

Warszawa, 22.08.2021 r.

prof. dr hab. inż. Michał Malinowski  
Wydział Elektroniki i Technik Informatycznych PW  
m.malinowski@elka.pw.edu.pl

**Recenzja pracy doktorskiej mgr Joanny Stefańskiej,  
zatytułowanej: "Synthesis and analysis of the temperature influence on excited state  
absorption process in phosphors doped with Tb<sup>3+</sup> and Pr<sup>3+</sup> ions for applications in  
luminescence thermometry"**

Praca doktorska Pani mgr Joanny Stefańskiej została wykonana w Instytucie Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych Polskiej Akademii Nauk we Wrocławiu. Promotorem rozprawy, napisanej w języku angielskim, jest dr hab. Łukasz Marciniak, prof. INTIBS.

Rozprawa obejmuje zestaw siedmiu spójnych tematycznie, współautorskich artykułów opatrzony obszernym, 76 stronicowym referatem, na który składają się; wstęp, opis badanych związków, metod ich syntezy i zastosowanych metod badawczych, omówienie i dyskusja uzyskanych wyników oraz podsumowanie, w którym Autorka przedstawiła w skrócie najważniejsze osiągnięte cele. Dobór przywoływanej literatury, w liczbie 112 pozycji, uważam za właściwy. Obejmuje on zarówno najnowsze wyniki badań jak i prace podstawowe oraz dotyczy wszystkich najważniejszych wątków pracy, jasno pokazując, że Autorka jest dobrze zaznajomiona z podstawami i metodologią badań, uwzględniającą syntezę materiałów, pomiary spektroskopowe, komplementarność stosowanych technik oraz analizę teoretyczną. W rozprawie przedstawiono również wykaz publikacji i wystąpień konferencyjnych Doktorantki. Jest ona współautorką 14 artykułów naukowych (7 z tematyki doktoratu), wyniki prezentowała na 6 konferencjach i uczestniczyła w realizacji projektu finansowanego przez NCN. Dorobek ten należy docenić i wysoko ocenić.

Artykuły, stanowiące treść rozprawy, opublikowano w prestiżowych czasopismach naukowych, takich jak: Applied Nano Materials, Scientific Reports, Journal of Alloys and Compounds, The Journal of Physical Chemistry, Applied Materials and Interfaces, Advanced Photonics Research oraz Royal Society of Chemistry charakteryzujących się wysokim współczynnikiem wpływu (IF dla większości czasopism przewyższa 4, a IF Applied Materials and Interfaces wynosi 8.758). Należy zauważyć, że we wszystkich publikacjach Pani Joanna Stefańska jest pierwszą autorką, a w sześciu z wymienionych publikacji jest korespondującym autorem. Ponadto, na podstawie załączonych oświadczeń współautorów informujących o ich indywidualnym wkładzie w odniesieniu do syntezy materiałów, wykonania pomiarów i interpretacji wyników nie mam wątpliwości co do wiodącej roli Doktorantki w przygotowaniu tych artykułów.

Uważam, że rozprawa doktorska jest napisana w sposób jasny i przejrzysty oraz starannie zredagowana. Proporcje pomiędzy zagadnieniami o charakterze podstawowym i

technologicznym, a opisem badań własnych Autorki zostały, moim zdaniem, właściwie wyważone.

Tematyka przedstawionej rozprawy dotyczy termometrii luminescencyjnej. Ta bezdotykowa metoda bazuje na pomiarze fotoluminescencji i analizie jej cech spektralnych pozwalając na określenie temperatury w bardzo szerokim zakresie, od temperatur helowych do ponad 1500 K. Wybór tematyki badawczej rozprawy oceniam wysoko, uważam ją za niezwykle interesującą i aktualną, posiadającą również bardzo duże znaczenie aplikacyjne. Obecnie prowadzone na świecie badania mają na celu zwiększenie zakresu, czułości i dokładności metod luminescencyjnego pomiaru temperatury, i w ten nurt badań wpisuje się rozprawa Pani Joanny Stefańskiej.

Cele przedstawionej rozprawy obejmowały;

- syntezę różnych luminoforów domieszkowanych jonami  $Tb^{3+}$  lub  $Pr^{3+}$  w celu wyselekcjonowania materiałów wskazujących wydajną, zależną od temperatury, luminescencję będącą wynikiem procesu absorpcji z poziomu wzbudzonego (ESA),
- badania, w szerokim zakresie temperatur, właściwości strukturalnych, morfologicznych i optycznych wybranych luminoforów,
- analizę wyników eksperymentalnych pod kątem wpływu temperatury na procesy optyczne i parametry materiałowe mające ostatecznie wpływ na emisję jonów  $Tb^{3+}$  i  $Pr^{3+}$  w warunkach pobudzenia na drodze absorpcji z poziomu wzbudzonego,
- porównanie wyników doświadczalnych z wynikami symulacji komputerowych w celu pogłębienia wiedzy o wpływie temperatury, parametrów materiałowych i koncentracji domieszek (w tym ko-domieszek) na charakterystyki spektralne,
- wykorzystanie, nabytej podczas prowadzenia badań, wiedzy w celu opracowania nowych materiałów luminescencyjnych, wykorzystujących silnie zależny termicznie proces ESA jonów lantanowców, o właściwościach przewyższających aktualnie znane układy, do wybranych zastosowań w termometrii luminescencyjnej.

