

Do Dyrektora

Prof. dr. hab. inż. Dariusza Kaczorowskiego

**Instytut Niskich Temperatur i Badań
Strukturalnych PAN**

im. Włodzimierza Trzebiatowskiego

Ul. Okólna 2

50-422 Wrocław

Prof. Dr. hab. Michael Giersig

Foreign member of Polish Academy of Sciences

Head of Department:

Theory of Continuous Media and Nanostructures
Institute of Fundamental Technological Research
Polish Academy of Science
Pawińskiego St. 5B; 02-106 Warsaw, Poland

e-mail: mgiersig@ippt.pan.pl

phone: (+48) 22 826 12 81 ext. 410

mobile: +49 15754999168

<https://www.ippt.pan.pl>

Recenzja pracy doktorskiej Pani mgr Marty Kardach

zatytułowanej

„Preparation and investigation of spectroscopic properties of YXZO₄, where X and Z – P⁵⁺, V⁵⁺, As⁵⁺, doped with rare earth ions and co-doped with s₂ type ions”

Ocena niniejszej rozprawy doktorskiej została dokonana na podstawie pracy przedłożonej przez mgr Martę Kardach złożonej z opisu wstępnego pracy, wykazu opublikowanych prac naukowych stanowiących podstawę rozprawy, streszczenie, informacje wystąpieniach konferencyjnych, wykaz projektów, nagród i zgłoszeń patentowych.

Przedłożona do recenzji rozprawa doktorska mgr Marty Kardach, której promotorem jest prof. dr hab. Rafał J. Wiglusz i promotorem pomocniczym dr Adam Watras zatytułowana „Preparation and investigation of spectroscopic properties of YXZO₄, where X and Z – P⁵⁺, V⁵⁺, As⁵⁺, doped with rare earth ions and co-doped with s₂ type ions”, powstała w Instytucie Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych Polskiej Akademii Nauk i została przygotowana w języku angielskim. Doktorantka przedstawia problematykę wytwarzania materiałów luminescencyjnych i wysokiej wydajności kwantowej, które mogą znaleźć zastosowanie w wielu gałęziach nauki. Szczególna uwaga została poświęcona analizie spektroskopowej wytworzonych materiałów. Praca składa się z czterech oryginalnych artykułów naukowych z listy filadelfijskiej o łącznym współczynniku Impact Factor (IF) ponad 20 wliczając prace: Inorganic Chemistry (IF 5,436), The Journal of Physical Chemistry (IF 4,177) Journal of Alloys and Compounds (IF 6,371), Dalton Transactions (IF 4,569) co daje średni IF na poziomie ~5,13. We wszystkich tych pracach mgr Kardach jest pierwszą autorką. Dokonując oceny rozprawy doktorskiej brano pod uwagę oryginalność badań oraz innowacyjny charakter, dobór wykorzystanych metod i technik badawczych i trafność zagadnienia badawczego. Jednak, brak oświadczeń współautorów utrudnia ocenę wkładu mgr Kardach przez co można jedynie wnioskować, że pierwszy autor miał znaczący wkład w prace. Prace wchodzące w skład dysertacji są spójne tematycznie.

Celowość podjęcia tematu badawczego

Przedmiot badań recenzowanej pracy doktorskiej jest interesujący a tematyka badawcza wchodzi w istotny obszar badania materiałów luminescencyjnych o szerokim spektrum zastosowania np. jako luminofory, materiały luminescencyjne, itp. Materiały te cieszą ogromnym zainteresowaniem w badania nowych związków do wykorzystania jako materiały luminescencyjne o dużej wydajności kwantowej pomimo znaczącego postępu technologicznego są nadal wyzwaniem.

W przedłożonej pracy doktorskiej przedstawiono syntezę oraz badanie właściwości nanomateriałów o składzie opisanym wzorem ogólnym $YXZO_4$ opartych na związkach fosforu, arsenu oraz wanadu domieszkowanych jonami ziem rzadkich o właściwościach luminescencyjnych. Synteza materiałów prowadzona była metodą współstrącaniową, gdzie produkt syntezy badano pod kątem jego zawartości chemicznej metodami mikroskopowymi, spektroskopowymi oraz rentgenograficznymi celem określenia procesów i zależności, które zachodzą w roztworach zawierających materiały $YXZO_4$ po ich domieszkowaniu. Wyrób tematyki badawczej wpisuje się w trend badań związków luminescencyjnych.

