



Wroclaw, dn. 6.03.2023 r.

prof. dr hab. inż. Marcin Nyk
Politechnika Wroclawska
Wydział Chemiczny
Instytut Materiałów Zaawansowanych
Wyb. Wyspiańskiego 27
50-370 Wroclaw
marcin.nyk@pwr.edu.pl

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr inż. MARTY KARDACH

pt.: „*Preparation and investigation of spectroscopic properties of $YXZO_4$, where X and Z - P^{5+} , V^{5+} , As^{5+} , doped with rare-earth ions and co-doped with s^2 type ions*”

wykonanej pod opieką naukową prof. dra hab. Rafała Wiglusza oraz dra inż. Adama Watrasa

Recenzja została przygotowana na podstawie pisma zawiadamiającego L.dz. 380/SDN/2023 z dnia 31 stycznia 2023 r. sygnowanego przez prof. dra hab. Dariusza Kaczorowskiego Dyrektora Instytutu Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN we Wrocławiu

Przedłożona do recenzji rozprawa doktorska powstała w Instytucie Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych Polskiej Akademii Nauk we Wrocławiu w Oddziale Fizykochemii Biomedycznej oraz w Oddziale Spektroskopii Optycznej. Dysertacja doktorska została napisana w formie zbioru czterech tematycznie spójnych opublikowanych artykułów w czasopismach naukowych. Wszystkie cztery publikacje jednotematycznego cyklu prac (oznaczone jako **P1** do **P4**) zostały opublikowane w recenzowanych czasopismach anglojęzycznych o zasięgu międzynarodowym o wysokiej renomie w obszarze fizykochemii materiałów (współczynnik oddziaływania czasopisma w roku publikacji wynosił od 4,1 do 6,4). Wśród artykułów są prace opublikowane w tak renomowanych czasopismach jak *Dalton Transactions (RSC)* czy *Journal of*



Physical Chemistry C (ACS). Pod względem formalnym recenzowana praca liczy 117 strony tekstu, wliczając w to rysunki, tabele oraz bibliografię (103 pozycje) i podzielona została na rozdziały obejmujących min. zagadnienia wstępne, opis teoretyczny, część eksperymentalną, rezultaty badań oraz podsumowanie.

Rozprawa doktorska mgr KARDACH poświęcona jest modyfikacjom metod syntezy wybranych nieorganicznych itrowych nanomatryc otrtovanadu, ortofosforanu i ortoarsenianu; zawierających domieszki jonów lantanowców. Badania głównie dotyczyły charakteryzacji otrzymanych materiałów pod kątem ich właściwości strukturalnych i spektroskopowych - szczególnie istotnych do zastosowań praktycznych. Tematyka ta jest już od wielu lat obecna w światowym obiegu literaturowym. Jednakże zainteresowanie nią nie słabnie ze względu na szerokie potencjalne możliwości poznawcze i aplikacyjne. Motywacja Doktorantki do podjęcia badań w tym obszarze jest według mnie w pełni uzasadniona. Tematyka rozprawy wpisuje się także w szeroki nurt światowych badań naukowych spektroskopii lantanowców, w tym tych wrocławskich, zapoczątkowanych przez prof. Bogusławę Jeżowską-Trzebiatowską i aktualnie kontynuowanych min. z ogromnym powodzeniem przez Zespół kierowany przez Pana prof. Rafała Wiglusza.

Nowym i ciekawym rozwiązaniem zaprezentowanym przez Doktorantkę była próba zwiększenia wydajności luminescencji z jonów lantanowców poprzez: (i) zbadanie i wykazanie wpływu pH syntezy na strukturę, morfologię i właściwości optyczne nanokrystalicznej matrycy YVO_4 : 1 mol% Eu^{3+} , (ii) zbadanie wygaszania emisji jonu $Tb(III)$ poprzez zmianę stężenia wanadu w matrycy mieszanej $YV_xAs_{1-x}O_4$, (iii) zbadanie wpływu stężenia wanadu w matrycy mieszanej $YV_xP_{1-x}O_4$ na zwiększenie wydajności konwersji energii w górę pomiędzy parami jonów ($Er^{3+}-Yb^{3+}$) oraz ($Tm^{3+}-Yb^{3+}$), oraz (iv) zaproponowanie kompensacji siły pola krystalicznego na uporządkowanie struktury w celu otrzymania pożądanych właściwości luminescencyjnych w matrycy otrtovanadowo-fosforanowej ($YV_{0.5}P_{0.5}O_4$) współdomieszkowanej jonami $Eu(III)$ oraz $Bi(III)$.



