

Prof. Dr. hab. Michael Giersig

Foreign member of Polish Academy of Sciences

Head of Department:

Theory of Continuous Media and Nanostructures
Institute of Fundamental Technological Research
Polish Academy of Science
Pawińskiego St. 5B; 02-106 Warsaw, Poland

e-mail: mgiersig@ippt.pan.pl
phone: (+48) 22 826 12 81 ext. 410
mobile: +49 15754999168
<https://www.ippt.pan.pl>

Do

Dziekana Wydziału Chemii UAM Prof. Dr hab. Macieja Kubickiego

Recenzja pracy doktorskiej Pani mgr. Niny Koczorowskiej

zatytułowanej

Synthesis and physicochemical characterization of Luminescent vanadate nanomaterials containing lanthanide ions

Celem przedstawionej rozprawy doktorskiej była preparatyka oraz charakterystyka właściwości fizykochemicznych nanoluminoforów na bazie nieorganicznej matrycy wanadanowej, domieszkowanej jonami lantanowców. Autorka, stosując metody syntezy chemicznej w rozpuszczalniku, otrzymała luminofory oparte o trzy matryce wanadanowe ($\text{Ba}_2\text{V}_2\text{O}_7$, $\text{Ba}_2\text{GdV}_3\text{O}_{11}$, $\text{Ba}_2\text{LaV}_3\text{O}_{11}$). Otrzymane nanomateriały zostały następnie szczegółowo zbadane i opisane pod kątem ich właściwości luminescencyjnych, które ujawniały się po wzbudzeniu próbek promieniowaniem ultrafioletowym lub podczerwonym. W przedstawionych wynikach badań został przedyskutowany wpływ warunków syntezy na właściwości emisyjne przygotowanych próbek. Przedłożony manuskrypt uwzględniając elementy zawarte w art. 13 ust. 1 z dnia 14 marca 2003 roku o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki oceniam w następujący sposób:

Opis części teoretycznej uważam za zbyt krótki i ogólny, dlatego mało przekonujący. Badania skupiają się przede wszystkim na opisie luminescencji będącej następstwem procesu upkonwersji - wzbudzenie próbki laserem ~ 980 nm (w jony Yb^{3+}) i obserwacja emisji w zakresie widzialnym (transfer energii z jonów Yb^{3+} na Er^{3+} , Ho^{3+} lub Tm^{3+}). Praca opiera się na syntezie i charakterystyce kolejnych matryc, trudno doszukać się przełomowych efektów, niemniej wyniki badania uzupełniają wiedzę na temat nieorganicznych nanoluminoforów upkonwersyjnych domieszkowanych jonami lantanowców, zawartych o matrycy wanadanowej. W tego typu pracach eksperymentalnych konstruktywna dyskusja występujących zjawisk wymaga dokładnej charakterystyki i tak np. w pracy brakuje zdjęć próbek pobudzonych do świecenia, mówiące jak próbka w rzeczywistości świeci, pamiętając, że upkonwersja jest procesem mało wydajnym przykład praktycznego zastosowania otrzymanych materiałów jednoznacznie wzmocnił by ich znaczenie.

Szeroko omówione właściwości strukturalne pierwszej próbki w przypadku drugiej są bardzo uszczuplone, brakuje charakteryzacji strukturalnej (zdjęcia SEM lub TEM). Zaslugującymi na wyróżnienie elementami pracy jest pokazanie możliwości zmiany barwy emisji w zależności od rodzaju użytego lasera oraz użycie jonów Bi^{3+} do wzmocnienia emisji w próbkach upkonwersyjnych.

