

Prof. dr hab. Stefan Lis
Zakład Ziem Rzadkich
Umultowska 89b
61-614 Poznań

tel. (+48-61) 829 1679

Poznań 14.04.2021

Recenzja

rozprawy doktorskiej mgr. Zhengfy Dai "*Synthesis and optical studies of $Y_3Al_2Ga_3O_{12}:Cr^{3+}$ persistent phosphors and ceramics doped with Rare Earth ions (RE^{3+})*" wykonanej w Instytucie Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN we Wrocławiu pod kierownictwem dr hab. Dariusza Hreniaka

Dysertacja doktorska przygotowana przez mgr. Zhengfa Dai pod wyżej wymienionym tytułem obejmuje zestaw pięciu spójnych tematycznie współautorskich publikacji (P1-P5) ogłoszonych w prestiżowych czasopismach naukowych, takich jak: Journal of Rare Earths (2 artykuły, **P1** i **P4**), Optical Materials (2 artykuły, **P2** i **P5**) oraz Scientific Reports (**P3**). Są to czasopisma naukowe z listy Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa charakteryzujące się wysokim współczynnikiem wpływu (IF). Całkowity IF tych 5 artykułów wynosi 15,76, co daje średnią wartość IF = 3,15 na artykuł. Należy zauważyć, że w trzech z tych publikacji mgr. Zhengfa Dai jest pierwszym i korespondującym autorem. Publikacje te są współautorskie (od 6 do 10 autorów), jednakże na podstawie załączonych oświadczeń nie mam wątpliwości co do wiodącej roli mgr. Dai w stworzeniu tych artykułów. Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska jest komentarzem do pięciu wymienionych publikacji. Niniejsze opracowanie zawiera następujące części: wstęp, tezy i cele, wyniki badań wraz z dyskusją, cytowana literatura oraz końcu przedstawione są osiągnięcia autora. Całość tego opracowania naukowego, wraz z załączonymi plikami pdf tych 5 artykułów, zawarta jest na 103 stronach. Wszystkie części recenzowanej rozprawy doktorskiej są przedstawione we właściwej wzajemnej proporcji i są cennym wprowadzeniem do tematyki badań prowadzonych doktoranta oraz stanowią doskonały komentarz do publikowanych prac.

Badania podjęte przez mgr. Zhengfa Dai, wchodzące w zakres jego rozprawy doktorskiej, obejmują obszar o ważnym znaczeniu naukowym i nowatorskim charakterze. Badania te dotyczą zarówno badań podstawowych, jak i aplikacyjnych. Autor pracy wybrał granat itrowo-glinowo-galowy ($Y_3Al_2Ga_3O_{12}$, YAGG), jako matrycę, którą następnie domieszkował wybranymi jonami (Cr^{3+} i / lub Ln^{3+} ($Ln = Ce, Pr$ i Nd)) w celu uzyskania **luminoforów wykazujących długotrwałą poświatę PersL i ceramiki**, takie jak: $Y_3Al_2Ga_3O_{12}:Cr^{3+}$ i $Y_3Al_2Ga_3O_{12}:Ln^{3+}$. Materiały te wykazują przestrajalną emisję w zakresie czerwieni lub bliskiej podczerwieni (NIR) - w wyniku zachodzących procesów przenoszenia energii. Badania doktoranta dotyczą syntezy i szczegółowej charakterystyki

spektroskopowej tych materiałów wykazujących PersL w zakresie czerwieni lub NIR. Zadania badawcze skupiały się na opracowaniu optymalnych metod syntetyzowania oraz dogłębnej charakteryzacji właściwości fotofizycznych tych luminoforów i prowadzone były pod kątem nowatorskich zastosowań. Otrzymane luminofory, w porównaniu z szeroko badanymi i stosowanymi luminoforami wykazującymi długotrwałą poświatę w zakresie zielonym i niebieskim, są nadal niewystarczająco zbadane zarówno pod względem badań podstawowych, jak również uwzględniając ich potencjał aplikacyjny.

