

Katowice, 12 kwietnia 2021 r.

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

Recenzja pracy doktorskiej Zhengfa Dai

“Synthesis and optical studies of $Y_3Al_2Ga_3O_{12}:Cr^{3+}$ persistent phosphors and ceramics doped with Rare Earth ions (RE^{3+})”

Rozprawa doktorska Pana Zhengfa Dai zatytułowana “Synthesis and optical studies of $Y_3Al_2Ga_3O_{12}:Cr^{3+}$ persistent phosphors and ceramics doped with Rare Earth ions (RE^{3+})” opisuje interesujące aspekty związane z długotrwałą luminescencją zachodzącą w tlenkowych granatach itrowo-aluminiowo-galowych zawierających wybrane trójwartościowe jony metali przejściowych i ziem rzadkich. Praca doktorska została wykonana w Instytucie Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych Polskiej Akademii Nauk we Wrocławiu. Promotorem pracy był dr hab. Dariusz Hreniak.

Na samym wstępie chciałbym podkreślić, że praca doktorska jest napisana w sposób jasny i przejrzysty oraz dobrze zredagowana. Rozpoczyna się wprowadzeniem, a kolejne cztery rozdziały zawierają tezę i cel pracy, wyniki badań i wnioski, bibliografię z 93 odnośnikami literaturowymi oraz osiągnięcia Autora. Zakres badań dotyczy luminoforów w skali nanometrycznej syntezowanych metodą Pechiniego i techniką współstrącania, materiałów ceramicznych wytwarzanych metodą spiekania w wysokiej temperaturze oraz ich charakterystyk strukturalnych i optycznych, które mogą być użyteczne w zastosowaniach dla długożyjącej luminescencji w zakresie światła czerwonego i promieniowania podczerwonego. Na podstawie danych literaturowych wiadomo, że badania luminoforów oraz ich zastosowania w zakresie czerwonym i bliskiej podczerwieni są nadal niewystarczające. Aby spełnić te wymagania w praktyce, stawiane szczególnie w biologii lub medycynie, zostały wyselekcjonowane jony Cr^{3+} , Pr^{3+} i Nd^{3+} jako domieszki aktywne w badanych układach do potencjalnych zastosowań w postaci sond fluorescencyjnych emitujących światło czerwone lub promieniowanie podczerwone w tzw. pierwszym (650-950 nm) i drugim (1000-1350 nm) oknie biologicznym.

Autor stawia hipotezę, że możliwe jest uzyskanie nowych luminoforów emitujących w zakresie czerwonym lub bliskiej podczerwieni poprzez dopasowanie wybranych współdomieszkowanych jonów o określonym stężeniu w stosunku do matrycy. Doktorant w dalszej kolejności postuluje, że stan powierzchni matrycy i jej defekty wpływają na transfer energii wzbudzenia i procesy wychwytywania nośników ładunku, a także odgrywają kluczową rolę w wygaszaniu długotrwałej emisji nanoluminoforów. Dodaje, że warunki obróbki cieplnej (temperatura, atmosfera, ciśnienie) wpływają również na zawartość i rozkład nośników ładunku. W celu weryfikacji postawionych hipotez badawczych, Doktorant wybrał metodę Pechiniego i technikę współstrącania do otrzymania luminoforów o małych rozmiarach i niskiej aglomeracji przy stosunkowo niskiej temperaturze ich wygrzewania, następnie badał ich właściwości przy użyciu różnorodnych technik eksperymentalnych, takich jak rentgenowska analiza fazowa (XRD), transmisyjna (TEM) i skaningowa (SEM) mikroskopia elektronowa, spektroskopia w podczerwieni (IR) i spektroskopia optyczna (absorpcja, termoluminescencja, ekscytacja, widma emisji oraz krzywe ich zaniku).

W mojej opinii, wyniki teoretyczne i eksperymentalne otrzymane dla luminoforów nieorganicznych wykazujących długożyjącą emisję wnoszą istotny wkład w rozwój badań naukowych i technologii materiałów ceramicznych, zwłaszcza w dziedzinie fotochemii, fotoniki, zaawansowanej spektroskopii i materiałów luminescencyjnych. W tym momencie chciałbym jeszcze raz wyraźnie podkreślić, że cel badań został jasno zdefiniowany. Tematyka badawcza jest niezwykle atrakcyjna i aktualna. Teza i cel pracy doktorskiej, uzasadnienie wyboru matrycy i domieszek optycznych, jak również wszystkie dane eksperymentalne zawierające metody syntezy układów oraz ich charakterystyki strukturalne i luminescencyjne są szczegółowo przedstawione i bardzo dobrze omawiane przez Autora w Rozdziale 2.

Z formalnego punktu widzenia rozprawę doktorską stanowi zbiór pięciu tematycznie spójnych artykułów opublikowanych w renomowanych międzynarodowych czasopismach naukowych. Opublikowane artykuły są zawarte w Rozdziale 3. Do każdego artykułu zostały dołączone odpowiednie komentarze Doktoranta.

