



dr hab. Małgorzata Guzik
e-mail: malgorzata.guzik@chem.uni.wroc.pl
Tel. +48 71 3757373

Wrocław, dn. 19 grudnia 2017 r.

RECENZJA PRACY DOKTORSKIEJ

mgr Mariusza Stefańskiego

pt. „Synteza nanokrystalicznych ceranów domieszkowanych jonami lantanowców i zbadanie zjawiska zachodzenia szerokopasmowej anty-stokesowskiej białej emisji”

Wykonanej w Instytucie Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych
im. Włodzimierza Trzebiatowskiego Polskiej Akademii Nauk we Wrocławiu

Promotor pracy: prof. dr hab. Wiesław Stręk

Przedstawiona do recenzji licząca 108 stron praca została przygotowana w formie spójnego tematycznie cyklu 6 artykułów naukowych opublikowanych w czasopismach naukowych z Listy Filadelfijskiej.

Po wprowadzeniu i przedstawieniu celów pracy Autor w zwięzły sposób omówił aktualny stan wiedzy o spektroskopii elektronowej jonów lantanowców, procesach konwersji promieniowania, nanomateriałach luminescencyjnych oraz metodach generowania światła białego. W tej części zostało także opisane zjawisko szerokopasmowej anty-stokesowskiej białej emisji indukowanej promieniowaniem laserowym z zakresu bliskiej podczerwieni (*LIWE*) wraz z proponowanymi modelami generowania *LIWE*. Część wstępną zamyka krótkie omówienie właściwości fizykochemicznych ceranu strontu. Po Wstępie liczącym 24 strony następuje Część Eksperymentalna zawierająca na 6 stronach opis metody syntezy oraz metodologii pomiarowej. Następna część pracy została zatytułowana: Wyniki i zawiera najpierw listę 6 artykułów stanowiących cykl prac ujętych w pracy doktorskiej z informacjami o każdej publikacji tj. danymi bibliograficznymi, 5 letnim IF, punktach MNiSW oraz ilości cytowań bez autocytowań, a następnie na 13 stronach krótkim opisem problemu badawczego podjętego w każdym z wymienionych artykułów. Kolejnych 50 stron pracy stanowią kopie artykułów w języku angielskim wraz z materiałami uzupełniającymi. Całość zakończono Podsumowaniem zamieszczonym na 2 stronach. W dalszej części Autor umieścił dane literaturowe zawierające 105 pozycji. Ostatnią 7 część rozprawy stanowi Dorobek Autora.

Praca podejmuje bardzo interesującą i trudną tematykę związaną z innowacyjnym sposobem generowania szerokopasmowego białego światła z materiałów znajdujących się w ściśle określonych warunkach wzbudzanych diodą z zakresu podczerwonego. Praca obejmuje zarówno syntezę nanokrystalicznych ceranów strontu oraz ceranów strontu pojedynczo domieszkowanych jonami Nd^{3+} , Eu^{3+} oraz Yb^{3+} jak i zbadanie zjawiska zachodzenia szerokopasmowej anty-stokesowskiej białej emisji wywołanej podczerwoną promieniowaniem laserowym o charakterze ciągłym (ang. laser induced white emission - *LIWE*). Zjawisko to zostało po raz pierwszy zbadane i opisane w roku 2010 przez Tannera i współpracowników i było na tyle interesujące,

że zwróciło uwagę wielu grup badawczych na całym świecie. Pomimo tego, iż szerokopasmowa anty-stokesowska biała emisja została opisana stosunkowo niedawno, mechanizm jej generowania wciąż nie jest do końca wyjaśniony. Wiele ośrodków prowadzi obecnie intensywne prace mające na celu zbadanie mechanizmu odpowiedzialnego za generację tego typu emisji w różnych matrycach nieorganicznych. Tak więc, temat przedstawionej do recenzji dysertacji bardzo dobrze wpisuje się aktualną tematykę prowadzonych na świecie badań. Autor we wprowadzeniu klarownie przedstawił motywację dotyczącą wyboru matrycy, która jest bardzo atrakcyjnym materiałem ze względu na swoje wyjątkowe właściwości optyczne, a także dobór trzech pierwiastków z grupy ziem rzadkich jako aktywnych optycznie domieszek.

