



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

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

Poznań 27.09.2020

Recenzja

rozprawy doktorskiej mgr Aleksandry Pilch-Wróbel pt.: *"Wpływ składu i architektury chemicznej na właściwości luminescencyjne koloidalnych nanokryształów NaYF₄ domieszkowanych wybranymi jonami"*, którą wykonała pod kierownictwem dr hab. Artura Bednarkiewicza, prof. INTiBS w Instytucie Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych im. Włodzimierza Trzebiatowskiego Polskiej Akademii Nauk we Wrocławiu,

Rozprawa doktorska Pani mgr Aleksandry Pilch-Wróbel o podanym powyżej tytule została przedstawiona w formie spójnego tematycznie cyklu czterech współautorskich artykułów opublikowanych w najbardziej prestiżowych czasopismach naukowych, takich jak: *Nanoscale*, *Small*, oraz *Journal of Luminescence* (2 prace). Są to czasopisma naukowe wyszczególnione na liście MNiSW, należące do wysoko punktowanych i charakteryzujących się wysokim współczynnikiem wpływu. Łączny *Impact Factor* tych 4 prac wynosi 22,83. Publikacje Doktorantki reprezentują bardzo wysoki poziom naukowy. W przypadku trzech prac, co warto podkreślić, mgr Aleksandra Pilch-Wróbel jest pierwszym autorem, a załączone informacje odnoszące się do wkładu Doktorantki nie pozostawiają wątpliwości, że Jej rola była wiodąca przy powstaniu tych publikacji.

Przedstawiona do recenzji praca doktorska mgr Aleksandry Pilch-Wróbel obejmuje: streszczenie w języku polskim i angielskim, krótkie wprowadzenie, jasno przedstawione cele pracy, wstęp teoretyczny, zestawienie użytych materiałów i metod badawczych, wyniki wraz pełnym materiałem omawianych 4 publikacji, wnioski i cytowaną literaturę. Na końcu opracowania Autorka zamieszcza wykaz swoich (wszystkich, tzn. 6) publikacji, wystąpień konferencyjnych, staży zagranicznych i zrealizowanych projektów badawczych. Całość zawarta jest na 137 stronach. Wszystkie elementy ocenianej rozprawy doktorskiej są odpowiednio wzajemnie zbilansowane i stanowią wzorcowy wręcz przewodnik po tematyce prowadzonych badań oraz wartościowy komentarz do opublikowanych prac.

Praca doktorska mgr Aleksandry Pilch-Wróbel wpisuje się w obszar innowacyjnych badań nad nanorozmiarowymi kryształami związków nieorganicznych, które aktywowane jonami lantanowców (Ln) charakteryzują się interesującymi właściwościami emisyjnymi. Związki te, właśnie dzięki unikatowym właściwościom fotofizycznym, głównie emisyjnym, pochodzącym od przejść f-f elektronowych jonów Ln, oraz możliwościom ich funkcjonalizowania, są obiektem szerokiego zakresu badań zarówno podstawowych jak również licznych innowacyjnych aplikacji. Dlatego też skupiają uwagę badaczy licznych

ośrodków badawczych na całym świecie. Nanokryształy domieszkowane jonami Ln wykazują m.in. luminescencję upkonwersyjną, która jest przedmiotem wielu, ciągle poszerzających się prac badawczych i innowacyjnych aplikacji.

Zjawisko konwersji energii w górę (*ang. upconversion* - UC), któremu poświęcona jest recenzowana rozprawa, polega na absorpcji fotonów promieniowania wzbudzającego z zakresu bliskiej podczerwieni (NIR), przez jony Yb^{3+} stosowane jako uczulacz, i w wyniku transferu energii w górę (*ang. energy transfer upconversion* - ETU) do jonów aktywatora, tj. Er^{3+} , Tm^{3+} , Ho^{3+} , również Pr^{3+} (występujących w roli emitery) zachodzi emisja fotonów o większej energii niż energia fotonów wzbudzających. Materiały wykazujące konwersję energii w górę, dzięki specyficznym właściwościom jonów Ln oraz wysokiej stabilności fotochemicznej, umożliwiają szerokie zastosowanie w badaniach naukowych na pograniczu chemii, biologii i medycyny, oraz w zaawansowanej technologii.

