

Wrocław, 18 sierpnia 2025 r.

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Mai Szymczak

Rozprawa doktorska Pani mgr Mai Szymczak pt. *The investigations of the influence of the applied pressure on the luminescence properties of the Cr³⁺-doped inorganic materials for luminescence manometry applications* powstała w Oddziale Fizykochemii Biomedycznej Instytutu Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN pod kierunkiem promotora prof. Łukasza Marciniaka. Rozprawa napisana jest w języku angielskim w oparciu o siedem publikacji naukowych Autorki, które ukazały się w renomowanych czasopismach naukowych: Chemical Engineering Journal (IF=13.4) – 2 prace, *Laser & Photonics Reviews* (IF=9.8), *Advanced Optical Materials* (IF=10.5), ACS Applied Materials & Interfaces (IF=8.50) – 2 prace, *Advanced Functional Materials* (IF=18.5), *Journal of Materials Chemistry C* (IF=5.7).

Rozprawa doktorska Pani Mai Szymczak mieści się na 277 stronach i ma klasyczny układ, charakterystyczny dla tego typu dysertacji naukowych, poczynając od streszczenia w języku polskim i angielskim, wykazu osiągnięć naukowych, listy skrótów i symboli, omówieniu celów badań, poprzez wprowadzenie, omówienie wyników, dyskusję, kończąc na wnioskach i bibliografii. Dołączono też kopie publikacji uwzględnionych w dysertacji doktorskiej.

Badania przedstawione w rozprawie doktorskiej dotyczą manometrii luminescencyjnej, czyli metody pomiaru ciśnienia wykorzystującej analizę spektralną światła emitowanego przez materiał. Przewiduje się

dla niej wiele zastosowań w przemyśle i w nauce. Tematyka jest bardzo aktualna a badania mają charakter pionierski.

We wstępie do pracy Autorka sukcesywnie wprowadza czytelnika w proces manometrii luminescencyjnej omawiając luminescencję jonów metali przejściowych ze szczególnym uwzględnieniem jonów Cr^{3+} , zależność ciśnieniową luminescencji Cr^{3+} , parametry manometryczne i metodologię pomiarów ciśnieniowych. W części eksperymentalnej Doktorantka przedstawia metody syntezy oraz informacje o przeprowadzonych badaniach i aparaturze pomiarowej.

W rozdziale wyniki i dyskusja przedstawiono badania luminoforów domieszkowanych jonami Cr^{3+} . Podstawowe pytanie jakie stawia sobie Autorka dotyczy możliwości połączenia szerokopasmowej emisji jonów Cr^{3+} ${}^4\text{T}_{2g} \rightarrow {}^4\text{A}_{2g}$ i metodologii pomiaru ciśnienia opartej na LIR (Luminescence Intensity Ratio)- w jedną, bardziej efektywną metodę pomiarową? Należy podkreślić, że zarówno szerokopasmowa emisja z jonów Cr^{3+} związana z przejściem ${}^4\text{T}_{2g} \rightarrow {}^4\text{A}_{2g}$, jak i analiza LIR były dotychczas niedostatecznie przebadane w kontekście manometrii luminescencyjnej. Założona teza zakładała, że wykorzystanie stosunku intensywności luminescencji różnych pasm może poprawić czułość i potencjalnie zmniejszyć zależność od temperatury. Żeby odpowiedzieć na powyższe pytania Autorka przeprowadziła szereg badań, w których skupia się głównie na emisji Cr^{3+} , stosując różne podejścia, aby ocenić ich przydatność i konkurencyjność w manometrii luminescencyjnej. Najpierw wykazała, wykorzystując luminofor $\text{Li}_2\text{Mg}_3\text{TiO}_6:\text{Cr}^{3+}$, że konwencjonalne podejście oparte o przesunięcie pasma emisji prowadzi do znacznych błędów odczytu ze względu na trudność w dokładnym określeniu maksimum szerokiego pasma (niepewność określenia maksimum pasma rośnie wraz z jego szerokością). Odczyt ciśnienia w tym przypadku jest podatny na zmiany temperatury.

