

**Recenzja rozprawy doktorskiej p.t. „The investigation of the influence of the chemical composition of the host material on the probability of thermally induced depopulation processes of the excited levels of the transition metal ions of  $d^3$  electronic configuration in inorganic oxide materials for application in luminescence thermometry” mgr. inż.**

**Wojciecha Piotrowskiego**

Termometria luminescencyjna od pewnego czasu stała się bardzo popularnym tematem badań w dziedzinie fizyki i inżynierii materiałowej. Możliwość dokładnego bezkontaktowego mierzenia temperatury na podstawie emitowanego światła indukowanego oświetleniem może mieć znaczenie i zastosowania w szeregu dziedzin, jak np. w medycynie i biofizyce, w badaniach w szeroko rozumianej inżynierii i chemii. W szczególności istotna może być możliwość prowadzenia pomiarów nie tylko powierzchniowych, ale również procesów zachodzących wewnątrz badanych materiałów. Materiały domieszkowane jonami o konfiguracji elektronowej  $d^3$  (przede wszystkim  $Cr^{3+}$ , ale też  $Mn^{4+}$ ) są bardzo często wykorzystywane w termometrii luminescencyjnej. Jakkolwiek własności luminescencyjne jonów  $Cr^{3+}$ , posiadających strukturę elektronową typu  $3d^3$ , są badane od kilkadziesiąt lat z powodu niezwykle ważnych zastosowań, przede wszystkim dla generowania akcji laserowej i jest nadal wykorzystywany w wielu materiałach w tym celu (przede wszystkim w rubinie), to zastosowania w termometrii luminescencyjnej mają swoją dodatkową specyfikę, która wymaga pełnego zrozumienia dla uzyskania praktycznych aplikacji, o których wspomniałem powyżej.

Praca doktorska Pana mgr. inż. Wojciecha Piotrowskiego, wykonana w Instytucie Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych im. Włodzimierza Trzebiatowskiego we Wrocławiu pod kierunkiem Profesora dr. hab. Łukasza Marciniaka, dotyczy tych zagadnień. Mgr inż. Wojciech Piotrowski zajmuje się badaniami własności optycznych szeregu materiałów tlenkowych, domieszkowanych jonami  $Cr^{3+}$  i  $Mn^{4+}$ , ale także jonami pierwiastków ziem rzadkich, dla których jony  $Cr^{3+}$  i  $Mn^{4+}$  pełnią rolę tzw. uczulacza luminescencji.

Praca doktorska mgr. inż. Piotrowskiego jest przedstawiona w formie tematycznie spójnych aż 10 publikacji, opublikowanych w latach 2020 – 2023 (jedna w tych prac jest zaakceptowana do publikacji w 2024 roku) w bardzo dobrych czasopismach naukowych o na ogół bardzo wysokim współczynniku wpływu. Rozprawa zawiera te publikacje wraz z

materiałami uzupełniającymi, które są poprzedzone obszernym około 90-cio stronicowym wstępem, zawierającym wprowadzenie do zamieszczonych prac. Rozprawa jest napisana po angielsku i zawiera też polskie streszczenie. Na końcu rozprawy są umieszczone oświadczenia współautorów publikacji o ich wkładzie w powstanie tych publikacji. Mgr. Piotrowski jest pierwszym autorem wszystkich tych publikacji. Uważam, że ten wybór formy pracy jest bardzo dobry, co pozwala jednoznacznie wykluczyć ew. posądzenia o autoplgiat, co jakkolwiek niezbyt ma sens, ale ucina wszelkie wątpliwości na ten temat.

Autor we „Wstępie” stwierdza, że celem pracy są badania wpływu składu chemicznego i wynikających stąd innych parametrów materiałów matrycy, takich jak symetria, siła pola krystalicznego, energia fononów, etc. na własności spektroskopowe i czułość termometrów luminescencyjnych opartych na pierwiastkach ziem rzadkich i metalach przejściowych, ze szczególnym naciskiem na jony z konfiguracją elektronową  $d^3$ , takich jak  $Cr^{3+}$  i  $Mn^{4+}$ . Autor rozprawy stwierdza, że badane były materiały na termometry luminescencyjne, których podstawą działania było porównanie natężeń emisji pasm luminescencji jonów metali przejściowych i jonów ziem rzadkich oraz czasów zaników luminescencji. Celem tych badań było zrozumienie mechanizmów gaszenia luminescencji w badanych materiałach i umożliwienie skonstruowania na wyżej wspomnianych zasadach wydajnych termometrów luminescencyjnych.

W pracy podano wyniki badań kilkudziesięciu materiałów (wliczając w to materiały o różnym domieszkowaniu). Ich lista zawierająca najważniejsze parametry pod kątem zastosowań termometrycznych jest zamieszczona na końcu wstępnego tekstu. Jest to bardzo dobry pomysł, ułatwiający analizę zawartości pracy i podsumowanie jej wyników.

Prace zebrane w tej rozprawie w mojej ocenie są bardzo wartościowe, bardzo elegancko i jasno napisane. Oświadczenia współautorów nie pozostawiają żadnych wątpliwości o wiodącej roli mgr. inż. Wojciecha Piotrowskiego przy ich powstaniu. Renomowane czasopisma, w których zostały opublikowane, zapewniają ich wysoki poziom naukowy jak i edytorski.

Wstęp (przewodnik) do publikacji stanowiących rozprawę doktorską jest napisany jasno i zawiera niezbędne informacje ułatwiające analizę wyników. Doceniam to, że omawiając każdą z prac, która doktorant włączył do rozprawy doktorskiej, podaje dokładnie swój wkład w powstanie tych publikacji. Na ogół jest to dominujący wkład w koncepcje badań, synteza badanych materiałów, badania ich własności spektroskopowych, interpretacja wyników, oraz spisywanie publikacji.

