

Wrocław, 30.04.2024

Prof. dr hab. inż. Paula Gawryszewska-Wilczyńska
Wydział Chemii,
ul. F. Joliot-Curie 14,
50-383 Wrocław, Poland
tel.: 71 375 7474
e-mail: paula.gawryszewska-wilczynska@uwr.edu.pl

**Recenzja rozprawy doktorskiej mgr inż. Magdaleny Dudek
pt. „Synthesis, modeling and spectroscopic evaluation of selected Tm^{3+} ,
 Pr^{3+} , Ho^{3+} doped and Yb^{3+} co-doped colloidal photon avalanching
nanoparticles”**

Pani mgr inż. Magdalena Dudek przedstawiła do oceny rozprawę doktorską wykonaną w Instytucie Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych im. Włodzimierza Trzebiatowskiego Polskiej Akademii Nauk we Wrocławiu pod kierunkiem prof. dr hab. Artura Bednarkiewicza i promotora pomocniczego dr Katarzyny Prorok.

Rozprawa została przygotowana w języku angielskim w formie klasycznej monografii obejmującej wyniki opublikowane w dwóch publikacjach z listy filadelfijskiej o bardzo wysokim współczynniku wpływu (IFs = 8.307; 10.05), jak również wyniki nieopublikowane. Doktorantka jest współautorką 4 publikacji (w tym dwóch prac bezpośrednio związanych z pracą doktorską, w których jest pierwszym autorem a w jednej też autorem do korespondencji), wyniki prezentowała na 8 konferencjach oraz uczestniczyła w dwóch projektach badawczych (NCN OPUS 16, NCN OPUS 22). Według bazy naukowej *Web of*

Knowledge trzy prace opublikowane w latach 2022 - 2023 były cytowane 11 razy (bez autocytowań), a *indeks Hirscha* mgr inż. Dudek wynosi 2.

Rozprawa doktorska zawiera 167 stron, podzielona została na pięć rozdziałów o właściwych proporcjach. Rozdział I zawiera m.in. cel pracy, streszczenia w j. polskim i angielskim, życiorys naukowy Doktorantki oraz precyzyjny opis wkładu Autorki w opublikowane i nieopublikowane badania. W rozdziale II Autorka wprowadza czytelnika w tematykę pracy doktorskiej omawiając istotne dla niej zjawiska fizyczne. Rozdziały III i IV obejmują odpowiednio: część eksperymentalną oraz wyniki badań, dyskusję i wnioski. W rozdziale V znajdują się aneksy: lista zsyntetyzowanych związków oraz spisy rysunków i tabel. Praca liczy 202 odnośniki literaturowe, 48 rysunków i 11 tabel. Doktorantka zsyntetyzowała 51 próbek, nanokryształów zawierających jony Ln^{3+} , przy czym 26 z nich to nanocząstki typu rdzeń@powłoka (core@shell).

Dysertacja mgr inż. Magdaleny Dudek dotyczy syntezy oraz eksperymentalnych i teoretycznych badań właściwości luminescencyjnych nieorganicznych nanomateriów fluorkowych domieszkowanych jonami Ln^{3+} , które wykazują lawinową emisję fotonów (PA).

Tematyka pracy doktorskiej jest interdyscyplinarna z pogranicza fizyki, chemii i inżynierii materiałowej, co wymagało od Doktorantki nabycia wiedzy i umiejętności z różnych obszarów. Tematyka rozprawy jest bardzo aktualna i wpisuje się w ogólnościatowe poszukiwania nowych, wydajnych luminoforów wykazujących konwersję energii wzbudzenia w górę. Badania prowadzone przez Doktorantkę są szczególnie interesujące ze względu na silną nieliniowość emisji anty-Stokesowskiej i olbrzymie możliwości aplikacyjne związków wykazujących lawinową emisję fotonów, w tym do obrazowania struktur o wielkościach poniżej limitu dyfrakcji czy jako biosensory luminescencyjne.

