



Rzeszów 2019-05-15

Dr hab. Robert Pązik
Zakład Chemii Medycznej i Nanomateriałów
Katedra Biotechnologii, Uniwersytet Rzeszowski

RECENZJA

Rozprawy doktorskiej mgr Damiana Pasińskiego zatytułowanej:

***Zależność między budową chemiczną luminoforu o strukturze granatu a jego
właściwościami luminescencyjnymi***

Praca doktorska Pana mgr Damiana Pasińskiego została przedstawiona do recenzji w formie spójnego tematycznie cyklu artykułów naukowych. Autor dołączył obszerny autoreferat, którego celem jest wprowadzenie czytelnika w tematykę jego badań, przez co w znacznym stopniu ułatwia zapoznanie się z głównymi tezami, celem pracy oraz uzyskanymi przez niego najważniejszymi wynikami. Praca ta, stanowi owoc kilkuletniej współpracy z promotorem Panem dr hab. Jerzym Sokolnickim zatrudnionym w Zespole Materiałów Luminescencyjnych Wydziału Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego we Wrocławiu pełniącym jednocześnie odpowiedzialną funkcję kierownika naukowego. Na uwagę zasługuje fakt, że doktorant realizował swoje badania, bez wątpienia, w jednym z najlepszych zespołów badawczych posiadających wieloletnie doświadczenie w preparatyce i charakteryzacji materiałów luminescencyjnych, który od lat cieszy się uznaniem naukowców na całym świecie.

Tematyka badawcza Pana mgr Damiana Pasińskiego znakomicie wpisuje się w aktualną problematykę naukową dotyczącą poszukiwania nowych materiałów luminescencyjnych o wysokiej wydajności, pożądanej temperaturze barwowej, lepiej odwzorujących kolory, stabilnych chemicznie i termicznie oraz z wykorzystaniem relatywnie ekonomicznych procedur preparatywnych. Autor przedstawił ambitną hipotezę naukową, która stanowi jednocześnie cel pracy, a mianowicie założył, iż poprzez świadomą kontrolę składu chemicznego matryc nieorganicznych na bazie granatów oraz ich modyfikację strukturalną za pomocą jonów optycznie aktywnych (kationy metali *f* i *d* elektronowych), jest możliwe uzyskanie nowych luminoforów cechujących się emisją szerokopasmową o pożądanej barwie do zastosowań w technice LED.

W ramach tematu rozprawy doktorskiej autor załączył pięć artykułów naukowych prezentujących oryginalne wyniki badań opublikowanych w renomowanych i wysoce specjalistycznych czasopismach takich jak *Journal of Luminescence* (1 praca, współczynnik oddziaływania 2,577), *Journal of Alloys and Compounds* (4 prace, współczynnik oddziaływania 3,315). Na podkreślenie zasługuje fakt,



że we wszystkich tych artykułach Pan mgr Damian Pasiński występuje w roli pierwszego autora. Ponadto, dołączyć jeden dodatkowy artykuł spoza cyklu, który został opublikowany w *Dyes and Pigments* (współczynnik oddziaływania 3,572). Był autorem wiodącym w ponad 10 prezentacjach w tym siedmiu w formie prezentacji plakatowej i trzech wystąpień ustnych (3) na polskich i zagranicznych konferencjach naukowych. Autor wykazuje także inne wystąpienia, których był współautorem, a które to wygłoszone zostały przez jego kierownika naukowego. Są to dwa wykłady na zaproszenie dotyczące wpływu substytucji anionowej na właściwości luminescencyjne granatów domieszkowanych wybranymi optycznie aktywnymi kationami lantanowców (głównie Ce^{3+}), które bezpośrednio związane były z realizowanymi zadaniami badawczymi Pana mgr Damiana Pasińskiego. Świadczy, to jednoznacznie, że tematyka i otrzymane wyniki cieszą się dużym zainteresowaniem środowiska naukowego dodatkowo podkreślając jej aktualność. Szkoda, że autor nie wspomina ani słowem, czy był zaangażowany w realizowanie projektów badawczych. Nie ma też wzmianki, czy udało mu się pozyskać środki zewnętrzne wspomagające badania własne. Wnikliwe prześledzenie publikacji naukowych (podziękowania w trzech pracach) prowadzi do konkluzji, iż doktorant był jednak zaangażowany w jakimś stopniu w realizację grantu POIG, ale faktu tego niestety nie podkreślił, a szkoda. Wykazanie takiego doświadczenia, na tym etapie kariery naukowej, mogłoby okazać się w przyszłości bardzo cenne i wskazywałoby na umiejętność pracy w zespole działającym pod presją czasu i osiągnięcia konkretnego celu. Uważam jednak, że przedstawiona lista opisująca aktywność naukową Pana mgr Damiana Pasińskiego jest bardzo dobra.

