



Wroclaw, dn. 29.06.2021 r.

**dr hab. inż. Marcin Nyk, prof. PWr**  
Politechnika Wroclawska, Wydział Chemiczny,  
Katedra Inżynierii i Modelowania  
Materiałów Zaawansowanych  
Wyb. Wyspiańskiego 27  
50-370 Wroclaw  
[marcin.nyk@pwr.edu.pl](mailto:marcin.nyk@pwr.edu.pl)

## **RECENZJA**

rozprawy doktorskiej mgr inż. KAROLINY ELŻBIECIAK-PIECKI

pt.: „*The investigation of influence of crystal field strength on relative sensitivity of Cr<sup>3+</sup> doped nanocrystalline luminescent thermometers*”

wykonanej pod opieką naukową dr hab. Łukasza Marciniaka, prof. INTiBS PAN

Przedłożona do recenzji rozprawa doktorska powstała w Instytucie Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych Polskiej Akademii Nauk we Wrocławiu. Niniejsza dysertacja doktorska, na co zezwala obowiązująca ustawa o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki, została napisana w formie zbioru pięciu tematycznie spójnych opublikowanych artykułów w czasopismach naukowych. Wszystkie publikacje jednotematycznego cyklu prac zostały opublikowane w recenzowanych czasopismach anglojęzycznych o zasięgu międzynarodowym o wysokiej renomie wśród czasopism w obszarach chemii i nanotechnologii. Współczynnik oddziaływania czasopism w roku publikacji wynosi od 3 do 10. Wśród artykułów są prace opublikowane w czasopismach takich jak: *Sensors and Actuators B*, *Frontiers in Chemistry* czy *Chemical Engineering Journal*. Pod względem formalnym recenzowana praca liczy 181 stron tekstu, wliczając w to rysunki, tabele oraz bibliografię (157 pozycji) i podzielona została na 10 rozdziałów obejmujących min. wprowadzenie i cel pracy, opis teoretyczny, część eksperymentalną oraz podsumowanie. Według bazy naukowej *Scopus (Elsevier)* na dzień 28.06.2021r. Doktorantka opublikowała 9 recenzowanych prac z tzw. listy



*Filadelfijskiej* o zasięgu międzynarodowym (w tym 5 prac bezpośrednio związanych z rozprawą doktorską), które wszystkie były dotychczas niezależnie cytowane 155 razy. Indeks *Hirscha* mgr ELŻBIECIAK-PIECKI wg tego samego źródła wynosi 7. Ponadto Doktorantka 8 razy prezentowała otrzymane wyniki na krajowych i międzynarodowych konferencjach naukowych. W trakcie realizacji doktoratu Autorka realizowała jako kierownik jeden grant naukowy *Preludium* finansowany przez Narodowe Centrum Nauki oraz była wykonawcą w grantcie *First Team* finansowanym przez Fundację na rzecz Nauki Polskiej.

Dysertacja mgr ELŻBIECIAK-PIECKI poświęcona jest projektowaniu, a następnie otrzymywaniu wielofunkcyjnych nanokrystalicznych bezkontaktowych termometrów opartych o związki takie jak:  $Gd_3Al_{5-x}Ga_xO_{12}$ ,  $Y_3Al_2Ga_3O_{12}$ ,  $LaScO_3$ ,  $La_{3-x}Lu_xAl_{5-y}Ga_yO_{12}$  oraz granaty itrowo-aluminiowe. Dynamiczny rozwój przemysłu, inżynierii materiałowej, nanofotoniki i nanotechnologii, jak również postępująca miniaturyzacja prowadzą do ciągłej redukcji rozmiarów stosowanych struktur i materiałów. Rozwój nauk chemicznych i inżynierii materiałowej skutkuje coraz powszechniejszym stosowaniem materiałów o rozmiarach submikronowych, a w przypadku nanostruktur elementów o rozmiarach mniejszych niż 100 nm. Wiele z tych struktur posiada już istotne aplikacje komercyjne, podczas gdy inne są w sferze badań naukowych. Przykładem może być tutaj bezkontaktowa termometria luminescencyjna na bazie nanomateriałów, której rosnący wzrost zainteresowania jest obserwowany w ciągu ostatnich kilkunastu lat. Obecnie prowadzone na całym świecie prace mają na celu zwiększenie czułości termometrów luminescencyjnych w celu polepszenia wydajności pomiaru termicznego wykonanego przy ich użyciu. Dlatego też przedstawione w rozprawie doktorskiej badania, skupiają się na wnikliwej analizie wpływu siły pola krystalicznego matrycy na względną czułość nanokrystalicznych termometrów luminescencyjnych domieszkowanych jonami  $Cr^{3+}$  oraz współdomieszkowanych jonami pierwiastków ziem rzadkich. Cele badań zostały określone w sposób jasny i nie budzący zastrzeżeń. Prace badawcze zawarte w rozprawie są kompleksowe tzn. zawierają zarówno metody otrzymywania nanomateriałów, właściwą syntezę związków oraz ich pełną charakteryzację strukturalną, morfologiczną i optyczną. Ta wszechstronność jest niewątpliwie pozytywnym czynnikiem wyróżniającym pracę.