Ocena przedłożonej pracy doktorskiej

Praca doktorska rozpoczyna się od opisanego celu badań ze wskazaniem wytwarzania i badania ortowanadanów i fosforanów itru jako materiałów do zastosowania jako materiał o właściwościach luminescencyjnych. Następnie, doktorantka przedłożyła zwięzły wstęp teoretyczny rozpoczynając od opisu materiałów typu $REXO_4$, w których X oznacza As, V lub P, które z powodzeniem można domieszkować licznymi pierwiastkami, w typ La, Ce, Pr, Nd i wieloma innymi. Obszar opisu zawęża się do kolejnego opisu ortoarsenianów, ortowanadanów i ortofosforanów itru. Podczas opisu tych związków doktorantka wskazuje na różne rodzaje metod jakie można wykorzystać do ich syntezy. Choć metody te zostały zwięzłe przedstawione, zdaje się brakować podsumowania np. w postaci tabeli, w których można by porównać techniki jakie używa się najczęściej do syntezy tychże związków. Opis teoretyczny wspomina o możliwości użycia materiałów w sensorach, nanotermometrach i wielu innych materiałach, lecz szkoda, że autorka badań nie przedłożyła w pracy zestawienia ścieżek zastosowania materiałów i korelacji aplikacji z parametrami fizykochemicznymi dla danego związków chemicznego. Cechy te zostały opisane pobieżnie odnosząc się jedynie do literatury naukowej. Opis literaturowy jak już wspomniano jest zwięzły i z powodzeniem mógł zostać rozbudowany. Brak jest schematów/diagramów/rysunków, które mogłyby znacząco ubogacić pracę w części lietartowej.

Po opisie związków, doktorantka przeszła do opisu składu stałych związków, a następnie do nanomateriałów przechodząc płynnie od cech jakie powinien posiadać materiał będący celem badań recenzowanej pracy. Kolejno, opisane zostały materiały luminescencyjne na bazie lantanowców, z podziałem na domieszkowanie europem i terbem, przy czym ostatni z podpunktów odnoszący się do nanomateriałów opisuje upkonwersję oraz luminescencję związków zawierających jony typu s_2 . Po części teoretycznej Doktorantka wprowadza czytelnika w badania eksperymentalne opisując zwięzłe stosowane w pracy techniki badawcze wymieniając i opisując kolejno rentgenografię XRD, mikroskopię elektronową, metodę spektrometrii mas sprzężoną z plazmą wzbudzoną indukcyjnie ICPMS, spektroskopię w podczerwieni oraz metodę fotoluminescencji. Opisy metod są krótkie i zdaje się brakować odnośników do literatury odnoszącej się do badań związków będących przedmiotem badań recenzowanej pracy celem ich późniejszego porównania. Następnym z punktów jest przejście do artykułów naukowych opublikowanych w rozpoznawalnych czasopismach.

Pierwsza z cyklu prac wchodzących w skład rozprawy doktorskiej została poświęcona badaniu wpływu pH roztworu podczas syntezy materiałów domieszkowanych jonami Eu^{3+} na właściwości spektroskopowe związków itru i wanadu. W ramach badań przedstawiono optymalizację warunków syntezy oraz określenie korelacji pomiędzy zabarwieniem powstałego materiału a stopniem domieszkowania luminescencyjnego materiału. Syntezę prowadzono w szerokim zakresie pH od 4 do 11 wskazując silną zależność pomiędzy pH a kolorem produktu. W ramach badano silną korelację pomiędzy pH podczas syntezy a zabarwieniem nanomateriału wskazując na zmianę własności luminescencyjnych materiału. Kolor materiału powiązано z defektami powstającymi podczas syntezy. Otrzymany materiał badano przy różnych długościach fali. Na podstawie zmierzonych widm emisyjnych oraz wzbudzeniowych skorelowano wielkości i kształt struktur z właściwościami luminescencyjnymi materiału.

