

Prof. dr hab. Wojciech Pisarski
Uniwersytet Śląski, Instytut Chemii
ul. Szkolna 9
40-007 Katowice
e-mail: wojciech.pisarski@us.edu.pl

Katowice, 29.06.2022r.

Recenzja rozprawy doktorskiej
mgr inż. Pauliny Ropuszyńskiej-Robak
pt. „Synteza oraz właściwości strukturalne i optyczne nanokryształów podwójnych
wolframianów alkalo-ityrowych domieszkowanych jonami ziem rzadkich”
z Instytutu Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych
im. W. Trzebiatowskiego PAN we Wrocławiu

Praca doktorska Pani mgr inż. Pauliny Ropuszyńskiej-Robak pod tytułem „Synteza oraz właściwości strukturalne i optyczne nanokryształów podwójnych wolframianów alkalo-ityrowych domieszkowanych jonami ziem rzadkich” została zrealizowana pod kierunkiem Pani dr hab. Lucyny Macalik w Instytucie Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych im. Włodzimierza Trzebiatowskiego Polskiej Akademii Nauk oraz Uniwersytecie Ekonomicznym we Wrocławiu. Praca została przedstawiona do recenzji w formie spójnego tematycznie cyklu artykułów opublikowanych w czasopismach naukowych. Obejmuje łącznie 105 stron tekstu, kilku (3) stronicowy wykaz literatury, wykaz publikacji Autorki wchodzących i niewchodzących w skład rozprawy, wykaz prezentacji konferencyjnych oraz zastosowanych w pracy skrótów. Przedstawiony w końcowej części rozprawy dorobek naukowy Doktorantki związany bezpośrednio z tematyką rozprawy obejmuje 3 artykuły naukowe opublikowane w czasopismach o zasięgu międzynarodowym takie jak *Journal of Luminescence*, *RSC Advances* oraz *Optical Materials*. Pani mgr inż. Paulina Ropuszyńska-Robak jest także współautorką kilku artykułów, które nie są bezpośrednio związane z rozprawą doktorską, opublikowanych w czasopismach *Optical Materials*, *Journal of Molecular Structure*, *Materials Chemistry and Physics*, *Spectrochimica Acta*, *Chemical Physics Letters*, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* oraz *Journal of Luminescence*.

Rozprawa doktorska została podzielona na osiem głównych rozdziałów, kilkanaście podrozdziałów, zawiera kilkanaście (16) rysunków, schematów, tabel oraz widma i zdjęcia mikroskopowe. Bibliografia zawiera 52 pozycje literaturowe. Praca doktorska zawiera krótkie wprowadzenie, cel pracy, wstęp teoretyczny oraz część eksperymentalną przedstawiającą syntezę materiałów, zastosowane metody badawcze, wyniki badań oraz ich omówienie.

Praca doktorska dotyczy syntezy oraz badania właściwości strukturalnych i optycznych nanokryształów podwójnych wolframianów alkalo-itrowych domieszkowanych jonami ziem rzadkich. Wolframiany, molibdeniany, czy fosforany należą do ważnej grupy materiałów tlenkowych o interesujących właściwościach fizykochemicznych; optycznych, magnetycznych oraz ferroelektrycznych, zależnych od ich struktury. Ze względu na swoje unikalne właściwości fizykochemiczne znajdują one zastosowanie w technologiach wytwarzania diod elektroluminescencyjnych (LED), czy wyświetlaczy. Struktura wymienionych związków pochodzi w dużym stopniu od struktury szelitu CaWO_4 lub wolframitu FeWO_4 , w których jony dwuwartościowe zostały podstawione jonami jedno- i trójwartościowymi. Pojawiające się różnice właściwości spektroskopowych tych kryształów mogą być spowodowane między innymi oddziaływaniami międzycząsteczkowymi wewnątrz warstwy anionowej. Skutkuje to często uprzywilejowaniem przenoszenia energii wzbudzenia w określonych kierunkach w kryształach. Podwójne wolframiany i molibdeniany alkaliczne i ziem rzadkich wyrażone ogólnym wzorem $\text{MRE}(\text{MoO}_4)_2$ lub $\text{MRE}(\text{WO}_4)_2$ ($\text{RE} = \text{lantanowiec}$ lub jon Y^{3+} , $\text{M} = \text{jon metalu alkalicznego}$) o rozmiarze nanometrycznym stanowią grupę związków o różnych właściwościach i zastosowaniach, zarówno magnetycznych jak i optycznych. Stabilne właściwości mechaniczne i termiczne podwójnych molibdenianów i wolframianów oraz możliwość wzbudzenia luminescencji w szerokim zakresie spektralnym sprawiają, że cieszą się one stale dużym zainteresowaniem środowiska naukowego. Praca doktorska Pani Pauliny Ropuszyńskiej-Robak dotycząca nanometrycznych związków nieorganicznych podwójnych wolframianów domieszkowanych pierwiastkami ziem rzadkich wpisuje się w tą bardzo interesującą problematykę. Materiały nanometryczne charakteryzują się bardzo interesującymi właściwościami fizykochemicznymi. Wielkość ziaren w skali nanometrycznej, ich kształt, struktura powierzchni, jak również oddziaływania międzycząsteczkowe pozwalają na uzyskanie unikalnych właściwości nieosiągalnych dla materiałów konwencjonalnych.

