



Prof. dr hab. Stefan Lis
Zakład Ziem Rzadkich
tel. (+48-61) 829 1679

Poznań, 15.07.2021

Recenzja

rozprawy doktorskiej mgr inż. Karoliny Elżbieciak-Piecki "*The investigation of influence of crystal field strength on relative sensitivity of Cr³⁺ doped nanocrystalline luminescent thermometers*"

Recenzowana praca doktorska Pani mgr inż. Karoliny Elżbieciak-Piecki została wykonana w Instytucie Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN we Wrocławiu. Promotorem rozprawy był dr hab. Łukasz Marciniak, prof. INTiBS.

Określony w tytule temat rozprawy doktorskiej dotyczył badań nad syntezą oraz dogłębnym scharakteryzowaniem nanomateriałów pod względem fotofizycznym, w aspekcie projektowania termometrów luminescencyjnych, opartych o emisję jonów Cr³⁺ w szeregu różnych nanokrystalicznych matryc. Badane matryce obejmują wieloskładnikowe związki tlenkowe glinianów, galanów i skandanów ziem rzadkich, tzn. granaty: Gd₃Al₅O₁₂ (GAG), Gd₃Ga₅O₁₂ (GGG) i ich struktury mieszane Gd₃Al_{5-x}Ga_xO₁₂, Y₃Al₅O₁₂ (YAG), Y₃Ga₅O₁₂ (YGG), Y₃Al₂Ga₃O₁₂ (YAGG) i La₂LuGa₅O₁₂ (LLGG) oraz perowskity: LaScO₃ (LSP) i YAlO₃ (YAP). Wymienione matryce domieszkowane były jonami Cr³⁺, o stałym lub zmiennym stężeniu, oraz w wybranych przypadkach współdomieszkowane jonami Nd³⁺ o tym samym stężeniu lub o zmiennym stężeniu tego jonu, jak w przypadku matrycy LLGG. Natomiast w przypadku perowskitu LaScO₃ domieszkowanego Cr współdomieszkę stanowiły różne jony ziem rzadkich (o takim samym stężeniu). Warto w tym miejscu wyeksponować ogromną liczbę 98 matryc, zsyntetyzowanych i szczegółowo zbadanych przez Doktorantkę, co świadczy o ogromnym zakresie wykonanej pracy eksperymentalnej.

Rozprawa doktorska mgr inż. Karoliny Elżbieciak-Piecki obejmuje zestaw pięciu spójnych tematycznie współautorskich publikacji, oznaczonych jako P1-P5, które ogłoszone zostały w najbardziej prestiżowych czasopismach naukowych, takich jak: **(P1)** Sensors and Actuators B (2018); **(P2)** Frontiers in Chemistry (2018); **(P3)** New Journal of Chemistry (2019); **(P4)** Chemical Engineering Journal (2021); oraz **(P5)** Physical Chemistry Chemical Physics (2020). Są to czasopisma naukowe charakteryzujące się bardzo wysokim i wysokim

współczynnikiem wpływu (IF). Całkowity IF tych 5 artykułów wynosi 28,16, co daje średnią wartość $IF = 5,63$ na jeden artykuł. Należy zauważyć, że we wszystkich tych publikacjach mgr inż. Karolina Elżbieciak-Piecka jest pierwszym i korespondującym autorem. Prace te są współautorskie, z liczbą autorów od 2 do 4. Na podstawie załączonych oświadczeń mam pełną jasność, że rola Doktorantki w wykonanych pracach badawczych, opracowaniu uzyskanych wyników i ich krytycznej dyskusji, oraz stworzeniu omawianych artykułów naukowych była wiodąca.

Głównym celem tego cyklu prac są przedstawione w dysertacji badania, skupiające się na bardzo wnikliwej analizie wpływu siły pola krystalicznego na względną czułość nanokrystalicznych termometrów luminescencyjnych domieszkowanych jonami Cr^{3+} . Doktorantka jasno cel ten określiła i zrealizowała zadania badawcze polegające na zbadaniu:

1. Wpływu stechiometrii użytej matrycy na względną czułość termometrów luminescencyjnych bazujących na jonie Cr^{3+} , [praca **P1**];
2. Wpływu stężenia domieszek na czułość względną termometrów luminescencyjnych opartych na Cr^{3+} , [praca **P2**];
3. Optymalizacji stechiometrii matrycy i stężenia jonów domieszkujących, [praca **P3**];
4. Wpływu współdomieszkowania jonami lantanowców na lokalne środowisko wokół jonów Cr^{3+} , [praca **P4**]; oraz
5. Określeniu wpływu natężenia pola krystalicznego i metod wyznaczania luminescencyjnych z czasem życia (zaniku luminescencji) na czułości względne termometrów [praca **P5**].