W rozdziale I Doktorantka w sposób przekonujący uzasadnia wybór tematyki badawczej, przedstawia cel i zadania dysertacji oraz zakres planowanych badań. Celem pracy doktorskiej, sformułowanym przez Doktorantkę, jest synteza i kompleksowa ocena właściwości spektroskopowych koloidalnych nanocząstek fluorkowych domieszkowanych jonami Ln^{3+} .

Opracowanie rozdziału II zatytułowanego „Introduction” (36 stron) wskazuje, że Doktorantka opanowała podstawy teoretyczne niezbędne do

realizacji pracy doktorskiej, jak również bardzo dobrze porusza się w tematyce lawinowej emisji fotonów i jej potencjału aplikacyjnego. Moim zdaniem rozdział II doskonale wprowadza czytelnika w tematykę dysertacji i zapoznaje z dotychczasowym stanem wiedzy.

W rozdziale III zatytułowanym „Experimental” (15 stron) Autorka szczegółowo opisuje metody syntezy nanokryształów fluorkowych domieszkowanych Ln^{3+} typu: $\text{LiYF}_4:\text{Tm}^{3+}$, $\text{LiYF}_4:\text{Tm}^{3+}@\text{LiYF}_4$; $\beta\text{-NaYF}_4:\text{Ln}^{3+}$, $\text{NaYF}_4:\text{Ln}^{3+}@\text{NaYF}_4$ (gdzie $\text{Ln}^{3+} = \text{Tm}, \text{Pr}, \text{Ho}, \text{Er}$); $\beta\text{-NaYF}_4:\text{Ln}^{3+}$, $\text{NaYF}_4:\text{Ln}^{3+}@\text{NaYF}_4$ (gdzie $\text{Ln}^{3+} = \text{Tm}, \text{Pr}, \text{Ho}, \text{Er}$, a jon Yb^{3+} stanowi ko-domieszkę). Podaje informacje dotyczące aparatury wykorzystywanej do pomiarów technikami rentgenowskiej dyfraktometrii (XRD) proszkowej, transmisyjnej mikroskopii elektronowej (TEM), molekularnej spektroskopii absorpcyjnej, molekularnej spektroskopii luminescencyjnej. Opisuje szczegółowo technikę i układ do pomiaru intensywności lawinowej emisji fotonów w funkcji gęstości mocy promieniowania wzbudzającego oraz czasu narostu emisji. Należy podkreślić, że układ ten został specjalnie zaprojektowany i wykonany do tego typu pomiarów. Podaje również informacje na temat: teoretycznej symulacji widm ESA (absorpcji ze stanu wzbudzonego) i parametrów z nią związanych; obliczeń parametrów PA oraz symulacji PA. Autorka opisując metody syntezy nanocząstek nie podaje czystości tlenków lantanowców użytych do syntezy, jak również nie podaje odnośników literaturowych. *Jak była czystość użytych tlenków i czy użyte metody syntezy były na którymś etapie zmodyfikowane przez Doktorantkę w porównaniu do doniesień literaturowych?*

Rozdział IV, obejmujący wyniki i dyskusję, podzieliła Autorka na trzy podrozdziały (14, 15 i 16). Na początku każdego z nich umieściła opis syntetyzowanych nanokryształów oraz ich charakterystykę technikami XRD i TEM. Podrozdział 14 zawiera badania opublikowane w *Advanced Optical Materials* w 2022 r.. Dotyczy bardzo ważnej kwestii, a mianowicie wpływu wielkości kryształów LiYF_4 domieszkowanych Tm^{3+} (3 i 8% domieszki) i opłaszczenia pasywnego na wartość parametrów charakteryzujących emisję PA oraz możliwości użycia materiałów wykazujących nieliniowość emisji anty-Stokesowskiej do obrazowania poniżej limitu dyfrakcji.

Podrozdział 15 poświęcony jest badaniom opublikowanym w *Nanoscale* (2023 r.). Autorka skupiła się na wyjaśnieniu mechanizmów uwrażliwiania emisji PA jonów Pr^{3+} poprzez współdomieszkowanie jonami Yb^{3+} dla serii nanokryształów

fluorkowych (β -NaYF₄) typu rdzeń i rdzeń-powłoka domieszkowanych jonami Pr³⁺ bądź współdomieszkowanych jonami Pr³⁺ i Yb³⁺.

