

Wrocław, 07.08.2023

Prof. dr hab. inż. Dariusz Hreniak  
Oddział Spektroskopii Optycznej  
INTiBS PAN we Wrocławiu

**Recenzja pracy doktorskiej mgr Natalii Stopikowskiej pt. *Synteza i badanie wpływu  
wysokiej temperatury na właściwości spektroskopowe, strukturalne i morfologiczne  
funkcjonalnych nanomateriałów luminescencyjnych domieszkowanych jonami  
lantanowców***

Przestawiona do recenzji praca doktorska mgr Natalii Stopikowskiej powstała w wyniku badań przeprowadzonych pod kierownictwem naukowym prof. Stefana Lisa, jako promotora, oraz dr. hab. Marcina Runowskiego, prof. UAM, jako promotora pomocniczego, w Zakładzie Ziem Rzadkich na Wydziale Chemii Uniwersytetu im Adama Mickiewicza w Poznaniu. Praca zawiera się w 159 stronach i ma formę spójnego tematycznie cyklu pięciu artykułów opublikowanych w czasopismach naukowych, w których Doktorantka jest pierwszym autorem, z jasno sformułowanym celem pracy, streszczeniem w języku polskim i angielskim, obszernym wstępem, opisem wykorzystanych metod syntezy oraz wykorzystanej w badaniach metodologii pomiarowej, które zajmują w sumie 28 stron. Część opisowa zakończona jest listą odpowiednio dobranych i zacytowanych tekstów źródłowych które obejmują 139 pozycji literaturowych. Rozprawa jest poprzedzona również spisem stosowanych skrótów i napisana poprawnym językiem a jej struktura ułatwia stopniowe wprowadzenie czytelnika do przedstawionych wyników eksperymentalnych i wyciągniętych z nich wniosków.

Artykuły wchodzące w skład rozprawy zostały przedstawione w części eksperymentalnej w kolejnych rozdziałach, o tytułach odpowiadających tytułom kolejnych artykułów. Każdy

z rozdziałów rozpoczyna się wprowadzeniem do tematyki artykułu, opisem szczegółowych celów naukowych, opisaniem najważniejszych wyników i konkluzji. W podsumowaniu każdego z wprowadzeń Doktorantka określa wkład własny w powstanie każdego z artykułów, zgodny z załączonymi do rozprawy oświadczeniami współautorów publikacji.

W pierwszym rozdziale, zatytułowanym *Wpływ długości fali wzbudzenia na generowanie czystej, zielonej luminescencji* Doktorantka przedstawia opis wyników z artykułu (P1) opublikowanego w czasopiśmie *Nanomaterials* (2022, 12(5), 799; <https://doi.org/10.3390/nano12050799>) pt. *Generation of Pure Green Up-Conversion Luminescence in Er<sup>3+</sup> Doped and Yb<sup>3+</sup>-Er<sup>3+</sup> Co-Doped YVO<sub>4</sub> Nanomaterials under 785 and 975 nm Excitation*. Badane w tej pracy materiały są bardzo dobrze opisane w literaturze a układ domieszek Yb<sup>3+</sup>-Er<sup>3+</sup>, jak sama autorka przyznaje, jest powszechnie badany jako klasyczny luminofor upkonwersyjny. Zaprezentowane zostały natomiast interesujące oryginalne wyniki dotyczące możliwości kontrolowania barwy emisji poprzez stężenie domieszek ale co ciekawsze również poprzez sposób pobudzenia optycznego. **Natomiast w mojej opinii znacznie wzbogaciłoby przedyskutowanie tych właściwości w odniesieniu do referencyjnych monokryształów YVO<sub>4</sub>: Er<sup>3+</sup> jak i YVO<sub>4</sub>: Yb<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup>, które to były intensywnie badane i wyczerpująco badane np. przez grupę prof. Witolda Ryby-Romanowskiego od roku 2000 (wśród ponad 90 cytowanych prac nie znalazłem ani jednej, która byłaby poświęcona wynikom otrzymanych dla monokryształów tych związków).** Analiza porównawcza mogłaby pozwolić na pełniejszą charakterystykę procesów zachodzących w nanocząstkach i identyfikację tzw. efektów rozmiarowych na procesy radiacyjne i nieradiacyjne, które nie mają miejsca w przypadku ich analogów monokrystalicznych.

