

Wrocław, 10 kwietnia 2024 r.

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr inż. Magdaleny Dudek

Rozprawa doktorska Pani 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* powstała w Oddziale Fizykochemii Biomedycznej Instytutu Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN pod kierunkiem promotora prof. Artura Bednarkiewicza, przy udziale promotorki pomocniczej dr Katarzyny Prorok. Rozprawa napisana jest w języku angielskim w oparciu o trzy z czterech publikacji naukowych Autorki, które ukazały się w renomowanych czasopismach naukowych: *Nanoscale* (IF=8.30), *Low Temperature Physics* (IF=1.61), *Advanced Optical Materials* (IF=10.05). Zawiera też nieopublikowane wyniki badań.

Rozprawa doktorska Pani Magdaleny Dudek mieści się na 167 stronach i ma klasyczny układ, charakterystyczny dla tego typu dysertacji naukowych, poczynając od listy skrótów i symboli, omówieniu celów badań, streszczeniu w języku polskim i angielskim, wykazie osiągnięć naukowych, poprzez wprowadzenie, omówienie wyników, dyskusję, kończąc na wnioskach i bibliografii.

Badania przedstawione w rozprawie doktorskiej dotyczą zjawiska lawinowej emisji fotonów (w skrócie PA od ang. *photon avalanche*) w koloidalnych nanokryształach. Przewiduje się dla nich wiele fascynujących zastosowań m.in.: w konstrukcji czujników biologicznych, czujników różnych wielkości fizycznych, konstrukcji detektorów promieniowania z zakresu IR, nowych nanolaserów, czy obrazowania fluorescencyjnego

poniżej limitu dyfrakcji światła. Tematyka jest bardzo aktualna a badania mają charakter pionierski.

We wstępie do pracy Autorka sukcesywnie wprowadza czytelnika w proces PA omawiając zjawisko luminescencji z uwzględnieniem jonów lantanowców, proces konwersji energii wzbudzenia w górę i w końcu samo zjawisko emisji PA. Uwzględnia przegląd literatury, mechanizmy i podstawowe warunki jego występowania oraz zastosowania. W części eksperymentalnej Doktorantka przedstawia metody syntezy oraz informacje o przeprowadzonych badaniach i aparaturze pomiarowej. Warto podkreślić, że układ do pomiaru emisji PA został zaprojektowany i zbudowany w Oddziale Fizykochemii Biomedycznej INTiBS PAN. Podaje też sposób obliczeń teoretycznych widm absorpcyjnych w stanie wzbudzonym oraz obliczeń nachylenia krzywej S i wartości progowych PA, a także metody symulacji procesu PA. W rozdziale wyniki i dyskusja przedstawiono badania PA w koloidalnych nanokryształach LiYF_4 domieszkowanych Tm^{3+} i koloidalnych nanokryształach NaYF_4 domieszkowanych pojedynczo Pr^{3+} , Tm^{3+} , Ho^{3+} i współdomieszkowanych jonami Yb^{3+} , wszystkie o strukturze rdzeń i rdzeń/otoczka. Nanokrystały domieszkowane jonami Ho^{3+} nie wykazywały emisji PA i będą dalej badane w innych warunkach wzbudzenia szczególnie, że zjawisko PA w tych jonach jest znane. Otrzymano też nanokrystały o strukturze rdzeń i rdzeń/otoczka domieszkowane jonami Yb^{3+} i Er^{3+} które będą w przyszłości badane pod kątem występowania emisji PA. W pracy przedstawiono ich wstępne badania strukturalne, morfologiczne i spektroskopowe.

Autorka wykonała badania wykorzystując szereg technik fizykochemicznych, w szczególności takich jak strukturalne badania rentgenowskie, mikroskopia elektronowa (TEM, EDS), spektroskopia elektronowa (absorpcyjna i luminescencyjna), włączając pomiary PA z użyciem źródła wzbudzenia o zmiennej gęstości mocy. Metody pomiarowe zostały dobrane prawidłowo i wykorzystane bardzo efektywnie. Uzyskane wyniki Doktorantka zinterpretowała solidnie, wykazując się ich bardzo dobrym zrozumieniem. Bardzo istotne było włączenie do badań obliczeń

teoretycznych i odniesienie ich do wyników badań eksperymentalnych. Teoretyczne modelowanie procesu PA pomogło zrozumieć mechanizm zjawiska i rolę poszczególnych przejść energetycznych w tym procesie.