W badaniach opisanych w niniejszej rozprawie wykorzystano następujące związki: cztero-fosforany (typu  $KLaP_4O_{12}$ ), wolframiany (typu  $KGd(WO_4)_2$ ), szkła oksyfluoro-tellurytowe oraz fluorki (typu  $LaF_3$ ). Materiały te domieszkowano różnymi stężeniami jonów  $Tb^{3+}$  lub  $Pr^{3+}$ , również z dodatkiem ko-domieszek w postaci jonów  $Eu^{3+}$  lub  $Cr^{3+}$ . Tak więc badania przeprowadzone zostały dla materiałów luminescencyjnych o różnej morfologii poczynając od nanomateriałów, poprzez mikrokrystaliczne proszki, aż po szkła.

Rozprawa zawiera bogaty materiał doświadczalny otrzymany przy wykorzystaniu szerokiego spektrum technik pomiarowych obejmującego: spektroskopię rentgenowską z dyspersją energii, dyfrakcję rentgenowską, transmisyjną mikroskopię elektronową, rozpraszanie Ramana, atomową spektrometrię emisyjną ze wzbudzeniem w plazmie indukowanej, pomiary widm wzbudzenia, emisji i transmitancji, kinetykę i wydajność kwantową fotoluminescencji. Należy podkreślić, że wiele z tych pomiarów przeprowadzono w dosyć szerokim zakresie temperatur w celu dokładnej analizy zależności termicznej

procesu ESA i oceny możliwości zastosowania wybranych luminoforów w termometrii luminescencyjnej. W ramach badań stworzono również autorskie oprogramowanie pozwalające na rozwiązywanie układu dynamicznych równań stanu, opisujących zmiany w populacji poziomów energetycznych jonów  $Tb^{3+}$ .

W sposób bardzo systematyczny i staranny Autorka scharakteryzowała serię wytworzonych materiałów, badania były prowadzone dla materiałów o różnym składzie, zarówno jeśli chodzi o jon lantanowca jak i koncentrację jonów ko-domieszki, w dosyć szerokim zakresie temperatur.

Ponieważ, znaczna część wyników, uzyskanych w trakcie realizacji pracy, została już opublikowana we wspomnianych wcześniej 7 artykułach w czasopismach o wysokiej renomie naukowej, a tym samym były poddane wnikliwym i krytycznym recenzjom, a następnie zweryfikowane przez międzynarodowe środowisko naukowe, czuję się zwolniony przed ich ponownym szczegółowym omawianiem. Poniżej chciałbym wskazać najważniejsze osiągnięcia oraz wątki rozprawy, zasługujące moim zdaniem na szczególną uwagę i podkreślenie. Należą do nich;

- przeprowadzenie syntezy różnego typu luminoforów domieszkowanych, w szerokim zakresie koncentracji, jonami  $Tb^{3+}$  lub  $Pr^{3+}$ . Cztero-fosforany (typu  $KLaP_4O_{12}$ ) i fluorki (typu  $LaF_3$ ) w postaci proszkowej otrzymano metodą współstrąceniową (coprecipitation method), natomiast wolframiany (typu  $KGd(WO_4)_2$ ), również w postaci proszkowej, otrzymano metodą sol-gel. Ponadto przeprowadzono syntezę szkielek oksyfluorotellurytowych,
- wyznaczenie, na podstawie przeprowadzonych badań, a następnie modelowania, zależności temperaturowych szeregu procesów, takich jak np. relaksacja bezpromienista, relaksacja skrośna, transfer energii, wpływających na zjawisko absorpcji ze stanów wzbudzonych jonów  $Tb^{3+}$  i  $Pr^{3+}$ ,
- zademonstrowanie idei bezdotykowego odczytu temperatury oraz 2D mapowania temperatury z wykorzystaniem procesów absorpcji w stanie wzbudzonym (ESA) w miejsce podejścia konwencjonalnego wykorzystującego pomiar stosunku natężenia linii widmowych (ang. fluorescence intensity ratio (FIR)) bądź pomiar czasu zaniku luminescencji. Wskazano na zalety opracowanej metody w stosunku do znanych systemów, wynikające między innymi ze wzrostu intensywności wzbudzonej na drodze ESA luminescencji wraz z temperaturą,
- przedstawienie pierwszego jednopasmowego ratiometrycznego (ang. single band ratiometric, SBR) termometru luminescencyjnego umożliwiającego odczyt temperatury poprzez pomiar względnej intensywności pojedynczego pasma emisyjnego jonów  $Tb^{3+}$  związanego z przejściem  $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$ , przy zastosowaniu długości fali wzbudzającej dopasowanej kolejno do przejść z poziomu podstawowego (GSA)  $^7F_6 \rightarrow ^5D_4$  i wzbudzonego (ESA)  $^7F_5 \rightarrow ^5D_4$ ,
- pogłębiona analiza istoty transferu energii pomiędzy dwoma różnymi rodzajami jonów ko-domieszki oraz jego wpływu na proces ESA jonów  $Tb^{3+}$ . Jon  $Eu^{3+}$  został wyselekcjonowany jako przedstawiciel lantanowców, natomiast jako jon  $Cr^{3+}$  jako

