

Katowice, 11.08.2021r.

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

Recenzja rozprawy doktorskiej

mgr inż. Joanny Stefańskiej

pt. „Synthesis and analysis of the temperature influence on excited state absorption process in phosphors doped with Tb³⁺ and Pr³⁺ ions for applications in luminescence thermometry”
z Instytutu Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN we Wrocławiu

Przedstawiona mi do recenzji praca doktorska pod tytułem „Synthesis and analysis of the temperature influence on excited state absorption process in phosphors doped with Tb³⁺ and Pr³⁺ ions for applications in luminescence thermometry” została przygotowana przez Panią Joannę Stefańską, w Instytucie Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych Polskiej Akademii Nauk we Wrocławiu, pod kierunkiem Pana dr hab. Łukasza Marciniaka, profesora INTiBS. Praca doktorska została napisana w języku angielskim. Związana jest z syntezą wybranych luminoforów nieorganicznych domieszkowanych jonami Tb³⁺ i Pr³⁺ oraz analizą wpływu temperatury na zachodzące procesy absorpcji ze stanów wzbudzonych lantanowców do potencjalnych zastosowań w termometrii luminescencyjnej.

Do najbardziej znanych i udokumentowanych w literaturze luminoforów mających zastosowania w sensorowej termometrii optycznej należą materiały aktywowane jonami Er³⁺ lub Er³⁺/Yb³⁺ wykazujące konwersję promieniowania podczerwonego na światło widzialne. Do analizy tych materiałów wykorzystywany jest pomiar intensywności luminescencji dwóch blisko siebie leżących stanów wzbudzonych jonów lantanowców. Intensywność dwóch sprzężonych ze sobą, charakterystycznych pasm emisyjnych odpowiadających przejściom $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ i $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ jonów Er³⁺ zmienia się ze wzrostem temperatury zgodnie z rozkładem Boltzmanna. Dla optycznych czujników temperatury niezwykle ważne jest z jaką szybkością zmienia się intensywność tych dwóch sprzężonych ze sobą pasm emisyjnych wraz z temperaturą. Szybkość tych zmian określa tzw. czułość temperatury. Opisana powyżej

metoda znana w literaturze jako technika pomiaru współczynnika intensywności fluorescencji FIR (ang. *Fluorescence Intensity Ratio*) jest niezmiernie przydatna w bezkontaktowej sensorowej termometrii optycznej.

W niniejszej pracy doktorskiej Autorka zastosowała całkowicie odmienną strategię. Zaproponowała jednopasmowy ratiometryczny termometr luminescencyjny SBR (ang. *Single Band Ratiometric*), który umożliwia odczyt temperatury poprzez pomiar względnej intensywności pojedynczego pasma emisyjnego przy zastosowaniu długości fali wzbudzającej dopasowanej kolejno do przejść ze stanu podstawowego i wzbudzonego jonu lantanowca. Jako domieszki optycznie aktywne Doktorantka wybrała jony terbu i prazeodymu ze względu na korzystne położenie ich stanów energetycznych, które umożliwia zbadanie wpływu temperatury na proces absorpcji ze stanu wzbudzonego ESA (ang. *Excited State Absorption*). W przypadku jonów Tb^{3+} odczyt temperatury był możliwy poprzez pomiar względnej intensywności pojedynczego pasma emisyjnego związanego z przejściem ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_3$, przy zastosowaniu długości fali wzbudzającej dopasowanej do przejść z poziomu podstawowego ${}^7F_6 \rightarrow {}^5D_4$ i wzbudzonego ${}^7F_5 \rightarrow {}^5D_4$. Badania przeprowadzono także przy wzbudzeniu dopasowanym do przejść na wyżej leżący stan 5D_3 jonów terbu, co umożliwiło aktywowanie procesu relaksacji krzyżowej [${}^5D_3, {}^7F_6 \rightarrow {}^5D_4, {}^7F_0$]. W przypadku trójwartościowych jonów prazeodymu Autorka również zademonstrowała jednopasmowy ratiometryczny termometr luminescencyjny SBR i możliwość analizy pasm emisyjnych jonów Pr^{3+} w zakresie światła czerwonego, żółtego i niebieskiego. Odczyt temperatury w tym przypadku polegał na pomiarze intensywności pasma emisyjnego w odpowiednim zakresie spektralnym, przy zastosowaniu długości fali wzbudzającej przejście ${}^3H_4 \rightarrow {}^3P_2$ z poziomu podstawowego oraz wzbudzenia dopasowanego do procesu ESA związanego z przejściem ${}^3H_5 \rightarrow {}^3P_1$ jonów Pr^{3+} . W obydwu przypadkach opisujących materiały domieszkowane jonami Tb^{3+} i Pr^{3+} , Autorka zaobserwowała dwa sygnały emisyjne w tym samym zakresie spektralnym, ale o przeciwnych zależnościach intensywności emisji od temperatury. Większość centrów optycznych wykazuje temperaturowe wygaszanie luminescencji. W badanych układach luminoforów występuje termicznie aktywowane wzmacnianie luminescencji na drodze procesu absorpcji ze stanu wzbudzonego ESA. Poznanie zachodzących zjawisk w tych materiałach i ich mechanizmów jest interesujące z punktu widzenia poszukiwania nowych luminoforów do budowy czujników optycznych, charakteryzujących się dużą czułością temperatury. Badania zaproponowane przez Autorkę i przedstawione w niniejszej rozprawie doktorskiej wpisują się doskonale w ten niezwykle aktualny nurt badawczy związany z termometrią luminescencyjną.