Celem naukowym przedłożonej mi do recenzji pracy doktorskiej było otrzymanie nowych nanomateriałów na bazie wolframianów metali alkalicznych domieszkowanych jonami ziem rzadkich, o ogólnym wzorze $\text{MY}(\text{WO}_4)_2:\text{Er}^{3+}, \text{Tm}^{3+}, \text{Ho}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$), zbadanie

ich właściwości fizykochemicznych oraz wpływu jonu metalu alkalicznego (od litu do rubidu) na strukturę oraz właściwości otrzymanych materiałów.

W celu realizacji głównych założeń rozprawy doktorskiej Doktorantka opracowała syntezę oraz otrzymała nanometryczne materiały podwójnych wolframianów metali alkalicznych z jonami ziem rzadkich, wykorzystując w tym celu metodę Pechini'ego i hydrotermalną. W metodzie hydrotermalnej bardzo istotne jest odpowiednie dobranie wszystkich parametrów syntezy takich jak: czas, temperatura, ciśnienie, rodzaj środowiska reakcyjnego oraz prekursorów, które powodują przyspieszenie procesu hydrotermalnego. Zachodzi on jako reakcja chemiczna w zamkniętym układzie obejmującym różne reagenty w obecności rozpuszczalnika w temperaturze wyższej niż jego temperatura wrzenia. Skutkuje to ścisłym uzależnieniem ciśnienia od temperatury i procentowego napełnienia naczynia reakcyjnego. Pani mgr inż. Paulinie Ropuszyńskiej-Robak udało się właściwie dobrać wszystkie kluczowe parametry procesu i z powodzeniem wykorzystać uniwersalne, niskotemperaturowe metody do otrzymania zaawansowanych chemicznie materiałów. Podobnie w metodzie Pechini'ego, będącej zmodyfikowaną metodą zol-żel, dzięki której Autorka otrzymała nanomateriały o dużej jednorodności i czystości.

Pani mgr inż. Paulina Ropuszyńska-Robak określiła strukturę krystaliczną, kształt oraz wielkości ziaren krystalitów przy użyciu metody rentgenowskiej analizy fazowej (XRD) oraz metody elektronowej mikroskopii transmisyjnej (TEM). Zmierzyła widma rozproszenia ramanowskiego i absorpcji w podczerwieni w celu określenia właściwości fononowych otrzymanych materiałów. Zarejestrowała widma optyczne oraz zbadała kinetykę zaniku luminescencji dla badanych materiałów. Ważnym aspektem było również poznanie wpływu obróbki termicznej na morfologię oraz właściwości spektroskopowe otrzymanych nanomateriałów. Poprzez wprowadzenie jonów metali alkalicznych do sieci krystalicznej Autorka analizowała wpływ zmian strukturalnych matrycy i morfologii nanokrystalitów na procesy transferu energii, zachodzące pomiędzy jonami aktywnymi oraz matrycą a jonami aktywatora. Doktorantka analizowała również wydajność transferu energii w badanych materiałach krystalicznych. Jednym z założeń pracy było przeprowadzenie także szczegółowej analizy widm emisyjnych zmierzonych przy różnych długościach fali wzbudzenia oraz krzywych zaniku luminescencji, co pozwoliło określić zmiany dynamiki relaksacji stanów wzbudzonych jonów ziem rzadkich. Autorka pracy doktorskiej ukierunkowała swoje starania na wyjaśnieniu mechanizmu transferu energii pomiędzy trójwartościowymi jonami Er^{3+} i Tm^{3+} , ze względu na ich potencjalne zastosowanie w luminoforach oraz wzmacniaczach optycznych pracujących w zakresie 1,8 μm .