W pracy **P1** pt. *“The study of the influence of pH on the structural and spectroscopic properties of nanocrystalline Eu^{3+} ion-doped yttrium orthovanadate”* opublikowanej w Dalton Transaction, Autorka opisuje wpływ pH reakcji syntezy na właściwości strukturalne i optyczne ortovanadu domieszkowanego 1 mol% Eu(III) . Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdza, że pH syntezy nie ma wpływu na strukturę i w szerokim zakresie kwasowości prowadzi do powstawania jednofazowo strukturalnej krystalicznej matrycy układu tetragonalnego. Analiza XRD i SEM pokazała natomiast silny wpływ pH na rozmiar otrzymanych nanocząstek (redukcja rozmiaru ze wzrostem pH z jednoczesną zmianą morfologii). Największą intensywność emisji z jonów europu otrzymuje się dla pH 10. W pracy (**P2**) pt. *“Emission Quenching and First Evidence of Tb^{3+} -to- As^{5+} Charge Transfer in Terbium(III) Ion-Doped $\text{YV}_x\text{As}_{1-x}\text{O}_4$ Solid-State Solution”* opublikowanej w Journal of Physical Chemistry C, Doktorantka analizuje strukturalnie i optycznie wpływ wygaszenia emisji terbu(III) poprzez zmianę stężenia wanadu w matrycy ortoarsenianu. Na podstawie przeprowadzanych eksperymentów optycznych stwierdza, że przy 65 mol% stężeniu V^{5+} następuje całkowite wygaszenie luminescencji. Niewątpliwie cennym uzupełnieniem tej części badań było zaproponowanie modeli opisujących niepromieniste ścieżki relaksacji pomiędzy parami jonów Tb-V. W pracy oznaczonej w dysertacji jako (**P3**) pt.: *„Influence of vanadium concentration on up-conversion luminescence in Er^{3+} - Yb^{3+} and Tm^{3+} - Yb^{3+} ions pair co-doped $\text{YV}_x\text{P}_{1-x}\text{O}_4$ solid state solution”* opublikowanej w Journal of Alloys and Compounds, Pani mgr prezentuje wpływ stężenia wanadu w nanommatrycy ortofosforanu na niezwykle interesujące i cenne na zastosowania zjawisko konwersji energii w górę pomiędzy parami jonów Er^{3+} - Yb^{3+} oraz Tm^{3+} - Yb^{3+} . Stwierdza, że domieszkowanie takich nanostruktur jonami wanadu prowadzi do zwiększenia anty-Stokesowskiej intensywności konwersji energii w górę, zarówno w systemie opartym na erbie(III) jak i tulu(III). W oparciu o uzyskane wyniki spektroskopowe zaproponowano i przedyskutowano mechanizm transferu energii oraz schemat energetyczny wraz z możliwymi procesami konwersji energii. W ostatniej pracy cyklu (**P4**) pt.: *„Emission Enhancement and Energy Transfers in $\text{YV}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{O}_4$ Nanoparticles Codoped with Eu^{3+} and Bi^{3+} Ions”* Doktorantka szczególną uwagę poświęca analizie właściwości strukturalnych oraz spektroskopowych jonów



ziem rzadkich oraz jonów typu s^2 domieszkujących mieszane roztwory stałe ortowanadanu/ortofosforanu itru z europem(III). Na podstawie przeprowadzonych badań wnioskuje, że domieszkowanie opisywanych matryc krystalicznych Bi(III) prowadzi do uporządkowania struktury krystalicznej z jednoczesnym zwiększeniem wydajności emisji f-f z jonów Eu^{3+} .

Zagadnienia te nie wyczerpują wszystkich pytań i problemów naukowych rozwiązanych przez Doktorantkę, ale jednoznacznie wskazują na jej dojrzałość naukową, umiejętność poszukiwania ciekawych tematów, a co najważniejsze umiejętność stawiania problemów naukowych o potencjalnym znaczeniu dla nowych materiałów luminescencyjnych.

Moje uwagi, pytania i komentarze wynikające z czytania rozprawy są następujące:

1. W opinii recenzenta brak jest w pracy jednoznacznie postawionej tezy badawczej, co jest niezbędnym elementem rozprawy doktorskiej (*Ph. D. Thesis*). Można by co prawda przyjąć, że teza jest tezą domyślną i jej udowodnienie może polegać na zmianie parametrów syntezy i kompozycji krystalicznych nanaluminoforów układu $YXZO_4$, które mogą poprawić odpowiedzi optyczne zsyntezowanych materiałów np. w różnorodnych zastosowaniach.
2. Doktorantka zdecydowała się na formę rozprawy, którą stanowi jednotematyczny cykl publikacji. Jednakże w ocenie recenzenta zabrakło w niej bardziej ogólnego i całościowego podsumowania i porównania ze sobą wszystkich otrzymanych materiałów. Ponadto w części autoreferatowej również brakuje spójnego opisu traktującego cykl publikacji jako całość w odniesieniu do stanu literatury. Dla przykładu Autorka niepotrzebnie sztamponowo przytacza i wylicza definicje min.: nanomateriałów, lantanowców czy konwersji energii w górę. W części eksperymentalnej również umieściła suche definicje zastosowanych technik badawczych, zamiast dodać np. niepublikowane, a może istotne, wyniki dotyczące optymalizacji syntezy.
3. W pracy **P1** Autorka stwierdza, że optymalne pH roztworu syntezy wynosi 10. Rodzi się więc pytanie dlaczego w pracy **P2** pH wynosiło 8, a w pracach **P3** oraz **P4** pH równe było 9?