Następnie przedstawiła opracowany przez siebie pionierski ratiometryczny manometr luminescencyjny oparty na technologii LIR, z wykorzystaniem przejścia elektronowego ${}^4\text{T}_{2g} \rightarrow {}^4\text{A}_{2g}$ Cr^{3+}

w domieszkowanym $\text{Li}_2\text{Mg}_3\text{TiO}_6$. Metoda pomiaru ciśnienia w ten sposób została wcześniej walidowana.

Potwierdziła potencjał manometryczny matryc zapewniających słabe pole krystaliczne dla jonów Cr^{3+} $\text{LiScGeO}_4\text{:Cr}^{3+}$ i $\text{Li}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$. Manometry luminescencyjne, otrzymane w ten sposób, charakteryzowały się rekordową szybkością przesunięcia $d\lambda/dp$ odpowiednio 23.6 i 23.9 nm GPa^{-1} . Wykazywały też bardzo dobrą czułość i wartość TIMF (Thermal Invariability Manometric Factor). Co więcej, $\text{Li}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ domieszkowany Cr^{3+} jest multimodalnym manometrem luminescencyjnym działającym na trzech parametrach spektroskopowych: ratiometrii (LIR), przesunięciu pasma emisji i analizie czasu zaniku luminescencji. W ten sposób otrzymano wszechstronny, najbardziej czuły na ciśnienie manometr luminescencyjny bazujący na czasach życia opisany do tej pory, z czułością względną 93,56% GPa^{-1} i wartością TIMF przekraczającą 100 K GPa^{-1} . Był to przy okazji pierwszy opisany manometr wykorzystujący czas życia stanu wzbudzonego jonów Cr^{3+} w stanie $^4\text{T}_{2g}$.

Autorka wykazała też możliwość wykorzystania pasma emisyjnego par $\text{Cr}^{3+}\text{-Cr}^{3+}$ w podejściu ratiometrycznym w domieszkowanym $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$ opracowując bifunkcyjny luminescencyjny czujnik ciśnienia i temperatury. Dalej dokonuje analizy porównawczej strategii ratiometrycznych opartych na LIR dla luminoforów o dwóch odmiennych pozycjach krystalograficznych jonów Cr^{3+} w $\text{MgGeO}_3\text{:Cr}^{3+}$.

Wszystkie przeprowadzone przez Doktorantkę badania przyniosły bardzo interesujące wyniki, dające możliwość ich dalszego pogłębiania. Jednak, zgodnie z postawioną przez Autorkę tezą, najbardziej obiecującym podejściem okazała się metoda ratiometryczna oparta na stosunku intensywności luminescencji szerokiego pasma emisji $^4\text{T}_{2g} \rightarrow ^4\text{A}_{2g}$ jonów Cr^{3+} , zintegrowanym w dwóch wybranych obszarach widmowych.

Autorka wykonała badania wykorzystując szereg technik fizykochemicznych, w szczególności takich jak strukturalne badania

rentgenowskie, mikroskopia elektronowa (TEM, SEM), ciśnieniowo zależna spektroskopia Ramana, spektroskopia luminescencyjna w funkcji temperatury i ciśnienia oraz czasowo rozdzielcza. Metody pomiarowe zostały dobrane prawidłowo i wykorzystane bardzo efektywnie. Uzyskane wyniki Doktorantka zinterpretowała solidnie, wykazując się ich bardzo dobrym zrozumieniem.

Do najciekawszych osiągnięć rozprawy zaliczam:

1. Wykazanie, że metoda ratiometryczna oparta na stosunku intensywności luminescencji szerokiego pasma emisji ${}^4T_{2g} \rightarrow {}^4A_{2g}$ jonów Cr^{3+} , zintegrowanym w dwóch wybranych obszarach widmowych jest bardzo czułą i niezależną od zmian temperatury metodą manometryczną.
2. Przedstawienie optycznego czujnika ciśnienia działającego na trzech parametrach spektroskopowych $Li_3Sc_2(PO_4)_3:Cr^{3+}$: ratiometrii (LIR), przesunięciu pasma emisji i analizie czasu zaniku luminescencji, najbardziej czułego na ciśnienie manometru luminescencyjnego opartego o czasy życia luminescencji, który opisano do tej pory. Jego czułość względna wynosi $93,56\% \text{ GPa}^{-1}$ a wartość TIMF przekracza 100 K GPa^{-1} . Był to przy okazji pierwszy opisany manometr wykorzystujący czas życia stanu wzbudzonego jonów Cr^{3+} w stanie ${}^4T_{2g}$.

