

Prof. dr hab. Wojciech Pisarski
Uniwersytet Śląski
Wydział Nauk Ścisłych i Technicznych
Instytut Chemii
Katowice

Katowice, 8.09.2023r.

Recenzja rozprawy doktorskiej

mgr Natalii Stopikowskiej

pt. "Synteza i badanie wpływu wysokiej temperatury na właściwości spektroskopowe, strukturalne i morfologiczne funkcjonalnych nanomateriałów luminescencyjnych domieszkowanych jonami lantanowców"

Rozprawa doktorska Pani mgr Natalii Stopikowskiej zatytułowana „Synteza i badanie wpływu wysokiej temperatury na właściwości spektroskopowe, strukturalne i morfologiczne funkcjonalnych nanomateriałów luminescencyjnych domieszkowanych jonami lantanowców” została zrealizowana pod kierunkiem Pana prof. dr hab. Stefana Lisa w Zakładzie Ziem Rzadkich Wydziału Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu. Rolę promotora pomocniczego w przewodzie doktorskim pełnił Pan dr hab. Marcin Runowski, prof. UAM.

Bardzo aktualna tematyka badawcza podjęta w rozprawie doktorskiej związana jest z luminescencyjnymi nanoczuJNIkami temperaturowymi opartymi na jonach lantanowców. Luminofory domieszkowane jonami lantanowców cieszą się dużym zainteresowaniem środowiska naukowego, ponieważ wykazują intensywną, wielobarwną luminescencję, długie czasy życia luminescencji, emisję w szerokim zakresie spektralnym od UV do podczerwieni oraz trwałość termiczną. Czujniki optyczne oparte na materiałach domieszkowanych lantanowcami pozwalają na kontrolę temperatury na podstawie analizy zmian stosunku intensywności pasm związanych z przejściami pomiędzy ich termicznie i nietermicznie sprzężonymi poziomami. Zmiany temperatury mają znaczący wpływ na właściwości spektroskopowe jonów lantanowców, a jej wzrost może pociągać za sobą zmiany intensywności pasm emisyjnych, szerokości pasm, czasów życia luminescencji, morfologii oraz struktury samej matrycy. Tematyka rozprawy doskonale wpisuje się w te niezwykle ważne i aktualne zagadnienia naukowe.

Praca doktorska obejmuje 159 stron. Została opracowana w formie spójnego tematycznie cyklu współautorskich artykułów opublikowanych w czasopismach naukowych o wysokich współczynnikach wpływu, takich jak *Journal of Luminescence*, *Nanomaterials*, *Nanoscale* oraz *Journal of Materials Chemistry* (zaakceptowany do druku) w latach 2020-2023. Została podzielona na kilkanaście rozdziałów i w kolejności zawiera wykaz skrótów stosowanych w rozprawie, cel pracy, streszczenie w języku polskim i angielskim, wstęp teoretyczny, opis metodyki syntezy, najważniejsze metody badawcze użyte w pracy oraz wykaz literatury. W końcowej części dysertacji umieszczone zostały oświadczenia współautorów dotyczące wkładu w powstanie publikacji oraz życiorys naukowy Doktorantki, obejmujący udział w projektach naukowych, listę publikacji i udział w konferencjach naukowych. W osobnym rozdziale zawarta została część eksperymentalna rozprawy. W tej części Autorka omówiła w kilku rozdziałach wpływ długości fali wzbudzenia na generowanie luminescencji w zakresie zielonym, luminescencyjny nanosensor wysokiej temperatury oparty na nietermalizowanych poziomach jonów iterbu i tulu, wpływ mocy lasera na właściwości nanotermometru luminescencyjnego $\text{YVO}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$, optyczny, upkonwersyjny sensor temperatury oparty na włóknach celulozowych modyfikowanych nanocząstkami $\text{YF}_3:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ oraz wpływ efektu reabsorpcji na odczyt temperatury przy użyciu nanotermometrów luminescencyjnych. Część eksperymentalną kończy niespełna 3-stronicowe podsumowanie.

W jednym z początkowych rozdziałów został precyzyjnie określony cel rozprawy. Głównym jej celem było otrzymanie nieorganicznych nanomateriałów luminescencyjnych domieszkowanych jonami lantanowców oraz ich pełna charakterystyka uwzględniająca właściwości fizykochemiczne i spektroskopowe w warunkach wzrastającej temperatury. Celem aplikacyjnym rozprawy doktorskiej było natomiast otrzymanie nowych, optycznych i bezkontaktowych nanotermometrów. Zaproponowane w rozprawie nanoczuJNIKI mogą znaleźć praktyczne zastosowanie w badaniach biologicznych, jak również w różnych gałęziach przemysłu.