Do najważniejszych osiągnięć zaprezentowanych przez Pana Pasińskiego zaliczam przede wszystkim ogromny wysiłek włożony w optymalizację metod syntezy związków należących do rodziny granatów, a w szczególności germanianów: $Ca_3Y_2Ge_3O_{12}$, $Sr_3Y_2Ge_3O_{12}$, $Ca_3Sc_2Ge_3O_{12}$, $Sr_3Sc_2Ge_3O_{12}$ domieszkowanych kationami Ce^{3+} , Mn^{2+} oraz parami Ce^{3+}/Mn^{2+} . Na uznanie zasługuje skuteczna oraz świadomą kontrola nad składem pierwiastkowym związków zawierających german. W dalszej kolejności wykazanie wpływu podstawienia sieci krystalicznej wybranych związków granatów na właściwości strukturalne matryc (rozmiar kationów, obsadzanie dostępnych położeń krystalograficznych, zmiany parametrów sieci, zmiana długości wiązań, zaburzenia lokalnej symetrii, wpływ substytucji anionowej). W konsekwencji zmiany te znajdują swoje odbicie w sile pola krystalicznego oraz efekcie nefelauksetycznym, co może pozwalać na pewną elastyczność w kształtowaniu właściwości luminescencyjnych badanych związków. Na uwagę zasługuje analiza procesów transferu energii (nie jest to zagadnienie trywialne) w parach jonowych Ce^{3+}/Mn^{2+} nieograniczająca się tylko do wykorzystania finalnego efektu w technologii LED. Wskazuje, to także



na pewną dojrzałość, świadomość planowania eksperymentów i krytycznym podejściu do analizy i dyskusji wyników w oparciu o istniejący stan wiedzy i przesłanki teoretyczne.

Ostatnim wątkiem badawczym, za który należy również wyróżnić Pana mgr Damiana Pasińskiego, są badania poświęcone modyfikacji anionowej sieci strukturalnej $Y_3Al_5O_{12}$. Polegała ona na substytucji anionów O^{2-} za pomocą N^{2-} przez co zmiana stopnia kowalencji wiązań prowadziła do przesunięcia pasm emisji jonów optycznie aktywnych w stronę długofalowego zakresu widma światła widzialnego. Szkoda, że wątek ten nie jest bardziej rozbudowany i nie został on rozciągnięty na pozostałe związki, ale w pełni rozumiem, że w ramach ograniczeń czasowych wynikających z zaangażowania i czasochłonności etapu preparatyki materiałów nie da się wszystkich interesujących wątków prowadzić równolegle.

Moja pozytywna ocena recenzencka bazuje w głównej mierze na przestudiowaniu wartości naukowej badań opisanych w artykułach stanowiących spójny tematycznie cykl publikacji. Chciałbym wyraźnie podkreślić, że podjęta tematyka badawcza jest aktualna i atrakcyjna dla środowiska naukowego zajmującego się problematyką materiałów luminescencyjnych na różnych płaszczyznach. Jednakże, zmuszony jestem do pewnej dozy krytyki związanej ze sposobem prezentacji własnych osiągnięć naukowych zawartych w autoreferacie. Niestety, w tym zakresie odczuwam wyraźny niedosyt i pewne rozczarowanie.

Uważam, że autoreferat został napisany bardzo niestarannie pod względem edycyjnym i językowym. Wydaje się, że Pan mgr Damian Pasiński tworzył ten dokument w pośpiechu i ze zbyt małą dbałością o czytelnika. Pod kątem edycji autoreferat jest niespójny, brak jest wcięć i wyraźnych granic w postaci osobnych akapitów, które powinny być mocniej zaznaczone, gdyż zazwyczaj służą one rozdzieleniu różnych wątków i myśli. W wielu miejscach tekstu brak jest stosownych odnośników literaturowych, gdy autor przechodzi do opisu zjawisk już znanych albo odwołuje się do nowych mechanizmów. Nie rozumiem dlaczego autor nie rozpoczyna autoreferatu najpierw od przedstawienia hipotezy i celu badawczego? Odnajdujemy te elementy dopiero na 25 stronie, a jest to, oprócz wyników, najważniejsza część rozprawy. Czytelnik ma również nieodparte wrażenie, że podczas referowania w tekście obserwowanych zjawisk opisy są zbyt mało szczegółowe albo mało konkretne, podczas gdy w przytaczanych pracach własnych tych konkretnych odpowiedzi już nie brakuje.