przedstawiciel metalu przejściowego. Wykazano, że możliwe jest uzyskanie bardzo wysokiej czułości odczytu temperatury poprzez monitorowanie wzajemnych zmian intensywności pasm emisyjnych jonów  $Tb^{3+}$  oraz jonów ko-domieszki,

- wykazanie możliwości wykorzystania procesów międzyjonowych do poprawy właściwości termometrycznych. Badania takie przeprowadzono używając wzbudzenia dopasowanego do przejść na poziom  $^5D_3$  jonu  $Tb^{3+}$ , co umożliwiło aktywowanie procesu relaksacji krzyżowej  $\{^5D_3, ^7F_6\} \rightarrow \{^5D_4, ^7F_0\}$ . W tym przypadku nastąpiła możliwość monitorowania innego pasma emisyjnego odpowiadającego przejściu  $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$  o wysokim współczynniku rozgałęzienia luminescencji, zwiększając stosunek sygnału do szumu.

W rozprawie Pani Joanny Stefańskiej nie zauważyłem istotnych błędów merytorycznych. Moje nieliczne uwagi, pytania i sugestie, w tym o charakterze dyskusyjnym, dotyczą następujących zagadnień:

- wyraźnego uzasadnienia wyboru matryc dla luminoforów będących przedmiotem rozprawy oraz wyboru domieszek optycznych,
- pewnym mankamentem pracy jest dla mnie brak w podsumowaniu ostatecznej konkluzji, wynikającej z całego przedstawionego cyklu publikacji, dotyczącej wskazania najbardziej obiecującego, z punktu widzenia metody SBR, układu matryca-aktywator oraz wskazania jego parametrów ilościowych, takich jak koncentracje domieszek, czułość, zakres mierzonych temperatur, krzywa kalibracji, .... ,
- wpływu morfologii badanych luminoforów (nanomateriał, mikrokrystaliczny proszek, szkło) na ich właściwości istotne z punktu widzenia zastosowań w termometrii luminescencyjnej, a szczególnie technice SBR,
- dla wielu zastosowań istotna jest konstrukcja wydajnych luminescencyjnych termometrów, które mogą pracować w szerokim zakresie temperatur, szczególnie obejmującym wysokie temperatury. Przedstawione w rozprawie badania obejmowały zakres temperatur do około 350 K. Byłbym zobowiązany za komentarz dotyczący wykorzystania techniki SBR i badanych luminoforów w zakresie wysokich temperatur.

Podsumowując, praca stanowi samodzielny, oryginalny i ciekawy dorobek naukowy Autorki. Dowodzi dużej biegłości Doktorantki w zakresie fizyki zjawisk zachodzących w domieszkowanych jonami lantanowców materiałach dielektrycznych, technik eksperymentalnych oraz metod ich analizy. Dodatkowo, otrzymane materiały były badane pod kątem zastosowań w nowych systemach termometrii luminescencyjnej, co jest ważną i ciągle aktualną dziedziną badań i wpisuje się w ogólnościatowe poszukiwania nowych funkcjonalnych luminoforów.

Stwierdzam, że rozprawa doktorska Pani mgr Joanny Stefańskiej spełnia wymagania ustawy o tytule i stopniach naukowych niezbędne dla uzyskania stopnia doktora i wnoszę o dopuszczenie jej Autorki do publicznej obrony pracy, a w przypadku pozytywnego jej zakończenia, ze względu na nowatorski i wszechstronny charakter badań oraz istotny dorobek naukowy Doktorantki, wnoszę o wyróżnienie rozprawy.

