



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

tel. (+48-61) 829 1679
fax: (+48-61) 8291555

Poznań 4.12.2017

Recenzja

pracy doktorskiej mgr. Mariusza Stefańskiego pt.: **"Synteza nanokrystalicznych ceranów domieszkowanych jonami lantanowców i zbadanie zjawiska zachodzenia szerokopasmowej anty-stokesowskiej białej emisji"** wykonanej w Zakładzie Spektroskopii Stanów Wzbudzonych, Instytutu Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych im. Włodzimierza Trzebiatowskiego Polskiej Akademii Nauk we Wrocławiu, pod kierownictwem prof. dr hab. Wiesława Stręka

Tematyka badań nad zjawiskiem szerokopasmowej anty-stokesowskiej białej emisji, podjęta przez mgr. Mariusza Stefańskiego i wchodząca w zakres Jego dysertacji doktorskiej, jest nowatorska i bardzo aktualna. Badania Doktoranta polegały na zsyntetyzowaniu nanomateriałów ceranowych i zbadaniu mechanizmu generowania szerokopasmowej anty-stokesowskiej białej emisji obserwowanej w tych matrycach domieszkowanych jonami lantanowców. Prace badawcze wykonane w ramach tej rozprawy wpisują się w nurt światowych badań nad problematyką poszukiwania źródeł światła białego nowej generacji o charakterystyce bardzo zbliżonej do światła słonecznego.

Badania mgr. Stefańskiego dotyczą możliwości generowania szerokopasmowego białego światła w materiałach umożliwiających ich wzbudzenie w ściśle określonych warunkach, tj. z użyciem podczerwonego promieniowania laserowego o charakterze ciągłym (ang. *laser induced white emission - LIWE*). Koncepcja wykonania tych innowacyjnych badań, w ramach ocenianej rozprawy, oparta jest o obserwację Wanga i Tannera opisaną w roku 2010 w *J. Am. Chem. Soc.* Ponadto, poszukiwanie źródeł światła białego generowanego według odkrycia Wanga i Tannera jest dodatkowo uzasadnione, nie ma bowiem mankamentu występującego w technologiach LED i OLED, który polega na niewystarczającym współczynniku oddawania barw emitowanego światła przez te źródła, pomimo korzystnego, znacznie mniejszego od klasycznych źródeł, zapotrzebowania na energię elektryczną. Ważność charakter badań dotyczących szerokopasmowej białej emisji podkreśla również rosnąca liczba publikacji naukowych w tym obszarze. Badania wykonane przez mgr. Stefańskiego zmierzają do zbadania mechanizmu odpowiedzialnego za laserowe generowanie szerokopasmowej anty-stokesowskiej białej emisji.

Recenzowana rozprawa doktorska oparta jest o cykl sześciu publikacji ogłoszonych w renomowanych czasopismach naukowych o wysokim czynniku wpływu (IF od 2,183 do 4,449) w latach 2015-2017. W skład swojej rozprawy doktorskiej mgr Stefański włączył współautorskie artykuły naukowe opublikowane w: *J. Chem. Phys.* (dwie prace); *Mater. Res. Bull., Phys. Chem. Chem. Phys.*; *Opt. Mater.*; oraz w *J. Luminesc.* Warto odnotować, że w przypadku 5 prac Mariusz Stefański jest pierwszym autorem.

Zamieszczone w rozprawie publikacje, stanowiące przedmiot rozprawy doktorskiej mgr. Mariusza Stefańskiego, poprzedza 40 stronicowy komentarz uwzględniający: wprowadzenie, cele pracy oraz część wstępna. Doktorant krótko, z odpowiednim teoretycznym komentarzem, omawia właściwości spektroskopowe lantanowców, teorię Judda, procesy konwersji promieniowania, nanomateriały luminescencyjne, metody generowania i źródła światła białego, zjawisko szerokopasmowej anty-stokesowskiej białej emisji indukowanej promieniowaniem laserowym z zakresu bliskiej podczerwieni (LIWE) oraz właściwości fizykochemiczne ceranu strontu. Zwięźle charakteryzuje użyte materiały, opisy syntez, metodologię pomiarową oraz wyniki badań. Komentarz Doktoranta do wskazanych powyżej publikacji wspiera sześć rysunków oraz tabela. Całość bardzo dobrze wprowadza czytelnika w istotę zagadnień dyskutowanych w tych pracach. Następnie mgr Mariusz Stefański załącza 6 artykułów, przedstawia dwustronicowe podsumowanie oraz literaturę tematu (105 pozycji). Doktoranta trafnie i wyczerpująco wybrał odniesienia literaturowe oraz umiejętnie i wnikliwie skonfrontował ich treści z wynikami badań własnych. Autor pracy jasno określił cel swoich badań, przedstawił zakres zaplanowanych prac eksperymentalnych i konsekwentnie je wykonał z użyciem adekwatnych metod i technik badawczych. Wybór jonów domieszki, tj. Eu^{3+} , Yb^{3+} lub Nd^{3+} , jest prawidłowy i właściwie uzasadniony. Doceniam wartościowy i rozległy materiał doświadczalny zgromadzony podczas realizacji zakresu zadań badawczych oraz dojrzałą dyskusję uzyskanych wyników.

