



Poznań, 24.06.2021

dr hab. Tomasz Grzyb, prof. UAM
Zakład Ziem Rzadkich
Wydział Chemii UAM
e-mail: tgrzyb@amu.edu.pl
tel.: +48 61 829 16 72

RECENZJA

Rozprawy doktorskiej mgr inż. Karoliny Knieć zatytułowanej:

„Synthesis and investigation of spectroscopic properties of nanocrystalline phosphors doped with vanadium – V^{3+} , V^{4+} , V^{5+} ions and iron Fe^{3+} ions for applications in luminescent thermometry”

Pani mgr inż. Karolina Knieć swoją rozprawę doktorską, będącą podstawą do ubiegania się o nadanie stopnia naukowego doktora w dyscyplinie nauki chemiczne, przedstawiła do recenzji w postaci spójnego tematycznie cyklu artykułów naukowych, które stanowią autorskie osiągnięcie Doktorantki. Praca została przygotowana w języku angielskim i ma charakter autoreferatu, w którym kopie artykułów naukowych poprzedzone są wstępem zawierającym informacje o celu i założeniach pracy, streszczenie oraz sporą podstawę teoretyczną pozwalającą na pełne zrozumienie istoty rozprawy doktorskiej, a także zyciorys naukowy Autorki. Całość przedstawionej rozprawy podzielona jest w logiczny i jasny sposób, strona za stroną, wciągając czytelnika w zagadnienia z zakresu teorii pola krystalicznego, spektroskopii jonów metali przejściowych oraz procesów przeniesienia energii. Część teoretyczna zawiera także obszerny rozdział opisujący zagadnienia termometrii optycznej. Autorka wyjaśniła w tej części na czym polega badane przez nią zjawisko zależnych od temperatury właściwości luminescencyjnych różnego typu materiałów, jakie efekty mają istotne znaczenie w termometrach optycznych, a także jakich zastosowań badanych zjawisk można oczekiwać. Pierwsza część doktoratu zakończona jest opisem zastosowanych metod badawczych oraz procedur otrzymywania badanych materiałów. Mimo, iż ostatnia część jest powtórzeniem informacji wchodzących w zawartość przedstawionych artykułów naukowych uważam, że zestawienie badanych materiałów wraz z krótkim opisem metod ich charakteryzacji ułatwia czytanie rozprawy i porządkuje przedstawione informacje. W kolejnej części rozprawy Doktorantka zawarła kopie ośmiu publikacji naukowych, w których przedstawione są wyniki badań będące podstawą ubiegania się o stopień doktora. Publikacje poprzedzone są rozdziałem zawierającym streszczenia każdej pracy z osobna, podsumowujące najważniejsze informacje zawarte w artykułach. Ponadto, Autorka po każdym streszczeniu zawarła krótki opis swojego udziału w powstawaniu zaprezentowanych publikacji.

Przedstawiona praca doktorska została wykonana pod opieką Pana dra hab. Łukasza Marciniaka, Prof. INTIBS PAN, w Instytucie Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN we Wrocławiu i dotyczy wykorzystania zjawiska zależnej od temperatury emisji jonów metali przejściowych

V^{n+} ($n = 5, 4, 3$) oraz Fe^{3+} w termometrii luminescencyjnej. Tematyka badawcza bez cienia wątpliwości wpisuje się w światowe trendy dotyczące poszukiwania bezdotykowych metod pomiaru temperatury, które mogą stanowić alternatywę w stosunku do metod konwencjonalnych, takich jak kamery termowizyjne. Termometry bazujące na zależnej od temperatury luminescencji mogą zostać wykorzystane w wielu dziedzinach, takich jak medycyna, technologia chemiczna i elektronika. Niewątpliwie przewagą termometrów optycznych jest możliwość oceny temperatury obiektu w dowolnym jego miejscu, a nie tylko samej powierzchni. Dodatkową zaletą jest też submikrometryczna rozdzielczość przestrzenna tego typu termometrów jeżeli wykorzystuje się do detekcji nanocząstki. To, w połączeniu z innymi istotnymi właściwościami termometrów optycznych, tj. ich stabilnością chemiczną czy stabilnością właściwości luminescencyjnych, pozwala obecnie na detekcję temperatury w organizmach żywych, dostosowując warunki, np. w leczeniu chorób nowotworowych metodami bazującymi na hipertermii. Dotychczas najczęściej badanymi układami jako potencjalnymi termometrami luminescencyjnymi były materiały domieszkowane jonami lantanowców. Tutaj warto podkreślić, iż rozprawa doktorska Pani mgr inż. Karoliny Knieć dotyczy materiałów alternatywnych dla tych domieszkowanych jonami lantanowców, co jest niewątpliwie nowatorskim ale też i obiecującym kierunkiem.