Pytania i uwagi:

1. Doktorantka prowadziła badania w funkcji stężenia jonów Cr^{3+} . Szkoda, że nie potwierdziła składu otrzymanych luminoforów np. metodą ICP-OES. Zdarza się, że stężenie domieszek wynikające ze stechiometrii reakcji nie pokrywa się z wynikami precyzyjnej analizy instrumentalnej.
2. Czy Autorka brała pod uwagę możliwość występowania jonów chromu na innym stopniu utlenienia niż $3+$ i w jaki sposób wykluczono taką możliwość?

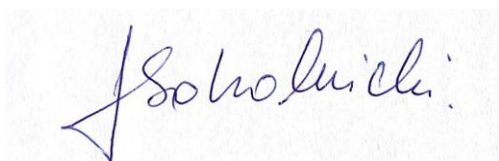
Podsumowanie

Rozpatrywana rozprawa prezentuje spójny i starannie wykonany materiał. Zawiera nowatorskie i intrygujące rezultaty eksperymentów oraz dogłębną analizę uzyskanych danych. Prezentowane pomiary i ich analiza, jednoznacznie świadczą o starannym przygotowaniu Doktorantki do pracy eksperymentalnej i laboratoryjnej. Moje uwagi nie zmniejszają wartości merytorycznej pracy doktorskiej Pani mgr Mai Szymczak, która w pełni spełnia najwyższe standardy naukowe na światowym poziomie. Uważam, że, rozprawa doktorska ma znaczącą wartość naukową i dydaktyczną. Ponadto, stanowi wartościowy wkład w rozwój nauki i techniki, gdyż odkrycia zawarte w tej pracy mają potencjał do realnego zastosowania zarówno w nauce jak i w przemyśle. Praca doktorska mgr Mai Szymczak wpisuje się też w szerszy kontekst badań naukowych dotyczących materiałów optycznych. Jej badania pomagają lepiej zrozumieć mechanizmy luminescencji jonów Cr^{3+} oraz możliwości modyfikacji tych właściwości poprzez zmianę sieci macierzystej.. Ponadto, warto nadmienić, iż oprócz 7 znakomitych publikacji uwzględnionych w rozprawie doktorskiej, Doktorantka jest współautorem 29 publikacji w czasopismach z listy filadelfijskiej. Aktywność naukową Doktorantki uzupełniają wystąpienia na konferencjach naukowych, jak również czynny udział w grantach badawczych.

W podsumowaniu pragnę potwierdzić, iż nie ulega dla mnie żadnej wątpliwości, że recenzowana rozprawa doktorska Pani mgr Mai Szymczak, zatytułowana *The investigations of the influence of the applied pressure on the luminescence properties of the Cr^{3+} -doped inorganic materials for luminescence manometry applications* spełnia ustawowe wymagania określone w art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz.U. z 2024.1571 t.j. z dnia 2024.10.24) stawiane rozprawom doktorskim i może być dopuszczona do obrony. Wnoszę o dopuszczenie mgr Mai Szymczak do dalszych

etapów przewodu doktorskiego. Ponadto, w związku z wielką wagą naukową rozprawy doktorskiej, szerokim zakresem prowadzonych prac, jak również innowacyjnością przedstawionych wyników badań w obszarze manometrii luminescencyjnej, wnoszę też do Rady Naukowej Instytutu Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN we Wrocławiu o wyróżnienie rozprawy doktorskiej Pani mgr Mai Szymczak.

Jerzy Sokolnicki

A handwritten signature in blue ink, reading "Sokolnicki", on a light-colored, textured background.