W pierwszej pracy cyklu pt.: „*Temperature sensitivity modulation through crystal field engineering in Ga<sup>3+</sup> co-doped Gd<sub>3</sub>Al<sub>5-x</sub>Ga<sub>x</sub>O<sub>12</sub>:Cr<sup>3+</sup>, Nd<sup>3+</sup> nanothermometers*” opublikowanej w *Sensors and Actuators B* oraz w pracy pt.: „*The impact of Cr<sup>3+</sup> doping on temperature sensitivity modulation in Cr<sup>3+</sup> doped and Cr<sup>3+</sup>,Nd<sup>3+</sup> co-doped Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>, Y<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>Ga<sub>3</sub>O<sub>12</sub> and Y<sub>3</sub>Ga<sub>5</sub>O<sub>12</sub> nanothermometers*” opublikowanej w *Frontiers in Chemistry*, Doktorantka opisuje zależność pomiędzy siłą pola krystalicznego, a określonymi parametrami materiałowymi. Na podstawie przeprowadzanych badań stwierdza, że ze względu na wzrost odległości międzyjonowej pomiędzy metalem podstawianym przez jony Cr<sup>3+</sup> a tlenem, zaobserwowano stopniowy spadek siły pola krystalicznego oddziałującego na jony Cr<sup>3+</sup> zlokalizowane w oktaedrycznych pozycjach krystalograficznych. Wspomniany wzrost odległości metal-tlen był wynikiem zastąpienia jonów o mniejszym promieniu jonowym Al<sup>3+</sup>, jonami o większym promieniu jonowym Ga<sup>3+</sup> w badanej matrycy Gd<sub>3</sub>Al<sub>5-x</sub>Ga<sub>x</sub>O<sub>12</sub>. Podobny efekt zaobserwowano w kolejnym podejściu gdzie wzrost stężenia jonów Cr<sup>3+</sup> przyczynił się do wydłużenia średniej odległości pomiędzy metalem a tlenem, prowadząc do obniżenia siły pola krystalicznego. W obu przypadkach, obserwowane obniżenie siły pola krystalicznego skutkowało wzrostem czułości względnej termometrów luminescencyjnych. Intensywność emisji jonu Nd<sup>3+</sup> w obydwu przypadkach została wykorzystana, jako wewnętrzny sygnał referencyjny. W kolejnej pracy pt.: „*Step by step designing of sensitive luminescent nanothermometers based on Cr<sup>3+</sup>, Nd<sup>3+</sup> co-doped La<sub>3-x</sub>Lu<sub>x</sub>Al<sub>5-y</sub>Ga<sub>y</sub>O<sub>12</sub> nanocrystals*” opublikowanej w *New Journal of Chemistry* Autorka optymalizuje, biorąc wnioski z poprzednich prac, właściwą stechiometrię materiału matrycy La<sub>3-x</sub>Lu<sub>x</sub>Al<sub>5-y</sub>Ga<sub>y</sub>O<sub>12</sub>, analizując zarówno molowy stosunek kationów La<sup>3+</sup> i Lu<sup>3+</sup> wbudowujących się w dodekaedryczną pozycję krystalograficzną jak i Al<sup>3+</sup> i Ga<sup>3+</sup> wbudowujących się w oktaedryczną pozycję krystalograficzną w matrycy. Dowodzi, że matryca o stechiometrii La<sub>2</sub>LuGa<sub>5</sub>O<sub>12</sub>, charakteryzujący się najsłabszym polem krystalicznym oraz najwyższą wartością czułości względnej spośród analizowanych materiałów. W kolejnym artykule z cyklu pt.: „*Structurally induced tuning of the relative sensitivity of LaScO<sub>3</sub>:Cr<sup>3+</sup> luminescent thermometers by co-doping lanthanide ions*” opublikowanym w *Chemical Engineering Journal*, Doktorantka bada temperaturową zależność luminescencji jonów Cr<sup>3+</sup> w perowskicie LaScO<sub>3</sub> dodatkowo współdomieszkowanym różnymi jonami lantanowca na +III stopniu utleniania tj. Nd<sup>3+</sup>, Eu<sup>3+</sup>, Ho<sup>3+</sup>, Tm<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup> i Pr<sup>3+</sup>. Dowodzi, że współdomieszka jonu lantanowca może służyć nie tylko jako wewnętrzny sygnał referencyjny, ale również mieć wpływ