Nanomateriały upkonwersyjne, pomimo licznych zalet i znaczącego potencjału aplikacyjnego, mają też pewne wady, co znacząco może ograniczać ich praktyczne wykorzystanie. Wzbroniony charakter przejść f-f elektronowych w jonach Ln, sprawia iż materiały te charakteryzują się niewielką wydajnością kwantową, mają również mały przekrój na absorpcję i emisję. Ponadto, mała wartość wydajności kwantowej związana z rozmiarem kryształitów, w skali nano wzrasta bowiem znacząco stosunek powierzchni kryształitu do jego objętości. Oznacza to, że znaczna część jonów aktywnych (lantanowców) znajduje się na/przy powierzchni nanocząstek, gdzie zachodzi silne bezpromieniste wygaszanie energii przez fonony ligandów i rozpuszczalnika.

Właśnie wymienione tutaj ograniczenia mobilizują badaczy do podejmowania wyzwań w do poszukiwania nowych materiałów upkonwertujących, opartych o związki Ln, w których te niekorzystne efekty będą ograniczone i zminimalizowane. Liczne działania, do których skutecznie włączyła się Doktorantka, zmierzają do zwiększenia efektywności emisji, czyli wydajności kwantowej w badanych układach. Przykłady takiej strategii dotyczą zwłaszcza doboru odpowiedniej matrycy i optymalnego stężenia jonów aktywnych, współdomieszkowania jonami inertnymi spektroskopowo, oraz stosowania niedomieszkowanej powłoki (płaszczka), co w znaczącej mierze ogranicza wpływ otoczenia na intensywność generowanej emisji. Dotychczasowe badania skupiały się na tworzeniu pasywnych powierzchni i 'warstwy ochronnej', pomijając niemal struktury typu rdzeń-powłoka, gdzie możliwości modyfikowania właściwości badanego obiektu znacząco się zwiększają. Odpowiednio zaprojektowany materiał, dający możliwość kontrolowania jego właściwości fotofizycznych pozwala uzyskiwać produkty adresowane zależnie od potencjalnego ich przeznaczenia.

Właśnie cel prac badawczych mgr Aleksandry Pilch-Wróbel dotyczy zaprojektowania oraz zweryfikowania koncepcji badawczej, odnoszącej się określenia ważności wpływu struktury, czy bardziej precyzyjnie 'architektury' chemicznej syntetyzowanych nanomateriałów, na ich właściwości spektroskopowe. Kluczową sprawą jest też szczegółowe zbadanie procesów oraz mechanizmów transferu energii zachodzących w materiałach typu rdzeń-powłoka (core@shell). Dokonując intencjonalne zmian w rozmieszczeniu jonów domieszek w różnych powłokach materiału, Doktorantka szczegółowo zbadała parametry

charakteryzujące efektywność emisyjną badanych nanomateriałów, takie jak: wydajność kwantowa, czasy życia luminescencji, oraz stosunki intensywności niektórych pasm emisyjnych. Zagadnienia te wpisują się w aktualne światowe nurty badań podstawowych i aplikacyjnych nad sfunekcjonalizowanymi nanomateriałami.

Wysoka ranga czasopism, w których zostały ogłoszone publikacje mgr Aleksandry Pilch-Wróbel, gwarantuje, że prace te zostały poddane wnikliwym, krytycznym recenzjom przed ich opublikowaniem. Zwalnia mnie ze szczegółowego ich omawiania. W dalszej części mojej recenzji odniosę się zatem do wskazania najważniejszych osiągnięć naukowych Doktorantki zamieszczonych w tych publikacjach.

