

Rzeszów 2024-03-22

Dr hab. Robert Pązik Prof. UR

Katedra Biotechnologii

## RECENZJA

Rozprawy doktorskiej mgr inż. Wojciecha Piotrowskiego Jurgi zatytułowanej:

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

(Badanie wpływu składu chemicznego matrycy na prawdopodobieństwo termicznie indukowanych procesów depopulacji stanów wzbudzonych kationów metali przejściowych o konfiguracji elektronicznej  $3d^3$  w tlenkowych materiałach nieorganicznych do zastosowań w termometrii emisyjnej)

Praca doktorska Pana mgr inż. Wojciecha Piotrowskiego została przedstawiona jako spójny tematycznie zbiór oryginalnych publikacji naukowych opublikowanych w specjalistycznych czasopismach o zasięgu międzynarodowym, które zostały poprzedzone dość obszernym autoreferatem zawierającym elementy wprowadzenia teoretycznego oraz omówienia najistotniejszych wyników uzyskanych podczas realizacji badań. Całość pracy doktorskiej została wykonana pod opieką Pan Profesora Łukasza Marciniaka w Instytucie Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych im. Włodzimierza Trzebiatowskiego Polskiej Akademii Nauk we Wrocławiu. Niewątpliwie wybór promotora, który jest uznanym na arenie światowej ekspertem w zakresie spektroskopii elektronicznej lantanowców i pierwiastków przejściowych oraz prestiżu samej jednostki naukowej stanowi swoistą rękojmię wykonania badań na wysokim poziomie i tak w przypadku recenzowanej dysertacji doktorskiej Pana mgr inż. Wojciecha Piotrowskiego jest.

Praca została napisana w całości w języku angielski z ogromną dbałością zarówno odnośnie jakości merytorycznej jak również o formę edytorską. Doceniam wysiłek autora włożony w oba aspekty, co znakomicie ułatwiło nawigację w odnalezieniu poszczególnych części autoreferatu. Został on podzielony na logicznie następujące po sobie części i zawiera precyzyjnie określony cel pracy, streszczenia w obu językach, związane CV naukowe doktoranta zawierające najistotniejsze elementy

wraz ze wskazaniem danych naukometrycznych, wykaz użytych skrótów, obszerną część dotyczącą podstaw teoretycznych stanowiących tło pracy, sekcję techniczną omawiającą zastosowaną strategię otrzymywania kluczowych materiałów i metodologię. Dysertację wieńczą rozdziały poświęcone omówieniu najważniejszych osiągnięć autora, i tu chciałbym zwrócić uwagę, że Pan Piotrowski precyzyjnie opisał swój wkład intelektualny w postawienie poszczególnych części cyklu składającego się na swoje osiągnięcie. Wnioski z wykonanych badań przedstawiono opisowo podkreślając ich istotę oraz dokonał porównania wszystkich najważniejszych parametrów materiałów przeznaczonych jako potencjalne termometry emisyjne. Właściwy fragment rozprawy zamieszczono w rozdziale 10, w którym przedstawiono gargantuiczną liczbę prac wchodzących w skład pracy doktorskiej, aż 10 pozycji, które opublikowano w latach 2021-2023. Kolejny rozdział przedstawia jednoznaczne deklaracje współautorów prac odnośnie ich wkładu w powstawanie publikacji naukowych a samą rozprawę zamyka ostatni rozdział dotyczący wykorzystanej literatury (prawie 200 pozycji). Całość przedłożonego do recenzji osiągnięcia liczy aż 378 stron z czego rozdziały dotyczące wprowadzenia teoretycznego zawarto na 32 stronach, opis metodologii wraz z omówieniem wyników i konkluzjami to również 32 strony. Można zatem uznać, że proporcje w autoreferacie zostały zachowane. Największą część stanowi właściwe osiągnięcie doktoranta i jest to imponującą ilość materiału badawczego zamieszczona na około 200 stronach.

