



Wroclaw, dn. 20.03.2024 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 mgra inż. WOJCIECHA PIOTROWSKIEGO

pt.: „***The investigation of the influence of the chemical composition of the host material on the probability of thermally induced depopulation processes of the excited levels of the transition metal ions of $3d^3$ electronic configuration in inorganic oxide materials for applications in luminescence thermometry***”

wykonanej pod opieką naukową prof. dra hab. inż. Łukasza Marciniaka

Recenzja została przygotowana na podstawie pisma zawiadamiającego L.dz. 488/SN/2024 z dnia 14 lutego 2024 r. sygnowanego przez prof. dr hab. Dariusza Kaczorowskiego Dyrektora Instytutu Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych Polskiej Akademii Nauk we Wrocławiu.

Przedłożona do recenzji rozprawa doktorska powstała w Instytucie Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych Polskiej Akademii Nauk we Wrocławiu i została napisana w formie zbioru dziesięciu tematycznie spójnych opublikowanych artykułów w czasopismach naukowych (pozycje oznaczone w pracy symbolami od P1 do P10 złożonej rozprawy). Wszystkie publikacje jednotematycznego cyklu prac zostały opublikowane w recenzowanych czasopismach anglojęzycznych o zasięgu



międzynarodowym o stosunkowo wysokiej renomie wśród czasopism w obszarach fizyko-chemii (współczynnik oddziaływania publikacji w prezentowanym cyklu wynosi od 2 do 15). Wśród artykułów są prace opublikowane w tak renomowanych czasopismach jak *Chemical Engineering Journal* (Elsevier) czy *ACS Applied Materials & Interfaces* (ACS). Pod względem formalnym recenzowana praca liczy 378 strony tekstu, wliczając w to rysunki, tabele oraz bibliografię (197 pozycji) i podzielona została na 12 rozdziałów obejmujących min. zagadnienia wstępne, opis teoretyczny, metodykę syntez, rezultaty badań, podsumowanie oraz kopie publikacji wchodzących w skład dysertacji. Rozprawa zawiera również streszczenie w języku polskim i angielskim. Uważam również, że tytuł pracy jest adekwatny do wiadomości merytorycznych zawartych w omawianej pracy jak i przedstawionych eksperymentów. Według bazy naukowej *Scopus* (Elsevier) na dzień 12.03.2024r. Doktorant opublikował 28 recenzowanych prac z tzw. listy *Filadelfijskiej* o zasięgu międzynarodowym (w tym 10 publikacji bezpośrednio związane z rozprawą doktorską), które były dotychczas niezależnie cytowane 317 razy. Indeks *Hirscha* mgra WOJCIECHA PIOTROWSKIEGO wg tego samego źródła wynosi 11. Ponadto Doktorant 10 razy prezentował otrzymane wyniki na krajowych i międzynarodowych konferencjach naukowych. Jest również kierownikiem grantu badawczego „Preludium” przyznanego przez Narodowe Centrum Nauki.

Dysertacja mgra WOJCIECHA PIOTROWSKIEGO poświęcona jest badaniu nieorganicznych tlenkowych matryc krystalicznych domieszkowanych jonów metali przejściowych (TM) oraz jonami pierwiastków ziem rzadkich (RE^{3+}) pod kątem ich właściwości spektroskopowych istotnych do w termometrii luminescencyjnej. Materiały domieszkowane jonami pierwiastków ziem rzadkich wraz z metodami optycznymi są szeroko badane od kilkunastu lat jako jedne z najbardziej obiecujących emiterów dla termometrii opartej na luminescencji. Jednakże nowym i ciekawym rozwiązaniem zaprezentowanym przez Doktoranta była próba zwiększenia jasności materiału oraz jego czułości na zmiany temperatury poprzez uczulanie tlenkowych matryc