Niestaranność przygotowania tekstu zauważa się już na stronie tytułowej gdzie druga część członu nazwy wydziału pisana jest z małej litery. Zauważyłem brak streszczenia zarówno w języku polskim jak i angielskim. W samym tekście można z łatwością znaleźć dużą liczbę powtórzeń wyrazów (np. strona 18 *zsyntezowane*, *wzrost temperatury*, strona 21 *przebadane*, strona 22 *związku*, *badaniami*, strona 29 *użyty*), obecny jest język potoczny i tzw. slang laboratoryjny (np. *wyliczone*, *dostrajanie emisji*,



połączone rogami – strona 23, czystość fazowa, jednofazowe luminofory, symulowane dyfraktogramy?), który zapewne jest zrozumiały tylko dla wąskiego grona specjalistów. Dalej, odnajduję również nomenklaturę anglojęzyczną lub zapożyczenia językowe, którym nie towarzyszy fachowe polskie tłumaczenie (np. *centroid shift*, *up-konwersja*, *koncentracja*, proszę o przytoczenie definicji jak rozumiane są te pojęcia w języku polskim;). Autor nie uniknął również błędów stylistycznych (np. cały ostatni akapit na stronie 33 cytaty *Przed podjęciem badań w ramach pracy doktorskiej znany był już związek o wzorze $\text{Ca}_3\text{Sc}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$, który okazał się wydajnym zielonym luminoforem. Analog germanianowy o strukturze granatu nie był przebadany jako luminofor. Podobnie inne sieci macierzyste zawierające german były bardzo słabo przebadane, albo nie były badane, co stanowiło dodatkową motywację do podjęcia badań właśnie nad tą grupą związków*). Dokument pełen jest literówek (np. strona 41 *Europu*), są obecne błędy ortograficzne (*wacha się, nie zależne, nie współdomieszkowanej, porządane*). Widać brak ostatecznej korekty/szlifu dokumentu lub roztargnienia, co obniża znacząco pozytywny odbiór autoreferatu. Jednakże, nie wpływa to na wartość naukową badań przedstawionych w publikacjach, gdzie takie błędy nie występują. Rozumiem doskonale, że język nauki to język angielski, ale należy dochować również należytej staranności gdy wyniki prezentowane są w ojczystym języku.

Znalazłem również kilka zagadnień, które wymagałyby doprecyzowania podczas publicznej rozprawy mianowicie:

- (1) Wspomina Pan na stronie 11 tekstu autoreferatu o wygaszaniu luminescencji poprzez np. obecność kationów Fe^{3+} (co z Fe^{2+} lub innymi pierwiastkami d-elektronowymi?), przytacza Pan również, że w materiałach typu $\text{Eu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (matryca o 100% możliwej zawartości Eu^{3+} dla tej stechiometrii) występuje wygaszanie koncentracyjne (stężeniowe), czy tylko w takim przypadku?, nie precyzuje Pan tych mechanizmów i nie wspomina Pan o innych możliwościach wygaszania emisji, co ma ogromne znaczenie również w kontekście transferu energii w parach kationów, które Pan wybrał do badań. Proszę o szczegółowe ustosunkowanie się do podniesionego problemu.
- (2) Na stronie 14 opisuje Pan właściwości luminescencyjne Mn^{2+} , odnajduję zdanie: *Emisja jest szerokopasmowa z maksimum pasma w zakresie widzialnym (od zielonego do czerwonego obszaru widma) w zależności od matrycy*. Proszę o komentarz, co stanowi przyczynę tego przesunięcia?
- (3) Na stronie 16 opisuje Pan właściwości kationu Eu^{3+} w otoczeniu centrosymetrycznym. Podkreślona została dominująca rolę przejścia związanego z dipolem magnetycznym. Napisał Pan, że zaburzenie symetrii powoduje pojawienie się innych przejść elektronowych ze względu