Pierwsza z tego zbioru praca opublikowana w czasopiśmie *Journal of Rare Earths* dotyczy syntezy i badań optycznych nanoluminoforów współdomieszkowanych jonami $Ce^{3+}/Cr^{3+}/Nd^{3+}$ otrzymanych metodą Pechiniego. Zoptymalizowano warunki technologiczne dla badanych nanoluminoforów, w wyniku których otrzymano próbki o jednorodnym rozkładzie nanocząstek, niskiej agregacji i średniej wielkości około 65 nm. Na podstawie widm wzbudzenia oraz widm luminescencji i kinetyki ich zaniku, potwierdzono między innymi zachodzenie procesu transferu energii od jonów Ce^{3+} do jonów Cr^{3+} i Nd^{3+} . Obecność

długożyjącej emisji w zakresie czerwonym i bliskiej podczerwieni pochodzącej od jonów Cr^{3+} i Nd^{3+} świadczy o tym, że granaty itrowo-aluminiowo-galowe współdomieszkowane jonami $\text{Ce}^{3+}/\text{Cr}^{3+}/\text{Nd}^{3+}$ mogą być obiecującymi kandydatami do zastosowań jako biomarkery.

Dwie kolejne prace opublikowane w czasopismach *Optical Materials* i *Scientific Reports* dotyczą wpływu temperatury wygrzewania na właściwości luminescencyjne granatów itrowo-aluminiowo-galowych współdomieszkowanych jonami $\text{Ce}^{3+}/\text{Cr}^{3+}/\text{Pr}^{3+}$ oraz ograniczeń związanych z wielkością cząstek wpływających na potencjalne zastosowania tych układów jako luminoforów wykazujących długotrwałą emisję. Podobnie jak w poprzedniej pracy opisującej układ z jonami $\text{Ce}^{3+}/\text{Cr}^{3+}/\text{Nd}^{3+}$, potwierdzono tutaj obecność procesu transferu energii od jonów Ce^{3+} do jonów Cr^{3+} i Pr^{3+} . Wykorzystano metodę termoluminescencji do badania właściwości pułapek pochodzących zwykle od nieznanymi i nieprzewidywalnych defektów sieci krystalicznej luminoforu. Pułapki odgrywają ważną rolę w przechwytywaniu i przechowywaniu nośników ładunku. Jak wiadomo z literatury natura tych pułapek oraz mechanizmy długożyjącej luminescencji nadal nie zostały całkowicie wyjaśnione. W rzeczywistości procesy wychwytywania nośników ładunku są bardziej złożone i zależą w dużym stopniu od wielu czynników, takich jak struktura krystaliczna, defekty sieci, temperatura wygrzewania i warunki wzbudzenia luminoforu. Systematyczne badania wykazały, że bezpośredni transfer energii od jonów Ce^{3+} do jonów Cr^{3+} jest bardziej wydajny niż przez pułapki. W celu wyjaśnienia właściwości luminescencyjnych, procesów transferu energii oraz ich mechanizmów zaproponowano model pułapkowania nośników ładunku. Dalsze systematyczne badania dla granatów itrowo-aluminiowo-galowych otrzymanych metodą współstrącania wykazały, że luminofory wygrzewane w temperaturze $T = 1100^\circ\text{C}$ odznaczają się optymalną wielkością nanocząstek i długożyjącą luminescencją.

Całkowicie odmienne mechanizmy procesów wychwytywania nośników ładunku zaobserwowano dla układów domieszkowanych jonami Ce^{3+} i/lub Cr^{3+} po naświetlaniu promieniami rentgenowskimi lub diodą emitującą światło niebieskie. Obecność jonów Cr^{3+} powoduje powstawanie pułapek na elektrony i dziury oraz wychwytywanie odpowiedniego ładunku po naświetlaniu promieniami rentgenowskimi. W konsekwencji luminescencja dla próbki pojedynczo domieszkowanej jonami Cr^{3+} była bardziej intensywna i dłuższa niż ta zmierzona dla próbek domieszkowanych jonami Ce^{3+} i współdomieszkowanych jonami $\text{Ce}^{3+}/\text{Cr}^{3+}$. Z drugiej strony dioda emitująca niebieskie światło jest doskonałym źródłem wzbudzenia do pułapkowania elektronów i otrzymania wydajnej długożyjącej luminescencji w próbkach zawierających jony Ce^{3+} . Próbki z jonami Ce^{3+} i $\text{Ce}^{3+}/\text{Pr}^{3+}$ wykazywały wówczas długożyjącą luminescencję pochodzącą od jonów ceru po naświetlaniu diodą emitującą

światło niebieskie, której nie obserwowano w próbkach pojedynczo domieszkowanych jonami Cr^{3+} . Powyższe aspekty omówiono w pracy opublikowanej w *Journal of Rare Earths*.