Mgr Aleksandra Pilch-Wróbel jasno określiła cele swoich ambitnych i nowatorskich badań, które następnie konsekwentnie zrealizowała. Polegały one na zsyntetyzowaniu, w optymalnych warunkach eksperymentalnych, oraz na dogłębnym scharakteryzowaniu właściwości spektroskopowych, strukturalnych i morfologicznych nanorozmiarowych materiałów na bazie fluorku itrowego-sodowego o różnorodnym, intencjonalnie zaprojektowanym składzie chemicznym i strukturze. Autorka podzieliła swoją rozprawę na cztery części, w których szczegółowo przedstawiała rozwiązania problemów badawczych, odpowiadającym włączonym do rozprawy doktorskiej, publikacjom:

1. Optymalizacja procesu syntezy nanorozmiarowych koloidalnych nanokryształów fluorku itrowo-sodowego (w formie heksagonalnej) oraz stężenia jonów domieszkujących, celem uzyskania możliwie najbardziej intensywnej luminescencji upkonwersyjnej. Zrealizowanie tego problemu badawczego zamieszczono w pracy pt.: „*The concentration dependent up-conversion luminescence of Ho³⁺ and Yb³⁺ co-doped β -NaYF₄*” opublikowanej w czasopiśmie Journal of Luminescence.
2. Zbadanie wpływu ‘architektury’ chemicznej, składu i rozmieszczenia jonów domieszek Yb³⁺ i Ho³⁺, w poszczególnych warstwach nanomateriału rdzeń@powłoka na właściwości luminescencyjne nanomateriałów opartych o matrycę NaYF₄. Badania te zostały wykonane w ramach publikacji “Shaping Luminescent Properties of Yb³⁺ and Ho³⁺ Co-Doped Upconverting Core-Shell β -NaYF₄ Nanoparticles by Dopant Distribution and Spacing” ogłoszonej w czasopiśmie “Small”.
3. Wytworzenie na bazie nanomateriałów rdzeń@powłoka wielofunkcjonalnego układu, łączącego jednocześnie trzy funkcje: (1) wydajną konwersję energii na ciepło, (2) intensywną emisję w zakresie bliskiej podczerwieni i (3) spełniającego rolę czujnika temperatury o wysokiej czułości, oraz dogłębne scharakteryzowanie jego fotofizycznych właściwości (publikacja ogłoszona w czasopiśmie Nanoscale: „*Heterogeneously Nd³⁺ doped single nanoparticles for NIR-induced heat conversion, luminescence and thermometry*”).
4. Zbadanie wpływu współdomieszkowania jonami Ce³⁺ matrycy NaYF₄ domieszkowanej jonami Yb³⁺ oraz Ho³⁺ na właściwości spektroskopowe materiałów wykazujących upkonwersyjną luminescencję. Tak zdefiniowany i zrealizowany cel badań opisano w artykule „*The influence of Ce³⁺ codoping and excitation scheme on spectroscopic properties of NaYF₄:Yb³⁺,Ho³⁺*”, czasopismo Journal of Luminescence”.

Praca doktorska napisana jest bardzo profesjonalnie. Część wstępna – teoretyczna zawiera, wartościowy materiał doświadczalny, zgromadzony przez Doktorantkę podczas realizacji zadań badawczych, który wspiera elegancko i interesująco przedstawioną stroną graficzną. Doceniam dojrzałą, wielowątkową dyskusję uzyskanych wyników badań, poddanych rzetelnej konfrontacji z danymi literaturowymi, które zostały przez Autorkę wyczerpująco i trafnie dobrane.

Obowiązek recenzenta nakazuje mi zwrócić uwagę na występujące w ocenianej rozprawie pewne niejasności i drobne potknięcia językowe. Mgr Aleksandra Pilch-Wróbel używa niekiedy nieprecyzyjnych, zbyt dosłownie tłumaczonych lub niewłaściwych sformułowań.

