

**WYDZIAŁ CHEMII****Prof. dr hab. Eugeniusz Zych**
Zespół Materiałów Luminescencyjnych

Ul. F. Joliot-Curie 14

50-383 Wrocław

Tel. +48 71 3757248

eugeniusz.zych@chem.uni.wroc.pl

Wrocław, 14.09.2021.

RECENZJA ROZPRAWY DOKTORSKIEJ**Pani Mgr Niny Kaczorowskiej**

Praca doktorska Pani mgr Niny Kaczorowskiej jest napisana w języku angielskim i nosi tytuł „*Synthesis and physicochemical characterization of luminescent vanadate nanomaterials containing lanthanide ions*”. Jej promotorem jest prof. dr hab. Stefan Lis z Wydziału Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza.

Rozprawa podzielona jest na osiem rozdziałów uzupełnionych konkluzjami w rozdziale dziewiątym. Ponadto Autorka załączyła listę wykorzystywanej aparatury zawierającą podstawowe o niej informacje, listy rysunków, tabel, publikacji, konferencji z udziałem Autorki, uzyskanych stypendiów i grantów, w których realizacji brała udział. Rozprawę kończy bogata, licząca 205 pozycji, lista cytowanej literatury. Dobór pozycji literaturowych jest właściwy.

Zasadnicza część pracy, wspomniane osiem rozdziałów, podzielona jest na logicznie ze sobą połączone części, z których każda następna niejako wypływa z poprzedniej lub poprzednich. To znakomicie ułatwia śledzenie prezentowanych analiz i wyciąganych wniosków. Praca jest stosunkowo krótka, choć lepszym określeniem byłoby „zwięzła”, liczy 127 stron. Było to możliwe dzięki skrócowemu przedstawieniu metod syntezy oraz pomiarów eksperymentalnych. Uważam, że Autorka dokonała w tym względzie właściwego wyboru. Czytelnik otrzymuje dostateczny zasób informacji na te tematy, a jednocześnie nie ma poczucia, że czyta podręcznik dla początkujących eksperymentatorów. Autorka prawidłowo wyważyła w tej części doktoratu poziom szczegółowości prezentowanych informacji. Jedynie „Cel pracy” chętnie widziałbym trochę poszerzony, bardziej szczegółowy, co do zaplanowanych do realizacji zadań.

Do syntezy badanych, nanokrystalicznych wanadanów Autorka używała różnych metod, co dobrze uzasadniła w odpowiedniej części rozprawy dotyczącej tego tematu. Dzięki temu uzyskała krystaliczne, dobrej jakości materiały nanostrukturalne, pozbawione zanieczyszczeń potencjalnie obniżających ich jakość jako luminoforów. Mam tu na myśli w szczególności zanieczyszczenia grupami OH, a także pozostałościami związków węgla, co jest nadal dość częstym problemem w takich badaniach i publikacjach, nawet w przypadku znanych grup badawczych.

Lista badanych materiałów luminescencyjnych jest bogata. Znajdujemy tutaj $\text{Ba}_2\text{V}_2\text{O}_7$ aktywowane Er^{3+} , $\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$, lub $\text{Yb}^{3+}, \text{Ho}^{3+}$, $\text{Ba}_2\text{GdV}_3\text{O}_{11}$ domieszkowany $\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$, $\text{Yb}^{3+}, \text{Ho}^{3+}$, $\text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$, $\text{Ba}_2\text{LaV}_3\text{O}_{11}$ dopowane $\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$, $\text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$, $\text{Yb}^{3+}, \text{Bi}^{3+}$. To bardzo duża liczba materiałów do przebadania. Stąd już w tym miejscu podkreślę, że Autorka bardzo dobrze zaplanowała swoje prace eksperymentalne zakładając pewien stały, dobrze przemyślany zestaw badań, którym poddała każdy z luminoforów. Widać takie podejście także w strukturze rozprawy doktorskiej, która cechuje się pewną powtarzalnością rodzajów diskutowanych badań i ich rezultatów. Pewnie istotną rolę odegrała w tych wyborach dobra rada doświadczonego Promotora, ale nie zmienia to faktu że Autorka bardzo dobrze zrealizowała ten ważny element rozprawy doktorskiej. Wszystkie materiały Autorka scharakteryzowała rentgenowskimi metodami badań strukturalnych, technikami mikroskopii elektronowej oraz różnorodnymi technikami fotoluminescencyjnymi.

Luminofory z grupy materiałów na bazie $\text{Ba}_2\text{V}_2\text{O}_7$ Autorka syntezowała metodą hydrotermalną. Mgr Nina Kaczorowska zsyntezowała i zbadała materiały o różnych koncentracjach aktywatorów wykazując systematyczność zmian w położeniu linii dyfrakcyjnych, co Autorka prawidłowo uznała za znak domieszkowania matrycy wybranymi jonami lantanowców, czyli powstawania roztworów stałych. Już w przypadku badań tej grupy luminoforów Autorka pokazała złożoną fotoluminescencję niedomieszkowanej matrycy $\text{Ba}_2\text{V}_2\text{O}_7$, która generowała szerokie pasmo emisyjne pokrywające praktycznie cały zakres promieniowania widzialnego, 400-700 nm.