krystalicznych jonami metali przejściowych o konfiguracji elektronowej $3d^3$ (tj. przede wszystkim Mn^{4+} i Cr^{3+}). Ponadto Doktorant zaproponował wykorzystanie jonów metali przejściowych jako uczulaczy emisji jonów RE^{3+} w celu zwiększanie jasności emisji tego typu luminoforów. W trakcie realizacji założonych celów systematycznie zbadał wpływ składu i wynikających z niego parametrów materiałowych matrycy, takich jak lokalna symetria kryształu, siła pola krystalicznego, energia fononów, przekładających się na czułość termometrów luminescencyjnych bazujących na: (i) pomiarze stosunku intensywności pasm emisyjnych jonów TM i RE^{3+} oraz (ii) wyznaczaniu ich temperaturowo zależnych czasów zaniku luminescencji. Poza tym, w ramach niniejszej pracy zbadał rolę stechiometrii luminoforu w termicznie zależnym prawdopodobieństwie transferu energii pomiędzy jonami TM a RE^{3+} w celu poprawienia parametrów termometrycznych termometrów bazujących na stosunku intensywności emisji jonów lantanowców. Na podstawie otrzymanych rezultatów badań potwierdził zasadność odpowiedniego doboru zarówno składu matrycy luminoforu jak i stężeń jonów domieszek w procesie projektowania czułego termometru luminescencyjnego. Badania zawarte w rozprawie są całościowe i zawierają zarówno metody otrzymywania materiałów tj. syntezę związków oraz ich bogatą charakteryzację fizykochemiczną obejmującą m.in. badania struktury, morfologii i właściwości optycznych.

Chciałbym wskazać na pewne uwagi, pytania i komentarze które wynikają z czytania rozprawy i są następujące:

1. W części wprowadzającej (rozdział 6) zbrakło w opinii recenzenta istotnego podrozdziału opisującego właściwości i charakterystykę spektroskopową jonów pierwiastków ziem rzadkich wykorzystywaną szeroko w rozprawie doktorskiej oraz w większości prac zawartych w cyklu publikacji;
2. Badane w dysertacji próbki zostały zsyntezowane metodą syntezy w stanie stałym (prace P1, P4, P5) lub metodą *Pechiniego* (prace P2, P3, P6-P10) za pomocą których w różnych temperaturach wyżarzania od $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ do $1600\text{ }^{\circ}\text{C}$



otrzymano krystaliczne proszki o „wydaje się losowych i niekontrolowanych” rozmiarach od nano do mikrometrów które charakteryzują się szeroką dystrybucją ich rozmiaru i dodatkowo zrostem na granicy ziaren; dlatego w jaki sposób rodzaj oraz parametry syntezy lub skład/rodzaj domieszek mogą wpływać na rozmiar kryształów i czy jest możliwa kontrola morfologii otrzymanych materiałów?;

3. We wstępie Doktorant definiuje istotny z uwagi na porównanie omawianych materiałów parametr jasności emisji (wzór 15) oraz jego zmodyfikowaną postać (wzór 16); w jaki sposób wykonywany był pomiar jasności dla wybranych materiałów?;
4. Autor wielokrotnie podkreśla, że temperaturowy odczyt jest wiarygodny, gdy względna czułość temperaturowa jest większa aniżeli 1 %/K. Jednakże z zestawienia w Tabeli 6 wynika, że dla badanych materiałów w pracach od P3 do P6 maksymalna uzyskana czułość S_R jest bliska lub zazwyczaj mniejsza niż 1 %/K pomimo spektakularnie dużego (od 100 do ~500 %) wzmocnienia jej poprzez mechanizm uczulania jonami metali przejściowych;
5. Tabele od 3 do 6 przedstawione w rozdziale 9 pokazują wartościowe zestawienie wybranych parametrów fizykochemicznych dla wszystkich krystalicznych związków opisywanych w pracach od P1 do P10 przedłożonego cyklu. Analizując te dane rodzi się pytanie jaki jest wpływ i ewentualna korelacja pomiędzy siłą pola krystalicznego, a względną czułością temperaturową dla otrzymanych nanokrystalicznych termometrów luminescencyjnych domieszkowanych jonami TM i/lub RE^{3+} ?
6. Jak wytłumaczyć fakt dużych rozbieżności maksymalnych parametrów czułości temperaturowych wyznaczonych na bazie stosunku intensywności pasm emisyjnych otrzymanych przez Doktoranta oraz wyznaczonych poprzednio dla podobnych tlenkowych matryc krystalicznych raportowanych wcześniej w literaturze (patrz tabela poniżej pokazująca wybrane pary przykładów)?