Rozprawa doktorska mgr inż. Karoliny Elżbieciak-Piecki jest zwięzłym, dobrze przemyślanym komentarzem do pięciu wymienionych powyżej publikacji. Autorka na początku tego opracowania przedstawiła cel pracy i zamieściła kolejno: streszczenia rozprawy w języku polskim i angielskim oraz swój dorobek naukowy. Dalsza część dysertacji składa się ze wstępu i części teoretycznej, w której Doktorantka przybliży czytelnikowi, w sposób zwięzły, tematykę i obiekty badań. Prezentuje aspekty strukturalne i spektroskopowe badanych materiałów, termometrię luminescencyjną oraz przedstawia część doświadczalną wspartą opisem syntez badanych nanokrystalitów domieszkowanych jonem Cr^{3+} i stosowaną aparaturę badawczą. Następnie prezentuje uzyskane wyniki badań wraz z dyskusją, załączając pliki pdf 5 artykułów naukowych będących podstawą dysertacji Doktorantki, oraz cytowaną

literaturę, składającą się ze starannie wyselekcjonowanych 157 pozycji. Całość tego opracowania zawarta jest na 181 stronach. Wszystkie części recenzowanej rozprawy doktorskiej są przedstawione we właściwej wzajemnej proporcji. Część teoretyczna pracy oraz komentarze do pięciu artykułów naukowych są jednocześnie cennym wprowadzeniem do tematyki badań prowadzonych oraz dobrze wyważonym komentarzem do publikowanych prac. Prace te (P1-P5), przed ich ogłoszeniem zostały poddane bardzo wnikliwym recenzjom, nie widzę uzasadnienia, aby je ponownie szczegółowo omawiać. Chciałbym podkreślić, że całość pracy doktorskiej czytałem z ogromnym zainteresowaniem. Mam jednak pewne drobne zastrzeżenia do przedłożonego komentarza, o czym jeszcze wspomnę.

Mgr Karolina Elżbieciak-Piecka w sposób konsekwentny i skrupulatny zrealizowała ambity cel swojej rozprawy doktorskiej, wykonując wszystkie zaplanowane zadania badawcze. Autorka rozprawy uzyskała szereg wartościowych i innowacyjnych wyników badań, popartych dogłębną analizą badanych nanomateriałów. Doktorantka określiła czynniki wpływające na natężenie pola krystalicznego w badanych matrycach domieszkowanych jonami Cr^{3+} i współdomieszkowanych jonami lantanowców, głównie Nd^{3+} , a ponadto zbadała wpływ natężenia pola krystalicznego na zmianę czułości względnej analizowanych termometrów luminescencyjnych. Odnoszą się one do określenia i zrozumienia korelacji pomiędzy parametrami materiałowym matrycy, takimi jak: jej stechiometria, odległość metal-tlen, stężenie jonów Cr^{3+} i jonów lantanowców (wbudowujących się w matrycę) w relacji do natężenia pola krystalicznego oraz właściwości spektroskopowych. Bardzo ważnym zagadnieniem było też zbadanie szybkości termicznego wygaszania luminescencji jonów Cr^{3+} , parametr ten jest bowiem kluczowy dla dokładności wskazań opracowanych nanotermometrów, w kontekście ich potencjalnych aplikacji. Do najważniejszych osiągnięć Doktorantki w ramach ocenianej dysertacji należy zaliczyć:

1. Wykazanie, że termometr luminescencyjny oparty o temperaturowo zależną zmianę intensywności szerokopasmowej emisji jonów Cr^{3+} odpowiadającej przejściu ${}^4\text{T}_{2(\text{g})} \rightarrow {}^4\text{A}_{2(\text{g})}$ jest bardziej przydatny do precyzyjnego, bezkontaktowego wyznaczenia temperatury, niż oparty o wąskie pasmo emisyjne odpowiadające przejściu ${}^2\text{E}(\text{g}) \rightarrow {}^4\text{A}_{2(\text{g})}$ (diagram Tanabe-Sagano). Potwierdzenie korzystnego wpływu

transferu energii $\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Nd}^{3+}$, który wskutek zwiększenia szybkości wygaszania luminescencji jonów Cr^{3+} powoduje zwiększenie czułości względnej (S_R) badanych termometrów luminescencyjnych.