Przedmiotem badań są 4 rodzaje materiałów (zarówno amorficznych, jak i krystalicznych), należące do całkowicie różnych grup związków nieorganicznych. Są to: nanokrystaliczne związki fosforanowe o ogólnym wzorze $\text{KLaP}_4\text{O}_{12}:\text{Ln}^{3+}$ (gdzie $\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Eu}, \text{Cr}, \text{Pr}$) i proszki fluorkowe $\text{LaF}_3:\text{Pr}^{3+}$ otrzymane techniką współstrącania, wolframiany $\text{KGd}(\text{WO}_4)_2:\text{Tb}^{3+}$ w skali mikrometrycznej syntezowane metodą Pechiniego oraz mieszane tlenkowo-fluorkowe wieloskładnikowe szkła tellurowe na bazie $\text{TeO}_2\text{-ZnF}_2\text{-PbO-Nb}_2\text{O}_5\text{-Tb}_2\text{O}_3$ (TZPN: Tb^{3+}).

W opracowanej przez Autorkę dysertacji zawarty jest przewodnik liczący blisko 70 stron, który bardzo dobrze wprowadza czytelnika w zagadnienia związane bezpośrednio z tematyką pracy doktorskiej. Przewodnik składa się z kilku rozdziałów, w których zawarto między innymi jasno sprecyzowane cele pracy doktorskiej, wprowadzenie do termometrii luminescencyjnej i spektroskopii lantanowców, opisano materiały i stosowane metody badawcze, przedstawiono w sposób syntetyczny wyniki kompleksowych badań i ich dyskusję. Autorka stawia hipotezę, że zrozumienie wszystkich procesów zależnych od temperatury wpływających na luminescencję związków domieszkowanych jonami Tb^{3+} lub Pr^{3+} przy wzbudzeniu dopasowanym do procesu ESA, umożliwi optymalizację wykorzystania ich sygnału optycznego do bezdotykowego odczytu temperatury z dużą czułością. Końcowe wnioski nie pozostawiają żadnych wątpliwości, że cel rozprawy został w pełni zrealizowany.

