



PROF.DR HAB.BARBARA SIEKLUCKA

Zespół Nieorganicznych Materiałów Molekularnych

Wydział Chemii UJ

Tel.+48(12) 686 2461

e-mail: barbara.sieklucka@uj.edu.pl

**Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Natalii Stopikowskiej
p.t. „Synteza i badanie wpływu wysokiej temperatury na właściwości
spektroskopowe, strukturalne i morfologiczne funkcjonalnych
nanomateriałów luminescencyjnych domieszkowanych jonami
lantanowców”**

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska mgr Natalii Stopikowskiej wykonana została w Zakładzie Ziem Rzadkich na Wydziale Chemicznym Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu pod kierunkiem Promotora prof. dr hab. Stefana Lisa oraz Promotora pomocniczego dr hab. Marcina Runowskiego, prof. UAM. Rozprawa doktorska mgr Natalii Stopikowskiej związana jest z tematyką badawczą prowadzoną przez prof. zw. dr hab. Stefan Lisa, a mianowicie z chemią nieorganiczną i koordynacyjną pierwiastków f-elektronowych, w tym syntezą i charakterystyką fizykochemiczną nanomateriałów z ich udziałem. Badania przeprowadzone przez mgr Natalię Stopikowską bazują na bardzo dużym doświadczeniu prof. dr hab. Stefana Lisa oraz dr hab. Marcina Runowskiego w tej dziedzinie i wpisują się w jedną z najdynamiczniej rozwijających się dziedzin nauki nad projektowaniem i syntezą nowych luminescencyjnych nanomateriałów i ich zastosowań w nowoczesnej optoelektronice, inżynierii materiałowej i optycznych nanotermometrów.

Doktorantka podjęła się badań nad syntezą nieorganicznych luminescencyjnych nanomateriałów domieszkowanych jonami lantanowców i ich charakterystyką fizykochemiczną oraz analizy ich właściwości spektroskopowych wraz ze wzrastającą temperaturą. Celem badań było otrzymanie nowych bezkontaktowych sensorów temperatury posiadających horyzont aplikacyjny w badaniach biologicznych i przemyśle. Rozprawa przedstawiona jest w formie spójnego tematycznie cyklu 5 artykułów opublikowanych w czasopismach naukowych.

Doktorantka powiązała 5 sprecyzowanych celów badawczych z 5 przedstawionymi 5 publikacjami, wchodzącymi w przedmiot rozprawy doktorskiej.

Rozprawa dotyczy badań wpływu długości fali wzbudzenia na generowanie czystej, zielonej luminescencji przy użyciu nanomateriałów opartych o matrycę wanadanu itru domieszkowanego jonami Er^{3+} i $Yb^{3+} - Er^{3+}$ (Publikacja P1). Ponadto przedstawiono badania nad wpływem mocy lasera na właściwości tych nanomateriałów jako termometrów luminescencyjnych (P3). Kolejnym celem była synteza i charakterystyka temperaturowa optycznego

Wydział Chemii

ul. Gronostajowa 2

30-387 Kraków

tel. +48 12 686 26 00

fax +48 12 686 27 50

sekretar@chemia.uj.edu.pl

www.chemia.uj.edu.pl



nanotermometru opartego o matrycę z fluorku litu domieszkowaną jonami Yb^{3+} - Tm^{3+} (P2). Rozszerzeniem badań były prace związane z wprowadzeniem nanocząstek YF_3 : Yb^{3+} - Er^{3+} do włókien celulozowych i ich charakterystyka fizykochemiczna jako czujników temperatury w formie urządzeń osobistych (P4). We wszystkich podjętych przez Doktorantkę badaniach eksperymentalnych ważnym aspektem była grubość próbki i geometria wzbudzenia oraz ich wpływ na właściwości spektroskopowe nanomateriałów. Te zagadnienia zostały zbadane dla obu stosowanych matryc: YF_3 i YVO_4 domieszkowanych jonami Yb^{3+} i Er^{3+} (P5).

Cel pracy poprzedzają streszczenia w języku polskim i angielskim.