Autorka w części teoretycznej swojej rozprawie doktorskiej w sposób logiczny i naukowo poprawny opisała ogólną charakterystykę nanomateriałów, z naciskiem na nanomateriały luminescencyjne oparte o trójwalencyjne jony lantanowców (Ln^{3+}). W dalszej części umiejętnie i przekonująco zostały opisane wykorzystane w badaniach metody syntezy oraz przedstawiono ich zalety i wady. Metodami tymi były: metoda hydrotermalna, metoda zol-żolowa Pechiniego oraz metoda współstrąceniowa. Techniki wykorzystane do charakterystyki fizykochemicznej otrzymanych materiałów jak dyfrakcja promieni rentgenowskich, spektroskopia w podczerwieni, transmisyjna mikroskopia elektronowa, mapowanie EDS, spektrometria ICP-OES, dynamiczne rozpraszanie światła i charakterystyka spektroskopowa, potwierdzają zrozumienie ich odpowiednie zastosowanie i poprawną interpretację. W części końcowej teoretycznego opisu autorka omówiła z czego wynikają charakterystyczne właściwości emisyjne jonów lantanowców oraz przedstawiła zachodzące pomiędzy jonami lantanowców procesy transferu energii. Dobrze wyjaśniona została różnica pomiędzy pojęciami fotoluminescencji, konwersji energii w dół oraz konwersji energii w górę. Część eksperymentalna pracy została podzielona na trzy bloki, odnoszące się do trzech rodzajów przygotowanych matryc wanadanowych, z których każda była domieszkowana trójwartościowymi jonami lantanowców, a w przypadku ostatniej z przedstawionych prac również trójwartościowymi jonami bizmutu. Każdy z bloków jest złożony z opisu syntezy, opisu właściwości strukturalnych i spektroskopowych otrzymanych nanomateriałów oraz podsumowania otrzymanych wyników.

Szczegółowa analiza części eksperymentalnej:

Pierwszym z przedstawionych materiałów był pirowanadan baru ($\text{Ba}_2\text{V}_2\text{O}_7$) domieszkowany trójwalencyjnymi jonami iterbu, erbu i holmu, otrzymany metodą hydrotermalną. W badaniach skupiono się na określeniu optymalnej zawartości do domieszek jonów Yb^{3+} oraz $\text{Er}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$, przy czym otrzymane próbki zostały zanalizowane pod kątem czystości fazowej oraz zmiany właściwości emisyjnych. Dla wybranych próbek przedstawiono również zdjęcia TEM. Większą część opisu wyników zajmuje analiza wyników pomiarów spektroskopowych, w których opisano zachodzące w matrycy wanadanowej procesy transferu ładunku (ang. charge transfer), przedstawiono jak domieszkowanie jonami Er^{3+} lub Ho^{3+} wpływa na fotoluminescencję matrycy (reabsorbacja emitowanego promieniowania przy ~ 500 i ~ 525 nm (jony Er^{3+}) oraz ~ 455 i ~ 545 nm (jony Ho^{3+})), opisano zachodzący proces konwersji energii w górę przy wzbudzeniu próbki promieniowaniem w zakresie bliskiej podczerwieni (~ 978 nm). Autorka w swojej pracy w sposób kompleksowy opisała właściwości spektroskopowe materiału przedstawiając widma wzbudzenia, emisji, diagramy chromatyczności, wykresy zależności intensywności luminescencji upkonwersyjnej w zależności od użytej energii promieniowania wzbudzającego. Interesującą obserwacją była zmiana barwy luminescencji próbek $\text{Ba}_2\text{V}_2\text{O}_7: \text{Yb}^{3+}, \text{Ho}^{3+}$, gdzie wraz ze wzrostem stężenia jonów Yb^{3+} można zaobserwować zmianę barwy z żółto-zielonej do pomarańczowo-czerwonej, co zostało powiązane z procesem wstecznego transferu energii oraz zmniejszeniem się intensywności pasm emisji w obszarze zielonej barwy (~ 500 nm) względem pozostałych pasm. Kolejnym omawianym materiałem był potrójny wanadan barowo-gadolinowy ($\text{Ba}_2\text{GaV}_3\text{O}_{11}$) domieszkowany jonami Yb^{3+} oraz $\text{Er}^{3+}/\text{Ho}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$. W tym przypadku do otrzymania materiałów podobnie jak poprzednio zastosowano metodę hydrotermalną. W