Bardzo wysoko oceniam przeprowadzone, w oparciu o model fenomenologiczny, symulacje teoretyczne emisji PA, które pozwoliły na racjonalizację wyników eksperymentalnych omówionych w podrozdziałach 14 i 15. Wzbogacenie podejścia eksperymentalnego o model teoretyczny bazujący na równaniach opisujących obsadzenia stanów umożliwia zrozumienie procesów i parametrów odpowiedzialnych za zachowania emisji PA. Taka wiedza jest nieodzowna przy projektowaniu i optymalizacji materiałów wykazujących lawinową emisję fotonów. Wykorzystujemy również model teoretyczny, do analizy procesu sensybilizacji emisji Ln³⁺ przez ligandy organiczne (tzw. model Malty), w którym m.in. używamy metodę Runge-Kutta dla rozwiązań numerycznych równań opisujących obsadzenie stanów. Takie podejście umożliwia nam racjonalizację i zrozumienie czasem zaskakujących wyników eksperymentalnych i jest ważną wskazówką przy projektowaniu konwerterów promieniowania elektromagnetycznego o zoptymalizowanych właściwościach.

W rozdziale 16 Autorka omówiła wyniki nieopublikowanych badań spektroskopowych trzech serii nanokryształów fluorkowych (β -NaYF₄) typu rdzeń i rdzeń@powłoka domieszkowanych jonami Tm³⁺; Ho³⁺; Er³⁺ oraz współdomieszkowane jonami Tm³⁺, Yb³⁺; Ho³⁺, Yb³⁺; Er³⁺, Yb³⁺. Emisję PA wykazywała seria związków zawierająca jony Tm³⁺ oraz Tm³⁺ i Yb³⁺. Rozumiem, że są to wyniki wstępne wymagające jeszcze dodatkowych badań, co podkreśla Autorka, jednak szczególnie paragraf 16.1 pozostawia pewien niedosyt. Po przeczytaniu podrozdziału 16 nasuwają się następujące komentarze i pytania:

- *Doktorantka nie precyzuje jaki był klucz wyboru kolejnych jonów Ln³⁺ do badań nad emisją PA, czy kluczem było jedynie posiadanie przez pary jonów Ln³⁺, Yb³⁺ emisji anty-Stokesowskiej.*
- *Wydaje się, że dyskusja w paragrafie 16.1 mogła być nieco szersza. Zabrakło mi porównania właściwości luminescencyjnych (emisja PA) omawianej serii nanokryształów domieszkowanych Tm³⁺ typu NaYF₄:Tm³⁺ i NaYF₄:Tm³⁺@NaYF₄ (3 i 8% domieszki) z właściwościami, wcześniej przebadanych, nanokryształów typu LiYF₄:Tm³⁺ i LiYF₄:Tm³⁺@LiYF₄ (3 i 8% domieszki). Nanokryształy różnią się morfologią (kształt sferyczny i elipsoidalny), jak również strukturą krystaliczną sieci macierzystej. W przypadku istotnych różnic można byłoby przeprowadzić dodatkowo syntezę*

nanocząstek fluorku itrowo-litowego współdomieszkowanego jonami Tm^{3+} i Yb^{3+} w celu określenia wpływu morfologii nanokryształów i struktury krystalicznej sieci macierzystej na zachowanie emisji PA.

- Nie jest zrozumiałe dlaczego Autorka nie przeprowadziła symulacji komputerowej PA dla serii nanokryształów fluorkowych (β -NaYF₄) domieszkowanych Tm^{3+} oraz współdomieszkowanych jonami Tm^{3+} i Yb^{3+} . Jakie użyteczne informacje spodziewa się Autorka uzyskać w wyniku symulacji?*
- Doktorantka nie wyjaśnia na jakiej podstawie wybrała następujące długości fali promieniowania wzbudzającego 808, 852 i 1059 nm dla nanokryształów fluorkowych (β -NaYF₄) domieszkowanych Ho^{3+} oraz współdomieszkowanych jonami Ho^{3+} i Yb^{3+} .*
- Czy Autorka mogłaby rozwinąć myśli zawarte w stwierdzeniach: „For Ho^{3+} doped and Ho^{3+} , Yb^{3+} co-doped nanocrystals no signs of avalanche emission were observed – the reason may be the lack of knowledge of the actual ESA spectra, or it is necessary to have either a tunable laser, which we do not have.” oraz „In addition, it took a long time to create a setup to measure PA properties, which delayed some measurements.”.*