Autorka pisze: *wpływ składu i architektury chemicznej* (prawidłowo, jak w tytule rozprawy) lub *wpływ ‘architektury’ chemicznej składu* (nieprecyzyjnie) *na właściwości spektroskopowe nanomateriałów*. To ostatnie wyrażenie nie brzmi jednoznacznie, mimo, że dla określenia „architektura” używa cudzysłowu. Stworzenie bowiem odpowiedniej architektury chemicznej materiału jest zależne od jego składu chemicznego.

Ponadto, Autorka rozprawy:

- posługuje się zwrotem *koncentracja* zamiast *stężenie* na str. 8, 17, 22, 28, 45, 124;
- pisze „zakazany” zamiast *wzbroniony* ew. *zabroniony* (regułami wyboru) charakter przejść f-f elektronowych, na str. 8;
- stosuje określenie *proporcje intensywności pasm* zamiast po prostu *stosunek intensywności pasm*, na str. 9-10.
- oznacza jon iterbu jako YB^{3+} zamiast Yb^{3+} , na str. 47, 59, 111;
- używa zbędnych powtórzeń, np. *J. Lumin, J. Lumin.* (dwukrotnie), na str. 136.

Poczynione powyżej uwagi jedynie charakter marginalny i drugorzędny, nie wpływając w żadnym stopniu na moją bardzo pozytywną opinię dotyczącą wartości naukowej rozprawy doktorskiej mgr Aleksandry Pilch-Wróbel.

Mgr Aleksandra Pilch-Wróbel wykonała, z sukcesem, badania zmierzające do poznania i zrozumienia zależności pomiędzy składem, a właściwościami spektroskopowymi, które są istotne w perspektywie tworzenia nanomateriałów adresowanych do zdefiniowanych zastosowań. Uzyskała wiele interesujących wyników o znamionach nowości naukowej oraz ważnych z aplikacyjnego punktu widzenia obserwacji. Praca ma bez wątpienia charakter nowatorski. Do najważniejszych osiągnięć Doktorantki zaliczam:

1. Opracowanie zoptymalizowanej procedury syntezy (wykorzystanie termicznego rozpadu w wysokowrzących rozpuszczalnikach) nanorozmiarowych kryształów fluoru itrowosodowego, $NaYF_4$, (także $NaNdF_4$ i $NaYbF_4$) domieszkowanych jonami Ln, oraz pełne ich scharakteryzowanie strukturalne i morfologiczne. Otrzymane nanomateriały wykazują bardzo dobrą homogeniczność oraz dużą stabilność zawiesin koloidalnych.
2. Opracowanie metody syntezy nanostruktur typu rdzeń@powłoka opartych o matrycę $NaYF_4$ (struktura heksagonalna), umożliwiającej syntezę materiałów pokrytych wieloma powłokami z kontrolowaną grubością powłoki z dużą dokładnością +/- 1 nm, oraz dogłębne zbadanie wpływu ich architektury na właściwości spektroskopowe.

