

Prof. dr hab. Wojciech Pisarski
Uniwersytet Śląski, Instytut Chemii
ul. Szkolna 9, 40-007 Katowice
e-mail: wojciech.pisarski@us.edu.pl

Katowice, 22.08.2025r.

Recenzja rozprawy doktorskiej 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”**

**z Instytutu Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych Polskiej Akademii Nauk
we Wrocławiu**

Praca doktorska Pani mgr Mai Szymczak pod tytułem „The investigations of the influence of the applied pressure on the luminescence properties of the Cr³⁺ - doped inorganic materials for luminescence manometry applications” została zrealizowana w Instytucie Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych Polskiej Akademii Nauk we Wrocławiu pod opieką promotorską Pana prof. dr hab. Łukasza Marciniaka.

Od strony formalnej rozprawa doktorska opiera się na siedmiu spójnych tematycznie publikacjach naukowych opublikowanych w bardzo wysoko punktowanych czasopismach o zasięgu międzynarodowym, o bardzo wysokich współczynnikach wpływu, takich jak: *Chemical Engineering Journal* - 2 prace (IF = 13,4; MNiSW = 200 pkt.), *Laser & Photonics Reviews* (IF = 9,8; MNiSW = 200 pkt.), *ACS Applied Materials & Interfaces* – 2 prace (IF = 8,5; MNiSW = 200 pkt.), *Advanced Functional Materials* (IF = 18,5; MNiSW = 200 pkt.) oraz *Journal of Materials Chemistry C* (IF = 5,7; MNiSW = 140 pkt.).

Rozprawa liczy łącznie 277 stron i obejmuje 82 strony zasadniczego tekstu, w tym streszczenie w języku polskim i angielskim, informację o przebiegu kariery naukowej Doktorantki, krótkie wprowadzenie do tematyki rozprawy i motywacje podjęcia tematyki, główne cele rozprawy, część teoretyczną zawierającą opis materiałów luminescencyjnych domieszkowanych jonami metali przejściowych, manometrię luminescencyjną, metodykę pomiarów luminescencyjnych w wysokim ciśnieniu z wykorzystaniem komory diamentowej

oraz część eksperymentalną, podsumowanie, wnioski, dalsze plany badawcze, kopie publikacji wchodzących w skład rozprawy, oświadczenia współautorów i wykaz cytowanej literatury. Bibliografia obejmuje 197 pozycji literaturowych.

Część badawcza rozprawy została podzielona na dwa główne rozdziały. W pierwszym, liczącym kilka podrozdziałów, zostały omówione metody syntezy materiałów, wykorzystane metody eksperymentalne oraz aparatura badawcza. W kolejnym, obejmującym również kilka podrozdziałów, zostały przedstawione szczegółowe wyniki badań wraz z ich dyskusją. Część eksperymentalną rozprawy doktorskiej kończy rozdział podsumowujący otrzymane rezultaty i nakreślający nowe perspektywy badawcze.

Problematyka poruszana w rozprawie doktorskiej jest niezwykle interesująca i aktualna, czego odbiciem jest duża liczba publikacji ukazujących się w poważnych, wysoko punktowanych czasopismach naukowych. Duże zainteresowanie środowiska naukowego tą tematyką wynika zarówno z potencjału poznawczego, jak i bardzo dużego potencjału aplikacyjnego, szczególnie w rozwijających się zastosowaniach przemysłowych. Rozprawa doktorska Pani mgr Mai Szymczak stanowi istotną odpowiedź na potrzebę zarówno poszukiwania i opracowania nowych materiałów, jak i zaawansowanych metod detekcji, które pozwolą na przezwycięzenie ograniczeń, polegających na stosunkowo niskiej czułości stosowanego dotychczas rubinu na zmiany ciśnienia oraz podatność zmiany położenia pasm spektralnych na wahania temperatury, zwłaszcza w warunkach kiedy ciśnienie i temperatura zmieniają się jednocześnie, co może w sposób znaczący obniżać dokładność odczytu. Konieczne jest wobec tego opracowanie nowych materiałów, które będą cechowały się jednocześnie wysoką czułością na zmiany ciśnienia, odpornością na wpływ temperatury oraz wysoką precyzją pomiaru. Osiągnięcie tych kluczowych parametrów pozwoli na szersze wdrożenie manometrii luminescencyjnej w zastosowaniach przemysłowych. Wiele poważnych wypadków i katastrof przemysłowych dodatkowo potęguje konieczność poprawy monitorowania i kontroli ciśnienia. W tej sytuacji rozwój coraz dokładniejszych oraz niezawodnych metod i urządzeń do monitorowania ciśnienia jest bardzo istotnym warunkiem postępu. Polepszenie czułości czujników w celu wykrywania nawet najdrobniejszych wahań ciśnienia pozwoli na stworzenie systemów wczesnego ostrzegania i zapobiegania katastrofom. Obecnie badane są różne rodzaje czujników, ale szczególnie obiecujące są spośród nich luminescencyjne czujniki ciśnienia. Pozwalają one na odczyt ciśnienia oparty na zmianach właściwości luminescencyjnych materiałów w zależności od ciśnienia. Oferują ponadto możliwość zdalnego monitorowania w czasie rzeczywistym, są odporne na mechaniczną degradację i mogą zapewnić wysoką precyzję odczytów.

