

Recenzja rozprawy doktorskiej p.t. „Synthesis and investigation of spectroscopic properties of luminescent thermometers doped with Eu^{3+} and Nd^{3+} ions based on excited state absorption” mgr inż. Karoliny Trejgis

Badania materiałów i metod dla luminescencyjnej termometrii optycznej stanowią obecnie bardzo ważny kierunek badań w spektroskopii ciała stałego. Ma to oczywisty związek z możliwymi aplikacjami, z których najważniejsze wydają się być zastosowania biologiczne, biofizyczne, i medyczne, jak i również w innych dziedzinach techniki, gdzie bezdotykowa metoda pomiaru temperatury może mieć istotne znaczenie, ułatwiające pomiar i diagnostykę np. różnego typu urządzeń mechanicznych. Praca doktorska Pani mgr. inż. Karoliny Trejgis, przygotowana w Instytucie Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN we Wrocławiu pod kierunkiem dr. hab. Łukasza Marciniaka, profesora INTiBS PAN, wpisuje się w ten kierunek działalności naukowej.

Praca mgr Trejgis jest napisana po angielsku w formie serii tematycznie spójnych publikacji. Publikacje te poprzedzone są obszernym wstępem, zawierającym opis celów pracy, osiągnięcia doktorantki (projekty badawcze, w których uczestniczyła lub była ich kierownikiem, pełną listę publikacji, spis konferencji, w których brała udział, oraz spis stypendiów i nagród). Następnie po streszczeniach w języku angielskim i polskim następuje opis, zawierający podstawy wiedzy o oddziaływaniu światła z materią, podstawy wiedzy o spektroskopii ziem rzadkich, oraz dokładniejszy opis podstaw termometrii luminescencyjnej i typów termometrów luminescencyjnych wraz z opisem ich podstawowych zalet i parametrów. Następnie znajduje się opis wytwarzania badanych materiałów i aparatury badawczej służącej ich charakteryzacji. W kolejnej części znajduje się opis wyników zawartych w publikacjach włączonych do rozprawy doktorskiej z podziałem na jony domieszkowe (Nd^{3+} i Eu^{3+}), następnie podsumowanie, kopie 6 prac włączonych do rozprawy, oraz konieczne w tym wypadku kopie oświadczeń o udziale współautorów prac w ich powstaniu. Pracę kończy obszerna lista referencji, zawierająca prawie 200 pozycji.

Jako cel pracy doktorantka definiuje badania wpływu struktury materiałów domieszkowanych jonami Nd^{3+} lub Eu^{3+} na temperaturową zależność ich właściwości spektroskopowych, a w szczególności na wydajność procesu absorpcji na stanach .

wzbudzonych jonów domieszek oraz badania nowego typu termometrii luminescencyjnej opartej na badaniach wydajności luminescencji w jednym paśmie emisyjnym przy dwóch typach wzbudzenia poprzez absorpcję na stanie podstawowym i stanie wzbudzonym. Pokazana jest też możliwość zastosowania badanych materiałów do termometrii luminescencyjnej i obrazowania rozkładu temperatury.

W części opisowej, dotyczącej podstaw oddziaływania światła z materia oraz spektroskopii lantanowców autorka wykazuje się bardzo dobrym zrozumieniem tematyki, której dotyczy rozprawa.

Z recenzenckiego obowiązku zwracam uwagę na pewne nieścisłości, które są na stronie 32 i dotyczą właściwości luminescencyjnych jonów Ce^{3+} . Otóż położenie maksimum emisji $5d \rightarrow 4f$ jonów Ce^{3+} nie jest ograniczone do 400 nm (np. w granacie YAG jest około 550 nm), zaś czasy zaniku luminescencji są raczej w zakresie dziesiątek nanosekund, a nie kilku mikrosekund. Ta uwagę czynię z powodów formalnych, bo nie ma to żadnego znaczenia dla tematyki tego doktoratu. W kilku miejscach zdarzają się niewielkie pomyłki językowe – jednak też są bez znaczenia dla czytelności tekstu.