Cele pracy doktorskiej zostały jasno wyznaczone i były nimi:

- Opracowanie metody syntezy jednofazowego nanokrystalicznego niedomieszkowanego i domieszkowanego jonami wybranych lantanowców (Eu^{3+} , Yb^{3+} lub Nd^{3+}) ceranu strontu (Sr_2CeO_4),
- Zbadanie wpływu mocy wzbudzenia oraz ciśnienia panującego wewnątrz komory pomiarowej na mechanizm generowania szerokopasmowej anty-stokesowskiej białej emisji obserwowanej z nanokrystalicznego niedomieszkowanego Sr_2CeO_4 i domieszkowanego jonami wybranych lantanowców,
- Zbadanie mechanizmu odpowiedzialnego za generowanie szerokopasmowej anty-stokesowskiej białej emisji obserwowanej z nanokrystalicznego niedomieszkowanego Sr_2CeO_4 i dotowanego jonami wybranych lantanowców.

Praca doktorska została przedstawiona w formie 6 artykułów o jednolitej tematyce naukowej. Prace te zostały opublikowane w renomowanych czasopismach z zakresu spektroskopii, badań strukturalnych oraz chemii materiałowej. Sumaryczny IF dla tych 6 publikacji wynosi 17,352 czyli średnio na jedną publikację $\text{IF} = 2,892$. Prace te podlegały już recenzjom wybitnych specjalistów przed ich ogłoszeniem drukiem, nie ma zatem potrzeby poddania ich ponownej szczegółowej ocenie. Skupię się natomiast wyrażeniu mojej opinii odnoszącej się do wkładu Doktoranta we wspólnie wykonanych badaniach, opracowaniu uzyskanych rezultatów oraz stworzeniu opublikowanych artykułów naukowych. Mgr Mariusz Stefański we wspólnych 6 publikacjach występuje 5-krotnie jako pierwszy a 3 razy jako korespondencyjny autor, zatem Jego inicjatywie, kreatywności i profesjonalizmowi należy przypisać wyraźnie wiodącą rolę zarówno w przeprowadzonych wspólnie badaniach, jak również w powstaniu tych prac.

Postawione cele zostały zrealizowane. W szczególności Autor zoptymalizował metodę syntezy niedomieszkowanego oraz domieszkowanego wybranymi jonami lantanowców (Eu^{3+} , Yb^{3+} , Nd^{3+}) nanokrystalicznego Sr_2CeO_4 , co jest najważniejszym elementem w prowadzonych badaniach, bowiem od jakości badanego materiału zależą jego właściwości spektroskopowe i w konsekwencji otrzymane wyniki. Wszystkie nanomateriały będące przedmiotem niniejszej rozprawy zostały zsyntezowane metodą Pechiniego. Struktura krystaliczna otrzymanych próbek została potwierdzona metodą proszkowej dyfrakcji rentgenowskiej XRD, która potwierdziła, że zsyntezowane cerany strontu, zarówno niedomieszkowane jak aktywowane jonami Eu^{3+} , Yb^{3+} , Nd^{3+} są jednofazowe i krystalizują w rombowym układzie krystalograficznym, w grupie przestrzennej $Pbam$. Charakterystykę otrzymanych materiałów uzupełniają badania morfologii i rozmiaru ziaren

wykonane przy pomocy transmisyjnego mikroskopu elektronowego (TEM). Niedomieszkowane oraz aktywowane jonami ziem rzadkich cerany stronu wygrzewano w zakresie temperatur od 800-1050°C, co w następstwie prowadziło do narostu rozmiaru ziaren od ok. 50 do ponad 200 nm. W dalszym etapie próbki poddano badaniom spektroskopowym przy użyciu różnych technik takich jak pomiary widm absorpcji, wzbudzenia, emisji, pomiary czasów narostu i zaniku luminescencji czy pomiary fotoprzewodnictwa. Do badania szerokopasmowej anty-stokesowskiej białej emisji *LIWE*, wykorzystano próbki które charakteryzowały się możliwie najmniejszym uzyskanym średnim rozmiarem ziarna, bowiem generowanie luminescencji tego typu do tej pory obserwowano w materiałach nanometrycznych. Przeprowadzone przez grupę, w której pracuje Doktorant badania pokazały, że wraz ze zwiększaniem się średniego rozmiaru krystalitu maksymalna intensywność szerokopasmowej anty-stokesowskiej białej emisji była coraz mniejsza.