Na podstawie przeprowadzonych badań eksperymentalnych można stwierdzić, że badania z wykorzystaniem rentgenowskiej analizy fazowej wykazały znaczne poszerzenie linii dyfrakcyjnych, co związane jest z tworzeniem się fazy nanokrystalicznej w niskim zakresie temperatur. Im temperatura wygrzewania była wyższa, tym szerokość refleksów braggowskich stawała się mniejsza, co wskazuje na coraz większe rozmiary ziaren. Potwierdzenie struktury krystalicznej dały również badania widm w podczerwieni i rozproszenia ramanowskiego, wyniki których wskazały, że proces krystalizacji pożądanej fazy KYW, wolnej od składników organicznych i obcych faz, rozpoczyna się niewiele powyżej 700°C.

Na podstawie badań z wykorzystaniem spektroskopii optycznej Autorka wykazała, że mechanizm zachodzący w procesach konwersji energii w górę w matrycach aktywowanych iterbem i holmem zależy od konkurencyjności dwóch dróg wzbudzenia. Czynnikiem decydującym jest czas życia poziomu wzbudzonego. Jeżeli czas życia poziomu 5I_6 jest krótki, to ze względu na relaksację wielofononową dominuje emisja czerwona związana z przejściem $^5F_5 \rightarrow ^5I_8$. W przypadku odwrotnym pojawia się emisja w zakresie zielonym związana z przejściem $^5S_2 \rightarrow ^5I_8$ jonów holmu. Doktorantka na podstawie badań stwierdziła, że rodzaj metalu alkalicznego ma znaczący wpływ na wysokość temperatury wypalania, w której można uzyskać pożądaną fazę krystaliczną podwójnego wolframianu. Minimalna temperatura syntezy wynosi 550° C, 550° C i 670° C odpowiednio dla próbek litu, sodu i potasu. Wykazała również, że rodzaj jonów metali alkalicznych ma silny wpływ na właściwości fononowe związków z rodziny podwójnych wolframianów. Ma również istotny wpływ na morfologię próbek, co potwierdzają badania z użyciem TEM i SEM. Szczegółowe badania przejść luminescencyjnych trójwartościowych jonów Er^{3+} i Tm^{3+} w nanoproszkach podwójnych wolframianów z różnymi metalami alkalicznymi (od litu do rubidu) potwierdziły, że ich właściwości luminescencyjne zależą od lokalnego otoczenia aktywnego jonu. Dla wszystkich związków zaobserwowano silną emisję w zakresie zielonym. Uzyskano również efektywny transfer energii od erbu do tulu zachodzący w próbce $KY(WO_4)_2$ domieszkowanej trójwartościowymi jonami Er^{3+} oraz Tm^{3+} . Uzyskane przez Doktorantkę wyniki badań właściwości luminescencyjnych są obiecujące z punktu widzenia zastosowań telekomunikacyjnych.