W części dotyczącej termometrii luminescencyjnej i opisu typów termometrów luminescencyjnych znajduje się dyskusja, dlaczego w rozprawie został zaproponowany i zbadany nowy typ tego procesu w postaci badania względnej intensywności luminescencji w pojedynczym paśmie pobudzonym dwoma różnymi długościami fali. W opinii autorki tego typu eksperyment pozwala pozbyć się pewnych wad termometrii luminescencyjnej opartej na pobudzeniu jedną długością fali i porównywaniem natężeń luminescencji w dwóch różnych pasmach w postaci pozbycia się konieczności filtrowania (oddzielania spektralnego) tych pasm, a także wpływu dyspersji badanego ośrodka na emisję w różnych pasmach, co może zachodzić w szczególności dla znacznej różnicy w zakresach spektralnych emisji tych pasm.

Jako te dwie różne długości fali pobudzania tej samej luminescencji jest tutaj zaproponowane pobudzenie poprzez absorpcję na stanie podstawowym oraz pobudzenie przez absorpcję na stanie wzbudzonym, którego obsadzenie jest zależne od temperatury. Typowo absorpcje na stanach wzbudzonych bada się pobudzając ich obsadzenie pewnym oświetleniem. Tutaj jako źródło obsadzenia stanu wzbudzonego jest proponowane jego obsadzenie termiczne przy założeniu, że jego położenie energetyczne pozwala na takie obsadzenie. Zmiana termiczna tego obsadzenia ma wpływać bezpośrednio na intensywność pobudzenia w wyniku ekscytacji poprzez ten stan. W dalszej części pracy okaże się, że nie tylko składowa Boltzman'owska tego obsadzenia ma tutaj też znaczenie, istotną rolę pełni także tzw. cross-relaksacja, (a może także i inne procesy). Jony domieszek ziem rzadkich, a w

szczegółności badanych tutaj Nd^{3+} i Eu^{3+} dostarczają odpowiedniej struktury energetycznej poziomów pozwalając na zrealizowanie tego pomysłu.

W części eksperymentalnej doktorantka opisuje wytwarzanie próbek, które były następnie badane. Były to następujące materiały domieszkowane Nd^{3+} : nanocząstki LaPO_4 , szkła: $(65-x)\text{TeO}_2-20\text{ZnF}_2-12\text{PbO}-3\text{Nb}_2\text{O}_5-x\text{Nd}_2\text{O}_3$ (TZPN), $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG) w formie nanokryształów, mikrokryształów i ceramiki, fluorytów NaYF_4 and NaGdF_4 , oraz nanokryształów $\text{LiLaP}_4\text{O}_{12}$ domieszkowanych Eu^{3+} . Jak rozumiem z oświadczeń współautorów publikacji, przynajmniej część z tych materiałów, była syntetyzowana przez doktorantkę.

Zasadnicza część rozprawy zawiera 6 publikacji, w których doktorantka zajmuje się opisem właściwości wytworzonych materiałów pod kątem ich zastosowania w jednopasmowej termometrii luminescencyjnej. W pierwszej z tych prac (praca P1) pokazana jest weryfikacja możliwości użycia jonów Nd^{3+} do tej metody pomiaru temperatury. Autorka wraz ze współautorami publikacji używa znanej metody pobudzenia jonów Nd^{3+} laserem 808 nm, wykorzystując absorpcję na stanie podstawowym $^4\text{I}_{9/2}$, która następnie jest używana jako wzorzec oraz pobudzenie 1064 nm, które wykorzystuje obsadzenie stanu wzbudzonego $^4\text{I}_{11/2}$ dla uzyskania obsadzenia stanu $^4\text{F}_{3/2}$, z którego zachodzi emisja do stanu podstawowego. Stosunek emisji przy ekscytacji poprzez stan wzbudzony, do emisji pochodzącej od wzbudzenia poprzez stan podstawowy jest oznaczone jako LIR_1 . Autorzy stwierdzają, że termiczne obsadzenie stanu $^4\text{I}_{11/2}$, oddalonego od stanu podstawowego około 2000 cm^{-1} pozwala uzyskiwać pobudzenie stanu $^4\text{F}_{3/2}$ poprzez absorpcje promieniowania o długości fali 1064 nm. Jakkolwiek nie kwestionuję tego efektu, to mam tutaj pewną wątpliwość: otóż w ten sposób zidentyfikowany proces jest procesem ewidentnie jednofotonowym, zaś jak pokazuje rys. 4 z tej pracy, emisja przy pobudzeniu poprzez absorpcję na stanach wzbudzonych jest raczej procesem dwufotonowym, co pokazuje zależność od mocy pobudzenia. Bez wątplenia widać, że na obsadzenie stanu $^4\text{I}_{11/2}$ wpływa nie tylko obsadzenie termiczne, ale także np. cross-relaksacja, lub też inne dodatkowe procesy. Czy udało się je bliżej zidentyfikować? To zresztą wydaje się dość oczywiste, ponieważ dla pewnej mocy pobudzeń natężenie luminescencji uzyskiwane przez absorpcje na stanie wzbudzonym jest równe (lub bliskie) w temperaturze 300°C luminescencji uzyskiwanej poprzez absorpcję na stanie podstawowym (Rys. 2c). Oczywiście obsadzenie termiczne stanu wzbudzonego $^4\text{I}_{11/2}$ nawet w temperaturze 300°C jest zbyt niskie, by to zapewnić.

