracą „High pressure luminescence of monoclinic and triclinic $\text{GdBO}_4:\text{Eu}^{3+}$ ” (P. Woźny, M. Runowski, S. Sobczak, A. Szczeszak, A. Katrusiak, S. Lis, Ceramics International” 46 (2020) 26368). W pracy tej została przedstawiona nowa metoda pomiaru wysokiego ciśnienia.

Podrozdział 4.6 zatytułowany „Luminescencyjny sensor ultra niskiego ciśnienia” jest doniesieniem interesującej obserwacji wzmocnienia własności luminescencyjnych w warunkach niskiego ciśnienia. Jest związany z publikacją „Optical Vacuum Sensor based on lanthanides Upconversion – Luminescence Thermometry as a Tool for Ultralow Pressure Sensing”, N. Runowski, P. Woźny, S. Lis, V. Lavin, I. R. Martin, Advanced Materials Technologies 5, 1901091, 2020. Autorzy zastosowali zaobserwowany efekt niezwykle silnego wzmocnienia up-konwersji w atmosferze bliskiej próżni do pomiaru niskich ciśnień.

W Rozdziale 5 "Podsumowanie" doktorant omówił wyniki przeprowadzonych badań, które były opublikowane w 6 publikacjach dotyczących własności upkonwersyjnych ortowanadanów itru oraz boranów gadolinu domieszkowanych jonami lantanowców Ln^{3+} (Eu^{3+} , Er^{3+} , Yb^{3+}) i Ln^{2+} (Sm^{2+}) dla zastosowań jako optyczne sensory temperatury i ciśnienia.

Wszystkie prace zostały opublikowane w znaczących czasopismach naukowych. We wszystkich pracach wchodzących w skład rozprawy wkład doktoranta obejmował syntezę badanych materiałów, ich charakteryzację strukturalną, pomiary własności optycznych szczególności luminescencyjnych, opracowanie wyników i redakcje manuskryptów. Tematyka prac wyczerpuje zakres rozprawy oparty na badaniach fizykochemicznych wybranych luminoforów związków lantanowców. Uważam, że artykuły te składają na spójną tematycznie rozprawę, która oceniam wysoko pod względem perspektywy zastosowań w czujnikach optycznych. W dołączonym do rozprawy życiorysie naukowym doktorant zestawiał informacje o odbytych praktykach, stażach i kursach szkoleniowych. Był także kierownikiem grant „Preludium” oraz odbył staż naukowy na Uniwersytecie La Laguna w Hiszpanii. Chciałbym podkreślić także wysoką liczbę publikacji doktoranta, ponieważ oprócz 6 publikacji wchodzących w skład rozprawy był współautorem 10 innych prac tematycznie powiązanych z badaniem własności luminescencyjnych związków lantanowców. Prezentował także wyniki swoich badań jako współautor 31 posterów (!) na konferencjach naukowych.

W podsumowaniu chciałbym zdecydowanie stwierdzić, że wysoko oceniam poziom naukowy rozprawy doktorskiej mgr. Przemysława Woźnego, ubiegającego się o stopień doktora nauk chemicznych. Rozprawa spełnia wymagania ustawowe i wnoszę o dopuszczenie jej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Wrocław, dn. 19. 08. 2021

Prof. dr hab. Wiesław Stręk