Z formalnego punktu widzenia rozprawę doktorską stanowi zbiór siedmiu tematycznie spójnych artykułów opublikowanych w renomowanych czasopismach naukowych o zasięgu międzynarodowym. Pierwsze cztery opublikowane prace dotyczą temperaturowo-zależnych właściwości luminescencyjnych materiałów domieszkowanych pojedynczo jonami Tb^{3+} . Pierwsza z tego zbioru praca została opublikowana w czasopiśmie amerykańskim *ACS Applied Nano Materials*. W pracy zbadano właściwości luminescencyjne nanokryształów $\text{KLaP}_4\text{O}_{12}:\text{Tb}^{3+}$ w funkcji temperatury. Określono współczynnik intensywności luminescencji LIR (ang. *Luminescence Intensity Ratio*) dla pasma związanego z przejściem $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_3$ (Tb^{3+}) podczas wzbudzenia linią 485 nm (przejście $^7\text{F}_6 \rightarrow ^5\text{D}_4$ ze stanu podstawowego, proces GSA) oraz linią 543 nm (przejście $^7\text{F}_5 \rightarrow ^5\text{D}_4$ ze stanu wzbudzonego, proces ESA). Zaproponowano jednopasmowy ratiometryczny termometr emisyjny umożliwiający odczyt temperatury. Maksymalna czułość temperatury S_r dla nanokryształów $\text{KLaP}_4\text{O}_{12}:10\%\text{Tb}^{3+}$ wynosi $5.5\%/^\circ\text{C}$ w temperaturze $T = 0^\circ\text{C}$. Przeprowadzono także systematyczne badania luminescencyjne nanokryształów $\text{KLaP}_4\text{O}_{12}:\text{Tb}^{3+}$ podczas bezpośredniego wzbudzenia wyżej leżącego stanu $^5\text{D}_3$ jonów terbu. Wyniki badań przedstawiono w czasopiśmie *Scientific Reports*. Zauważono w badanym układzie możliwość wykorzystania procesów międzyjonowych do poprawy

właściwości termometrycznych poprzez aktywowanie procesów relaksacji krzyżowej oraz poprawę stosunku sygnału do szumu przy monitorowaniu innego pasma emisyjnego odpowiadającego przejściu $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ jonów Tb^{3+} o wysokim współczynniku rozgałęzienia luminescencji. W tym przypadku określono współczynnik intensywności luminescencji LIR dla pasma $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$ (Tb^{3+}) w zakresie zielonym podczas wzbudzenia linią 377 nm (przejście $^7F_6 \rightarrow ^5D_3$, proces GSA) i linią 413 nm (przejście $^7F_5 \rightarrow ^5D_3$, proces ESA). Zaproponowano jednopasmowy ratiometryczny termometr oparty na nanokryształach $KLaP_4O_{12}:100\%Tb^{3+}$, dla którego maksymalna czułość temperatury S_r wynosi $3.2\%/^{\circ}C$ w temperaturze $T = 190^{\circ}C$.

Przeprowadzono również analizę wpływu innych procesów zależnych od temperatury na zjawisko absorpcji ze stanu wzbudzonego ESA i właściwości termometryczne. Określono między innymi efekty wytrącania energii stanu emitującego poprzez transfer nośników do pasma przewodnictwa w wieloskładnikowych tlenkowo-fluorkowych szklach tellurynowych na bazie $TeO_2-ZnF_2-PbO-Nb_2O_5$ zawierających jony terbu ($TZPN:Tb^{3+}$). Stwierdzono, że mimo niekorzystnie niskiej energii fononowej tych układów szklistych (nie sprzyja procesom absorpcji ze stanu wzbudzonego ESA i termometrii SBR) utrzymuje się relatywnie wysoka czułość około $2\%/^{\circ}C$ w szerokim zakresie temperatur od $-25^{\circ}C$ do $350^{\circ}C$. Wyniki badań zaprezentowano w pracy opublikowanej w czasopiśmie *Journal of Alloys and Compounds*. Wykazano także korzystny wpływ procesu transferu energii typu metal-metal MMCT (ang. *Metal-to-Metal Charge Transfer*) na właściwości termometryczne mikrokryształicznych związków wolframianów $KGd(WO_4)_2:Tb^{3+}$. Na podstawie współczynnika intensywności luminescencji LIR dla pasma $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$ jonów Tb^{3+} przy wzbudzenia 377 nm (proces GSA) oraz 413 nm (proces ESA) wyznaczono czułość temperatury. Jej maksymalna wartość dla wolframianu $KGd(WO_4)_2:80\%Tb^{3+}$ wynosi $S_r = 1.63\%/^{\circ}C$ w temperaturze $T = 80^{\circ}C$. Wyniki przedstawiono w pracy opublikowanej w *Journal of Physical Chemistry C*.