Autorzy pracy zauważają też, że to może wpłynąć na dokładność pomiarów temperatury, co znów wydaje się być w tym przypadku oczywistym. W jaki sposób

doktorantka proponuje ominąć ten problem ? Wydaje się, że taka zależność od mocy pobudzenia wymaga dodatkowego skalowania, w szczególności gdy dyspersja dla różnych długości fali pobudzenia w materiale, gdzie ew. miałyby być umieszczone takie czujniki temperatury może spowodować zmiany natężenia pobudzenia ?

W drugiej pracy (P2) autorzy pokazują możliwość zastosowania do jednopasmowej termometrii szkieł domieszkowanych Nd^{3+} . Autorzy konkludują tutaj, że taka możliwość istnieje, jednak amorficzna struktura szkieł może komplikować ich zastosowanie w tym celu. W „Supporting Information” do tej pracy znajduje się rysunek S2a, który pokazuje wydajność LIR w skali $1/T$. Z nachylenia tego wykresu można próbować wydedukować separacje energetyczną pierwszego stanu wzbudzonego Nd^{3+} od stanu podstawowego. Tylko dla jednej próbki w koncentracja 2% Nd jest ona równa około 1700 cm^{-1} , (o ile oczywiście tylko temperatura odpowiada za obsadzenie stanu wzbudzonego). co i tak jest mniej niż rzeczywista separacja tych poziomów. Dla pozostałych próbek o innej koncentracji jest ona mniejsza, co dobitnie świadczy, że obsadzenie to nie jest tylko kontrolowane temperaturą, ale także innymi procesami, wśród których najprawdopodobniej cross-relaksacja ma dominujące znaczenie. W całej pracy znalazłem tylko ten jeden rysunek pokazujący zależność LIR w skali $1/T$, właśnie w tym miejscu.

Kolejne prace pokazują efekt stanów powierzchniowych na wydajność pomiarów przy pomocy jednopasmowych termometrów luminescencyjnych (praca P3) oraz wpływ materiałów o niskiej energii fononów na efektywność procesu (Praca P4). Doktorantka stwierdza, że stosując takie materiały można ulepszyć własności jednopasmowych termometrów luminescencyjnych. Kolejne dwie prace dotyczą zastosowania jonów Eu^{3+} , które emitują w zakresie widzialnym, a nie w zakresie podczerwonym, jak w przypadku jonów Nd^{3+} , co pozwala na używanie do pomiarów temperatury zwykłych kamer CDD (kolorowych) oraz przy ich pomocy obrazowania przestrzennych rozkładów temperatury (prace P5 i P6).

Wstępny opis kończy się podsumowaniem, w którym doktorantka stwierdza, że w tym zestawie prac udało się zaproponować nową metodę jednopasmowej termometrii luminescencyjnej, która charakteryzuje się bardzo dobrymi parametrami czułości detekcji w temperatury w zakresie pomiędzy około temperaturą pokojową a 300°C , lub nawet szerszą w niektórych przypadkach ($-150 - 400^{\circ}\text{C}$). Doktorantka przeprowadza tam też dyskusję dotyczącą możliwych źródeł błędów w odczycie temperatury przy użyciu tej metody, oraz pokazuje się zastosowanie jonów Eu^{3+} zamiast jonów Nd^{3+} pozwala na pewne korzyści w ich redukcji.