Mgr Mariusz Stefański uzyskał szereg wartościowych wyników, polegających głównie na:

1. Zsyntetyzowaniu jednofazowego nanokrystalicznego ceranu strontu, Sr_2CeO_4 , niedomieszkowanego i domieszkowanego jonami wybranych Ln^{3+} (Eu^{3+} , Yb^{3+} lub Nd^{3+}), w oparciu o opracowane przez siebie metody, oraz wykonaniu szczegółowej fotofizycznej charakterystyki tych układów.
2. Szczegółowym zbadaniu wpływu czynników doświadczalnych (moc wzbudzenia oraz ciśnienie wywierane wewnątrz komory pomiarowej) na mechanizm generowania szerokopasmowej białej emisji upkonwersyjnej w zsyntetyzowanych materiałach, tj. nanokrystalicznym Sr_2CeO_4 niedomieszkowanym i domieszkowanym jonami Eu^{3+} , Yb^{3+} lub Nd^{3+} .
3. Określeniu mechanizmu odpowiedzialnego za generowanie szerokopasmowej upkonwersyjnej białej luminescencji (zakładającego tworzenie par jonowych $\text{Ce}^{4+}\text{-Ce}^{3+}$ i $\text{Eu}^{3+}\text{-Eu}^{2+}$ lub Ce-Eu na drodze multifotonowej jonizacji odpowiednio jonów Ce^{4+} i Eu^{3+}) obserwowanej w badanych nanokrystalitach matrycy Sr_2CeO_4 oraz domieszkowanej jonami Eu^{3+} , Yb^{3+} lub Nd^{3+} .

Doktorant określił optymalne warunki syntezy nanokrystalicznego ceranu strontu Sr_2CeO_4 niedomieszkowanego i domieszkowanego jonami Eu^{3+} , Yb^{3+} i Nd^{3+} . Wyzaczył ich strukturę i morfologię (przy użyciu XRD i TEM) i wykazał, że nanokrystaliczny Sr_2CeO_4 krystalizuje w rombowym układzie krystalograficznym (temp. wygrzewania 800-1050 °C, średni rozmiar krystalitu w zakresie 55-217 nm, zależnie od temp. wygrzewania). Wykazał, że średni rozmiar ziarna wyraźnie wpływa na położenie pasm absorpcyjnych, wydajność kwantową oraz emisyjne czasy życia, co jest silnie związane z efektywnym współczynnikiem załamania światła. Wykazał również, że właściwości optyczne nanomateriału zależą od powierzchni nanocząstki.

Jon Eu^{3+} pełniący rolę sondy optycznej, wprowadzony do matrycy ceranowej umożliwił Doktorantowi zoptymalizowanie metody syntezy nanokrystalicznego $\text{Eu}^{3+}:\text{Sr}_2\text{CeO}_4$ oraz wykonanie jego charakterystyki fotofizycznej (parametry strukturalne i morfologiczne podobne do Sr_2CeO_4 niedomieszkowanego). W tym przypadku również obserwowano przesuwanie się maksimum pasm absorpcyjnych w stronę niższych energii oraz skracanie emisyjnych czasów życia - wraz ze wzrostem średniego rozmiaru ziarna materiału.

Doktorant opracował zoptymalizowane metody otrzymywania Sr_2CeO_4 domieszkowanego jonami Yb^{3+} i Nd^{3+} , w celu uzyskania możliwie najmniejszego rozmiaru nanokrystalitu. Istotnie, zsyntetyzowane materiały (temp. wygrzewania 850 °C) charakteryzowały się mniejszym średnim rozmiarem ziarna, tj. 41 nm i 72 nm w przypadku $\text{Sr}_2\text{CeO}_4:\text{Yb}^{3+}$ (1 i 20% Yb^{3+}) oraz 69 i 72 nm dla $\text{Sr}_2\text{CeO}_4:\text{Nd}^{3+}$ (1 i 20% Nd^{3+}).