Tematyka pracy Pana mgr inż. Wojciecha Piotrowskiego jest bardzo aktualna i dotyczy szybko rozwijającego się obszaru związanego z projektowaniem, badaniami o charakterze podstawowym i aplikacyjnym nowoczesnych materiałów mogących znaleźć zastosowanie w termometrii emisyjnej. Toteż, nie mam absolutnie żadnych wątpliwości, że są to zagadnienia, które stanowią jeden z wiodących nurtów badawczych na świecie w szczególności w obszarze takich dyscyplin jak nauki chemiczne, nauki fizyczne, inżynieria materiałowa i co istotne angażuje naukowców reprezentujących również dyscypliny związane z obszarem biomedycznym. Te ostatnie ze względu na konieczność badania oddziaływań materiałów z modelowymi układami biologicznymi jeśli poszukuje się zastosowania w tym wymagającym obszarze. Chciałbym dodać, że podjęte przez Pana mgr inż. Wojciecha Piotrowskiego zagadnienia wymuszają interdyscyplinarność i konieczność wnikliwego opanowania dodatkowych umiejętności i kompetencji.

Cel pracy został jasno sprecyzowany i właściwie wynika bezpośrednio z dość długiego tytułu pracy. Zatem autor postawił przed sobą ambitne zadanie związane z określeniem wpływu składu chemicznego na parametry materiałów matryc krystalicznych opartych o tlenki mieszane metali w szczególności takie jak lokalne zaburzenia symetrii kryształu, modyfikowanie oddziaływań związanych z polem krystalicznym, oddziaływania fononów i inne na czułość termometrów

luminescencyjnych opartych o analizę zmian stosunku intensywności jonów lantanowców i kationów metali przejściowych oraz/bądź zależności czasów zaniku emisji przejściowców o konfiguracji elektronowej  $3d^3$  czyli  $Mn^{4+}$  oraz  $Cr^{3+}$ . Dodatkowym celem była również optymalizacja stężenia domieszek w kontekście transferów energii indukowanych termicznie pomiędzy wspomnianymi kationami a wybranymi jonami lantanowców, co w konsekwencji może pomóc w optymalizacji parametrów termometrów emisyjnych.

W ramach pracy doktorskiej Pan mgr inż. Wojciech Piotrowski przedłożył jednotematyczny cykl artykułów naukowych, na który złożyło się aż 10 publikacji (P1-P10), które ukazały się w uznanych i renomowanych czasopismach specjalistycznych o zasięgu międzynarodowym takich jak: ECS Journal of Solid States Science and Technology (IF 2,2), Materials Chemistry and Physics (IF 4,6), Journal of Alloys and Compounds (IF 6,2, 2 prace), Journal of Materials Chemistry C (IF 6,4, 2 prace), Materials Today Chemistry (IF 7,3), Chemical Engineering Journal (IF 15,1), ACS Applied Materials and Interfaces (IF 9,5) oraz Inorganic Chemistry (IF 4,6). Całkowity współczynnik oddziaływania autora wynosi zatem 68,5 co daje imponującą wartość 6,85 na pracę. Oczywiście dane te pokazują tylko dla podkreślenia prestżu i zasięgu czasopism, w których wyniki zostały opublikowane i nie stanowią one podstawy oceny osiągnięcia, ale szczerze gratuluję takiego efektu. Jest to dość rzadko spotykane na tym etapie kariery naukowej. Muszę również dodać, że za ilością tych publikacji kryje się przede wszystkim ich jakość potwierdzona współczynnikami oddziaływania czasopism. Chciałbym również, kończąc temat statystyk naukometrycznych, skomentować fakt, że indeks h (Hirscha) jest imponujący i wynosi 11. Takie statystyki najczęściej charakteryzują naukowców z większym stażem, podkreślam że dorobek to lata 2020-2024 a liczba cytowań wynosi ponad 300. Jest to dowód wprost świadczący o tym, że obszar badawczy znajduje się w jednym z głównych nurtów, a wyniki przekładają się bezpośrednio na wpływ autora na jego kształtowanie. Ważne jest również to, że we wszystkich artykułach Pan Piotrowski jest pierwszy autorem, a w trzech z nich pełnił rolę autora korespondującego, co świadczy przede wszystkim o dużej samodzielności, kompetencjach i umiejętnościach oraz o ogromnym zaufaniu promotora i właściwym ukierunkowaniu doktoranta.