Objęte dysertacją badania spektroskopowe wykazały, iż średni rozmiar ziarna wyraźnie wpływa na położenie pasm absorpcyjnych, czasy życia emisji oraz jej wydajność kwantową. Pokazano, że efekt ten jest silnie związany z efektywnym współczynnikiem załamania światła, a właściwości optyczne nanomateriału zależą od powierzchni nanocząstki. W związku z tym, że jon Eu^{3+} jest stosowany jako sonda optyczna, kolejnym etapem prac było zoptymalizowanie metody syntezy nanokrystalicznego ceranu strontu aktywowanego 1% tego lantanowca, a następnie wykonanie badań spektroskopowych analogicznych do niedomieszkowanego Sr_2CeO_4 . Stwierdzono, że wprowadzenie nawet niewielkiej ilości jonów Eu^{3+} do nanokrystalicznego Sr_2CeO_4 skutkuje znacznym zwiększeniem parametru N , a w rezultacie uzyskaniem większego narostu intensywności białej emisji w funkcji mocy wzbudzenia. W porównaniu do niedomieszkowanego Sr_2CeO_4 wprowadzenie jonów Eu^{3+} do matrycy prowadzi również do drastycznego obniżenia krytycznej wartości ciśnienia (p_0), powyżej której intensywność emisji ulega obniżeniu. Zaproponowano mechanizm odpowiedzialny za generację *LIWE*. Naświetlanie materiałów umieszczonych w próżni, skoncentrowaną wiązką promieniowania podczerwonego o długości fali równej $\lambda_{\text{exc}} = 808 \text{ nm}$ lub $\lambda_{\text{exc}} = 975 \text{ nm}$ generowało *LIWE*. Pomiary emisji wykonano w funkcji gęstości mocy wzbudzenia oraz w funkcji ciśnienia panującego w komorze pomiarowej. Stwierdzono, że parametr N dla niedomieszkowanego Sr_2CeO_4 przy wzbudzeniu $\lambda_{\text{exc}} = 975 \text{ nm}$ był równy 6,4. Wprowadzenie do matrycy 1% domieszki w postaci jonów Eu^{3+} , Yb^{3+} lub Nd^{3+} skutkuje zmianą parametru N do odpowiednio 8,9, 5,4 lub 6,2. Największą wartość parametru N przy wzbudzeniu promieniowaniem o długości fali równej $\lambda_{\text{exc}} = 808 \text{ nm}$ uzyskano dla próbek domieszkowanych Eu^{3+} (7,1), następnie Nd^{3+} (6,2) oraz Yb^{3+} (5,4). Zaobserwowano również, że wzrost koncentracji domieszki skutkuje zwiększeniem parametru N zarówno w przypadku próbek zawierających jony Yb^{3+} jak i Nd^{3+} niezależnie od użytej linii wzbudzającej. Zbadano także zależność ciśnieniową. Porównanie wyników fotoprzewodnictwa uzyskanych dla wszystkich badanych próbek okazało się niestety niemożliwe ze względu na trudności w uzyskaniu próbek o identycznej wielkości powierzchni i grubości. Oba te czynniki mają znaczący wpływ na wyniki pomiarów. W zaproponowanym mechanizmie generowania *LIWE* z nanokrystalicznego Sr_2CeO_4 w wyniku naświetlania próbki skoncentrowaną wiązką diody podczerwonej następuje przeniesienie elektronów z pasma walencyjnego do pasma przewodnictwa na drodze multifotonowej absorpcji. Oświetlony materiał ulega jonizacji, a powstałe w jej wyniku wolne elektrony, łącząc się z jonami Ce^{4+} , Eu^{3+} , Yb^{3+} oraz Nd^{3+} tworzą odpowiednio jony Ce^{3+} , Eu^{2+} , Yb^{2+} oraz Nd^{2+} . W konsekwencji tworzą się pary

jonowe, które umożliwiają wystąpienie przejść typu IVCT, które są odpowiedzialne za generowanie *LIWE*. Proponowana koncepcja została potwierdzona zarówno obliczeniami teoretycznymi ab initio jak i wynikami badań eksperymentalnych.