2. Wykazanie, że materiały współdomieszkowane jonami Cr^{3+} i Nd^{3+} (w porównaniu do materiałów z domieszką jedynie Cr^{3+}) mają znacząco zawężony użyteczny zakres stężenia jonów Cr^{3+} , w którym obserwuje się luminescencję pochodzącą od tych jonów. Wpływa to znacząco na zwiększenie wartości czułości względnej (S_R), przykładowo materiał YAGG ($\text{Y}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$) wykazuje w temperaturze -50°C znaczący wzrost wartości czułości względnej od $S_R=1,3\%/^\circ\text{C}$ dla $\text{Y}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}:10\%\text{Cr}^{3+}$ do $S_R=2,2\%/^\circ\text{C}$ dla $\text{Y}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}:10\%\text{Cr}^{3+}, 1\%\text{Nd}^{3+}$.
3. Udowodnienie (praca **P3**), w oparciu o badania nad perowskitem LaScO_3 , że obecność współdomieszki jonu lantanowca w strukturze matrycy wpływa na zmianę długości wiązań w oktaedrze $[\text{CrO}_6]^{9-}$ poprzez oddziaływanie na lokalne pole krystaliczne w otoczeniu jonów Cr^{3+} . Zmiany siły pola krystalicznego prowadzą do zmiany przerwy energetycznej pomiędzy termicznie sprzężonymi poziomami wzbudzonymi ${}^2\text{E}_{(g)}$ i ${}^4\text{T}_{2(g)}$ jonów Cr^{3+} , wpływając na termiczne wygaszanie ich luminescencji.
4. Wyjaśnienie wpływu stężenia jonów domieszek Cr^{3+} i Nd^{3+} na względną czułość termometru luminescencyjnego wykorzystującego, jako parametr termometryczny, stosunek intensywności pasm emisyjnych tych jonów w matrycy o stechiometrii $\text{La}_2\text{LuGa}_5\text{O}_{12}$ charakteryzującej się najslabszym polem krystalicznym oraz najwyższą wartością czułości względnej spośród analizowanych materiałów. Określenie zmian strukturalnych w następstwie wbudowania się jonu lantanowca w strukturę matrycy, znacząco wpływających na temperaturową zależność luminescencji jonów Cr^{3+} .
5. Potwierdzenie, w procedurze wyznaczania czasów zaniku (stosując trzy różne metody: średnie czasy życia luminescencji, dopasowanie funkcji dwuwykładniczej oraz ratiometryczną), że najwyższe wartości czułości względnej uzyskuje się dla materiału $\text{La}_2\text{LuGa}_5\text{O}_{12}$ charakteryzującego się najniższą siłą pola krystalicznego.

Badania w ramach niniejszej rozprawy wykonane zostały bardzo profesjonalnie, systematycznie i z dużą precyzją. Oceniana praca jest interesująca i zawiera elementy nowości naukowej, na które wcześniej wskazałem. Lektura tej rozprawy przekonuje mnie, że Doktorantka potrafi właściwie zaplanować i skutecznie przeprowadzić realizację określonych

prac badawczych oraz podjąć kompetentną dyskusję naukową w konfrontacji z danymi dostępnymi w literaturze naukowej. Należy podkreślić, że czyni to korzystając w oparciu rozległy dostępny materiał źródłowy.

Role recenzenta jest oczywiście nie tylko podkreślanie zalet ocenianej pracy, ale również wskazanie uchybień, elementów o charakterze polemicznym lub wymagających skomentowania. Zacznę od kilku uwag i drobnych uchybień:

- Autorka nie przedstawia w streszczeniu w języku polskim nazewnictwa matryc, brakuje określenia nazw badanych wielotlenkowych związków glinianowych, galanowych i skandanowych.
- Uważam, że korzystnym dla przejrzystości rozprawy byłoby zamieszczenie indeksu stosowanych skrótów, badanych w dużej liczbie (98) matryc: granatów i perowskitów.
- Niefortunne są sformułowania wynikające z tłumaczenia streszczenia na język polski (efekt kalki językowej) np. *eksponencjalny*, *dwueksponencjalny* zamiast po prostu wykładniczy, lub *tempo* (wygaszania) zamiast szybkość, *spadek* (intensywności) zamiast zmniejszenie, obniżenie.