Oprócz wymienionych artykułów składających się na spójny tematycznie cykl publikacji Pan mgr inż. Wojciech Piotrowski może pochwalić się dodatkowym dorobkiem w postaci 18 prac, które podobnie jak artykuły cyklu utrzymują wysoki poziom naukowy. Również i w tym przypadku doktorant wielokrotnie jest pierwszym autorem. Zatem jego aktywność na polu publikacyjnym jest co najmniej wyróżniająca. Ważne jest też zaangażowanie Pana Wojciecha w pozyskiwanie środków na naukę. Był kierownikiem projektu Preludium 21 (NCN). Zdobył również dwa stypendia naukowe w programie Beethoven Classic 3 (NCN) oraz Bekker (NAWA). Brał udział w roli wykonawcy w realizacji

zadań naukowych w projektach Canaletto (NAWA) i Opus. Nagrodzony został prestiżowym stypendium START dla młodych naukowców przez FNP. Nie ma wątpliwości, że Pan mgr inż. Wojciech Piotrowski jest wyróżniającym się młodym naukowcem o olbrzymim potencjale, który mam nadzieję będzie dobrze w przyszłości wykorzystany. Dodam jeszcze, że doktorant wykazał się aktywnością na konferencjach naukowych o zasięgu krajowym i międzynarodowym gdzie na 10 takich zdarzeń wygłosił aż 6 prezentacji ustnych. Dzięki środkom pozyskanym w różnych źródłach miał i wykorzystał szansę na odbycie kilku staży naukowych poza granicami kraju między innymi 3 miesiące spędził na Autonomicznym Uniwersytecie w Madrycie, Hiszpania, 1 miesiąc na Uniwersytecie Tartu w Estonii oraz kilka krótkoterminowych wizyt naukowych na Uniwersytecie w Magdeburgu, Niemcy oraz Uniwersytecie w Wenecji we Włoszech.

Bez wątpienia CV naukowe jest bardzo bogate a aktywność na różnych polach nauki zasługuje na uznanie. Bardzo jasne jest dla mnie również to, że oprócz pracowitości i motywacji doktoranta promotor zadbał o wskazanie prawidłowej drogi rozwoju naukowego, co jest wartością samą w sobie i świadczy o ogromnym jego zaangażowaniu w promowaniu młodych naukowców.

Poziom badań we wszystkich publikacjach w ramach przedstawionego cyklu osiągnięcia jest wysoki. Autor koncentruje się na problematyce uchwycenia wpływu różnych parametrów na możliwość optymalizacji właściwości luminescencyjnych matryc tlenkowych domieszkowanych parami jonowymi w kombinacji kation metalu przejściowego oraz lantanowce w celu poszukiwania nowoczesnych termometrów luminescencyjnych, których potencjalne możliwości zastosowań są bardzo szerokie. Prace Pana Wojciecha są kompleksowe i bardzo szczegółowe. Obejmują zarówno aspekty związane z syntezą materiałów, badaniami wpływu różnych parametrów na właściwości fizykochemiczne podparte wnikliwą analizą właściwości, które determinują uzyskanie wydajnych i czułych termometrów mogących pracować w trybie całkowicie zdalnym. Do najważniejszych osiągnięć doktoranta zaliczam przede wszystkim:

- (1) wysiłek włożony w syntetyczną część pracy doktorskiej związaną z uzyskaniem szerokiej gamy matryc krystalicznych wraz z optymalizacją parametrów ze szczególnym naciskiem na wpływ stężenia podstawień kationowych oraz domieszek optycznie aktywnych na kształtowanie końcowych właściwości przyszłych termometrów luminescencyjnych wraz z olbrzymią konsekwencją realizowanych badań w tym zakresie;
- (2) wykorzystanie jonów metali przejściowych jako uczulaczy emisji jonów lantanowców przez co istotnie zwiększono jasność emisji luminoforów bazujących na tym rozwiązaniu;

(3) zbadanie roli stechiometrii w termicznie zależnym procesie transferu energii pomiędzy kationami metali przejściowych o konfiguracji  $3d^3$  a jonami lantanowców, co przyczyniło się do poprawienia parametrów termometrów.

Nie mam większych uwag co do zaprezentowanej wartości merytorycznej cyklu publikacji. Jakość badań, ich szczegółowość i konsekwentna realizacja celów broni się sama. Bezsprzecznie cele pracy zostały osiągnięte mimo, że autor wyraźnie wskazał, że badania muszą być kontynuowane aby uzyskać bezpośrednie korelacje pomiędzy kluczowymi właściwościami by móc lepiej projektować tego typu substancje. Natomiast zawsze czytelnik może odczuwać pewien niedosyt lub być sprowokowanym do dyskusji. W tym zakresie chciałbym aby Pan mgr inż. Wojciech Piotrowski ustosunkował się do kilku kwestii, mianowicie:

(1) jak Pan wyobraża sobie rzeczywistą aplikację termometrów emisyjnych w zastosowaniach biomedycznych i lokalnym pomiarze temperatury w układach tkankowych?