Przykład	Matryca	S_{Rmax} (%/K)	Referencja
1	$Y_3Al_5O_{12}:Eu^{3+}/Cr^{3+}$	2.43	<i>J. Mater. Chem. C</i> , 2016, 4, 9044
	$Y_3Al_5O_{12}:Tb^{3+}/Eu^{3+}/Cr^{3+}$	0.16	P3
2	$LaScO_3:Nd^{3+}/Cr^{3+}$	1.3	<i>Chemical Engineering Journal</i> 421 (2021) 129757
	$LaScO_3:Nd^{3+}/Er^{3+}/Cr^{3+}$	0.29	P6
3	$MgTiO_3:Cr^{3+}$	2.62	<i>Ceram. Int.</i> 47 (22) (2021) 31915
	$MgTiO_3:Cr^{3+}$	0.85	P2
	$MgTiO_3:Nd^{3+}/Cr^{3+}$	0.87	

7. Na ile zaproponowany mechanizm wzmocnienia luminescencji jonów RE^{3+} poprzez uczulanie ich jonami TM jest uniwersalny i można by było go wykorzystać do innych nieorganicznych matryc krystalicznych? oraz na ile zgromadzony bogaty materiał badawczy z powiązаныmi wieloma zmiennymi parametrami materiałowymi matrycy, takich jak: lokalna symetria kryształu, siła pola krystalicznego, promień jonowy, stężenie domieszek, efektywność transferu energii, mających bezpośrednie przełożenie na zwiększenie dokładności i precyzji dokonywanych odczytów temperatury w wybranym użytecznym zakresie temperatur można by było zaimplementować do algorytmów uczenia maszynowego?

Pomimo iż wszystkie prace przedłożonego cyklu powielają w pewien sposób charakterystyczny schemat badań i ich prezentacji to rozprawę doktorską przedłożoną przez Pana mgra WOJCIECHA PIOTROWSKIEGO oceniam poprawnie, wskazując na



kompetencję doktoranta, umiejętność analizy i interpretacji wyników naukowych. Poruszana w dysertacji tematyka badawcza wpisuje się w aktualne trendy nauki w dziedzinie chemii i fizyki. Dużym atutem rozprawy było kompleksowe przebadanie temperaturowo zależnych charakterystyk optycznych dużej ilości próbek materiałów z syntezowanych samodzielnie przez Autora. Większość wyników prezentowanych w rozprawie już została opublikowana w wielu; bo aż w 28, renomowanych czasopismach. W trakcie realizacji doktoratu Autor uczestniczył w 10 konferencjach krajowych i międzynarodowych. Ponadto jest kierownikiem projektu *Preludium* finansowanym przez Narodowe Centrum Nauki oraz odbył kilka krótkotrwałych staży naukowych w zagranicznych ośrodkach naukowych m.in. na Uniwersytecie w Tartu i Uniwersytecie w Madrycie. W 2013 roku otrzymał prestiżowe stypendium *START* Fundacji na rzecz Nauki Polskiej przyznawane dla wybitnych młodych uczonych na początku kariery naukowej posiadających udokumentowane osiągnięcia w swojej dziedzinie badań. Z powyższych powodów stawiam **wniosek o wyróżnienie rozprawy doktorskiej** Pana mgra WOJCIECHA PIOTROWSKIEGO.

Ostatecznie stwierdzam, że przedłożona mi do oceny rozprawa doktorska stanowi całościowo oryginalne rozwiązanie problemu naukowego oraz potwierdza ogólną wiedzę teoretyczną Kandydata do stopnia naukowego doktora w zakresie chemii. Biorąc pod uwagę powyższą ocenę stwierdzam, że rozprawa spełnia wymogi ustawowe i zwyczajowe stawiane pracom doktorskim przez obowiązujące przepisy prawa i **wniosuję do Rady Naukowej Instytutu Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych Polskiej Akademii Nauk we Wrocławiu o dopuszczenie magistra WOJCIECHA PIOTROWSKIEGO** do dalszych etapów przewodu doktorskiego, w tym publicznej obrony rozprawy doktorskiej.