na długość wiązania Cr-O i docelowo oddziaływać na siłę lokalnego pola krystalicznego w pobliżu jonów  $\text{Cr}^{3+}$ . W ostatniej pracy jednotematycznego cyklu pt.: “*Cr<sup>3+</sup> based nanocrystalline luminescent thermometers operating in a temporal domain*” opublikowanej w *Physical Chemistry Chemical Physics*, Pani Magister prezentuje niezwykle interesujące wyniki dotyczące termometrii luminescencyjnej opartej na termicznie indukowanym skracaniu się czasu życia luminescencji poziomu wzbudzonego  ${}^2E_{(g)}$  w jonach  $\text{Cr}^{3+}$ . Ponadto rozpatruje trzy różne procedury wyznaczania czasów zaniku luminescencji tj.: metodę średnich czasów życia luminescencji, metodę dopasowania funkcją dwueksponencjalną oraz metodę ratiometryczną; podkreślając, że odpowiedni wybór procedury analizy ma zasadniczy wpływ na otrzymane liczbowe wyniki parametru czułości względnej termometru. Otrzymane rezultaty potwierdziły wcześniej wyciągnięte wnioski, że najwyższe wartości czułości względnej otrzymano dla materiału charakteryzującego się najniższą siłą pola krystalicznego.

Analiza tak wielowymiarowej, ale jednocześnie spójnej lektury, jaką jest rozprawa doktorska Pani mgr KAROLINY ELŻBIĘCIAK-PIECKI, pozwala stwierdzić, że dostarcza ona wielu nowych oraz cennych informacji, rozbudzając jednocześnie ciekawość naukową recenzenta. Wyrazem tego mogą być następujące pytania i komentarze, do których mam nadzieję Doktorantka odniesie się podczas publicznej obrony:

- Na stronach 25-26 rozprawy Doktorantka opisuje definicję parametru wydajności kwantowej. W związku z tym pytanie brzmi, dlaczego w żadnej z prac cyklu czy też w samej rozprawie nie próbowano szacować lub zmierzyć i nie brano pod uwagę tego parametru? Jak według Doktorantki ważny i istotny jest ten parametr; oprócz parametru czułości temperaturowej; w potencjalnych zastosowaniach otrzymanych nanotermometrów w praktyce?
- Analizując temperaturowe charakterystyki względnej czułości we wszystkich analizowanych pracach cyklu można zaobserwować, że względna czułość termometru jest różna w różnym zakresie temperatur i dodatkowo niekonsekwentnie porównuje się ją dla różnych zakresów temperatur. Dla przykładu w pracy (P2) napisano: „*Therefore, the relative sensitivity of  ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$  to  ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$  emission intensity increases from  $S = 0.2\%/^{\circ}\text{C}$  for  $0.06\%\text{Cr}^{3+}$  to  $S = 2.2\%/^{\circ}\text{C}$  for  $30\%\text{Cr}^{3+}$  at  $9^{\circ}\text{C}$  in  $\text{Y}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$  nanocrystals, from*



*S = 0.027%/°C for 0.5%Cr<sup>3+</sup> to S = 2.7% for 10%Cr<sup>3+</sup> at -105 °C in Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> nanocrystals, and from S = 0.14%/°C for 0.5%Cr<sup>3+</sup> to S = 2% for 10%Cr<sup>3+</sup> at -78 °C in Y<sub>3</sub>Ga<sub>5</sub>O<sub>12</sub> nanocrystals*". W związku z tym czy właściwe jest korelowanie zmian stężenia domieszki Cr<sup>3+</sup> i względnej czułości wyznaczonej dla różnego zakresu temperatury?