W tych okolicznościach Autorka skoncentrowała się na badaniach zjawiska tzw. up-konwersji (to oczywiście anglicyzm, ale dość dobrze tolerowany w języku polskim; część autorów woli jednak mówić o konwersji w górę). W tym procesie, niskoenergetyczne fotony, zwykle promieniowanie o długości fali ~ 980 nm, w rezultacie złożonych zjawisk fizycznych generują luminescencję, z zakresu widzialnego, a więc o wyższej energii niż promieniowane wzbudzające. Autorka w sposób systematyczny bada zjawisko up-konwersji obserwując wpływ koncentracji aktywatorów na ten proces i definiując najbardziej właściwe stężenia aktywatorów. W sposób systematyczny pani mgr Nina Kaczorowska zbadała też efekt mocy promieniowania na intensywność emisji up-konwertowanej. Systematycznie, choć nie dla wszystkich koncentracji, obserwowała współczynnik nachylenia, $n > 1$, ale < 1.5 . W przypadku układu Yb,Er, zabrakło mi tutaj pogłębionej dyskusji. Samo stwierdzenie, że takie wartości wskazują, na zaangażowanie dwóch fotonów wzbudzających w generację jednego fotonu emisji nie wyjaśnia dlaczego n jest tak znacząco mniejsze od 2. Proponuję by Autorka odniosła się do tego problemu, zdecydowanie nietrywialnego, w trakcie obrony doktoratu.

Proces up-konwersji okazał się w tej grupie materiałów ($\text{Ba}_2\text{V}_2\text{O}_7$) jeszcze bardziej złożony w przypadku współdomieszkowania Yb,Ho. Już barwa emisji, zależnie od koncentracji, ulegała zmianie od czerwonej do żółto-zielonej, a współczynniki nachylenia intensywność emisji – moc promieniowania wzbudzającego zmieniały się od wartości ułamkowych do około $n = 2$. W przypadku tej grupy materiałów Autorka dużo szerzej odniosła się do problemu tak silnie zmieniającej się wartości n i solidnie, choć nie drobiazgowo, się do niego odniosła w dyskusji.

Grupa materiałów luminescencyjnych na bazie $\text{Ba}_2\text{GdV}_3\text{O}_{11}$ została zbadana technikami fizykochemicznymi w podobny sposób do właśnie powyżej omówionej. Autorka zaobserwowała niewielkie ilości zanieczyszczeń w postaci GdVO_4 w produktach reakcji hydrotermalnej, którą wykorzystwała do syntezy. Jak w innych przypadkach, badaniom poddane zostały materiały o różnych stężeniach aktywatorów. Autorka słusznie podkreśla w podsumowaniu tej części pracy, że istotną wartością naukową było pokazanie, że luminofory na bazie $\text{Ba}_2\text{GdV}_3\text{O}_{11}$ okazały się wydajnymi emiterami światła nawet bez dodatkowego procesu wygrzewania po syntezie hydrotermalnej. To rzeczywiście ważna obserwacja, nieczęsto spotykana w literaturze. Zwykle potrzebne jest swego rodzaju oczyszczanie i wspomaganie krystalizacji poprzez termiczną obróbkę, aby uzyskać wysoką wydajność.

Kolejną grupą badanych materiałów były luminofory na bazie $\text{Ba}_2\text{LaV}_3\text{O}_{11}$. W tym porównaniu do poprzedniej grupy jon Gd^{3+} został wymieniony na jon La^{3+} , który jest dużo większy, a to ma istotne konsekwencje chemiczne i fizyczne. W tej grupie Autorka wykorzystwała także jon Bi^{3+} jako (współ)domieszki dla jonów Yb^{3+} . Bi^{3+} to tyleż ciekawy co trudny do badania jon. Jego luminescencja silnie zależy od matrycy, a ponadto jego podatność na zmianę stopnia utlenienia nie ułatwia kontroli i stabilizacji właściwości materiałów zawierających ten aktywator. W przypadku luminoforów na bazie $\text{Ba}_2\text{LaV}_3\text{O}_{11}$ Autorka stwierdziła, że lepszej jakości produkty, w szczególności jednofazowe strukturalnie, powstają przy wykorzystaniu metody sol-gel, która zapewnia odpowiednio kwaśne środowisko poprzez użycie kwasu cytrynowego. To ważna dla chemików informacja, pozwalająca świadomie planować sposób syntezy podobnych materiałów o wysokiej czystości fazowej.