W kolejnej pracy opublikowanej w czasopiśmie *ACS Applied Materials & Interfaces* omówiono wyniki badań dla nanokryształów fosforanu potasu $KTbP_4O_{12}$ (KTP) podwójnie domieszkowanych jonami Tb^{3+}/Eu^{3+} oraz Tb^{3+}/Cr^{3+} . Poddano analizie proces transferu energii wzbudzenia pomiędzy tymi dwoma różnymi rodzajami jonów domieszki oraz określono jego wpływ na proces absorpcji ze stanu wzbudzonego ESA jonów terbu. Zaobserwowano transfer energii w kierunku $Tb^{3+} \rightarrow Eu^{3+}$ i $Tb^{3+} \rightarrow Cr^{3+}$. Autorka wykazała możliwość uzyskania bardzo wysokiej czułości odczytu temperatury poprzez monitorowanie wzajemnych zmian intensywności pasm emisyjnych jonów Tb^{3+} i jonów współdomieszki (lantanowca lub metalu przejściowego).

Dla układu z jonami Tb^{3+}/Eu^{3+} określono współczynnik intensywności luminescencji LIR, jako stosunek intensywności pasm ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_3$ (Tb^{3+}) do ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ (Eu^{3+}) podczas wzbudzenia linią 416 nm, które odpowiada przejściom: ${}^7F_5 \rightarrow {}^5D_3$ jonów Tb^{3+} ze stanu wzbudzonego (proces ESA) oraz ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_3$ jonów Eu^{3+} ze stanu podstawowego (proces GSA). Uzyskano maksymalną czułość $S_r = 1.36\%/^{\circ}C$ w temperaturze $T = 140^{\circ}C$. Dla układu z jonami Tb^{3+}/Cr^{3+} wyznaczono współczynnik LIR jako stosunek intensywności pasm emisyjnych ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ (Tb^{3+}) do ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$ (Cr^{3+}) przy wzbudzenia linią 413 nm. Uzyskano maksymalną czułość $S_r = 2.75\%/^{\circ}C$ w temperaturze $T = 100^{\circ}C$.

Dwie ostatnie prace z cyklu będącego podstawą niniejszej rozprawy doktorskiej dotyczą właściwości emisyjnych i termometrycznych nanokryształów fosforanowych $KLaP_4O_{12}$ oraz proszków fluorkowych LaF_3 aktywowanych pojedynczo jonami Pr^{3+} . W pracy opublikowanej w czasopiśmie *Advanced Photonics Research* przedstawiono wyniki badań termometrycznych dla jonów Pr^{3+} w nanokryształach $KLaP_4O_{12}$ emitujących w zakresie żółtym i czerwonym. Przy zastosowaniu długości fali wzbudzającej przejście ${}^3H_4 \rightarrow {}^3P_2$ ze stanu podstawowego (proces GSA), zaobserwowano spadek intensywności emisji ze wzrostem temperatury. Całkowicie odmienną sytuację zauważono dla wzbudzenia dopasowanego do procesu ESA związanego z przejściem ${}^3H_5 \rightarrow {}^3P_1$ trójwartościowych jonów Pr^{3+} . W tym przypadku zaobserwowano termicznie aktywowane wzmacnianie luminescencji. Autorka zwróciła szczególną uwagę na wpływ stężenia jonów aktywatora (Pr^{3+}) na właściwości tych układów ze względu na obecność procesów relaksacji krzyżowej. Maksymalną czułość $S_r = 1.75\%/K$ w temperaturze $T = 573.15 K$ uzyskano dla nanokryształów $KLaP_4O_{12}$ zawierających 2% Pr^{3+} , które emitują światło w zakresie żółtym związane z przejściem ${}^1D_2 \rightarrow {}^3H_4$ jonów praeodymu.