Doktorantka w rozprawie przedstawiła właściwości strukturalne, morfologiczne oraz spektroskopowe nanokrystalicznych materiałów domieszkowanych jonami V^{n+} i Fe^{3+} otrzymanych zmodyfikowaną metodą Pechiniego. Otrzymane wnioski bazują na dziesiątkach przeprowadzonych syntez materiałów domieszkowanych w różnym zakresie stężeń, a także stosując różne czasy i temperatury wygrzewania prekursorów badanych układów co pozwoliło, z jednej strony na optymalizację zastosowanych parametrów syntez ale przede wszystkim na wyciągnięcie wielu ważnych informacji z uzyskanych danych. Autorka nie ograniczyła się do jednego typu związków stanowiących matrycę dla domieszkowanych jonów i w przedstawionych artykułach można znaleźć kilkanaście różnych układów bazujących na glinianach i galanach metali ziem alkalicznych czy pierwiastków ziem rzadkich o strukturach: granatu, perowskitu czy spinelu. Była to bardzo duża baza do przeprowadzenia wielu interesujących eksperymentów.

Do najważniejszych wyników uzyskanych przez Panią Knieć z pewnością można zaliczyć:

- Odkrycie różnych stopni utlenienia jonów V^{n+} w badanych przez Doktorantkę układach, tj. V^{5+} , V^{4+} lub V^{3+} , w zależności od tego czy jony znajdują się na powierzchni czy wewnątrz nanokrystalów, a także zaobserwowanie zależnych od stopnia utlenienia właściwości spektroskopowych, a co za tym idzie także wpływu rozmiaru nanokrystalitów na obserwowaną luminescencję.
- Otrzymanie układów wykazujących temperaturowo-zależną luminescencję w oparciu o jony V^{n+} gdzie wykorzystano zmienność emisji tych jonów będących na jednym stopniu utlenienia w zależności od temperatury; wykorzystując stosunek intensywności dwóch typów jonów V^{n+} w funkcji temperatury czy wykorzystując jony lantanowców jako dodatkowe domieszki, stanowiące wewnątrz sygnał odniesienia i tym samym, umożliwiając określenie zależności stosunku pasm pochodzących od jonów V^{n+} do tych pochodzących od jonów lantanowca.
- Uzyskanie układów o zależnej od temperatury emisji jonów Fe^{3+} w ważnych dla badań biologicznych zakresach spektralnych, tj. optycznych oknach biologicznych oraz analiza wpływu symetrii otoczenia koordynacyjnego jonów Fe^{3+} na uzyskane właściwości termometrów.

- Zaproponowanie trzech typów termometrów luminescencyjnych bazujących na jonach Fe^{3+} , wykorzystując: (1) zmienną w funkcji temperatury luminescencję pojedynczego typu jonów Fe^{3+} , (2) zmienny stosunek pasm emisyjnych dwóch typów jonów, występujących w dwóch otoczeniach koordynacyjnych lub dwóch różnych jonów pomiędzy którymi zachodzi przeniesienie energii jak jony Fe^{3+} i Cr^{3+} , a także z wykorzystaniem drugiego centrum luminescencji, tj. jonów Nd^{3+} lub Tb^{3+} oraz (3) wykorzystując zależne od temperatury emisyjne czasy życia jonów Fe^{3+} .
- Powiązanie właściwości luminescencyjnych jonów Fe^{3+} oraz czułości uzyskanych na ich bazie termometrów z właściwościami strukturalnymi związku-gospodarza oraz z geometrią otoczenia koordynacyjnego jonów Fe^{3+} .