(2) w jednej z publikacji pokusił się Pan o wykonanie podstawowych badań w zakresie określania cytotoksyczności materiałów. Sprawdzane stężenie cząstek ograniczyło się do  $40 \mu\text{g/ml}$  i stąd też pytanie jakie są minimalne stężenia gwarantujące skuteczną detekcję sygnału i tym samym dokładny pomiar temperatury?

(3) jak dodatkowe kryteria musiałyby spełniać termometr luminescencyjny aby być w pełni aplikowany w tego typu zastosowaniach, czy widzi np. konieczność blokowania powierzchni, optymalizacji dystrybucji cząstek bądź bardziej precyzyjnej kontroli morfologii cząstek?

(4) czy zastanawiał się Pan np. nad możliwością zastosowania materiałów o strukturze rdzeń otoczka gdzie miałby Pan możliwość manipulacji właściwościami luminescencyjnymi międzywarstw i wykorzystania również innych mechanizmów transferu energii? Czy takie podejście również mogłoby sprzyjać w późniejszych krokach w zastosowaniach praktycznych np. w obszarze biomedycyny?

Znalazłem również kilka pomniejszych niedoprecyzowań bądź braków np. w pracy P1 wyraźnie zauważył Pan współistnienie  $\text{Cr}^{3+}$  i  $\text{Cr}^{4+}$ , czy próbował Pan określić stężenie  $\text{Cr}^{4+}$ ? oraz obecność, którego z tych jonów uważałby Pan za bardziej znaczącą?

W pracy P2 dotyczącej  $\text{MgTiO}_3$  modyfikowanego strukturalnie kationami  $\text{Cr}^{3+}$  oraz  $\text{Nd}^{3+}$  słusznie Pan wskazał na segregację faz powyżej stężenia 1%  $\text{Cr}^{3+}$ . Jednocześnie odrzucił Pan te próbki, ale jaką Pan ma gwarancję co do faktu, że poniżej tej zawartości domieszki ma Pan w pełni wbudowany  $\text{Cr}^{3+}$  w strukturę materiału skoro poziom detekcji faz towarzyszących za pomocą techniki dyfrakcji proszkowej nie jest fantastycznie wysoki?

Pewne nieprecyzyjne dookreślenia pojawiają się w pracy P3 dotyczącej obecności  $Ti^{3+}$  i  $Ti^{4+}$ , pierwsza uwaga jaki jest powód utlenienia  $Ti^{3+}$  do  $Ti^{4+}$ ? Czy detekcja  $Ti^{4+}$  w YAG może mieć związek z potencjalną możliwością tworzenia fazy towarzyszącej np.  $TiO_2$ , tak jak wskazuje na to dyfraktogram proszkowy dla wysokich stężeń tych jonów? Dalej, w tekście (strona 149) raz napisał Pan, że stężenie  $Ti^{3+}$  wynosi 10% lub 0,1% a czasem, uznaje Pan, że jednak jest to stężenie, które odwołuje się do sumarycznej zawartości obu kationów  $Ti^{3+}$  i  $Ti^{4+}$ , prosba o krótki komentarz. Ostatnia już kwestia czy badał Pan rzeczywiste stężenia poszczególnych kationów, często teoretycznie założone stężenie odbiega od rzeczywistego?

Oczywiście podniesione przeze mnie kwestie w żaden sposób nie podważają jakości merytorycznej badań, a mają jedynie charakter zaspokojenia mojej ciekawości i nie wpływają na bardzo wysoką ocenę przedłożonej do recenzji pracy doktorskiej.

Podsumowując, przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska stanowi zbiór bardzo interesujących i oryginalnych wyników badań. Stwierdzam zatem, że rozprawa doktorska Pana mgr inż. Wojciecha Piotrowskiego z nawiązką spełnia ustawowe wymagania stawiane kandydatom do stopnia naukowego doktora zgodnie Ustawą „Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce” art.187 pkt 3 z dnia 20 lipca 2018 r. i wnioskuję o dopuszczenie Pana Wojciecha Piotrowskiego do dalszych etapów przewodu doktorskiego. W uznaniu wartości zaprezentowanego osiągnięcia składam również wniosek do wysokiej Rady Naukowej Instytutu Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych Polskiej Akademii Nauk we Wrocławiu o wyróżnienie niniejszej pracy doktorskiej.

Z wyrazami głębokiego szacunku



Robert Pązik