W drugim rozdziale, zatytułowanym *Luminescencyjny nanosensor wysokiej temperatury oparty o nietermalizowane poziomy jonów Yb<sup>3+</sup> oraz Tm<sup>3+</sup>* Doktorantka przedstawia wyniki z artykułu (P2) opublikowanego w czasopiśmie *Journal of Luminescence* (2020, 228, 117643; <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2020.117643>) pt. *Improving temperature resolution of luminescent nanothermometers working in the near-infrared range using non-thermally coupled levels of Yb<sup>3+</sup> & Tm<sup>3+</sup>*. Uzyskane wyniki, zgodnie z tabelą zamieszczoną w artykule, porównującą parametry dla różnych nanotermometrów luminescencyjnych działających w zbliżonych zakresach temperaturowych i oknach biologicznych są bardzo obiecujące dla potencjalnych zastosowań. **Ciekawi mnie natomiast dlaczego w pracy przedstawiono wyniki**

tylko dla jednego stężenia współdomieszek (20% Yb i 0.5% Tm)? Czy badane były też próbki o innych stężeniach? Czy przy dalszej jej optymalizacji możliwa jest dalsza poprawa raportowanych parametrów? Podobnie jak przy wcześniejszej pracy brakuje mi do pełnego przedyskutowania właściwości spektroskopowych otrzymanych nanomateriałów wcześniejszych prac o przynajmniej mikrokrystalicznym  $YF_3$  domieszkowanym jonami lantanowców.

W trzecim rozdziale, zatytułowanym *Wpływ mocy lasera na właściwości nanotermometru luminescencyjnego  $YVO_4: Yb^{3+}, Er^{3+}$*  Doktorantka przedstawia w nim najważniejsze rezultaty z artykułu (P3) opublikowanego w czasopiśmie *Nanoscale* (2021, 13(33), 14139-141467; <https://doi.org/10.1039/D1NR01395E>) pt. *Improving performance of luminescent nanothermometers based on non-thermally and thermally coupled levels of lanthanides by modulating laser power*. W przedstawionej pracy potwierdzono wpływ mocy wzbudzenia na parametry nanotermometru luminescencyjnego pracującego w oparciu o procesy upkonwersyjne. Podobnie jak we wcześniejszej pracy, badania eksperymentalne przeprowadzono dla jednej próbki, o określonym stężeniu (20%  $Yb^{3+}$  i 2%  $Er^{3+}$ ) i dla jednej morfologii kryształitów. Czy Doktorantka dysponuje wynikami wskazującymi na trend w zmianie tych parametrów dla innych próbek? Jeśli nie to, czy można postawić ogólną tezę jak zmieniałyby się te parametry z mocą wzbudzenia wraz ze zmianą stężenia i rodzaju domieszek (prowadzącego do zmiany rzędu procesu) i stopniem dyssypacji energii cieplnej pojawiającej się wskutek przejść niepromienistych i zachodzącego ze zmianą rozmiaru kryształitów?

W czwartym rozdziale, zatytułowanym *Optyczny, upkonwersyjny sensor temperatury oparty o włókna celulozowe modyfikowane nanocząstkami  $YF_3: Yb^{3+}, Er^{3+}$*  Doktorantka opisuje wyniki przedstawione w artykule opublikowanym w czasopiśmie *Nanomaterials* (2022, 12 (11), 1926; <https://doi.org/10.3390/nano12111926>) pt. *Ratiometric Upconversion Temperature Sensor Based on Cellulose Fibers Modified with Yttrium Fluoride Nanoparticles*. Opisane w tej pracy wyniki mają duży potencjał aplikacyjny, zweryfikowany również wykonaniem prototypu gotowego czujnika w postaci dzianiny, i opierają się w dużym stopniu na wynikach eksperymentalnych w zakresie syntezy nanometrycznego  $YF_3$  przedstawionych we wcześniej omówionej publikacji (P2). Do najważniejszych osiągnięć tej pracy jest niewątpliwie otrzymanie cząstek luminoforu w formie nanometrycznego modyfikatora celulozy

umożliwiającego wytworzenie dobrze zdefiniowanego kompozytu luminescencyjnego i wykazanie dla otrzymanego z niego sensora bardzo wysokich wartości czułości względnej. **Brakuje mi natomiast informacji o wartości czułości względnej samego luminoforu, przed jego wprowadzeniem do włókien. Czy wartość ta jest niższa czy wyższa w stosunku do otrzymanego kompozytu i czy jest jeszcze miejsce na dalszą jego optymalizację?**

