

Warszawa, 2 kwietnia 2024

Prof. dr hab. Marek Godlewski
Instytut Fizyki Polskiej Akademii Nauk
02-668 Warszawa
Aleja Lotników 32/46

Recenzja pracy doktorskiej
Mgr. inż. Magdaleny Dudek
zatytułowanej:

„Synthesis, modeling and spectroscopic evaluation of selected Tm^{3+} , Pr^{3+} , Ho^{3+} doped and Yb^{3+} co-doped colloidal photon avalanching nanoparticles”

Praca doktorska Pani Magdaleny Dudek wykonana została w Instytucie Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych Polskiej Akademii Nauk im. Włodzimierza Trzebiatowskiego we Wrocławiu. Promotorem doktoratu jest profesor dr hab. inż. Artur Bednarkiewicz, a promotorem pomocniczym dr Katarzyna Prorok. Praca napisana została w języku angielskim. Dlatego w tym języku podałem tytuł rozprawy.

Rozprawa doktorska dotyczy niezwykle trudnego zadania wykonania nanoproszków fluorków domieszkowanych wybranymi jonami lantanowców, charakteryzację tych materiałów i, stąd tytuł rozprawy, zbadania zjawiska lawinowej emisji fotonów. W tym ostatnim przypadku wyjaśniono warunki obserwacji takiej emisji i zaprezentowano odpowiedni model teoretyczny.

Praca napisana została zgodnie z obowiązującym schematem doktoratów, składa się ze streszczenia w języku angielskim i polskim, pięciu części podzielonych na 18 rozdziałów i szereg podrozdziałów oraz z aneksu. Ponadto dodany jest krótki życiorys autorki rozprawy, informacja o jej dorobku naukowym, spis skrótów, lista rysunków. W sumie praca liczy 167 stron i zawiera obszerną listę referencji (aż 202 pozycje!).

Poniżej nie będę opisywał co zawiera każdy rozdział i podrozdział. Oczywiście znacząco skróci to rozmiar recenzji, ale postanowiłem skupić się wyłącznie na opisie tylko wybranych części rozprawy, tych które uznałem za najważniejsze.

O ile w wielu z recenzowanych przeze mnie rozpraw podane są informacje o dorobku naukowym autora/autorki, to rozprawa pani Magdaleny Dudek zawiera nietypową dla doktoratu szczegółową informację o wkładzie doktorantki do każdej publikacji której jest współautorką. Najważniejsze wyniki pracy doktorskiej zostały już opublikowane w czterech pracach, w tym dwóch o bardzo wysokim współczynniku cytowalności – w *Nanoscale* (IF=8,307) i *Advanced Optical Materials* (IF=10,05). Ponadto uzyskane wyniki zaprezentowane zostały w siedmiu prezentacjach konferencyjnych, w tym dwukrotnie jako referaty mówione. **Jest to znaczący dorobek naukowy.**

Oprócz dokładnej analizy wkładu do każdej z publikacji, w rozprawie doktorantka szczegółowo omawia swój (i innych osób) wkład w przeprowadzone badania. Choć omawiana praca jest zespołowa, to nie mam wątpliwości, że doktorantka miała istotny wkład do prezentowanych w rozprawie wyników. Nie tylko odpowiadała za stronę technologiczną pracy (przygotowała szereg nanocząstek dwóch fluorków (β -NaYF₄ i LiYF₄), w tym także jako układ core-shell (używam tutaj nazwy w języku angielskim) odpowiednio domieszkowanych wybranymi jonami lantanowców), ale wykonała także część prac pomiarowych, modelowanie (fascynująca modelowa analiza procesu emisji lawinowej), jak i przeprowadziła szczegółową analizę wyników. **Jest to więc istotny wkład w wynik końcowy badań**, co zresztą odzwierciedla kolejność autorów na publikacjach i w prezentacjach konferencyjnych.