Dysertacja przygotowana jest w sposób bardzo przemyślany, przejrzysty i staranny. Praktycznie nie ma w niej błędów edytorskich, napisana jest poprawnym fachowym językiem. Autor nie ustrzegł się kilku błędów reakcyjnych, które jednakże nie miały wpływu na wartość poznawczą pracy. Jakkolwiek obowiązkiem recenzenta jest ich wskazanie. I tak np. w mojej ocenie bardziej precyzyjne byłoby dodanie w tytule pracy słowa „strontu”, tak aby od samego początku było jasne, że przedmiotem badań są cerany strontu. Z kolei na stronie 26 w rozdziale 3.2. Metodologia pomiarowa 3.2.1. Badania strukturalne i morfologiczne gdzie Autor opisuje Proszkowa dyfraktometrię rentgenowską XRD napisane jest: „Pierwszym etapem charakteryzacji otrzymanej próbki jest poddanie jej badaniom proszkowej dyfraktometrii rentgenowskiej XRD (ang. X-ray diffraction) w celu identyfikacji struktury krystalograficznej”, gdzie lepiej brzmiałoby poddanie jej badaniom „przy użyciu” proszkowej dyfraktometrii rentgenowskiej w celu identyfikacji struktury krystalicznej, a nie struktury krystalograficznej. Podobny błąd znajduje się w tym samym rozdziale na następnej stronie (str. 27): Identyfikacja struktury krystalicznej, a nie jak autor napisał struktury krystalograficznej. W części dotyczącej metody syntezy należało podać informację o czystości używanych reagentów, co daje informacje o prawdopodobieństwie występowania ewentualnych zanieczyszczeń innymi jonami lantanowców, co ma ogromne znaczenie szczególnie w przypadku jonu iterbu. Wiadomo, że nawet stosując tlenek iterbu o czystości 5N można obserwować obecność jonów erbu i tulu, co wiąże się z możliwością wystąpienia procesów przekazywania energii. Autor nie podał także informacji w jakich proporcjach w stosunku do jonów metalu stosowano kwas cytrynowy, a przecież proporcja ta wpływa w sposób znaczący na jakość otrzymanego materiału. Nadmienię tylko, że w publikacji można znaleźć tę informację i jest to stosunek 1:5. Autor podaje zawartości jonów aktywatora w procentach, nie ma jednak informacji czy są to procenty molowe czy wagowe. Mam także pytanie odnośnie ilości zsyntezowanych próbek, bowiem przy niskich koncentracjach aktywatora bardzo trudno jest naważyć i przenieść ilościowo substraty. Nie znalazłam niestety informacji o wykonaniu ewentualnych pomiarów przy użyciu np. ICP czy też EDS przy użyciu techniki mikroskopowej, w celu zweryfikowania czy zawartości jonów domieszki w zsyntezowanych próbkach są zgodne z koncentracjami zaplanowanym do otrzymania. Tabela 1 na stronie 26 zatytułowana „Stężenie domieszek oraz podstawowe parametry procesu wygrzewania nanokrystalicznego Sr_2CeO_4 .” jest dla mnie niezrozumiała. Autor podaje tylko jedną temperaturę 800 lub 850°C odpowiednio dla Sr_2CeO_4 , $\text{Eu}^{3+}:\text{Sr}_2\text{CeO}_4$, $\text{Yb}^{3+}:\text{Sr}_2\text{CeO}_4$ oraz $\text{Nd}^{3+}:\text{Sr}_2\text{CeO}_4$, a przecież dalej w kolejnych opisach dotyczących poszczególnych związków wspomina, że próbki były wygrzewane w pięciu różnych temperaturach: 800, 850, 900, 1000, 1050°C. Taką samą mam uwagę jeśli chodzi o podanie czasu wygrzewania dla kolejnych związków. Nie jasne jest dla mnie czy próbki były wygrzewane po 8 godzin w każdej temperaturze czy był to czas całkowity obróbki termicznej. Biorąc pod uwagę rozmiar otrzymanych ziaren, raczej całkowity czas. Domyślam się, że przedstawione dane dotyczą tylko próbek, dla których rejestrowano białą emisję, a nie wszystkich ceranów objętych pracą. Szkoda, że Doktorant nie pokusił się o większą tabelę zestawiającą wszystkie otrzymane i przebadane materiały, w której można by w sposób szybki i łatwy odnaleźć informacje jaki