Naświetlanie nanomateriałów umieszczonych w próżni skoncentrowaną wiązką promieniowania IR ($\lambda_{\text{exc}} = 808$ nm lub $\lambda_{\text{exc}} = 975$ nm) umożliwiało generowanie *LIWE*. Pomiar intensywności (I) białej emisji wykonano w zależności od dwóch kontrolowanych parametrów: tzn. gęstości mocy (P) wzbudzenia ($I \propto P^N$, gdzie P oznacza moc, N - rząd procesu) oraz ciśnienia panującego w komorze pomiarowej. Doktorant wykazał m.in., że wprowadzenie do matrycy domieszki (1% Eu^{3+} , Yb^{3+} lub Nd^{3+}) powodowało zmianę parametru *N* równego 6,4 dla niedomieszkowanego Sr_2CeO_4 , do wartości ($\lambda_{\text{exc}} = 975$ nm) odpowiednio 8,9, 5,4 lub 6,2, lub dla wzbudzenia $\lambda_{\text{exc}} = 808$ nm do wartości Eu^{3+} (7,1), Nd^{3+} (6,2) oraz Yb^{3+} (5,4). Zaobserwowano też, że wzrost stężenia domieszki powoduje zwiększenie parametru *N* zarówno w przypadku próbek zawierających jony Yb^{3+} i Nd^{3+} niezależnie od użytej linii wzbudzającej.

Mgr Mariusz Stefański, w wyniku przeprowadzonych badań wykazał, że wprowadzenie nawet niewielkiej ilości jonów Eu^{3+} do nanokrystalicznego Sr_2CeO_4 powoduje znaczne zwiększenie parametru *N*, co z kolei przyczynia się do uzyskania większego narostu intensywności białej emisji w funkcji mocy wzbudzenia. Zatem wprowadzenie jonów Eu^{3+} do matrycy Sr_2CeO_4 prowadzi również do silnego obniżenia krytycznej wartości ciśnienia (p_0), powyżej której intensywność emisji ulega obniżeniu.

Doktorant badał również fotoprzewodnictwo otrzymanych nanomateriałów. Jednak porównanie wyników fotoprzewodnictwa uzyskanego dla badanych próbek okazało się niemożliwe, ze względu na trudności w uzyskaniu próbek o identycznej wielkości powierzchni i grubości, tj. czynników wpływających znacząco na wyniki pomiarów.

W zaproponowanym przez mgr. Mariusza Stefańskiego mechanizmie generowania *LIWE* w nanokrystalicznym Sr_2CeO_4 , w wyniku naświetlania próbki skoncentrowaną wiązką IR, następuje przeniesienie elektronów z pasma walencyjnego do pasma przewodnictwa na drodze multifotonowej absorpcji. Naświetlony materiał ulegając jonizacji, generuje wolne elektrony, które łączą się z jonami Ce^{4+} , Eu^{3+} , Yb^{3+} oraz Nd^{3+} tworząc odpowiednio jony Ce^{3+} , Eu^{2+} , Yb^{2+} oraz Nd^{2+} . W wyniku tego procesu tworzą się pary jonowe, które umożliwiają wystąpienie przejść przeniesienia ładunku między jonami będącymi w różnych stopniach utlenienia (typu *IVCT*), które w konsekwencji są odpowiedzialne za generowanie *LIWE*. Proponowana koncepcja została poparta wynikami badań eksperymentalnych oraz potwierdzona obliczeniami teoretycznymi *ab initio*.

Moje uwagi krytyczne, lub raczej o charakterze dyskusyjnym, są nieliczne. Jest to zapewne wynikiem faktu, iż prace mgr Stefańskiego, stanowiące podstawę do nadania stopnia doktora, podlegały już skrupulatnym recenzjom wybitnych specjalistów przed ich opublikowaniem i zapewne na tym etapie wszelkie wątpliwości wyjaśnione. Nie ma więc zatem potrzeby poddania wyników badań Doktoranta ponownej szczegółowej analizie. Moje uwagi i pytania o charakterze dyskusyjnym dotyczą poniżej zamieszczonych punktów:

1. Jaka wg Autora pracy, zgodnie z założonym teoretycznym modelem (publ. [H1]), powinna być optymalną struktura nanoziarna (d): nanordzenia do nanopłaszcza (d) w postaci sferycznych cząstek lantanowców, czyli stosunek D/d, dla uzyskania optymalnie efektywnego generowania LIWE?
2. W jaki sposób radził sobie doktorant z aglomeracją nanocząstek (czy i jakie stosował czynniki zapobiegające aglomeracji) celem uzyskiwania nanokrystalitów (Sr_2CeO_4 niedomieszkowanych i domieszkowanych) charakteryzujących się wysoką homogenicznością i odpowiednią dystrybucją rozmiaru nanocząstek?
3. Nie znajduję komentarza o kompensacji ładunku np. podczas domieszkowania matrycy ceranowej jonami Ln^{3+} , tj. przy zastępowaniu jonów Sr^{2+} przez trójładunkowe jony lantanowców, spodziewam się uzyskać informacje na ten temat w czasie obrony pracy.
4. Czy Doktorant badał lub zakłada zbadanie procesu (zapewne praco- i czasochłonnego) uzyskania trwałego i homogenicznego koloidu, zwłaszcza dla jednolitych, małych ziaren, w kontekście możliwości porównanie pomiarów fotoprzewodnictwa uzyskiwanego dla różnych nanomateriałów LIWE?