Autorka badała właściwości omawianych materiałów stosując nawet bardzo duże stężenia Bi podstawiającego La w sieci $\text{Ba}_2\text{LaV}_3\text{O}_{11}$. Około stężeń 25-30 % Bi zaobserwowała duży wzrost intensywności luminescencji, który okazał się być związany z powstawaniem luminoforu o pełnokoncentracyjnym składzie ze względu na Bi: $\text{Ba}_2\text{BiV}_3\text{O}_{11}:\text{Yb,Er}$. Systematyczna analiza wykonana przez Autorkę pokazała, że pozytywny wpływ Bi jest związany z jego udziałem w procesie transferu energii między Yb^{3+} , który absorbuje promieniowanie pobudzające ~ 980 nm, a Er^{3+} , który jest centrum emisyjnym. Z drugiej strony, Autorka stwierdziła, że w materiałach o dużej zawartości Bi dochodzi do zwiększenia odległości między jonami lantanowców, co ogranicza efekty wygaszania koncentracyjnego. Odniosłem wrażenie, że analiza wyników dla tej grupy materiałów została przeprowadzona najbardziej dociekliwie.

Na Rysunku 47 Autorka przedstawiła widma absorpcji $\text{Ba}_2\text{BiV}_3\text{O}_{11}:\text{Yb,Er,Bi}$ o różnej koncentracji tego ostatniego. Około 750 nm Autorka obserwuje pasmo, który przypisuje do jonu Bi^+ . Ciekawi mnie, czy Autorka nie obserwowała metodami spektroskopowymi obecności jonu Bi^{2+} . To ciekawy, choć trudny do stabilizacji aktywator. W związku z faktem, że matryca zawiera jon Ba^{2+} , moje pytanie ma dobrą podstawę. Chciałbym, by Pani mgr Nina Kaczorowska odniosła się do tego problemu w trakcie obrony doktoratu.


Moja ocena wartości naukowej doktoratu mgr Niny Kaczorowskiej jest jednoznacznie pozytywna. Przejrzysta prezentacja wyników i ich profesjonalna analiza oraz logicznie wyciągnięte wnioski czynią recenzowaną rozprawę bardzo solidnym opracowaniem naukowym.

Jak w każdym dużym tekście czytelnik znajdzie usterki, zauważy, że niektóre wyniki warto byłoby jeszcze głębiej zanalizować i przedyskutować. Nie ma w tym nic zaskakującego – praca naukowa to swego rodzaju niekończąca się historia poznawania. W rozprawie mgr Niny Kaczorowskiej także zauważyłem takie problematyczne lub dyskusyjne elementy. Na przykład, Rysunek 16 nie jest przywołany przy dyskusji fotoluminescencji $\text{Ba}_2\text{V}_2\text{O}_7:\text{Yb}^{3+},\text{Ho}^{3+}$ w podrozdziale 6.3.2. Wyniki na nim zaprezentowane są krótko omówione, ale bez podania informacji o rysunku, na którym są zaprezentowane. Zabrakło mi podjęcia przez Autorkę próby poszukania jonu Bi^{2+} w materiałach zawierających Bi – już wspomniałem o tym powyżej. Ciekawym byłoby także zadać pytanie, czy jony lantanowców nie wykazywały tendencji do podstawiania jonów Ba^{2+} ? W szczególności ciekawi mnie czy Autorka nie podjęła próby poszukiwania obecności jonów Yb^{2+} ? Jako domieszka podstawiająca jon Ba^{2+} byłby to proces zupełnie naturalny a luminescencja Yb^{2+} jest także bardzo interesująca. Wszystko to pytania ważne, a odpowiedzi na nie dla chemików i fizyków bardzo ciekawe. Ale doktorant oczywiście ma ograniczony czas realizacji projektu, więc moje uwagi należy traktować jako ciekawe – mam nadzieję – pytania i sugestie, a nie jako zarzuty, z których trzeba się tłumaczyć.

Moja ostatnia krytyczna uwaga dotyczy języka. Mam wrażenie, że krytyczne przeczytanie angielskiego tekstu pozwoliłoby podnieść jego językowy poziom. Choć warto podkreślić, że czytelnik nie ma nigdy problemu ze zrozumieniem treści – w tym względzie trudno stawiać jakikolwiek zarzut.

Powyższe uwagi nie umniejszają dużej wartości merytorycznej rozprawy doktorskiej mgr Niny Kaczorowskiej. Raczej wskazują na możliwość dalszego, jeszcze bardziej pogłębionego spojrzenia na uzyskane rezultaty. Na przykład, niektóre z badanych materiałów jednoznacznie byłyby ciekawymi obiektami badań w kierunku termometrii luminescencyjnej, o czym zresztą Autorka wspomina w rozprawie.

Rozprawa doktorska Pani magister Niny Kaczorowskiej niewątpliwie spełnia ustawowe i zwyczajowe wymogi stawiane rozprawom doktorskim. Wielość solidnie przebadanych materiałów, różnorodność bardzo dobrze dobranych technik fizykochemicznych użytych do ich charakteryzacji oraz rzetelna analiza wartościowych wyników czynią recenzowany doktorat naukowo bardzo wartościowym. Także od strony edytorskiej rozprawie nie można postawić żadnych poważniejszych zarzutów. Wnoszę o dopuszczenie mgr Niny Kaczorowskiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.


Prof. dr hab. Eugeniusz Zych