Część literaturowa stanowi wprowadzenie do tematyki nanomateriałów. Doktorantka skrótowo przedstawiła zasadnicze informacje o nanomateriałach i ich specyficznych właściwościach oraz metodach syntezy. Omówiła właściwości pierwiastków 4f, właściwości spektroskopowe nanomateriałów RE i ich zastosowania. Wprowadziła zwięźle do tematyki luminescencji oraz termometrii. Część literaturową zamykają rozdziały poświęcone krótkiemu omówieniu strategii otrzymywania nanomateriałów oraz skrótowe przedstawienie najważniejszych metod charakterystyki stosowanych w rozprawie, tj., spektrofluorymetrii, dyfraktometrii proszkowej XRD, transmisyjnej spektroskopii elektronowej TEM, oraz skaningowej mikroskopii elektronowej SEM. Część literaturowa rozprawy doktorskiej, odzwierciedlająca wszystkie zagadnienia związane z tematyką rozprawy doktorskiej, została przedstawiona na 53 ze 159 stron, w oparciu o 139 publikacji. Część literaturowa stanowi dobre, zwięźle wprowadzenie do przedstawionych badań nad termometrami luminescencyjnymi.

Eksperymentalna część rozprawy doktorskiej zawiera cykl 5 publikacji (P1-P5). Prace zostały opublikowane w czasopismach z listy JCR o $\Sigma\text{IF}=28,71$ (średni $\text{IF}=5,74$). Każda z publikacji poprzedzona jest omówieniem, zwracającym uwagę na najistotniejsze aspekty badawcze i przedstawiającym konkretne wnioski. Przedstawiona przez Doktorantkę kolejność rezultatów badawczych nie stanowi dla mnie najlepszego ciągu logicznego, co zasygnalizowałam już przy omówieniu celów badawczych.

Doktorantka przedstawiła szereg badań dla nanomateriałów opartych o matryce wanadanowe oraz fluorkowe domieszkowanych jonami lantanowców oraz analizę ich właściwości spektroskopowych wraz ze wzrastającą temperaturą. Doktorantka przeprowadziła ich syntezy, przeanalizowała właściwości strukturalne i luminescencyjne oraz opracowała dane eksperymentalne.

Prace badawcze Doktorantki dotyczyły generowania czystej zielonej upkonwersyjnej luminescencji, przy użyciu nanomateriałów opartych o matrycę wanadanu itru domieszkowaną jonami Er^{3+} lub Yb^{3+} - Er^{3+} przy użyciu

Wydział Chemii

ul. Gronostajowa 2

30-387 Kraków

tel. +48 12 686 26 00

fax +48 12 686 27 50

sekretar@chemia.uj.edu.pl

www.chemia.uj.edu.pl



dwóch długości wzbudzenia laserowego: 785 nm oraz 975 nm (P1). Doktorantka przeprowadziła szczegółową analizę wpływu długości fali wzbudzającej oraz składu pierwiastkowego na intensywność upkonwersyjnej emisji jonu Er^{3+} . Stwierdziła, że próbka nie powinna zawierać jonów Yb^{3+} . Materiał z pojedynczym domieszkowaniem ($\text{YVO}_4: \text{Er}^{3+}$), wzbudzony przy użyciu promieniowania laserowego 785 nm, wykazał najwyższą czystość koloru zielonej emisji (98,9%) a wartości czystości koloru zmieniały się nieznacznie podczas modyfikowania składu chemicznego i użytej długości fali wzbudzenia laserowego. Istotnym efektem tych badań jest opracowanie strategii laserowego generowania czystej, zielonej emisji nanomateriałów upkonwersyjnych domieszkowanych jonami Er^{3+} .

Szczegółowe badania luminescencyjne materiałów opartych o matrycę wanadanu itru domieszkowaną jonami Er^{3+} lub $\text{Yb}^{3+}\text{-Er}^{3+}$ stanowiło podstawę do prac badawczych Doktorantki, obejmujących tematykę termometrii luminescencyjnej (P3). Właściwości termometryczne nanomateriałów określono mierząc widma emisyjne przy jednej długości fali laserowego światła wzbudzającego ($\lambda_{\text{ex}} = 975 \text{ nm}$) w funkcji rosnącej temperatury. Ponadto pomiary przeprowadzono przy różnych mocach lasera. Badania wykazały, że zmiana mocy lasera ma istotny wpływ nie tylko na bezwzględną intensywność pasm emisyjnych, lecz również, w przypadku pasm pochodzących od poziomów nietermalizowanych $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$, na ich względne intensywności. Doktorantka stwierdziła, że w przypadku termometrów luminescencyjnych wykazujących zjawiska nieliniowe oraz wykorzystujących stosunek pasm luminescencyjnych pochodzących od przejść o różnej liczbie fotonów, zmiana mocy lasera wpływa znacząco na ich czułość.