Zjawisko luminescencji - długotrwałej poświaty PersL (określane również jako: długotrwałej luminescencji, długotrwałej poświaty lub poświaty), będące przedmiotem niniejszej rozprawy doktorskiej, definiuje się jako luminescencję obserwowaną przez kilka minut lub nawet godzin po wzbudzeniu obiektu promieniowaniem UV lub światłem widzialnym. Materiały wykazujące PersL nazywane są luminoforami PersL. Ze względu na specyficzne właściwości, tzn. niezwykle zachowanie, będące prawdopodobnie spowodowane unikatowym mechanizmem pułapkowania nośników ładunku i procesu uwalniania pułapek, w tych materiałach - luminoforach wykazujących długotrwałą poświatę. W ostatnim czasie istnieje duże zainteresowanie takimi materiałami, ponieważ odgrywają one coraz ważniejszą rolę w wielu dziedzinach spektroskopii, fotochemii i fotoniki. Nanoluminofory czerwone lub NIR PersL o unikalnych właściwościach dowiodły już swojej dominującej roli nad innymi materiałami w badaniach biologicznych, ze względu na możliwość głębokiej penetracji tkanek. W ostatnich latach duże zainteresowanie badaczy skupia się m.in. na nanoluminoforach PersL czerwonych lub NIR, m.in. w dziedzinie biomedycyny, bioobrazowaniu *in vivo* oraz czujnikach temperatury.

Oprócz nanoluminoforów wykazujących długotrwałą poświatę, również ceramiki luminescencyjne charakteryzujące się długotrwałą poświatą mogą być z powodzeniem stosowane w różnych obszarach techniki, np.: oświetleniu, stymulowanych światłem luminoforach, przezroczystych ceramikach luminescencyjnych PersL jako konwertery, luminoforach magazynujących energię w ogniwach fotowoltaicznych, etc. Ceramika luminescencyjna wytwarzana na bazie nanoluminoforów, PersL, wykazujących długotrwałą poświatę, dzięki doskonałym właściwościom optycznym, znajduje też liczne zastosowania.

Rozprawa doktorska mgr. Zhengfy Dai jest profesjonalnie napisana i dobrze zorganizowana i klarownie prezentuje uzyskane wyniki. W części teoretycznej zawiera krótki opis długotrwałej luminescencji i luminoforów, podkreślając ich doniosłą rolę w nowych zastosowaniach, a ponadto, wskazuje ważne wyzwania i określa główne problemy badawcze.

Pan Zhengfa Dai jasno zdefiniował cele swoich ambitnych zadań badawczych, które następnie skutecznie i konsekwentnie wykonał. Autor podzielił swoją rozprawę na cztery

części, w których szczegółowo przedstawił realizację zadań oraz przedstawił wnioski dotyczące rozwiązanych problemów badawczych. Te cztery etapy badań są skorelowane z 5 publikacjami stanowiącymi zakres jego rozprawy doktorskiej. Obejmują one: (i) syntezę, wysokiej jakości, nanoluminoforów wykazujących długotrwałą poświatę opartych o matrycę YAGG domieszkowaną luminescencyjnymi jonami; oraz badania wpływu: (ii) wyżarzania na właściwości luminoforów PersL na bazie YAGG; (iii) indukowanego napromieniowania na właściwości PersL YAGG oraz (iv) procesu wyżarzania na właściwości ceramiki PersL.