Powyżej, za autorką rozprawy, użyłem określenia – materiał domieszkowany, ko-domieszkowany. Biorąc pod uwagę wprowadzane koncentracje jonów (na przykład 15% w przypadku Yb³⁺) to mam wątpliwości czy rzeczywiście możemy mówić o domieszkowaniu. W recenzji będę jednak używał tego określenia, choć problem ten wymaga dyskusji.

W końcowej części rozprawy podane są też najnowsze wyniki, jeszcze nie opublikowane, dla matrycy NaYF₄ domieszkowanej Ho³⁺, ko-domieszkowanej Yb³⁺ oraz Er³⁺ i Yb³⁺, które wymagają dalszych prac i weryfikacji możliwości obserwowania lawinowej emisji fotonów.

Jak już zaznaczyłem w recenzji opiszę zawartość tylko wybranych części rozprawy. Po w miarę krótkim wprowadzeniu procesów spektroskopowych, metod pomiarowych i opisie lantanowców, kluczowe dla tematyki pracy informacje zawarte są w rozdziale dziewiątym. W tym rozdziale autorka rozprawy opisuje zjawisko lawinowej emisji fotonów. Zjawisko to obserwowano dotychczas w skromnej ilości przypadków i to często tylko w niskich temperaturach. Pierwsza obserwacja tego zjawiska raportowana była w roku 1979 dla matrycy LaCl_3 domieszkowanej jonami Tm^{3+} . Pierwsza obserwacja w przypadku nanokryształów (dla $\text{NaYF}_4:\text{Tm}^{3+}$) pochodzi z roku 2021.

Zjawisko lawinowej emisji fotonów polega na pobudzeniu emisji przy nierezonansowym pobudzeniu dla absorpcji ze stanu podstawowego, ale rezonansowym dla przejścia ze stanu wzbudzonego. Patrząc na schemat poziomów energetycznych lantanowców w stanie ładunkowym 3+ (strona 45-ta rozprawy) widać od razu, że powyższy warunek może być spełniony dla wielu możliwych energii fotonów, co z resztą zaprezentowane jest w pracy. Z tej samej przyczyny (bogata struktura energetyczna) możliwe są pewne kontrowersje co do natury danego procesu emisyjnego. Taki przypadek doktorantka dyskutuje dla jonu Pr^{3+} proponując inną identyfikację procesu emisyjnego dla długości 607 nm fali. Według autorki rozprawy proces ten zachodzi pomiędzy stanami $^3\text{P}_0 - ^3\text{H}_6$.

Po wprowadzeniu do procesu lawinowej emisji fotonów doktorantka wymienia także szereg możliwych zastosowań praktycznych badanego zjawiska. Mnie, z przyczyn oczywistych (zajmuję się tą tematyką), zainteresowały zastosowania bio-medyczne, ale użycie zjawiska na przykład w termometrii też ma duże perspektywy.

Czytając rozdział dziewiąty doktoratu natychmiast pomyślałem, że zawarte w tym rozdziale informacje świetnie nadają się na artykuł przeglądowy. Rzeczywiście ta obserwacja okazała się słuszna. W rozprawie znalazłem informację, że taki artykuł został już przygotowany, a pani Magdalena Dudek jest jego współautorką.

Szczegółowy opis dotychczasowych prac (prac innych autorów) pozwolił mi na weryfikację czy rozprawa jest powtórzeniem/uzupełnieniem dotychczasowej wiedzy o zjawisku lawinowej emisji fotonów, czy też zawiera szereg nowych informacji. **Nie mam wątpliwości, że praca jest nowatorska.** Na szczególne podkreślenie zasługuje zbadanie

wpływu rozmiaru badanych cząstek na wydajność emisji (dla obu badanych matryc fluorkowych), wpływu koncentracji (badania w przypadku próbek zawierających jony Pr^{3+}) danej domieszki, jak i zaobserwowanie stymulacji zjawiska lawinowej emisji fotonów przez ko-domieszkowanie jonami Yb^{3+} . **Są to bardzo wartościowe wyniki**, szczegółowo opisane w części czwartej rozprawy dla nanocząstek dwóch fluorków zawierających jony Tm^{3+} , Pr^{3+} , Ho^{3+} .