Rozprawa doktorska Pani mgr inż. Pauliny Ropuszyńskiej-Robak została zredagowana w sposób przejrzysty. Rysunki w pracy są czytelne. Autorka nie ustrzegła się jednakże drobnych błędów edycyjnych, stylistycznych i interpunkcyjnych, o czym z obowiązku recenzenta muszę wspomnieć. Nie zmienia to jednak mojej pozytywnej opinii dotyczącej rozprawy. Niektóre z tych uchybień pozwolę sobie wymienić poniżej:

1. W tekście na stronie 2 Autorka pisze: „Określenie struktury krystalicznej, kształtu oraz wielkości ziaren krystalitów, które zostały rozszyfrowane w oparciu o metodę rentgenowską...”. Myślę, że jest to sformułowanie niefortunne i raczej w opracowaniu naukowym sugeruję zamiast „rozszyfrowania” stosowanie określenia: ...dokonano analizy na podstawie rentgenowskiej analizy fazowej, lub określono na podstawie analizy rentgenogramów.
2. Na stronie 3 pojawia się sformułowanie: „Podstawową różnicą między materiałami nanometrycznymi a materiałami krystalicznymi są ich właściwości fizykochemiczne”. Powinno być raczej: "...różnicą między materiałami nanometrycznymi a materiałami konwencjonalnymi...".
3. W opisie strategii otrzymywania nanomateriałów pojawia się błąd. Główne strategie to bottom-up oraz top-down. Autorka w kilku miejscach pisze o metodzie „bottom-down”, również w podpisie rysunku, co stoi z nim w wyraźnej sprzeczności.
4. Zastanawiam się czy jest zasadne tłumaczenie w pracy doktorskiej jednostek podstawowych jak stopień Celsjusza i nm w wykazie skrótów?
5. Strona 34 (podpis rysunku 15): rysunek przedstawia przykład dyfraktogramów, a nie jak pisze Autorka dyfraktometru.
6. Strona 35 "Interakcja pomiędzy elektronami a atomami jest wykorzystywana do obserwacji takich cech jak struktura krystaliczna i jej właściwości, do której można zaliczyć dyslokacje i granice ziaren." Raczej: do obserwacji struktury krystalicznej, w której można zaobserwować defekty w postaci dyslokacji i granic ziaren.
7. Na stronie 41 (Część V. Wyniki badań i wnioski) znajduje się sformułowanie: „Perspektywy przeprowadzonych badań zostały zaprezentowane w trzech następujących indywidualnych publikacjach naukowych”. Co Autorka miała na myśli?

W trakcie czytania rozprawy doktorskiej nasunęły mi się jeszcze pytania dotyczące badań opublikowanych w jednym z artykułów (Optical Materials, 2020, 110, 110459) wchodzących do cyklu. Badania przeprowadzone dla podwójnych wolframianów współdomieszkowanych jonami erbu i tulu wykazały silną zieloną emisję pochodzącą od jonów Er^{3+} oraz wzmocnioną luminescencję jonów Tm^{3+} w zakresie bliskiej podczerwieni przy długości fali 1800 nm otrzymaną na drodze wydajnego procesu transferu energii pomiędzy tymi jonami. Układy te charakteryzują się także silnym i szerokim pasmem w zakresie UV z maksimum przy 265 nm, odpowiadającym absorpcji przeniesienia ładunku w jednostce strukturalnej WO_4^{2-} . Czy przeprowadzono badania luminescencyjne podczas charakterystycznego dla tych układów

wzbudzenia grup WO_4^{2-} przy długości fali 265 nm? Czy rozkład stanów energetycznych jonów lantanowców jest korzystny i zachodzi proces transferu energii wzbudzenia od grup WO_4^{2-} do jonów erbu i/lub tulu? Czy emisja w zakresie widzialnym i podczerwieni jonów lantanowców jest wzmocniona podczas wzbudzenia grup WO_4^{2-} w zakresie UV?

Te drobne uchybienia w pracy i moje uwagi nie zmieniają pozytywnej oceny rozprawy doktorskiej Pani mgr inż. Pauliny Ropuszyńskiej-Robak. Praca doktorska spełnia w mojej ocenie ustawowe wymagania stawiane rozprawom doktorskim i wnioskuję do Rady Instytutu Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN we Wrocławiu o dopuszczenie Pani mgr inż. Pauliny Ropuszyńskiej-Robak do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Wojciech Piskorski