Wszystkie prace włączone do rozprawy doktorskiej są bardzo interesujące, bardzo dobrze napisane, zarówno od strony merytorycznej jak i edytorskiej. Są opublikowane w bardzo dobrych czasopismach o wysokich współczynnikach wpływu. Struktura tych prac pokazuje na przemyślaną koncepcję prowadzonych badań, ich dogłębnosc i precyzynosc. Trochę niepokoi mnie, że jednak, szczególnie w przypadku jonów Nd^{3+} , efekty cross-relaksacyjne, zależne od natężenia padającego światła, mogą deformować odczyt temperatury. Tym niemniej, prace te pokazują, że może to być interesująca metoda luminescencyjnych pomiarów temperatury.

Doktorantka jest pierwszą autorką wszystkich prac włączonych do tej rozprawy doktorskiej, w czterech przypadkach też jedną z dwóch tzw. corresponding authors (oprócz promotora). Świadczy to o jej dominującej roli w powstaniu tych publikacji. Oświadczenia współautorów publikacji P1-6 także na to wskazują, jak z nich wnoszą, doktorantka wykonała niektóre syntezy próbek, dokonała ich wstępnej charakteryzacji, a także wykonała pomiary optyczne dla celów jednopasmowej termometrii luminescencyjnej. Bez wątpienia, doktorantka zrealizowała założony cel pracy, zaś osiągnięte wyniki mogą mieć także zastosowania praktyczne.

Pani Karolina Trejgis jest współautorką 18 publikacji w bardzo dobrych czasopismach. Jest to znakomity wynik prac naukowych przez nią prowadzonych, świadczący o wielkiej pracowitości i zaangażowaniu. Otrzymała grant Preludium z NCN, była laureatka programu START Fundacji na Rzecz Nauki Polskiej, a także otrzymała nagrody, stypendia i wyróżnienia za prezentowane prace na konferencjach międzynarodowych. Świadczy to też o jej dojrzałości badawczej.

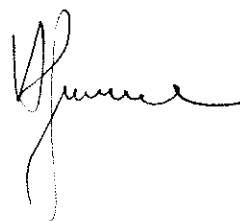
Opis prac zamieszczony w rozprawie doktorskiej jest bardzo jasny, logicznie sformułowany i precyzyjny. Pokazuje też, że doktorantka posiada szeroka wiedzę oraz także potrafi prowadzić rzeczową i dość krytyczną dyskusję uzyskanych wyników. Struktura tego opisu bardzo dobrze pokazuje umiejętności p. Karoliny Trejgis do formułowania celów, wniosków, i prezentacji wyników badań. .

W moim przekonaniu, rozprawa doktorska mgr inż Karoliny Trejgis jest bardzo wartościowa, jasno i precyzyjnie napisana, i przedstawia ważne wyniki badań w istotnej dziedzinie, zarówno ze względów poznawczych jak i dla zastosowań.

W moim przekonaniu rozprawa doktorską mgr. inż. Karoliny Trejgis spełnia w całości warunki 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 (Dz. U. 2017, poz. 1789) oraz rozporządzenia Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego z dnia 30.01.2018 w sprawie

szczegółowego trybu przeprowadzania czynności w przewodzie doktorskim, w postępowaniu habilitacyjnym oraz w postępowaniu o nadanie tytułu profesora (Dz. U. 2018, poz. 261) niezbędne dla uzyskania stopnia naukowego doktora fizyki i niniejszym wnoszę do Rady Naukowej Instytutu Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych o nadanie Jej tego stopnia.

Jednocześnie składam wniosek o wyróżnienie tej rozprawy, z powodów które opisałem w poprzedzających paragrafach.

A handwritten signature in black ink, consisting of a stylized initial 'J' followed by a series of connected loops and a long horizontal stroke at the end.