rozmiar ziaren otrzymano dla jakiej koncentracji i w jakiej temperaturze. Przy opisie techniki TEM autor używa słowa „zdjęcia”, myślę, że trafniejszym byłoby „obrazy”, na co zwracają często uwagę specjaliści od mikroskopii elektronowej. W opisie techniki zabrakło informacji, że pozwala ona także na obserwowanie płaszczyzn krystalicznych i na tej podstawie można wyliczyć stałe sieciowe. A z kolei przystawka EDS umożliwia wyznaczenie składu elementarnego badanych związków. Doktorant pisze, że „Zasadniczą wadą tej metody jest żmudny proces przygotowania próbek i inwazyjny charakter badań”. Z drugą częścią zdania mogę się zgodzić, ale chciałabym prosić Autora o wyjaśnienie co miał na myśli pisząc „żmudny proces przygotowania próbek”. Według mojej wiedzy i doświadczenia nanoproszki do badań TEM przygotowuje się w szybki i łatwy sposób. W tym miejscu zabrakło opisu w jaki sposób próbki były przygotowywane do badań. Podobnie, nie do końca precyzyjny jest dla mnie opis dotyczący przygotowania próbek do pomiarów spektroskopowych. Rozumiem, że pastylki uformowane z nanokrystalicznych proszków Sr_2CeO_4 i $\text{Sr}_2\text{CeO}_4:\text{Ln}^{3+}$ przy użyciu prasy ręcznej, kolejno, jak pisze autor, umieszczono w kwarcowej komorze próżniowej i użyto ich do pomiarów emisyjnych. Czy przygotowując pastylki zachowane były takie same warunki tzn. do ich przygotowania wzięte były takie same ilości i zastosowane takie samo ciśnienie, dając w efekcie pastylki o zbliżonej grubości? Mam też pytanie w jakiej formie przygotowano próbki do pomiarów absorpcyjnych? Takich informacji zabrakło także w opisie pozostałych pomiarów: widm wzbudzenia, czasów zaniku, wyznaczania wydajności kwantowej czy fotoprzewodnictwa. Na str. 28 w akapicie 3.2.2. Badania spektroskopowe „Autor napisał wszystkie pomiary zostały wykonane w temperaturze pokojowej”. Nie bardzo rozumiem to stwierdzenie ponieważ artykuły stanowiące przedmiot pracy doktorskiej zawierają wyniki spektroskopowe wykonane w zakresie temperatur od 10 do 300 K. Uważam, że opisie wykonanych technik należało jasno sprecyzować, które pomiary zostały wykonane tylko w temperaturze pokojowej jak np. pomiary absorpcyjne, a które dodatkowo także w niskiej temperaturze. Oczywiście większość informacji można odnaleźć w załączonych artykułach, ale ułatwiałoby lekturę gdyby można je było znaleźć w opisie zredagowanym przed Doktoranta.

Szkoda także, że pisząc o strukturze ceranu strontu Autor nie pokusił się o przypomnienie promieni jonowych jonów Sr^{2+} oraz Ce^{4+} dla $LK = 6$, a także jonów domieszek (Eu^{3+} , Nd^{3+} , Yb^{3+}) wraz z informacją, w miejsce którego z jonów Sr^{2+} czy Ce^{4+} następuje wbudowanie poszczególnych lantanowców. Autor wielokrotnie wspomina, że jon Eu^{3+} został użyty ze względu na to, że może służyć jako sonda strukturalna. Według mnie zabrakło bardziej wnikliwej analizy strukturalnej przy użyciu tego jonu, szczególnie w niskiej temperaturze. Autor w opisie pracy 2 pt. „Size and temperature dependence of optical properties of $\text{Eu}^{3+}:\text{Sr}_2\text{CeO}_4$ nanocrystals for their application in luminescence thermometry” nie wspomina o tym, że wyliczył też współrzędne chromatyczności dla próbek o największym i najmniejszym rozmiarze ziaren w zakresie temperatur 10-300K oraz o potencjalnym zastosowaniu $\text{Eu}^{3+}:\text{Sr}_2\text{CeO}_4$ w termometrii optycznej.