W ramach tematów, którymi zajmuje się rozprawa, dwie publikacje omawiają termometrię z wykorzystaniem stosunków emisji pasm, jedna dotyczy pomiarów temperatury z wykorzystaniem czasów zaniku luminescencji, w kolejnych czterech doktorant zajmuje się wykorzystaniem jonów  $\text{Cr}^{3+}$  dla zwiększenia wydajności emisji jonów ziem rzadkich poprzez transfer energii od jonów  $\text{Cr}^{3+}$  i  $\text{Mn}^{4+}$ , które charakteryzują się znacznie wyższym przekrojem czynnym na absorpcję niż jony ziem rzadkich i pomiarów temperatury z wykorzystaniem jonów ziem rzadkich. Dwie ostatnie publikacje dotyczą zastosowań jonów  $\text{Mn}^{4+}$  w obu powyżej opisanych metodach pomiaru temperatury.

Oczywiście rozprawa zawiera także podsumowanie całości, z wyróżnieniem najważniejszych osiągnięć pracy.

W moim przekonaniu, rozprawa doktorska mgr. Wojciecha Piotrowskiego jest bardzo wartościowa, jasno i precyzyjnie sformułowana, i przedstawia ważne wyniki badań w istotnej dziedzinie, zarówno ze względów poznawczych jak i potencjalnych zastosowań. Mam nadzieję, że te zastosowania wkrótce się pojawią. Autor wykonał ogromną ilość badań eksperymentalnych, popartych szczegółową analizą teoretyczną. Doktorant zrealizował w całości cele wskazane we wstępie do rozprawy doktorskiej.

Niejako z obowiązku recenzenckiego muszę zauważyć kilka drobnych nieścisłości, jak np. na str. 18 Autor pisze „After a specific time called as the lifetime of the excited state, the luminescence intensity decreases by an order of magnitude”, co oczywiście nie jest prawdą.

Wydaje mi się, że przy omawianiu modelu Motta-Seitz'a warto byłoby wspomnieć o zależności czasów zaniku wynikających z oddziaływania elektron-fonon, dających inny charakter zależności temperaturowej [V. B. Mykhaylyk, H. Kraus, L.-I. Bulyk, I. Lutsyuk, V. Hreb, L. Vasylechko, Y. Zhydachevskyy, A. Wagner, A. Suchocki, *Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> co-doped with Cr<sup>3+</sup> and Mn<sup>4+</sup>, a dual-emitter probe for multimodal non-contact luminescence thermometry*, Dalton Transactions 2021, 50, 14820, DOI: 10.1039/d1dt02836g – przepraszam, że odnośnik dotyczy pracy, której jestem współautorem, ale chyba ona jest tutaj właściwa, również ze względu na tematykę].

Kolejną nieścisłością jest stwierdzenie na str. 47, że dla  $\text{Mn}^{4+}$  „... the <sup>2</sup>E parabola is always located *above* <sup>4</sup>T<sub>2</sub>.” Jest oczywiście odwrotnie.

Z kolei na stronie 83 Autor rozważa otoczenia kationowe, pisząc że jony kationów znajdują się w pierwszej strefie koordynacyjnej. Ja chyba nazwałbym to co najmniej druga strefa koordynacyjną, gdyż w pierwszej są w tym przypadku jony tlenu.

Poza dziesięcioma publikacjami, które doktorant włączył do pracy doktorskiej (co jest bardzo dużą liczbą) jest współautorem jeszcze 18 innych publikacji. Łączna liczba publikacji

mgr. inż. Piotrowskiego jest imponująca. Publikacje te, jakkolwiek wieloautorskie, jednak na liście współautorów znajduje się tutaj zwykle niewiele nazwisk. W moim przekonaniu, to też należy doceniać. Do sukcesów Doktoranta należy także zaliczyć uzyskanie przez niego co najmniej dwóch projektów badawczych, w tym projektu Preludium NCN. Jego wyniki naukowe były prezentowane na konferencjach w postaci 4 prezentacji wygłaszanych i 6 posterów. Odbył kilka staży badawczych, m.in. w Niemczech, Hiszpanii, Estonii, i Włoszech. Uzyskał także stypendium START 2023 z Fundacji na Rzecz Nauki Polskiej. Są to bardzo ważne osiągnięcia w mojej ocenie.

W moim przekonaniu rozprawa doktorska mgr. inż. Wojciecha Piotrowskiego spełnia w całości wymagania określone w art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U 2023.742 t.j. z dnia 2023.04.20), niezbędne dla uzyskania stopnia naukowego doktora nauk fizycznych i niniejszym wnoszę do Rady Naukowej INTiBS o dopuszczenie go do dalszych etapów przewodu doktorskiego, w tym do obrony doktoratu.

Jednocześnie wnioskuję do Rady Naukowej INTiBS o wyróżnienie tej rozprawy, ze względu na jakość wykonanych badań, które oceniam niezwykle wysoko, ich ilość (10 opublikowanych prac zaliczonych do rozprawy! ), opublikowanych w czasopismach o bardzo wysokim współczynniku wpływu, jak i całość osiągnięć doktoranta, potwierdzonych ilością publikacji, uzyskanych projektów badawczych i innych osiągnięć. Dominujący wkład doktoranta w przygotowanie publikacji także przyczynia się do mojej opinii o wyróżnieniu tej rozprawy. Uważam, że połączenie tych wszystkich czynników jest bardzo rzadko spotykane i w całości zasługuje na wyróżnienie tej rozprawy.