Celem naukowym rozprawy doktorskiej było przeprowadzenie systematycznych badań ciśnieniowych właściwości luminescencyjnych jonów Cr^{3+} w różnych materiałach, w celu oceny ich potencjału do zastosowania w manometrii luminescencyjnej. Głównym celem rozprawy, przedstawionym na początku pracy, było kompleksowe zbadanie luminescencji jonów Cr^{3+} zależnej od ciśnienia oraz opracowanie wysokoczułych luminescencyjnych manometrów o dużym potencjale zastosowania w przemyśle. Główny nacisk położono na emisję jonów Cr^{3+} związaną z przejściem elektronowym ${}^4\text{T}_{2g} \rightarrow {}^4\text{A}_{2g}$ w dwóch zakresach spektralnych. Autorka skupiła uwagę na trzech aspektach: (i) monitorowaniu przesunięcia spektralnego pasma emisji Cr^{3+} wywołanego ciśnieniem, (ii) podejściu ratiometrycznym, wykorzystującym stosunek intensywności pasm luminescencji (LIR) oraz (iii) analizie kinetyki zaniku luminescencji. W przypadku tego ostatniego stwierdziła, że monitorowanie kinetyki emisji związanej z przejściem ${}^4\text{T}_{2g} \rightarrow {}^4\text{A}_{2g}$ (Cr^{3+}), pomimo ich większej podatności na zmiany temperatury - wynikającej z wrodzonej wrażliwości czasów zaniku emisji na ciśnienie i temperaturę - oferuje dodatkowe możliwości zastosowania. Autorka dowiodła, że pomiary manometryczne oparte na czasach zaniku emisji, chociaż mniej odporne termicznie niż oparte na podejściu ratiometrycznym wykorzystującym metodę LIR, zasługują na dalsze badania.

Najwięcej uwagi poświęcono strategii opartej na metodzie LIR, co stanowi również jedno z najważniejszych osiągnięć rozprawy. Metoda ratiometryczna oparta na stosunku intensywności pasm luminescencji w dwóch wybranych obszarach spektralnych i związanych z przejściem ${}^4\text{T}_{2g} \rightarrow {}^4\text{A}_{2g}$ jonów Cr^{3+} okazała się najbardziej obiecująca. Strategia ta została po raz pierwszy zaprezentowana w publikacjach wchodzących w skład rozprawy doktorskiej. Autorka badała stosunek intensywności dwóch pasm emisyjnych związanych z przejściem elektronowym ${}^4\text{T}_{2g} \rightarrow {}^4\text{A}_{2g}$ oraz stosunek pasm emisyjnych związanych z przejściami elektronowymi ${}^4\text{T}_{2g} \rightarrow {}^4\text{A}_{2g}$ i ${}^2\text{E}_g \rightarrow {}^4\text{A}_{2g}$ jonów Cr^{3+} w funkcji zmian ciśnienia. W ramach niniejszej rozprawy Doktorantka badała zjawiska emisji wywołane zmianą ciśnienia tj. emisję pochodzącą od trójwartościowych jonów Cr^{3+} zajmujących różne pozycje krystalograficzne oraz szerokopasmową luminescencję wynikającą z wzajemnych oddziaływań pary Cr^{3+} - Cr^{3+} . Realizacja wymienionych celów naukowych pracy doktorskiej miała na celu poszerzenie możliwości luminescencyjnej manometrii oraz stworzenie podstaw dla rozwoju optycznych czujników ciśnienia opartych na jonach Cr^{3+} , charakteryzujących się wysoką czułością, stabilnością termiczną i praktyczną użytecznością.

Jak wykazała Autorka wynikiem badań było opracowanie i rozwój czujników ciśnienia, wykorzystujących wrażliwe na zmiany ciśnienia przejście elektronowe ${}^4\text{T}_{2g} \rightarrow {}^4\text{A}_{2g}$ (Cr^{3+}), co stanowi bardzo istotny wkład w rozwój wysokowydajnych manometrów luminescencyjnych.