Chciałbym też zapytać o:

- Motywację wyboru jonu Nd^{3+} jako współdomieszki (Tabela 1) do badanych (matryc) materiałów opartych o jonu Cr^{3+} .
- Nie jest dla mnie do końca jasna motywacja wyboru perowskitu YAlO_3 (domieszkowanego Nd^{3+} o różnym stężeniu), w odróżnieniu od perowskitu LaScO_3 (domieszkowanego różnymi jonami Ln), gdzie uzasadnienie jest bardzo oczywiste (praca **P4**).
- Na właściwości optyczne jonów chromu wpływa siła pola krystalicznego matrycy, zgodnie z diagramem Tanabe-Sugano dla jonów o konfiguracji elektronowej d^3 , gdzie np. położenie stanu ${}^4T_{2g}$ jonów Cr^{3+} znacząco zależy od pola krystalicznego (słabego lub silnego). W pracy **P3** Autorka optymalizując skład matrycy $\text{La}_{3-x}\text{Lu}_x\text{Al}_{5-y}\text{Ga}_y\text{O}_{12}$ szczegółowo analizuje wpływ zastępowania jonów Al^{3+} przez jony Ga^{3+} (o większym promieniu jonowym) oraz zastępowania jonów domieszki Cr^{3+} (stałe i zmienne stężenie Cr) jonem f-elektronowym Nd^{3+} (zmienne stężenie Nd przy stałym stężeniu Cr) – uzyskując najwyższą wartość czułości względnej spośród analizowanych materiałów dla matrycy o składzie $\text{La}_2\text{LuGa}_5\text{O}_{12}:1\%\text{Cr}, 5\%\text{Nd}$. Interesującym byłoby

dowiedzieć się, czy współdomieszkowanie jonów Cr^{3+} , innym niż Nd^{3+} jonem lantanowca, może być dobrą alternatywą dla tej lub innej (wśród badanych) matrycy. Na ile diagram Tanabe-Sugano może być pomocny w takich przewidywaniach?

- Chciałbym też zapytać, czy Doktorantka, na podstawie dogłębnych badań przeprowadzonych w pracy P4, ma obserwacje i/lub przemyślenia odnoszące się do odpowiedniej matrycy i pary jonów Cr/Ln, w kontekście użycia korzystnych cech nanomateriału w termometrii luminescencyjnej?

Doktorantka w pełni osiągnęła postawiony cel pracy a uzyskane wyniki badań opublikowane zostały w najbardziej prestiżowych czasopismach o bardzo wysokim współczynniku oddziaływania IF. Należy z uznaniem wskazać, że mgr inż. Karolina Elżbiaciak-Piecka od początku jej naukowej kariery, tj. od roku 2018 doktorantka może wykazać w swoim naukowym CV już 10 pozycji, dla których uzyskała Indeks Hirscha 7 z liczbą cytowań 186. Dobitnie świadczy to o bardzo wysokiej wartości naukowej ogłoszonych prac i wielkiej aktywności publikacyjnej Doktorantki.

Rozprawa doktorska mgr inż. Karoliny Elżbiaciak-Piecki spełnia wszelkie wymogi stawiane rozprawom doktorskim zgodnie z Ustawą z dnia 14 marca 2003 roku oceniam jako bardzo dobrą i innowacyjną. W związku z powyższym wnioskuję do Rady Naukowej Instytutu Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN we Wrocławiu o **dopuszczenie mgr inż. Karoliny Elżbiaciak-Piecki do dalszych etapów przewodu doktorskiego**. Jednocześnie doceniając wysoką wartość naukową pracy doktorskiej, profesjonalny poziom wykonanych badań o innowacyjnym charakterze oraz z uwagi na ogromną ilość pracy włożonej w realizację tej rozprawy, popartej wyróżniającym się dorobkiem naukowym (łącznie 9 publikacji ogłoszonych w najbardziej prestiżowych czasopismach naukowych i rozdział w książce wydawnictwa Springer) Doktorantki, **zgłaszam wniosek o wyróżnienie tej rozprawy doktorskiej przez Radę Instytutu**.