Do najciekawszych osiągnięć rozprawy zaliczam:

1. Zbadanie emisji PA w LiYF_4 domieszkowanym jonami Tm^{3+} w funkcji rozmiaru cząstek luminoforu – nano, mikro i monokryształ. Zaobserwowano emisję PA przy 800 i 475 nm. Stwierdzono, że wartości progowe PA zmniejszają się wraz ze wzrostem wielkości badanego materiału, natomiast nachylenie krzywej S rośnie wraz ze zmniejszeniem wielkości cząstek luminoforu. Wyniki eksperymentalne wzbogacono o modelowanie zachowania emisji lawinowej w celu zrozumienia mechanizmu PA obserwowanego w jonach Tm^{3+} . Autorka wspomina też, że w ramach współpracy przygotowano praktyczną demonstrację zastosowania nanocząstek lawinowych do obrazowania dyfrakcyjnego. Przeprowadzono nadrozdzielcze obrazowanie nanokryształów typu rdzeń/otoczka domieszkowanych jonami Tm^{3+} , osiągając rozdzielczość przestrzenną do 125 nm.
2. Wykazanie korzystnej roli niedomieszkowanej powłoki pasywnej w charakterystyce emisji PA, która zmniejsza wpływ lokalnego środowiska chemicznego (np. rozpuszczalnik) zarówno na jony emitujące (Pr^{3+}) jak i uczulające (Yb^{3+}) w koloidalnych nanokryształach NaYF_4 .
3. Wykazanie, że do uzyskania emisji PA z jonów Pr^{3+} w nanokryształach NaYF_4 przy wzbudzeniu linią 852 nm konieczne jest współdomieszkowanie jonami Yb^{3+} . Spośród badanych luminoforów, nanokryształy typu rdzeń/otoczka z domieszką o składzie $0,5\%\text{Pr}^{3+}/15\%\text{Yb}^{3+}$ charakteryzowały się największym nachyleniem krzywej S i najmniejszym progiem gęstości mocy (PA_{TH}). Co więcej, symulacje uczulonej PA pozwoliły zrozumieć wpływ parametrów transferu energii na właściwości PA i potwierdzić kluczową rolę Yb^{3+} w tym procesie.

4. Przypisanie emisji z jonów Pr^{3+} , występującej w matrycach fluorkowych przy 607 nm, przejściu elektronowemu ${}^3\text{P}_0 \rightarrow {}^3\text{H}_6$ a nie przejściu z poziomu ${}^1\text{D}_2$, jak to czyni wielu autorów.

Pytania i uwagi:

1. Badane nanoluminofory mają postać roztworów koloidalnych, jednak Autorka w żaden sposób ich nie charakteryzuje. Dobrze byłoby wiedzieć, czy były stabilne w czasie, bez sedymentacji i jakie było ich stężenie? W przyszłości warto wyznaczyć potencjał elektrokinetyczny (parametr zeta), który charakteryzuje stabilność koloidu, co jest ważne z punktu widzenia aplikacji.
2. Szkoda, że Doktorantka nie potwierdziła składu otrzymanych luminoforów np. metodą ICP-OES. Zdarza się, że stężenie domieszek wynikające ze stechiometrii reakcji nie pokrywa się z wynikami precyzyjnej analizy instrumentalnej.
3. Doktorantka wspomina o potrzebie poznania mechanizmu lawiny fotonów w nanomateriałach. Czy ten mechanizm różni się od mechanizmu w materiałach o większych cząstkach?
4. Stwierdzono, że wartości progowe PA zmniejszają się wraz ze wzrostem wielkości badanego materiału. Jak Doktorantka mogłaby wyjaśnić ten fakt? W rozprawie znalazłem tylko krótki komentarz "It can be partially caused by the geometric relation between the focused spot of the laser beam and the material of a given size", który, moim zdaniem, wymaga rozwinięcia szczególnie, że jest to jedna z ważniejszych obserwacji w rozprawie.
5. Najlepszą metodą porównywania efektywności luminoforów otrzymanych w różnych laboratoriach jest wyznaczenie ich wydajności kwantowej. Niestety w rozprawie doktorskiej nie podano takich informacji. Czy Autorka, mimo to, jest w stanie ocenić wydajność swoich luminoforów w porównaniu do znanych z literatury?
6. Doktorantka, obok cząstek sferycznych, otrzymała i badała też cząstki elipsoidalne. Jaki wpływ na lawinę fotonów ma różny kształt cząstek?