- na drgania sieci krystalicznej, a co w przypadku gdy Eu^{3+} znajduje się w położeniu, które pozbawione jest środka inwersji (otoczenie niecentrosymetryczne)?
- (4) Na stronie 17, napisał Pan o starzeniu luminoforu, jak je Pan rozumie? Jakie czynniki powodują, że wraz z czasem, bądź ekspozycją na źródło wzbudzenia, luminofor może tracić swoje właściwości? Jak temu zapobiegać? Proszę to pytanie odnieść konkretnie do technologii LED.
- (5) Na stronie 19 pojawia się coś czego nie rozumiem: ...*pozwoili na otrzymanie czystego związku z niewielką ilością linii dyfrakcyjnych od Sc_2O_3* ... Proszę o doprecyzowanie? Według mnie, jeśli związek jest substancją czystą i krystaliczną, to gdy obserwuje się inne linie dyfrakcyjne od innej substancji to ma Pan do czynienia z mieszaniną, a więc trudno mówić o czystej substancji. Proszę o komentarz w jakim sensie używa Pan na podstawie analizy dyfraktogramów proszkowych pojęcia czysty?
- (6) Na stronie 23 napisał Pan: *Wynika to z faktu, iż jest to matryca o symetrii sześcienniej*... czy określenie symetria sześcienna jest poprawna w kontekście nomenklatury związanej z krystalografią?
- (7) Na stronie 28 opisując technikę strącaniową otrzymywania materiałów napisał Pan, że: *zaletą tej metody jest bardzo dokładne wymieszanie substratów*, a jak jest w przypadku innych metod (np. zol-żelowe? hydrotermalne, solwotermalne, albo po prostu techniki mokrej chemii?). Czy to jest jedyna zaleta tej metody? Czy ma też jakieś wady?
- (8) Na stronie 29 proszę o doprecyzowanie pojęcia *czystość fazowa*, to jest określenie używane w środowisku obiegowym, jak je Pan wytłumaczy? jak ma je rozumieć osoba, która nie jest specjalistą?
- (9) Ta sama strona, w kontekście wyznaczania wielkości krystalitów metodą Scherrer'a używa Pan zamiennie pojęcia średni rozmiar ziaren i średni rozmiar krystalitów, czy to oznacza to samo? Proszę o wyjaśnienie.
- (10) Również ta sama strona cytuję: *Dlatego też używano również innych metod badawczych*, to stwierdzenie wiąże się z wcześniejszą myślą o wykrywalności substancji krystalicznych kiedy ich zawartość w próbce jest poniżej 5%. Proszę podać inne metody, które Pan wykorzystywał, bo nie znajduję ich opisu w tekście ani w publikacjach. Czy weryfikacja, że dana substancja jest *czysta fazowo* były wysnuwana na podstawie braku występowania innych linii dyfrakcyjnych? Czy sprawdzał Pan ten fakt za pomocą bardziej czułej metody? Czy też założył Pan, że jeśli nie będziemy obserwować tych 5% to może Pan założyć, że nie ma substancji stanowiących zanieczyszczenie?



- (11) Na stronie 32 stwierdza Pan, że *Wykonując widma wzbudzenia emisji można ustalić ilość pozycji krystalograficznych obsadzonych przez jon aktywatora* czy ten fakt jest precyzyjny? Czy można to również określić wykorzystując inne badania? Jeśli tak to jakie?
- (12) Proszę o komentarz, wydaje się, że stężenia kationów Ce^{3+} i Mn^{2+} są wysokie, w szczególności gdy wiadomo jest, że w przypadku kationów metali przejściowych bardzo łatwo o całkowite wygaszenie luminescencji nawet dla stężeń domieszki poniżej 1% molowego (przykład Cr^{3+}), mało tego, najwyższa wydajność kwantowa uzyskiwana była dla próbek zawierających mniej niż 1% molowy Ce^{3+} , jakie znajduje Pan uzasadnienie w zastosowaniu domieszek o tak wysokich w konsekwencji stężeniach? Co z opłacalnością technologii przy zawartości Ce^{3+} powyżej 10%?
- (13) Proszę również o krótki komentarz na temat użyteczności badanych przez Pana związków granatów germanianowych w kontekście wygaszania temperaturowego emisji i konsekwencji dla aplikacji w technice LED? Jaka jest technologiczna opłacalność procesu wytwarzania w porównaniu do materiałów komercyjnych? Jakie byłyby ryzyka związane obciążeniem środowiskowym technologii?

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska, mimo kilku krytycznych uwag w stosunku do zaprezentowanego autoreferatu, stanowi zbiór interesujących wyników badań poświęconych syntezie i określaniu właściwości fizykochemicznych materiałów z rodziny granatów domieszkowanych Ce^{3+} , Mn^{2+} i parami Ce^{3+}/Mn^{2+} ze szczególnym uwzględnieniem luminescencji i procesu transferu energii. Praca doktorska, pokazuje bardzo dobre opanowanie przez Pana Damiana Pasińskiego niezbędnego warsztatu badawczego.

Podsumowując przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska Pana mgr Damiana Pasińskiego w pełni spełnia wymogi stawiane tego typu pracom, zawarte w ustawie o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki z dn.13.03.2003r. (Dz.U.nr65,poz.595, z późniejszymi zmianami). Biorąc powyższe pod uwagę, wnioskuję do Wysockiej Rady Wydziału Chemicznego Uniwersytetu Wrocławskiego o przyjęcie rozprawy i dopuszczenie Pana mgr Damiana Pasińskiego do dalszych etapów przewodu doktorskiego.