Druga z cyklu prac skupia się na badaniach właściwości luminescencyjnych materiałów domieszkowanych jonami terbu, wanadu o arsenu, gdzie zmiennymi stechiometrią $\text{V}^{5+}/\text{As}^{5+}$ w stosunku do jonów Tb^{3+} . W badaniach przedstawiono krystalinity otrzymane w fazie tetragonalnej. Na podstawie zmierzonych widm emisyjnych wykazano oraz UV-vis określono właściwości spektroskopowe materiału takich jak emisja, wzbudzenie i luminescencja oraz określono kinetykę procesu.

Kolejna z prac przedstawia wpływ jonów wanadu na upkonwersję podczas luminescencji układów zawierających jony $\text{Er}^{3+}-\text{Yb}^{3+}$ oraz $\text{Tm}^{3+}-\text{Yb}^{3+}$. Wykazano silną korelację pomiędzy składem chemicznym badanego materiału a jego morfologią i właściwościami spektroskopowymi. Wchodząc w cykl badań, czwarta z prac skupia z kolei się na badaniu wpływu jonów Eu^{3+} i Bi^{3+} na emisję oraz przepływ ładunku w wanadano-fosforanach iterbu. W opublikowanej pracy wykazano silną korelację pomiędzy stopniem domieszkowania jonami bizmutu i europu na właściwości spektroskopowe nanomateriału. Wykazano, że widma znacząco różnią się przy domieszkowaniu do jest także skorelowane ze kształtem i rozmiarem krystalitów.

Źródła dobrano stosownie do obranej tematyki badawczej. Doktorantka zebrała literaturę, która odnosi się głównie do artykułów publikowanych w czasopismach z listy filadelfijskiej.

W mojej ocenie praca jest bardzo dobrym punktem wyjścia do dalszych analiz i dobrą postawą dla wielu dalszych innowatorskich badań. Ocena pracy jest jednoznacznie pozytywna i w mojej opinii spełnia wszystkie warunki stawiane pracom doktorskim. Podjęta tematyka badawcza jest zdecydowanie nowatorska, a wyniki badań i ich interpretacja przedstawione są w sposób prawidłowy. Autorka badań wykazała się dobrą znajomością metodyki syntezy oraz badań materiałów luminescencyjnych. Zarówno opis teoretyczny jak i eksperymentalny przedłożony w postaci artykułów naukowych jest poprawnie opisany i opracowany. Badania prowadzone są spójnie a wszystkie zastosowane techniki badawcze zostały dobrane poprawnie gwarantując realizację zakładanych celów.

Recenzowana praca stanowi oryginalne rozwiązanie problemu badawczego, jakim jest synteza i badania materiałów o wysokiej wydajności kwantowej, wskazuje na zaawansowaną wiedzę teoretyczną i eksperymentalne umiejętności Autorki, będące podstawą dla samodzielnego prowadzenia pracy naukowej. Badania empiryczne zostały rzetelnie opisane i opublikowane w rozpoznawalnych czasopismach naukowych. Dzięki użyciu logicznego poprawnego języka wnioski z badań, jak i całościowa praca jest zredagowana w sposób przejrzysty i uporządkowany. Uważam, że praca spełnia wszelkie wymagane rozprawom doktorskim w ustawie o szkolnictwie wyższym i na tej podstawie wnioskuję o jej dopuszczenie do publicznej obrony.

Otrzymane wyniki mają zdecydowaną wartość naukową w porównaniu z innymi opisanymi metodami, syntezy wymienionych materiałów. Badania strukturalne i spektralne wykazują poprawność i prawidłowość ich interpretacji. Praca ta wyraźnie pokazuje, że mgr Marty Kardach bardzo systematycznie podchodziła do problemów badawczych. Dokładnie przeanalizowała odpowiednią literaturę i jasno scharakteryzowała postawione problemy badawcze oraz przedstawiła wyniki swoich badań w przekonującej perspektywie. Generalnie zgłoszona przez mgr. Kardach praca wykazuje wysoki międzynarodowy standard, co znajduje również odzwierciedlenie w jej publikacjach.

Podsumowując, praca ta jest wkładem naukowym na wysokim międzynarodowym poziomie. Prace doświadczalne zostały wykonane profesjonalnie. Postawiony cel badawczy został przekonująco osiągnięty.

Biorąc pod uwagę wszystkie powyższe punkty, proponuję następującą ocenę:

„Bardzo dobry” (1.0)

Warszawa, 13.03.2023