Szczegółowy zakres przewidzianych w pracy badań obejmował: (1) generację luminescencji w zakresie zielonym, wykorzystującej zjawisko konwersji energii w górę przy użyciu nanomateriałów opartych na matrycy wanadanu itru domieszkowanego pojedynczo jonami Er^{3+} lub podwójnie jonami $\text{Yb}^{3+}-\text{Er}^{3+}$, (2) otrzymanie i charakterystykę optycznego nanotermometru opartego na fluorku itru domieszkowanego jonami $\text{Yb}^{3+}-\text{Tm}^{3+}$ oraz analiza właściwości luminescencyjnych otrzymanego materiału w warunkach wysokiej temperatury, (3) syntezę wanadanu itru domieszkowanego jonami $\text{Yb}^{3+}-\text{Er}^{3+}$ oraz przeanalizowanie wpływu mocy lasera na wydajność sensora temperatury, ze szczególnym uwzględnieniem

parametrów termometrycznych, takich jak czułość względna i absolutna oraz rozdzielczość temperaturowa, (4) otrzymanie czujnika temperatury na bazie włókien celulozowych, będącego podstawą urządzeń monitorujących stan ludzkiego zdrowia oraz (5) zbadanie wpływu efektu reabsorpcji, poprzez zmianę rodzaju geometrii wzbudzenia i detekcji oraz grubości warstwy próbki, na właściwości spektroskopowe materiału w celu zwiększenia dokładności optycznych czujników temperatury. Uzasadnia to doskonale motywacje Autorki do podjęcia tak ważnej i interesującej problematyki.

W części teoretycznej rozprawy Doktorantka przedstawiła krótką charakterystykę nanomateriałów oraz metod ich otrzymywania, omówiła lantanowce i właściwości spektroskopowe nanomateriałów zawierających w swojej budowie trójwartościowe jony lantanowców, zastosowanie materiałów z jonami lantanowców, luminescencję, proces konwersji energii w górę, termometrię optyczną, metodykę syntezy i najważniejsze metody badawcze jak: spektrofluorymetria, rentgenowska analiza fazowa XRD, transmisyjna mikroskopia elektronowa TEM i skaningowa mikroskopia elektronowa SEM. Przedstawiony w rozprawie materiał eksperymentalny jest bogaty i interesujący, a dobór metod badawczych zastosowanych w pracy jest właściwy.

Do najważniejszych osiągnięć rozprawy należy zaliczyć:

1. Otrzymanie czterech nowych bezkontaktowych nanotermometrów optycznych oraz zbadanie wpływu reabsorpcji i mocy lasera na skuteczność i dokładność tych czujników.
2. Zsyntezowanie nanocząstek luminescencyjnych opartych na matrycach fluorkowych i wanadanowych.
3. Przeprowadzenie szczegółowej analizy wpływu długości fali wzbudzenia oraz składu chemicznego na intensywność upkonwersyjnej emisji jonu Er^{3+} w matrycy wanadanu itru.
4. Otrzymanie optycznego sensora temperatury o zadowalającej czułości temperaturowej i rozdzielczości detekcji na bazie fluorku itru aktywowanego jonami $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$, użytecznego w badaniach biologicznych, wykorzystującego do detekcji temperatury stosunek pasm emisyjnych 940/800 nm, mieszczący się w zakresie tzw. pierwszego okna biologicznego.
5. Interesującym zagadnieniem było również zbadanie wpływu mocy lasera na wydajność nanotermometrów luminescencyjnych. W tym celu Doktorantka zsyntezowała wanadan itru domieszkowany jonami Yb^{3+} oraz Er^{3+} . Pomiary przeprowadzono w zakresie 293 - 453K, stosując różne wartości mocy lasera (100, 200 i 300 mW). Analiza wykazała, że do ratiometrycznego pomiaru temperatury, przy zastosowaniu pasm pochodzących od poziomów nietermalizowanych, zastosowana moc promieniowania laserowego ma istotny wpływ na wartości parametrów termometrycznych. Ze wzrostem mocy promieniowania wzbudzającego

obserwowano obniżenie wartości rozdzielczości temperaturowej oraz wzrost wartości czułości względnej. Autorka wykazała także w swoich badaniach zależność reabsorpcji od zmiany wielkości przerwy energetycznej, przesunięcia położenia pasm i zmiany stosunków ich intensywności. Zmiany te powodują pogorszenie parametrów termometrycznych, jak czułość względna oraz rozdzielczość temperaturowa.