W moim odczuciu najciekawsze wyniki uzyskano dla nanocząstek $\beta\text{-NaYF}_4$ domieszkowanych jonami Pr^{3+} . Zbadano całą gamę próbek, w tym typu core-shell, zarówno domieszkowanych wyłącznie jonami Pr^{3+} , jak i ko-domieszkowanych jonami Yb^{3+} (15%). Udowodniono zjawisko stymulowanej lawinowej emisji fotonów, jak i wyznaczono optymalną koncentrację domieszki Prazeodymu. **To bardzo ważne i oryginalne wyniki.**

Mam kilka drobnych uwag krytycznych. Nie dotyczą one schematu pracy, który jest prawidłowy. Jak już podałem na początku recenzji praca napisana została w języku angielskim. Ponieważ nie jest to język ojczysty zarówno dla autorki rozprawy, jak i recenzenta nie będę analizował poprawności językowej pracy. Natomiast chcę podkreślić, że czytanie pracy (bardzo ciekawej pracy) było utrudnione ze względu na dużą ilość użytych skrótów. Co prawda wszystkie użyte skróty są wyjaśnione, ale często musiałem wracać na strony 9-11, gdzie opis skrótów był podany, aby zrozumieć zawartość tekstu. Uważam także, że niektóre rysunki zawierały zbyt dużą ilość informacji, co powodowało małą ich czytelność.

Mam jedną uwagę bardziej merytoryczną. Omawiając wyniki dla próbek LiYF_4 domieszkowanych jonami Tm^{3+} autorka stwierdza, że optymalna koncentracja domieszki to 8% Tm^{3+} . To trochę stwierdzenie na wyrost, bo podane są wyniki wyłącznie dla dwóch koncentracji tej domieszki. Inne wyniki dla tego układu są bardzo wartościowe. Zbadano wpływ rozmiaru nanocząstek, wpływ układu core-shell, jak przedstawiony został opis teoretyczny.

Podsumowanie najważniejszych wyników rozprawy

W rozdziale 17 autorka podsumowuje najważniejsze wyniki rozprawy. Zgadzam się, że wymienione tam wyniki wnoszą dużo do zrozumienia badanego zjawiska emisji lawinowej fotonów. Jestem pod wrażeniem wiedzy autorki rozprawy na temat podjętych zadań. **Jak już**

zaznaczyłem jest to nowatorska praca zawierająca szereg nowych wyników znacząco pogłębiających naszą wiedzę na temat zjawiska lawinowej emisji fotonów.

Podsumowanie recenzji

Podsumowując, uważam że uzyskane w rozprawie wyniki są **bardzo wartościowe**. Stwierdzam więc, że praca doktorska mgr. inż. Magdaleny Dudek spełnia (z dużym nadmiarem) wszystkie wymagania formalne stawiane pracom doktorskim w odpowiednich ustawach (art. 187 ustawy z dnia 20.07.2018 Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. 2023.742 z dnia 20.04.2023)). Wnioskuje dopuszczenie doktorantki do dalszych etapów postępowania. Jednocześnie będąc pod dużym wrażeniem rezultatów zaprezentowanych w doktoracie składam wniosek o wyróżnienie doktoratu.

Krótkie uzasadnienie wniosku o wyróżnienie

Uzasadnienie zacznę od żartu. Ta praca nie należy do cyklu **Polak (Polka) też potrafi**, ale jest w pełni oryginalna i zasługuje na określenie **Polak (Polka) potrafi**. W szczególności **wyniki dla nanokryształów β -NaYF₄ domieszkowanych jonami Pr³⁺ i ko-domieszkowanych jonami Yb³⁺ są fascynujące**. Zaobserwowano zjawisko stymulowanej lawinowej emisji fotonów, określono optymalną koncentrację jonów Prazeodymu, zbadano wpływ rozmiaru cząstek i wpływ struktury core-shell. **Są to nowe (czytaj nowatorskie) wyniki zasługujące na wyróżnienie!**