4. We wszystkich pracach cyklu Doktorantka stawia nacisk na wysoką wydajność emisji. W związku z czym dlaczego w żadnej z nich, nie pokuszono się na zmierzenie wydajności kwantowej emisji lub oszacowanie jej za pomocą np. uproszczonej teorii Judd'a-Ofelt'a, a następnie porównanie otrzymanych wartości. Dla przykładu jedną z wad ortowanadanu itru z europem(III) w postaci nanokrystalitów jest jego mała wydajność kwantowa, która wynosi ok. 20%, w porównaniu do 70% dla litego kryształu; jednego z ważniejszych czerwonych luminoforów. W opinii recenzenta porównywanie samej intensywności emisji różnych próbek o różnej morfologii (szczególnie w pracy **P1**) może być niemiarodajne z uwagi na różny stopień rozpraszania na nich światła.

5. W pracy **P1** mgr KARDACH pokazała istotny wpływ pH syntezy na morfologię otrzymanych nanomateriałów. Skąd może wynikać zasadnicza różnica w morfologii materiałów opisanych w pracach **P2** do **P4**, skoro były one syntezowane przy podobnym stałym pH ?

6. Jak wytłumaczyć obserwacje i stwierdzenia zawarte w pracy **P4** mówiące, że wraz ze zwiększeniem stężenia Bi(III) oraz Eu(III) wzrasta intensywność emisji, przy jednoczesnym skracaniu czasu życia luminescencji (rys. 12 pokazujący integralną emisję i czas zaniku w funkcji stężenia Bi oraz Eu)? Ponadto intensywność emisji dla otrzymanych próbek nie koreluje z oszacowaną wydajnością transferu energii Bi-V; istotnego transferu, jak pisze Doktorantka, odgrywającego rolę dodatkowego donora energii dla jonu europu.

7. W pracy **P3** Autorka zaproponowała ortowanadan-ortofosforan itru w którym stężenie jonów Yb^{3+} , Er^{3+} oraz Tm^{3+} wynosiło odpowiednio 20 mol%, 1 mol% i 0,25 mol%. Na jakiej podstawie ustalano stężenia aktywatorów i ich wzajemną relacje? Czy przeprowadzono badania w funkcji stężenia jonów? Podobna sytuacja ma miejsce w pracy **P1**, gdzie Eksperymentatorka przyjmuje wartość stałej domieszki europu(III) na poziomie 1 mol%, pomimo iż w pracy którą cytuje (*Singh i in. Chem. Phys. Lett., 2009, 480, 237–242*) doświadczalnie udowodniono, że krzyżowe wygaszanie stężeniowe dla takich matryc występuje dopiero powyżej 5 mol%.



8. W pracy **P1** str. 3732; niepoprawnie napisano uzasadnienie, w którym dwa zdania wzajemnie się wykluczają tj. „*The change in pH from acidic to alkaline resulted in generally longer decay times. When compared, the decay time of the material obtained at pH 4 was three times longer than the decay time of the material obtained at pH 8*”.

9. W części osiągnięcia naukowe nie podano danych numeracyjnych patentu, którego Doktorantka jest współautorem.

10. Pomimo, że opisywane badania w cyklu publikacji **P1-P4** mogą być zakwalifikowane jako badania podstawowe prowadzone w celach poznawczych, chciałbym zapytać jaka jest perspektywa znalezienia interesujących zastosowań zsyntezowanych nanokrystalicznych luminoforów?

Podsumowując, przeprowadzone przez mgr KARDACH badania to ciąg dobrze przemyślanych i przeprowadzonych eksperymentów, które wraz z odpowiednią interpretacją doprowadziły do cennych wyników i oryginalnych rozwiązań. Dowodzi to odpowiedniej wiedzy teoretycznej i umiejętnością prowadzenia pracy naukowej i stanowi cenne uzupełnienie wiedzy dotyczącej spektroskopii jonów lantanowców. Efektem badań Autorki jest 10 publikacji (w tym 4 wchodzących w rozprawę doktorską) w międzynarodowych czasopismach o dobrym współczynniku oddziaływania. Poruszana w dysertacji tematyka badawcza niewątpliwie wpisuje się w aktualne trendy światowej nauki o materiałach.

Biorąc pod uwagę powyższą ocenę stwierdzam, że rozprawa spełnia wymogi ustawowe i zwyczajowe stawiane pracom doktorskim przez aktualne *prawo o szkolnictwie wyższym i nauce* i wnioskuję do Rady Naukowej Instytutu Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN we Wrocławiu o dopuszczenie magister inżynier MARTY KARDACH do dalszych etapów przewodu doktorskiego, w tym publicznej obrony rozprawy doktorskiej.