Zgromadzony przez doktoranta materiał badawczy jest obszerny i ma dużą wartość naukową. Doceniam dojrzałą dyskusję na temat uzyskanych wyników badań, które również zostały gruntownie skonfrontowane z danymi literaturowymi. Należy zaznaczyć, że autor wyczerpująco i trafnie wybrał źródła literaturowe. Osiągnięcia naukowe mgr. Zhengfy Dai obejmujące zakres jego rozprawy doktorskiej zostały opublikowane we wspomnianych wcześniej 5 artykułach w czasopismach o wysokiej renomie naukowej. Oznacza to, że artykuły przed publikacją były poddawane wnikliwym i krytycznym recenzjom, co zwalnia mnie przed ich ponownym szczegółowym omawianiem. W mojej recenzji odniosę się natomiast do wskazania najważniejszych osiągnięć naukowych doktoranta zawartych w tych publikacjach. Mgr Zhengfa Dai konsekwentnie i wnikliwie zrealizował wszystkie, jasno określone, cele badawcze swojej rozprawy, przy pomocy odpowiednich metody i technik do badań strukturalnych (dyfrakcja rentgenowska, XRD; transmisyjna, TEM, i skaningowa, SEM, mikroskopia elektronowa; powierzchnia właściwa, SBET) oraz charakteryzacji spektroskopowej (absorpcja: UV-VIS-NIR i IR oraz emisja: widma wzbudzenia i emisji, czasy życia luminescencji, widma PersL i termoluminescencji TL), a także badania modeli procesów pułapkowania i uwalniania nośników ładunku. Badania wykonane przez doktoranta w trakcie realizacji ocenianej rozprawy dostarczyły wielu interesujących wyników i obserwacji ważnych z aplikacyjnego punktu widzenia. Dysertacja mgr. Zhengfy Dai jest nowatorska, co potwierdzają uzyskane wyniki badań. Do najważniejszych osiągnięć kandydata do stopnia doktora należy zaliczyć:

1. Zsyntetyzowanie, z użyciem metod Pechiniego i współstrącania, nanoluminoforów wykazujących długotrwałą poświatę: czerwoną PersL charakterystyczną dla Pr^{3+} i NIR PersL dla Cr^{3+} i Nd^{3+} , obserwowaną po naświetlaniu niebieskim światłem LD. Zaobserwowana efektywna PersL jest wynikiem wydajnego transferu energii od jonu Ce^{3+} do jonów Pr^{3+} , Cr^{3+} i Nd^{3+} , indukowanego przez oddziaływanie wielobiegunowe;
2. Szczegółowe zbadanie wpływu temperatury wyżarzania na wielkość i intensywność cząstek fotoluminescencji PL i PersL oraz efektywność przenoszenia energii. Wykazanie,

że w luminoforach wyżarzanych w wyższej temperaturze (powyżej 900 °C) wygaszanie luminescencji jest znikome;

3. Scharakteryzowanie PersL w YAGG: domieszkowanym Cr^{3+} po naświetleniu promieniowaniem rentgenowskim, co promuje przeniesienia elektronu jonu Cr^{3+} ze stanu podstawowego do pasma przewodnictwa, po procesie pułapkowania;
4. Wytworzenie ceramiki luminescencyjnej wykazującej długotrwałą poświatę na bazie otrzymanych nanoproszków, metodą izostatycznego prasowania na gorąco (HIP), oraz zbadanie wpływu procesu wyżarzania na intensywność PersL;
5. Opracowanie i próba pełnego wyjaśnienia mechanizmu PersL badanych materiałów z wykorzystaniem modelu pułapkowania i uwalniania nośników ładunku.

Wcześniej już wspominałem już o wysokim poziomie naukowym i nowatorskim charakterze tej rozprawy doktorskiej. W odniesieniu do wykonanych badań i ogromnej liczby interesujących wyników, uzyskanych podczas realizacji skrupulatnie nakreślonych zadań badawczych tej rozprawy, nie mam w zasadzie uwag krytycznych. Mam natomiast kilka komentarzy, pytań i uwag o charakterze dyskusyjnym. Chciałbym zapytać i prosić mgr. Dai o wyjaśnienia nt. niżej przedstawionych problemów:

1. W publikacji (P1, J. Rare Earths 2019) można znaleźć takie stwierdzenie (w Conclusions): *"The persistent luminescence mechanism(s) should be elaborated avoiding the use of irrational and uncertain presumptions. Without sufficient information, the development of new materials remains on the deplorable trial and error basis, however"*. W pełni zgadzając się z tym stwierdzeniem, chciałbym zapytać, jak wskazać rodzaj czynników ważnych dla określenia mechanizmu (-ów) PersL i jak należy zweryfikować te domniemania? Myślę w szczególności o optymalizacji stężeń (wzajemnych) wszystkich jonów (Cr, Ce, Nd) domieszkujących matrycę YAGG, co może znacząco zmieniać drogi przenoszenia energii.
2. Ceramika $\text{Y}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$, Cr^{3+} , Pr^{3+} , wykazuje lepsze właściwości PerL niż odpowiadający jej luminofor (wyjściowy nanoproszek), ze względu na obecność wakancji tlenowych, powstałych podczas obróbki HIP w atmosferze redukującej. Wyżarzanie ceramiki w powietrzu prowadzi do lepszej przejrzystości, ale pogarsza PersL luminescencją ze względu na eliminację wakancji tlenu, które działają jak pułapki wychwytyjące wzbudzone elektrony i dziury oraz magazynujące energię. Jakie są najkorzystniejsze (optymalne) warunki pomiędzy efektywną trwałą luminescencją ceramiki a jej przezroczystością z punktu widzenia zastosowania ceramiki? Nie jestem również w pełni usatysfakcjonowany wyjaśnieniem roli wakancji tlenu w transferze energii od Ce^{3+} do Cr^{3+} i Pr^{3+} , który prowadzi do poprawy właściwości PersL.

3. W pracy (P2, Optical Materials 2021) wynika, że temperatura wyżarzania ma (nieliniowy) wpływ na intensywność trwałej luminescencji materiałów YAGG domieszkowanych Ce^{3+} , Cr^{3+} i Pr^{3+} . Efektywność przenoszenia energii od Ce^{3+} do Pr^{3+}/Cr^{3+} rośnie wraz ze wzrostem temperatury wyżarzania i zależy od dwóch czynników: eliminacji grup O-H (ograniczona do niższych temperatur) oraz tworzenia klastrów. Ta agregacja jest najprawdopodobniej wynikiem skrócenia odległości między jonami Ce^{3+} i Pr^{3+}/Cr^{3+} .
Jakie badania eksperymentalne mogą potwierdzić sugerowane tworzenie się złożonych klastrów jonów domieszkujących i rozwinąć (wyjaśnić) mechanizm PersL?
4. Jaka jest Pana opinia na temat możliwości syntetyzowania nanoluminoforów czerwonych lub NIR trwałych przy użyciu innych jonów lantanowców jako domieszek (współdomieszek), np. Eu^{2+} , Dy^{3+} i/lub Mn^{2+} , dla tej samej matrycy, tj. YAGG? Jakie inne matryce można uznać za odpowiednie i skuteczne materiały jako luminofory i ceramiki wykazujące PersL - do użycia w badaniach biologicznych / biomedycznych?

W podsumowaniu stwierdzam, że recenzowaną rozprawę doktorską mgr. Zhengfy Dai oceniam jako bardzo dobrą i innowacyjną. Informuję Radę Naukową Instytutu Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN we Wrocławiu, że **niniejsza rozprawa spełnia wszelkie wymogi naukowe i formalne stawiane rozprawom doktorskim** (określone w art. 13 ust. 1 z dnia 14 marca 2003 roku o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki, z późniejszymi zmianami) i **wnoszę o dopuszczenie mgr. Zhengfy Dai do dalszych etapów przewodu doktorskiego**.

W oparciu o ocenę przedstawionej rozprawy stwierdzam, że mgr Zhengfa Dai jest w pełni dojrzałym naukowcem, zdolnym samodzielnie prowadzić badania na wysokim poziomie naukowym. Doktorant, dzięki podjęciu i zrealizowaniu innowacyjnych zadań badawczych, uzyskał szereg ważnych wyników, które wzmocnione są bardzo dobrą i profesjonalną dyskusją. Recenzowana rozprawa przedstawia wysoki poziom naukowy, wsparty znaczącym dorobkiem naukowym (łącznie 9 publikacji) doktoranta. Akcentowane wcześniej zalety tej dysertacji upoważniają mnie do **sformułowania wniosku o jej wyróżnienie**.