W literaturze podejmowana była co prawda dość szeroko tematyka szerokopasmowej luminescencji jonów metali przejściowych w funkcji ciśnienia, takich jak jony manganu czy chromu, ale ich potencjał do wykrywania zmian ciśnienia w praktycznych zastosowaniach został pominięty. Brak w literaturze badań w tym zakresie stanowił doskonałą motywację dla Autorki rozprawy do podjęcia tej ważnej problematyki. Wyniki przedstawione w rozprawie potwierdzają jednoznacznie, że zaproponowane przez Autorkę manometry luminescencyjne oparte na jonach metali przejściowych, a dokładnie na jonach Cr^{3+} , charakteryzują się wysoką precyzją odczytu, bardzo dużą czułością na zmiany ciśnienia, a jednocześnie nie wykazują wrażliwości na zmiany temperatury układu. Osiągnięcie dla otrzymanego materiału wszystkich kluczowych parametrów otwiera przed tą nową generacją luminescencyjnych czujników ciśnienia szerokie możliwości aplikacyjne. Co równie istotne przybliżają ich praktyczne zastosowania w różnych często bardzo złożonych, rzeczywistych warunkach przemysłowych, odbiegających od warunków laboratoryjnych. Możliwość jednoczesnego osiągania wysokiej czułości na zmiany ciśnienia, pracy niezależnej od temperatury oraz kosztowej efektywności wyróżnia je na tle dotychczasowych, znanych z literatury luminescencyjnych układów pomiaru ciśnienia. Wyniki uzyskane w ramach rozprawy doktorskiej jednoznacznie potwierdzają zasadność przyjętych założeń, otwierają możliwości nieinwazyjnego mapowania ciśnienia o wysokiej rozdzielczości w zmieniających się dynamicznie warunkach. Czujniki te wykazują wyjątkowo wysoką czułość na ciśnienie, są nieczułe na zmiany temperatury, są tańsze oraz dają możliwość monitorowania rozkładów ciśnienia na rozległych powierzchniach, a nie tylko punktowo, co sprawia, że mają one wyjątkowe właściwości. Mogą być wobec tego stosowane w wielu gałęziach gospodarki, jak lotnictwo, produkcja, systemy energetyczne i diagnostyka materiałów.

Zagadnienia przedstawione w rozprawie wnoszą bardzo ważny wkład w rozwój czujników ciśnienia i temperatury, rozszerzając znacząco możliwości ich zastosowań. Można je uznać za najważniejsze osiągnięcia recenzowanej rozprawy. Doktorantka zrealizowała wszystkie założenia i główne cele pracy doktorskiej.

W trakcie lektury rozprawy doktorskiej Pani mgr Mai Szymczak nasuwa się kilka pytań, które wymieniam poniżej:

1. Autorka proponowała w rozprawie doktorskiej dwie metody syntezy luminoforów: konwencjonalną metodę wysokotemperaturowej reakcji chemicznej w fazie stałej oraz zmodyfikowaną metodę Pechiniego. Która z tych metod otrzymywania luminoforów wydaje się bardziej przydatna do manometrii luminescencyjnej?

2. Czy na podstawie kompleksowych badań różnych układów Autorka znalazła korelację między energią fononową, polem krystalicznym wokół jonów Cr^{3+} i składem chemicznym luminoforów a ich właściwościami sensorycznymi? Który z badanych luminoforów domieszkowanych jonami chromu jest najkorzystniejszym według Autorki układem nadającym się do wykorzystania jako czujnik ciśnienia, a równocześnie zapewniającym między innymi stabilność struktury?
3. Jaka jest opinia Doktorantki na temat możliwości wykorzystania luminoforów zawierających domieszki jonów metali przejściowych i lantanowców pod kątem potencjalnych zastosowań w manometrii luminescencyjnej?

W podsumowaniu stwierdzam, że poziom prezentowanych i diskutowanych w rozprawie doktorskiej wyników badań jest bardzo wysoki. Wszystkie artykuły naukowe wchodzące do cyklu i związane bezpośrednio z tematyką rozprawy doktorskiej, zostały opublikowane w renomowanych wysoko punktowanych czasopismach o zasięgu międzynarodowym. We wszystkich siedmiu artykułach Doktorantka jest pierwszym autorem. Na podkreślenie zasługuje fakt opublikowania wyników badań w prestiżowych czasopismach takich jak *Chemical Engineering Journal*, *Laser & Photonics Reviews*, *ACS Applied Materials & Interfaces*, *Advanced Functional Materials* i *Journal of Materials Chemistry C* o wysokich współczynnikach wpływu. Doktorantka jest także współautorką kolejnych kilkunastu publikacji, które nie są związane z rozprawą doktorską. Brała udział w kilku projektach naukowych. Dorobek naukowy Doktorantki na podstawie dostarczonej dokumentacji, obejmujący wszystkie aspekty aktywności naukowej, należy ocenić również bardzo wysoko.

Przedstawiona mi do recenzji rozprawa doktorska Pani mgr Mai Szymczak spełnia w mojej ocenie wymagania i warunki art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz.U.2024.1571 tj. z dnia 2024.10.24). Wniosuję do Rady Naukowej Instytutu Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych Polskiej Akademii Nauk we Wrocławiu o dopuszczenie Doktorantki do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Jednocześnie doceniając Jej całościowy, bardzo wartościowy dorobek naukowy, obszerność materiału eksperymentalnego oraz udokumentowanie go w wysoko punktowanych, prestiżowych publikacjach naukowych wniosuję o wyróżnienie Jej rozprawy doktorskiej.

Wojciech Piskorski