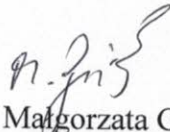
Mgr M. Stefański przygotowując się do prowadzenia badań oraz opracowując uzyskane wyniki korzystał z aktualnej literatury, której spis zawierający 105 pozycji został umieszczony na końcu pracy. Zakres źródeł literaturowych oraz ich dobór został wykonany poprawnie. Spis jest zrobiony bardzo starannie.

Jak wspomniałam powyżej drobne błędy nie umniejszają wartości dysertacji.

Pragnę także podkreślić, że cały dorobek naukowy mgr M. Stefańskiego biorąc pod uwagę Jego wiek jest bogaty i znaczący, obejmuje mianowicie łącznie aż 17 oryginalnych prac, ogłoszonych w renomowanych czasopismach z Listy Filadelfijskiej. Dwie kolejne prace zostały zaakceptowane do publikacji, także w dobrych czasopismach. Mgr M. Stefański zgromadził łącznie bogaty ilościowo i jakościowo wartościowy dorobek naukowy, wszystkie prace zostały opublikowane w prestiżowych, specjalistycznych czasopismach naukowych o wysokim współczynniku wpływu (IF). Sumaryczny IF dla 17 publikacji plus 2 zaakceptowanych do druku wynosi 54,975 z liczbą cytowań 86, w tym bez autocytowań 77, z indeksem H=6. Ponadto mgr Stefański jest także współautorem jednego zgłoszenia patentowego. Doktorant w swoim naukowym CV wykazuje również listę składającą z 10 komunikatów naukowych, które prezentowane były na konferencjach międzynarodowych w formie plakatów, a w tym roku na konferencji ICL'17 w Brazylii oraz na konferencji PRE'17 w Rzymie mgr Stefański dwukrotnie prezentował wyniki ustnie. Miałam okazję wysłuchać prezentacji wygłaszanej w języku angielskim przez Doktoranta w trakcie konferencji i mogę z całym przekonaniem potwierdzić, że wykazał się On bardzo dużą dojrzałością naukową i umiejętnościami zaprezentowania wyników swojej pracy w sposób interesujący i przekonujący. Doktorant wykazuje aktywność w pozyskiwaniu środków finansowych na prowadzone badania, jest kierownikiem projektu PRELUDIUM 11 pt. „Zbadanie wpływu metody syntezy na zjawisko zachodzenia szerokopasmowej anty-Stokesowskiej białej emisji generowanej z nanokrystalicznego ceranu strontu”. Ponadto był także wykonawcą w dwóch innych projektach: MAESTRO 3 oraz NEW LOOKS.

Podsumowując, po szczegółowej analizie przedstawionej pracy doktorskiej pana mgr Mariusza Stefańskiego stwierdzam, że w świetle Ustawy z dnia 14 marca 2003 r. „O stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki”, Dz.U. z 2003 r. Nr 65, poz. 595; z 2005 r. Nr 164 poz. 1365, a zwłaszcza Art. 13 pkt. 1, który brzmi „Rozprawa doktorska, przygotowana pod opieką promotora, powinna stanowić oryginalne rozwiązanie problemu naukowego lub artystycznego oraz wykazywać ogólną wiedzę teoretyczną kandydata w danej dyscyplinie naukowej lub artystycznej, a także umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej lub artystycznej” praca doktorska pana Mariusza Stefańskiego pt. „Synteza nanokrystalicznych ceranów domieszkowanych jonami lantanowców i zbadanie zjawiska zachodzenia szerokopasmowej anty-stokesowskiej białej emisji” spełnia wymogi ustawowe i może być przedstawiona do publicznej obrony.

Biorąc pod uwagę szeroki zakres wykonanych badań, trudność tematu i uzyskane rezultaty oraz imponujący dorobek naukowy Autora powstały podczas prowadzenia badań wnoszę o wyróżnienie recenzowanej przeze mnie rozprawy.


dr hab. Małgorzata Guzik