Uwagi edytorskie i komentarze,

- W podrozdziale 7 *Luminescence*, Autorka definiuje procesy konwersji energii wzbudzenia w górę i w dół. Te pierwsze prawidłowo, natomiast nie każdy proces emisji stokesowskiej nazywamy z ang. *downconversion*.
- Rysunek 17 przedstawia teoretyczne widma absorpcyjne stanów wzbudzonych jonu Tm^{3+} w różnych sieciach macierzystych. Jednak nie uwzględniono $NaYF_4$, który jest jedną z badanych sieci macierzystych.
- Rysunek 30 c i d, na osi y pojawiają się wartości intensywności, które w przypadku nakładania na siebie różnych widm i ich przesuwania wzdłuż osi y tracą sens.
- W Tabeli 11, w której Doktorantka wymienia zsyntetyzowane przez siebie próbki, znalazły się też próbki, które nie zostały włączone do rozprawy. Ten zabieg uważam za zbędny.
- W przypisach bibliograficznych brakuje indeksów górnych i dolnych, pojawiają się niepotrzebne spacje, brakuje kropek a część pozycji jest niekompletna, np:
[17] G. Blasse *et al.*, 'Springer-Verlag'.
[38] W. Zhao and J. A. Rowlands, 'To cite this article: Yihong Chen and F Auzel', 1995.
[88] L. Lunga and N. Hons, 'Red emission of Praseodymium ions (Pr^{3+})', 2011.

Podsumowanie

Rozpatrywana rozprawa prezentuje spójny i starannie wykonany materiał. Zawiera nowatorskie i intrygujące rezultaty eksperymentów oraz dogłębną analizę uzyskanych danych, wzmocnioną teoretycznym modelowaniem badanego procesu. Prezentowane pomiary i ich analiza oraz bogaty dorobek syntetyczny, który robi wrażenie, jednoznacznie świadczą o starannym przygotowaniu Doktorantki do pracy eksperymentalnej i laboratoryjnej. Moje uwagi nie zmniejszają wartości merytorycznej pracy doktorskiej Pani mgr inż. Magdaleny Dudek, która w pełni spełnia najwyższe

standardy naukowe na światowym poziomie. Uważam, że, rozprawa doktorska ma znaczącą wartość naukową i dydaktyczną. Ponadto, stanowi wartościowy wkład w rozwój nauki i techniki, gdyż odkrycia zawarte w tej pracy mają potencjał do realnego zastosowania zarówno w nauce jak i w przemyśle. Praca doktorska mgr inż. Magdaleny Dudek wpisuje się też w szerszy kontekst badań naukowych dotyczących materiałów optycznych. Jej badania pomagają lepiej zrozumieć mechanizmy luminescencji jonów Tm^{3+} , Pr^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} i Yb^{3+} oraz możliwości modyfikacji tych właściwości poprzez zmianę sieci macierzystej, rozmiaru ziarna i użycie do wzbudzenia promieniowania o różnych długościach fal. Ponadto, warto nadmienić, iż oprócz 4 publikacji (jedna nieuwzględniona w rozprawie doktorskiej) aktywność naukową Doktorantki uzupełniają wystąpienia na konferencjach naukowych, jak również czynny udział w grantach badawczych.

W podsumowaniu pragnę potwierdzić, iż nie ulega dla mnie żadnej wątpliwości, że recenzowana rozprawa doktorska Pani mgr inż. Magdaleny Dudek, zatytułowana *Synthesis, modeling and spectroscopic evaluation of selected Tm^{3+} , Pr^{3+} , Ho^{3+} doped and Yb^{3+} co-doped colloidal photon avalanching nanoparticles* spełnia ustawowe wymagania określone w art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz.U. z 2023.742 t.j. z dnia 2023.04.20) stawiane rozprawom doktorskim i może być dopuszczona do obrony. Wnoszę o dopuszczenie mgr inż. Magdaleny Dudek do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Ponadto, w związku z wielką wagą naukową rozprawy doktorskiej, szerokim zakresem prowadzonych prac, jak również innowacyjnością przedstawionych wyników badań w obszarze lawinowej emisji fotonów, wnoszę też do Rady Naukowej Instytutu Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN we Wrocławiu o wyróżnienie rozprawy doktorskiej Pani mgr inż. Magdaleny Dudek.

Jerzy Sokolnicki