Cele pracy doktorskiej, które według mojej oceny były bardzo ambitne i wymagały dużego nakładu pracy Doktorantki, zostały osiągnięte z należytą starannością. Nie mam również wątpliwości, że sporą zasługę ma w tym także promotor, który jest uznanym specjalistą w zakresie projektowania nanotermometrów i stworzył doskonałe warunki dla rozwoju naukowego Pani mgr inż. Karoliny Knieć. Wyniki badań przeprowadzonych przez Doktorantkę zostały opublikowane w bardzo dobrych czasopiśmie, w tym w szczególności na uznanie zasługują artykuły P7 i P8 opublikowane w jednym z najlepszych czasopism w dziedzinie – *Journal of Materials Chemistry C* (współczynnik oddziaływania 7.059) i z pewnością tylko te dwa artykuły mogłyby być podstawą do ubiegania się Pani Knieć o stopień doktora. Na podkreślenie zasługuje także fakt, że we wszystkich ośmiu pracach Doktorantka jest pierwszą na liście autorów, a połowa z nich jest dwu-autorska lub opublikowana w niewielkim gronie co świadczy o wysokich kompetencjach i opanowaniu wielu umiejętności związanych z prowadzonymi badaniami. Oprócz tego Doktorantka może pochwalić się również czterema dodatkowymi artykułami naukowymi w bardzo dobrych czasopiśmie, takich jak *Journal of Alloys and Compounds* (współczynnik oddziaływania 4.65) czy też *Chemical Engineering Journal* (współczynnik oddziaływania 10.652). Na uwagę zasługuje również fakt, że Doktorantka jest kierownikiem grantu Preludium przyznanego przez Narodowe Centrum Nauki.

Ponieważ artykuły stanowiące główną część rozprawy doktorskiej zostały zrecenzowane w procesie publikowania, trudno byłoby znaleźć istotne niedociągnięcia czy błędy merytoryczne na etapie na którym mam przyjemność się z nimi zapoznać. Z resztą biorąc pod uwagę starannie przygotowaną część wstępną rozprawy nie należy spodziewać się istotnych niedociągnięć w treści doktoratu i też takich nie ma. Jedyne odczucie jakie nasuwa się po zapoznaniu się z treścią rozprawy to apetyt na więcej, przede wszystkim w zakresie badań biologicznych otrzymanych przez Doktorantkę materiałów czy też badań dyspersji oraz koloidów zawierających otrzymane nanokryształy, a także czy jest w ogóle możliwe uzyskanie zależnej od temperatury emisji jonów V^{n+} i Fe^{3+} w układach koloidalnych lub czy są chemiczne sposoby aby taką emisję uzyskać, np. poprzez zmianę metody syntezy lub modyfikację powierzchni nanokryształów. Oczywiście nie są to zagadnienia, które w jakikolwiek sposób wymagają wyjaśnienia w przedstawionej rozprawie, czy bez których praca doktorska jest mniej ciekawa, natomiast liczę na to, że zostaną wyjaśnione przez Panią Knieć w przyszłości, w trakcie, mam nadzieję, kontynuowanej kariery naukowej.

Podsumowując, przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska niewątpliwie spełnia wymagania stawiane tego typu pracom, określone w art. 13 ustawy z dnia 14.03.2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki oraz w rozporządzeniu Ministra Nauki

i Szkolnictwa Wyższego z dnia 30.01.2018 r. w sprawie szczegółowego trybu przeprowadzania czynności w przewodzie doktorskim i wnioskuję o dopuszczenie Pani mgr inż. Karoliny Knieć do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Ponadto, wnioskuję o wyróżnienie osiągnięcia Pani mgr inż. Karoliny Knieć, które w mojej ocenie jest ponadprzeciętne zarówno pod względem istotności jak i nowatorskości zaprezentowanych wyników ale także ze względu na jakość publikacji składających się na przedstawioną rozprawę.

Tomasz Smyk