Wpływ wygrzewania na długożyjącą emisję w materiałach ceramicznych domieszkowanych jonami $\text{Ce}^{3+}/\text{Cr}^{3+}/\text{Pr}^{3+}$ przedstawiono w ostatnim z cyklu artykule opublikowanym w *Optical Materials*. Przejście od wyjściowych nanoluminoforów charakteryzujących się niską agregacją cząstek o wielkości około 50 nm do materiałów ceramicznych otrzymanych metodą spiekania, po którym następuje prasowanie izostaticzne na gorąco w wysokiej temperaturze, prowadzi do bardziej intensywnej i dłuższej trwającej luminescencji. Obróbka cieplna tych układów zmniejsza intensywność i skraca czas trwania luminescencji. Autor tłumaczy, że zjawiska te są związane z ograniczeniem wakansów tlenowych pełniących istotną rolę pułapek energetycznych w procesie luminescencji.

W mojej opinii liczne wyniki eksperymentalne otrzymane przez Doktoranta są interesujące i niezwykle ważne z punktu widzenia poznawczego i technologicznego. Dla potencjalnych czytelników rozprawy bardzo praktyczna jest dyskusja o nanoluminoforach i materiałach ceramicznych współdomieszkowanych jonami metali przejściowych (Cr^{3+}) i ziem rzadkich (Ce^{3+} , Nd^{3+} lub Pr^{3+}) wykazujących długożyjącą luminescencję. Mam także kilka uwag do pracy, które w żadnym stopniu nie wpływają na moją wysoką ocenę recenzowanej rozprawy.

1. Niektóre wcześniej opublikowane prace dotyczące luminoforów nieorganicznych domieszkowanych jonami Cr^{3+} wskazują, że widmo luminescencji w zakresie czerwonym i bliskiej podczerwieni składa się z dwóch pasm emisyjnych. Obie dobrze widoczne linie emisyjne przypisuje się do tego samego przejścia pochodzącego ze stanu wzbudzonego $^4\text{T}_2$ do stanu podstawowego $^4\text{A}_2$ jonów chromu. Dobrze rozdzielone pasma luminescencji w zakresie światła czerwonego przy około 730 nm i bliskiej podczerwieni przy około 1030 nm są związane z przejściem $^4\text{T}_2 \rightarrow ^4\text{A}_2$ jonów chromu, które zajmują położenia odpowiednio w miejscach o symetrii oktaedrycznej i tetraedrycznej. Czy jest to możliwe w badanych luminoforach? W niektórych układach współdomieszkowanych jonami $\text{Cr}^{3+}/\text{Ln}^{3+}$ obserwuje się dobrze rozdzielone lub nakładające się na siebie pasma emisyjne w zakresie bliskiej podczerwieni związane z przejściami jonu chromu i odpowiedniego jonu ziem rzadkich w tzw. drugim oknie biologicznym. Interesujące byłoby zbadanie luminoforów, szczególnie luminoforów z jonami $\text{Ce}^{3+}/\text{Cr}^{3+}/\text{Nd}^{3+}$ w drugim oknie biologicznym.

2. Na właściwości optyczne jonów chromu wpływa siła pola krystalicznego matrycy. Zgodnie z diagramem Tanabe-Sugano dla jonów o konfiguracji elektronowej d^3 , położenie stanu $^4\text{T}_{2g}$ jonów Cr^{3+} znacząco zależy od pola krystalicznego (słabego lub silnego). Byłoby interesujące dowiedzieć się, czy jony Cr^{3+} zajmują położenia w słabym polu krystalicznym ($Dq/B < 2.3$),

czy w silnym polu krystalicznym ($Dq/B > 2.3$) w granacie itrowo-aluminiowo-galowym, który został wyselekcjonowany przez Autora jako matryca do współdomieszkowania jonami ziem rzadkich.

3. Na podstawie pomiarów krzywych zaniku emisji dla luminoforów współdomieszkowanych jonami $Ce^{3+}/Cr^{3+}/Pr^{3+}$ obliczono wydajności transferu energii. Ich wartości zmieniają się od 13% do 35%, gdy temperatura wygrzewania wzrasta od $900^{\circ}C$ to $1500^{\circ}C$. Oznacza to, że wygrzewanie w wyższych temperaturach prowadzi do wydajniejszego transferu energii od jonów Ce^{3+} do jonów Cr^{3+} i Pr^{3+} , dzięki tworzeniu się klasterów domieszek optycznych. Interesujące byłoby porównanie otrzymanych wyników badań z wydajnością transferu energii dla luminoforów współdomieszkowanych jonami $Ce^{3+}/Cr^{3+}/Nd^{3+}$.

Pozytywne aspekty rozprawy doktorskiej:

Autor przedstawia w swojej pracy różne aspekty dotyczące wytwarzania i charakterystyki luminoforów nieorganicznych. Rozprawa jest dobrze napisana i zorganizowana dla łatwego zrozumienia przez potencjalnych czytelników, a zawarta w niej treść stanowi dodatkowy wkład do istniejącego stanu wiedzy z zakresu materiałów luminescencyjnych. W mojej ocenie praca spełnia wszystkie niezbędne wymagania stawiane rozprawom doktorskim, dlatego wnioskuję o nadanie stopnia doktora Panu Zhengfa Dai.

Podsumowując, rozprawę doktorską stanowi bardzo istotny zbiór spójnych tematycznie prac badawczych. Bez wątplenia rozprawa zasługuje na jej publiczną obronę.

Wojciech Pisarski