Z obowiązku recenzenta chciałbym też zwrócić uwagę na pewne uchybienia i niezręczne sformułowania językowe oraz niekiedy zbyt dosłowne tłumaczenia wyrazów z języka angielskiego, występujące recenzowanej pracy rzadko, a właściwie w komentarzu odnoszącym się do tych sześciu prac. Przykładowo chciałbym zwrócić uwagę na:

- zsyntezowane materiały (str. 24, 25, 34, 38, 40, 97) zamiast *zsyntetyzowane*; lub
- na str. 38 Autor pisze: z *dwoma* długościami fali, wiązkami zamiast *dwoma*;
- Doktorant używa określenia w temperaturach, zakres temperatur (np. str. 32, 34, 97), zamiast w *temperaturze*, lub *zakres temperatury*; oraz
- materiał dotowany (str. 8, 13, 14, 16, 25, 43, 44) zamiast *domieszkowany*;
- koncentracja (str. 14, 41, 42, 43, 98) zamiast *stężenie*,
- walencyjność jonów (str. 37) zamiast stopień utlenienia.

Poczynione powyżej uwagi mają charakter dyskusyjny bądź drugorzędny i nie zmieniają w żadnym stopniu mojej opinii o bardzo wysokiej wartości naukowej rozprawy doktorskiej mgr. Mariusza Stefańskiego. Jestem przekonany, że prace badawcze mgr. Mariusza Stefańskiego, zwłaszcza dotyczące syntezy nanokrystalitów i mechanizmu procesu, wykazują, że ich Autor z sukcesem wkroczył w tematykę poszukiwania źródeł światła białego (wg odkrycia Wanga

i Tannera), polegającego na laserowym generowaniu szerokopasmowej antystokesowskiej białej emisji. Jego dotychczasowe badania, ale też dalsze z udziałem innych matryc, zbliżają nas opracowania nowych technologii źródeł światła o wysokim współczynniku oddawania barw emitowanego światła i ekonomicznie korzystnym zapotrzebowaniu na energię elektryczną. Podkreślane wcześniej cechy tej dysertacji wyraźnie wykazały, że zawiera ona szereg elementów nowości naukowej.

Chciałbym z wskazać również, a czynię to z należnym uznaniem, na znaczny już i znaczący dorobek naukowy Kandydata do stopnia doktora. Obejmuje on, oprócz wspomnianych wcześniej sześciu artykułów ogłoszonych w czasopismach o wysokiej naukowej randze, również współautorstwo w 13 innych publikacji naukowych, które nie wchodzą w Jego zakres rozprawy. Zostały one opublikowane również w renomowanych czasopismach z dziedziny spektroskopii materiałów i nanomateriałów. Ponadto, mgr Stefański wykazuje w swoim dorobku zgłoszenie patentowe oraz 11 komunikatów naukowych, w tym jeden ustny, które były prezentowane podczas międzynarodowych konferencji lub warsztatów naukowych. Dla pełnego scharakteryzowania sylwetki naukowej Doktoranta muszę podkreślić Jego dużą aktywność w pozyskiwaniu środków na prowadzone badania (kierownik grantu Preludium NCN) i w realizacji zadań projektów badawczych (wykonawca w dwóch innych projektach).

Reasumując, z uznaniem stwierdzam, że recenzowaną pracę doktorską mgr. Mariusza Stefańskiego oceniam bardzo wysoko i informuję Wysoką Radę Instytutu NTiBS PAN we Wrocławiu, że spełnia ona wszystkie wymogi stawiane rozprawom doktorskim (określone w art. 13 ustawy z dnia 14.03.2003r. "O stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki" (Dz. U. nr 65/03, poz. 595) oraz w rozporządzeniu Ministra Edukacji Narodowej i Sportu z dnia 30.10.2015r. w sprawie szczegółowego trybu prowadzenia czynności w przewodach doktorskim i habilitacyjnym oraz w postępowaniu o nadanie tytułu profesora (Dz. U. 2016, poz. 1586) i wnoszę o dopuszczenie mgr. Mariusza Stefańskiego do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Jednocześnie, uznając wysoką wartość naukową tej pracy doktorskiej popartą wysokim, profesjonalnym poziomem przeprowadzonych badań, merytoryczną dyskusją wyników i wskazaną wcześniej jej nowatorską tematyką, oraz znaczącym dorobkiem naukowym Doktoranta - uważam, że niniejsza rozprawa zasługuje na wyróżnienie.