Interesującym aspektem badań Pani Natalii Stopikowskiej był synteza nanotermometru luminescencyjnego, opartego o fluorek itru domieszkowany Yb^{3+} i Tm^{3+} , z możliwością zastosowania w badaniach przemysłowych i biologicznych (P2). Zbadano wpływ wzrastającej temperatury, w zakresie 300-345 K, na właściwości luminescencyjne tego sensora. Przeprowadzono analizę ratiometryczną, oraz obliczono względne czułości temperaturowe i rozdzielczości temperaturowe. Ustalono, że użycie w celach detekcji temperatury, luminescencyjnego stosunku pasm emisyjnych 940/800 nm, znajdujących się w zakresie pierwszego okna biologicznego (650-950 nm), skutkuje zadowalającą czułością temperaturową i zapewnia wysoką rozdzielczość detekcji temperatury. Dzięki temu opracowany optyczny sensor temperatury może być potencjalnie wykorzystany w badaniach biologicznych. Kolejny materiał o charakterze aplikacyjnym, nad którymi pracowała Doktorantka, był czujnikiem temperatury opartym o matrycę nanocząstek $\text{YF}_3: \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ wykazującymi zjawisko upkonwersji, które zostały wbudowane we włókna celulozy (P4). Pomiar temperatury polegał na wyznaczeniu



stosunku intensywności pasm emisyjnych związanych z przejściami termicznie sprzężonymi jonów Er^{3+} , znajdującymi się w zakresie światła widzialnego. Celem prac eksperymentalnych Doktorantki było szczegółowa charakterystyka spektroskopowa w warunkach atmosferycznych oraz w warunkach wzrastającej temperatury. Doktorantka udowodniła możliwość zastosowania modyfikowanych włókien jako czujnika temperatury poprzez pomiar temperatury skóry przedramienia przykrytej dzianiną, zawierającą włókna celulozowe. Dzianina została poddana działaniu lasera ($\lambda_{\text{ex}} = 975 \text{ nm}$) w celu zarejestrowania widma emisji. Na podstawie uzyskanej wartości LIR oszacowano temperaturę skóry przedramienia na wartość $35,3^\circ\text{C}$, co było w bardzo dobrej zgodności z wartością temperatury zmierzoną tradycyjnym termometrem. Przeprowadzone w pracy badania potwierdziły skuteczność otrzymania elastycznego czujnika temperatury opartego o modyfikowane włókna celulozowe.

Ostatnia część rozprawy poświęcona jest badaniom i wynikom nad zależnościami właściwości spektroskopowych nanomateriałów luminescencyjnych od grubości próbki oraz geometrii wzbudzenia (P5). Doktorantka przeprowadziła syntezy nano- i mikrocząstek opartych o matryce fluorku itru oraz nanocząstki ortowanadanu itru. Materiały te zostały domieszkowane jonami Yb^{3+} i Er^{3+} . Przeanalizowała właściwości strukturalne i luminescencyjne, oraz właściwości spektroskopowe w warunkach atmosferycznych i w warunkach wzrastającej temperatury. Doktorantka wykazała, że zasada działania termometrów pierwotnych jest słuszna jedynie dla bardzo cienkiej warstwy próbki, w której obserwowany efekt reabsorpcji jest nieznaczny, dotycząc jednocześnie optycznych pomiarów temperatury wykonywanych w geometrii przedniej (front-face geometry).