W rozdziale piątym zatytułowanym *Wpływ efektu reabsorpcji na odczyt temperatury przy użyciu luminescencyjnych nanometrów* przedstawiono podsumowanie bardzo ważnych dla rzeczywistych zastosowań badanych materiałów wyników otrzymanych przy charakteryzowaniu warstw termometrów luminescencyjnych pracujących w różnej geometrii pobudzenia optycznego. Rezultaty te zostały w ostatnim wchodzącym w skład rozprawy artykule (P5) pt. *Influence of excitation and detection geometry on optical temperature readouts - reabsorption effects in luminescence thermometry* opublikowanym w Journal of Materials Chemistry C (2023, 11, 9620, <https://doi.org/10.1039/D3TC01684F>). Najważniejszym osiągnięciem wynikającym z otrzymanych rezultatów było wykazanie, że w rzeczywistych warunkach pracy nanotermometru wyznaczone eksperymentalnie w badaniach parametry są możliwe do osiągnięcia dla „geometrii tylnej” jedynie przy odpowiednio cienkich warstwach badanych luminoforów. **Jednakże ponownie można postawić pytanie związane ze stężeniem domieszek: czy w przypadku kiedy z jakichś aplikacyjnych względów grubość warstwy nie powinna być odpowiednio grubsza to czy bardziej właściwe nie byłoby otrzymanie materiałów sensorycznych o możliwie niskim stężeniu domieszek, przy optymalizacji czułości i rozdzielczości nanotermometru luminescencyjnego, co w oczywisty sposób zmniejszyłoby efekt reabsorpcji? W badanej pracy ponownie przedstawiono jedynie po jednym stężeniu domieszek, odpowiadającym tym z wcześniejszych artykułów, dla każdego badanego luminoforu.**

Sama rozprawa napisana jest poprawnie językowo i edycyjnie, co powoduje, że pracę czyta się z przyjemnością, liczba usterek jest naprawdę znikoma (z obowiązku recenzenta: str. 9 „...charakteryzowała się zieloną luminescencją.”; str. 11 „...termometrów optycznych, Próbki...”; str. 12 „...major (significant)...”; str. 14 „...and YVO<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>,Er<sup>3+</sup>, nanoparticles.”, „...of the sample layer.”; str. 16 „...adsoprcji...” str. 17 „Istnieją dwie odmienne strategie, otrzymywania materiałów”, „...botton-up...”, str. 20 „Yb2+”; „str. 22 „...czasy emisji..” (czasy życia emisji); „str.25 „hybrydowe samochody” (napędy?), „jony te używa się także do produkcji

silnych magnesów (np. magnesy neodymowe) lub *materiały luminescencyjno-magnetyczne*"; str. 26 „...występuje w układach w których znajdują się”). Przeszkadza może estetycznie nieco to, że czasami angielskie nazwy pisane są kursywą a czasami nie.

W podsumowaniu chciałbym podkreślić, że przedstawiona do oceny rozprawa doktorska jest bardzo interesującą pracą naukową poszerzającą stan wiedzy w zakresie wykorzystania właściwości luminescencyjnych zsyntezowanych i badanych przez Doktorantkę związków chemicznych w nanotermometrii optycznej. W wielu aspektach, jak wskazano powyżej, materiały te zostały zbadane po raz pierwszy. Opublikowane artykuły zostały dostrzeżone przez naukowe środowisko międzynarodowe i bardzo dobrze odebrane (cytowane już w sumie 46 razy (za WoS, na dzień 07.08.2023, przy czym zaznaczyć należy, że pierwszy z artykułów został opublikowany w roku 2020 a artykuł P5 dopiero w czerwcu 2023).

Oprócz samej rozprawy, bardzo dobre wrażenie robi również pozostała aktywność naukowa mgr Stopikowskiej: dziewięć publikacji, których jest współautorem, które nie wchodzi w skład rozprawy doktorskiej oraz bardzo duża liczba prezentacji na konferencjach, na których Doktorantka prezentowała uzyskane wyniki (w sumie 20 konferencji w kraju i za granicą).

Po analizie przedstawionych do oceny wyników uzyskanych przez Doktorantkę pozytywnie zatem oceniam samą dysertację, otrzymane rezultaty oraz sformułowane na ich podstawie wnioski. Opisane powyżej uwagi i komentarze mają głównie charakter techniczny i nie pomniejszają wysokiej wartości naukowej przedstawionej rozprawy. Uważam, że oceniana rozprawa doktorska mgr Natalii Stopikowskiej ubiegającej się o stopień naukowy doktora nauk chemicznych, spełnia z naddatkiem wymagania określone w Ustawie z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki oraz w Rozporządzeniu Ministra Nauki i szkolnictwa Wyższego z dnia 30 stycznia 2018 r. w sprawie szczegółowego trybu przeprowadzania czynności w przewodzie doktorskim i wnioskuje o dopuszczenie pani mgr Natalii Stopikowskiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.



Dariusz Hreniak