Doktorantka zaproponowała również jednopasmowy ratiometryczny termometr emisyjny w zakresie niebieskim umożliwiający odczyt temperatury. Badania właściwości emisyjnych ze szczególnym uwzględnieniem termometrii luminescencyjnej przeprowadziła dla proszków fluorkowych LaF_3 domieszkowanych jonami Pr^{3+} . Czułość zawiera się w przedziale 5-6%/K w niskiej temperaturze i jest praktycznie niezależna od stężenia aktywatora. Wyniki badań opublikowano w czasopiśmie *New Journal of Chemistry*.

Autorka uzyskała bardzo obszerny zbiór wyników badań związanych z termometrią luminescencyjną dla różnych związków nieorganicznych: od szkieł i mikrokrystalicznych proszków do nanomateriałów. Analizując pracę doktorską Pani Joanny Stefańskiej należy podkreślić właściwy dobór metod badawczych, szeroki zakres wykonanych pomiarów oraz merytoryczną i rzetelną dyskusję otrzymanych wyników badań.

Z lekturą pracy doktorskiej związane są poniższe dwie uwagi:

1. W przeciwieństwie do proszków LaF_3 i mikrokrystalicznych wolframianów ($0.3 \mu\text{m}$) związki fosforanowe $\text{KLaP}_4\text{O}_{12}$ otrzymano w skali nanometrycznej. Nie znalazłem jednak informacji na temat rozmiaru badanych nanocząstek. Czy występuje efekt aglomeracji. Właściwości luminescencyjne są różne dla układów mikro- i nano-krystalicznych: krytycznie zależą od wielkości krystalitów. Czy rozmiar krystalitów $\text{KLaP}_4\text{O}_{12}$ będzie miał znaczący wpływ na procesy absorpcji ze stanu wzbudzonego ESA i właściwości termometryczne?
2. Autorka wykazała obecność procesów transferu energii wzbudzenia w nanokryształach $\text{KTbP}_4\text{O}_{12}$ podwójnie domieszkowanych jonami $\text{Tb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ i $\text{Tb}^{3+}/\text{Cr}^{3+}$. Jaka była wydajność transferu energii $\text{Tb}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ oraz $\text{Tb}^{3+} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$?

W podsumowaniu stwierdzam, że poziom prezentowanych i diskutowanych w rozprawie wyników badań jest wysoki. Badania były wykonywane w ramach projektu naukowego finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki. Prace wchodzące do cyklu, związane bezpośrednio z tematyką rozprawy doktorskiej zostały opublikowane w renomowanych czasopismach o zasięgu międzynarodowym. We wszystkich siedmiu artykułach Doktorantka jest korespondującym i pierwszym autorem. Na uwagę zasługuje opublikowanie wyników badań w prestiżowym czasopiśmie ACS Applied Materials & Interfaces o bardzo wysokim współczynniku wpływu ($\text{IF} = 8.758$). Jest także współautorem kolejnych siedmiu publikacji, które nie są związane z rozprawą doktorską.

Przedstawiona mi do recenzji rozprawa doktorska Pani mgr inż. Joanny Stefańskiej spełnia wymagania ustawowe dotyczące nadawania stopni i tytułów naukowych i wnioskuję do Rady Naukowej Instytutu Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych Polskiej Akademii Nauk we Wrocławiu o dopuszczenie Doktorantki do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Biorąc pod uwagę Jej dorobek naukowy, obszerny zbiór uzyskanych wyników badań i ich dyskusję, wartość naukową pracy wykraczającą wyraźnie ponad poziom przeciętny, umiejętne wykorzystanie metod badawczych do pełnej charakterystyki materiałów i interpretację zachodzących w nich procesów związanych bezpośrednio z termometrią luminescencyjną wnioskuję o wyróżnienie rozprawy doktorskiej Pani mgr inż. Joanny Stefańskiej.

Wojciech Pisarski