Podsumowując, recenzowana rozprawa doktorska zawiera interesujący materiał doświadczalny charakteryzujący się nowością naukową. Źródłem badań mgr Natalii Stopikowskiej była synteza nanocząstek luminescencyjnych opartych o matryce fluorkowe oraz wanadanowe, domieszkowane jonami lantanowców. W efekcie Autorka otrzymała cztery nowe, optyczne bezkontaktowe nanotermometry i przeprowadziła analizę ich właściwości spektroskopowych w warunkach wzrastającej temperatury a także zbadała efekt reabsorpcji oraz wpływ mocy użytego lasera na skuteczność i dokładność opracowanych sensorów. Na podkreślenie zasługuje również fakt, iż mgr natalia Stopikowska swobodnie posługiwała się w pracy eksperymentalnej trudnymi i złożonymi metodami otrzymywania nanomateriałów oraz szeregiem technik badawczych do ich charakterystyki właściwości spektroskopowych. Właściwości fizykochemiczne otrzymywanych nanomateriałów były badane z użyciem metod spektrofluorymetrii, XRD oraz mikroskopii elektronowej (TEM, SEM).

ul. Gronostajowa 2

30-387 Kraków

tel. +48 12 686 26 00

fax +48 12 686 27 50

sekretar@chemia.uj.edu.pl

www.chemia.uj.edu.pl



Doktorantka pokazała, że badane nanomateriały mogą być potencjalnie zastosowane w badaniach biologicznych, elektronicznych, inżynierskich, a także w procesach przemysłowych, jako optyczne nanotermometry. Badania przedstawione w ramach rozprawy doktorskiej zostały pozytywnie zweryfikowane przez niezależnych recenzentów każdej przedstawionej publikacji. Jednakże chciałabym się dowiedzieć, jakimi przesłankami kierowano się przy wyborze konkretnych matryc, poznać ich zalety i ograniczenia. Dlaczego w badaniach zaprojektowanych w ramach pracy doktorskiej nie zastosowano matrycy jednego rodzaju?

Uważam, że przedstawione wyniki wnoszą szereg nowych informacji do naszej wiedzy o nanomateriałach luminescencyjnych oraz ich charakterystyki fizykochemicznej. Istotne wydaje mi się udowodnienie, że w celu uzyskania czystej zielonej emisji UC nanomateriału matrycowego domieszkowanego jonami Er^{3+} faza optycznie czynna nie powinna zawierać jonów Yb^{3+} i powinna być wzbudzana światłem lasera NIR o wyższej energii (785 nm) zamiast powszechnie stosowanej linii 975 nm. Zaproponowana strategia generowania światła o czystej, jednolitej barwie może być szczególnie istotna z punktu widzenia optoelektroniki, technik oświetleniowych i konwersji energii. Za ważne osiągnięcie uważam również udowodnienie, że zasada działania termometrów pierwotnych jest ważna i dokładna tylko dla wystarczająco cienkich warstw próbek, w których zaobserwowane efekty reabsorpcji są zaniedbywalne, lub w przypadku pomiarów optycznych czy odczytów temperatury wykonywanych w geometrii przedniej (front-face geometry). Przedstawione wyniki mają poważne znaczenie w dziedzinie termometrii luminescencyjnej, podkreślając znaczący wpływ eksperymentalnego układu pomiarowego i reabsorpcji na zdalny odczyt temperatury i działanie optycznych czujników temperatury.

W konkluzji stwierdzam, iż spełnione są wszystkie warunki stawiane rozprawom doktorskim w myśl art.13 Ustawy z dnia 14 marca 2003 r o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz.U. z 2003 r., nr.65 poz.595 z późniejszymi zmianami). Wobec tego stawiam wniosek o dopuszczenie mgr Natalii Stopikowskiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Stawiam ponadto wniosek o wyróżnienie rozprawy doktorskiej ze względu na wysoką wartość otrzymanych rezultatów, co wyraziłam powyżej w uwagach końcowych. Znakomite wyniki mgr Natalii Stopikowskiej osiągnięte w pracy doktorskiej znajdują odzwierciedlenie w 5 publikacjach z listy JCR.

Kraków, 18 września 2023

Wydział Chemii

ul. Gronostajowa 2

30-387 Kraków

tel. +48 12 686 26 00

fax +48 12 686 27 50

sekretar@chemia.uj.edu.pl

www.chemia.uj.edu.pl