wyniku syntezy zostały otrzymane blaszkowate nanocząstki o średnicy ~25 nm, których struktura krystalograficzna została scharakteryzowana za pomocą XRD (produkt jednofazowy). W opisie właściwości spektroskopowych skupiono się na zależności luminescencji od mocy lasera oraz na upkonwersyjnych czasach życia luminescencji. Ciekawym efektem, który został zaobserwowany, była znaczna zmiany barwy emisji próbki domieszkowanej jonami Ho^{3+} , w zależności od rodzaju użytego lasera wzbudzającego (ciągły lub impulsowy). Ostatnim z omawianych materiałów był potrójny wanadan barowo-lantanowy ($\text{Ba}_2\text{LaV}_3\text{O}_{11}$), w którym oprócz domieszek jonów lantanowców (Yb^{3+} i $\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$) dodano również jonów Bi^{3+} . Jony Bi^{3+} charakteryzują się szerokim pasmem emisji przy wzbudzeniu promieniowaniem UV, a zastosowanie ich w omawianym układzie dodało dodatkowe możliwości transferu energii w kaskadzie $\text{Bi}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ oraz $\text{Bi}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$. W syntezie zastosowano dwie metody: hydrotermalną ($\text{Ba}_2\text{LaV}_3\text{O}_{11}$: Yb^{3+} , Er^{3+} , Bi^{3+}) i zol-żelową ($\text{Ba}_2\text{LaV}_3\text{O}_{11}$: Yb^{3+} , Tm^{3+} , Bi^{3+}). W pracy położono nacisk na analizę strukturalną próbki $\text{Ba}_2\text{LaV}_3\text{O}_{11}$: Yb^{3+} , Er^{3+} , Bi^{3+} i ocenę wpływu jonów Bi^{3+} oraz warunków prowadzenia reakcji na strukturę tego materiału. Analiza spektroskopowa wykazała, że dodatek jonów Bi^{3+} (do max. 25%) zwiększa nawet ośmiokrotnie emisję upkonwersyjną próbki $\text{Ba}_2\text{LaV}_3\text{O}_{11}$: Yb^{3+} , Er^{3+} , Bi^{3+} . Dalsza część pracy omawia możliwe mechanizmy zachodzenia emisji w tej próbce oraz rolę jonów Bi^{3+} . Przy wzbudzeniu próbki falą 320 nm zaobserwowano emisję typową dla procesu upkonwersji (gdzie próbki wzbudza się typowo falą ~980 nm, absorbowaną przez jony Yb^{3+}), co pokazuje możliwy transfer energii pomiędzy jonami Bi^{3+} i Yb^{3+} . W przypadku próbki $\text{Ba}_2\text{LaV}_3\text{O}_{11}$: Yb^{3+} , Tm^{3+} , Bi^{3+} zaobserwowano podobny efekt wpływu obecności jonów Bi^{3+} na emisję próbki (maksymalna emisja przy 15% Bi^{3+}). Dla obu omawianych próbek omówiono wpływ domieszkowania jonami Bi^{3+} na końcową barwę emisji materiału.

Otrzymane wyniki mają zdecydowaną wartość naukową w porównaniu z innymi opisanymi metodami, syntezy wymienionych materiałów. Badania strukturalne i spektralne wykazują poprawność i prawidłowość ich interpretacji. Praca ta wyraźnie pokazuje, że mgr. Nina Koczorowska bardzo systematycznie podchodziła do problemów badawczych. Dokładnie przeanalizowała odpowiednią literaturę i jasno scharakteryzowała postawione problemy badawcze oraz przedstawiła wyniki swoich badań w przekonującej perspektywie. Generalnie zgłoszona przez mgr. Koczorowską pracę wykazuje wysoki międzynarodowy standard, co znajduje również odzwierciedlenie w jej publikacjach.

Podsumowując, praca ta jest wkładem naukowym na wysokim poziomie. Prace doświadczalne zostały wykonane profesjonalnie. Postawiony cel badawczy został przekonująco osiągnięty. Wyniki są dobrze przedstawione i omówione na bardzo wysokim poziomie naukowym.

Biorąc pod uwagę wszystkie powyższe punkty, proponuję następującą ocenę:

„Bardzo dobry” (1.0)



Warszawa, 24.08.2021