- Na jakiej podstawie ustalane były stałe (zazwyczaj 1%) wartości stężenia domieszek jonów Ln<sup>3+</sup>?
- Czy wartości współczynników temperaturowej względnej czułości wyznaczone w podejściu bazującym na termometrii luminescencyjnej opartej na czasach życia (praca P5) były korelowane ze współczynnikami czułości uzyskanymi w metodzie opartej na intensywności Cr<sup>3+</sup> dla tych samych materiałów?
- Doktorantka zdecydowała się na formę rozprawy, którą stanowi jednotematyczny cykl publikacji. Jednakże w ocenie recenzenta zabrakło w niej bardziej ogólnego i całościowego podsumowania i porównania ze sobą wszystkich otrzymanych materiałów. Mianowicie dla przykładu cenną informacją np. w postaci odpowiedniej tabeli mogłaby być ocena mówiąca o tym, który z wielu otrzymanych materiałów krystalicznych ma największe prawdopodobieństwo zastosowania w praktyce i który z nich, na jaki zakres np. nisko temperaturowy (T < 0°C), fizyczno-biologiczny zakres temperaturowy (T ≈ od 0 do 50°C) czy wysoki zakres temperaturowy (T > 50°C) byłby najlepszy.
- W ocenie recenzenta niewłaściwe; co utrudniało czytanie; było wklejenie do tekstu rozprawy niskiej jakości i małych obrazów stron z opublikowanych w cyklu prac, zamiast zwyczajne dołączenie oryginalnych wydrukowanych stron maszynopisów.
- W całym rozdziale 10 zabrakło formatowania literatury tekstu w indeksy dolne i górne.

Podsumowując każdą część doktoratu przedłożonego przez Panią mgr KAROLINĘ ELŻBIECIAK-PIECKĘ oceniam poprawnie, wskazując na kompetencję doktorantki, umiejętność analizy i interpretacji wyników. Poruszana w dysertacji tematyka badawcza niewątpliwie wpisuje się w aktualne trendy światowej nauki w dziedzinie chemii, fizyki i nanotechnologii; i co ważne jest tematyką stosunkowo mało poznaną. Dużym atutem rozprawy było kompleksowe przebadanie właściwości fizyko-chemicznych wielu próbek wytworzonych samodzielnie przez Autorkę. Większość wyników prezentowanych w rozprawie już została opublikowana w pięciu dobrych



czasopismach m.in. takich jak: *Sensors and Actuators B* (IF-7) czy *Chemical Engineering Journal* (IF-10), a zatem przeszła przez krytyczne oceny zewnętrznych ekspertów. Łącznie Doktorantka opublikowała 9 artykułów z listy *JCR*. W trakcie realizacji doktoratu Autorka brała udział w dwóch grantach naukowych: raz jako kierownik i jeden raz jako współwykonawca projektu. Wyniki swoich prac prezentowała na licznych krajowych i międzynarodowych konferencjach naukowych. Badania zawarte w rozprawie są kompleksowe tzn. zawierają zarówno metody syntezy, sposoby strukturalnej modyfikacji, pełną ich charakteryzację fizyko-chemiczną oraz zastosowanie ich jako materiałów do bezkontaktowej termometrii luminescencyjnej. Ta wszechstronność jest niewątpliwie pozytywnym czynnikiem wyróżniającym pracę.

Biorąc pod uwagę wykonanie przez mgr KAROLINĘ ELŻBIECIAK-PIECKĘ wielu syntez funkcjonalnych nieorganicznych nanokrystalicznych matryc domieszkowanych  $\text{Cr}^{3+}$  oraz współdomieszkowanych jonami lantanowców wraz z ich modyfikacją strukturalną i optyczną oraz biorąc pod uwagę jakość oraz wysoki poziom Jej dorobku publikacyjnego oraz również to że, na swoje badania otrzymała grant naukowy z Narodowego Centrum Nauki, z pełnym przekonaniem wnioskuję do Rady Naukowej Instytutu Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN we Wrocławiu o wyróżnienie recenzowanej rozprawy doktorskiej.

Nie mam wątpliwości, że przedłożona mi do oceny rozprawa doktorska stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego oraz potwierdza ogólną wiedzę teoretyczną Kandydatki w zakresie chemii. Biorąc pod uwagę powyższą ocenę stwierdzam, że niniejsza rozprawa spełnia wymogi zwyczajowe i ustawowe stawiane pracom doktorskim przez aktualną „*Ustawę o stopniach naukowych i tytule naukowym*” i **wnioskuję o dopuszczenie magister KAROLINY ELŻBIECIAK-PIECKI** do dalszych etapów przewodu doktorskiego, w tym publicznej obrony rozprawy doktorskiej.