W przedłożonej mi do recenzji rozprawie doktorskiej zamieszczono wiele interesujących wyników, uzyskanych z wykorzystaniem metod i technik badawczych właściwie dobranych do założonych i jasno sformułowanych celów. Uwagi krytyczne, które nasunęły mi się w trakcie lektury rozprawy są niezbyt liczne. Dotyczą strony edycyjnej np. braku numeracji w spisie treści, rozbitego w kilku miejscach tekstu, czy interpunkcji. W odniesieniu do merytorycznej strony rozprawy mam kilka pytań, które wymieniam poniżej:

1. W pracy P1 Autorka skupiła się na zielonej emisji generowanej na drodze procesu konwersji energii w górę w nanomateriałach YVO_4 aktywowanych pojedynczo jonami Er^{3+} oraz podwójnie jonami $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ przy różnych długościach fali wzbudzenia 785nm/975 nm. Doktorantka stwierdza, że optymalnym rozwiązaniem pozwalającym na uzyskanie czystej zielonej emisji jest zastosowanie pojedynczej domieszki optycznie aktywnej (jonów Er^{3+}) oraz wzbudzenia o długości fali 785 nm. W przypadku zastosowania wzbudzenia 975 nm, obserwuje się dodatkowe pasmo emisyjne w zakresie światła czerwonego, które jest związane z przejściem ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ jonów Er^{3+} . Jaki jest mechanizm obsadzenia stanu ${}^4\text{F}_{9/2}$ i przejścia ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ jonów Er^{3+} ? Który proces odpowiada za obecność pasma emisji w zakresie czerwonym analizując diagram stanów energetycznych jonów Er^{3+} i występujących przejść na drodze konwersji promieniowania podczerwonego na światło widzialne.

2. W ostatniej z cyklu pracy P5 Autorka badała wpływ efektu reabsorpcji na odczyt temperatury przy użyciu nanotermometrów luminescencyjnych. Określiła wpływ grubości próbki oraz geometrii wzbudzenia na właściwości spektroskopowe badanych nanomateriałów YF_3 i YVO_4 współdomieszkowanych jonami $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$. Autorka informuje, że zastosowała czynnik zapobiegający aglomeracji cząstek (PEG 6000) w trakcie syntezy, aby otrzymać materiały w skali nanometrycznej. W części eksperymentalnej pracy P5 przyjętej do opublikowania w *Journal of Materials Chemistry C* podaje, że otrzymano również mikrokrystaliczne cząstki YF_3 z parą jonów $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ stosując tą samą procedurę syntezy, ale bez czynnika PEG 6000. Czy Autorka dokonała porównania właściwości luminescencyjnych i sensorycznych nano- i mikrocząstek YF_3 współdomieszkowanych jonami $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$?

3. W tej samej pracy P5 Autorka stwierdza, że w przypadku wzbudzenia w geometrii tylnej, wpływ reabsorpcji na właściwości emisyjne materiału rośnie wraz ze wzrostem grubości warstwy próbki prowadząc do pogorszenia parametrów kluczowych dla termometrów luminescencyjnych. W tym miejscu należy również zwrócić uwagę na niekorzystny wpływ dużego stężenia jonów lantanowców (szczególnie jonów Yb^{3+}) na efekty reabsorpcji próbek. We wszystkich badanych nanoukładach z jonami $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ i $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ opisanych w pracach P1-P5 stężenie jonów Yb^{3+} (20%) było relatywnie duże i miało wpływ na efekty reabsorpcji. Na jakiej podstawie zostały dobrane stężenia jonów lantanowców, szczególnie jonów Yb^{3+} ? Czy stężenie jonów Yb^{3+} w badanych nanomateriałach jest optymalne? Czy przeprowadzono badania w funkcji stężenia jonów iterbu i określono ich wpływ na właściwości luminescencyjne i sensoryczne?
4. Chciałbym również poznać opinię Doktorantki na temat, które opracowane nanosensory luminescencyjne oparte o termalizowane ($\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$), czy nietermalizowane ($\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$) poziomy jonów lantanowców są bardziej korzystne pod kątem aplikacyjnym, biorąc pod uwagę zadowalającą czułość temperaturową oraz zapewnienie dużej dokładności - bardziej wysokiej rozdzielczości detekcji temperatury.

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska Pani mgr Natalii Stopikowskiej spełnia wymagania ustawowe dotyczące nadawania stopni i tytułów naukowych i wnioskuje do Rady Naukowej Dyscypliny Nauki Chemiczne Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu o dopuszczenie Doktorantki do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Jednocześnie doceniając Jej całościowy dorobek naukowy, obszerność materiału eksperymentalnego i udokumentowanie go w prestiżowych publikacjach (między innymi w *Nanoscale* oraz *Journal of Materials Chemistry C*) wnioskuje o wyróżnienie Jej rozprawy doktorskiej.

Michał Piśora