Do najważniejszych osiągnięć przedstawionych w rozprawie doktorskiej zaliczam:

- określenie zależności pomiędzy wielkością kryształów ($LiYF_4:Tm^{3+}$) a parametrami emisji PA takimi jak: nachylenie krzywej intensywności emisji PA w funkcji mocy wzbudzenia, próg gęstości mocy, wzmocnienie emisji PA, czas narastania i zanik emisji PA.
- wykazanie w oparciu o dane eksperymentalne i symulacje komputerowe ($LiYF_4:Tm^{3+}$), że emisja PA jest stosunkowo mało wrażliwa na zmiany stężenia jonów aktywatora oraz na właściwości radiacyjnych/nieradiacyjnych procesów depopulacji poziomu emisyjnego, podczas gdy zaburzenia stosowane w populacji pośredniego poziomu 3F_4 Tm^{3+} (np. wygaszanie, wydajne wzbudzenie ESA) mają kluczowe znaczenie dla osiągnięcia wydajnej emisji PA.
- zrozumienie kluczowej roli jonów Yb^{3+} , które jest niezbędne do uzyskania emisji PA w nanokryształach fluorkowych (β -NaYF₄) domieszkowanych jonem Pr^{3+} i ko-domieszkowanych Yb^{3+} . Określenie udziału, a właściwie

braku udziału poziomu 1D_2 Pr^{3+} w przenoszeniu energii, które umożliwiło uproszczenie fenomenologicznego układu równań szybkości przejść oraz pozwoliło na racjonalizację wyników eksperymentalnych i symulację zachowania, mechanizmu i przebiegu emisji PA.

- wykazanie, możliwości użycia nanokryształów charakteryzujących się nieliniowym charakterem emisji anty-Stokesowskiej w obrazowaniu PASSI (photon avalanche single beam super-resolution imaging) poniżej limitu dyfrakcji.

Pracę doktorską czyta się bardzo dobrze, napisana jest w sposób logiczny, a wnioski sformułowane są precyzyjnie, co świadczy o dojrzałości naukowej Pani mgr inż. Magdaleny Dudek.

Z obowiązku recenzenta chciałabym zwrócić uwagę na bardzo nieliczne błędy edytorskie: str. 64 – niedokończone pierwsze zdanie paragrafu 9.3.2; w tab. 5 na str. 88 błędnie podano jednostki wielkości rozmiaru μAP , nm zamiast μm ; na str. 87 rozmiar nanocząstek csANP podany w tekście nie zgadza się z wartością na rys. 15f; na str. 93 proces A_2 przyporządkowany jest emisji ze stanu 3H_6 zamiast 3F_4 .

Podsumowując, rozprawa doktorska Pani mgr inż. Magdaleny Dudek zawiera wiele wartościowych i interesujących wyników badań oraz osiągnięć, które stanowią nowość naukową w zakresie zrozumienia procesu lawinowej emisji fotonów. Założony cel rozprawy został w pełni zrealizowany.

Nieliczne uwagi i sugestie nie umniejszają mojej wysokiej oceny rozprawy doktorskiej Pani mgr inż. Magdaleny Dudek. Stwierdzam, że spełnia ona wszelkie wymogi stawiane pracom doktorskim określone w art. 187 ustawy z dnia 20.07.2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz.U.2023.742 tj. z dnia 2023.04.20) i wnioskuję do Rady Naukowej Instytutu Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych Polskiej Akademii Nauk we Wrocławiu o dopuszczenie Pani mgr inż. Magdaleny Dudek do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Jednocześnie biorąc pod uwagę wartość otrzymanych wyników, ich aktualność oraz wysoki poziom nowości naukowej stawiam wniosek o wyróżnienie rozprawy doktorskiej.

P. Sawor.