3. Wykazanie możliwości skutecznego wytwarzania architektury wielopowłokowych nanomateriałów o pożądanych właściwościach spektroskopowych (wydajność kwantowa, intensywność emisji, kolor emisji, czas zaniku luminescencji), silnie zależnych od rozmieszczenia jonów domieszkujących w poszczególnych powłokach takich układów. Przykładowo, wielopowłokowe struktury wykazują najwyższą wydajność kwantową w przypadku materiału z optycznie inertną powłoką (Yb,Er@...), natomiast materiał o architekturze Yb@Yb,Er - ze zwiększoną zawartością Yb³⁺ charakteryzuje się najbardziej intensywną luminescencją (absorpcja większej ilości fotonów promieniowania wzbudzającego).
4. Wytworzenie materiału wielofunkcyjnego łączącego jednocześnie trzy właściwości: efektywną konwersję światła na ciepło, wydajną emisję w zakresie NIR, oraz możliwość zdalnego pomiaru temperatury. Zaprojektowany materiał o chemicznym składzie: NaNdF₄@NaYF₄@NaYF₄:1%Nd, ma rdzeń (NaNdF₄) umożliwiający wydajną absorpcję oraz konwersję promieniowania (o długości fali 808 nm) na ciepło, natomiast powłoka NaYF₄:1%Nd³⁺ pełni funkcję nanotermometru. Zastosowanie w tym przypadku wewnętrznej inertnej spektroskopowo powłoki (NaYF₄) eliminuje procesy relaksacji między jonami Nd-Nd.
5. Określenie wpływu współdomieszkowania krystalitów NaYF₄:Yb³⁺, Ho³⁺ aktywnymi spektroskopowo jonami Ce³⁺ na właściwości ich spektroskopowe i wykazanie, że domieszka ceru istotnie wpływa na procesy transferu energii odpowiedzialne za zmianę kinetyki i dystrybucji energii w układzie, oraz barwę emisji kontrolowanej przez dobór odpowiedniej długości impulsu wzbudzającego, w badanym układzie.

Nie mam w zasadzie uwag krytycznych do wykonanych badań, mam natomiast komentarze i pytania, o charakterze dyskusyjnym, odnoszące się do zrealizowanych prac, interpretacji wyników i potencjalnego wykorzystania otrzymanych nanomateriałów. Dotyczą one:

1. Podczas otrzymywania bardziej zaawansowanych struktur wielopowłokowych istnieje możliwość intencjonalnego domieszkowania każdej powłoki innymi jonami emiterów. Taka strategia umożliwi uzyskanie materiałów, wykazujących znaczące wzmocnienie emisji upkonwersyjnej, o przestrajalnej luminescencji, oraz ich wzbudzania przy użyciu różnych długości fali, tzn. 980 oraz 808 nm, Pytanie – czy Doktorantka widzi odpowiedni(e) nanomateriał(y) do wykorzystania jako układy przestrajalne?
2. Chciałbym odnieść się do pomiarów wydajności kwantowej (QY), które w ramach tej rozprawy doktorskiej zostały wykonane z wykorzystaniem współpracy ze światowej sławy specjalistką prof. Ute Resch-Genger. Wydajność kwantowa jest najlepszym i jedynym parametrem w badaniach spektroskopowych, który umożliwia wzajemne porównanie zmierzonych wartości QY dla próbek zsyntetyzowanych w różnych laboratoriach (technika wykonywania pomiarów jest bardzo podobna). Czy Autorka pracy ma rozeznanie odnoszące się wartości QY zmierzonych dla tych samych układów, syntetyzowanych w innych grupach badawczych?
3. Co sądzi Doktorantka o strategii wzmocnienia emisji up-konwersji opartej o układy będące połączeniami nieorganicznych nanocząstek domieszkowanych jonami Ln z barwnikami organicznymi, plazmonami powierzchniowymi lub kryształami fonicznymi?

Nadmieniam, że recenzowana rozprawa doktorska zawiera elementy nowości naukowej, które wcześniej już zasygnalizowałem. Opracowanie napisane jest profesjonalnym językiem, bardzo starannie i elegancko pod względem graficznym. Chciałbym, z uznaniem, wskazać na bogaty już dorobek naukowy Kandydatki do stopnia doktora, obejmujący łącznie sześć bardzo dobrych publikacji ogłoszonych w prestiżowych czasopismach naukowych, w przypadku aż 5 artykułów Doktorantka jest wiodącym autorem. Ponadto, mgr Aleksandra Pilch-Wróbel wykazuje w swoim dorobku naukowym 10 komunikatów naukowych, prezentowanych podczas międzynarodowych konferencji naukowych. Muszę też zaakcentować dużą aktywność Doktorantki w pozyskiwaniu środków na prowadzone badania i odbyte staże zagraniczne: była kierowniczką grantu Preludium NCN oraz wykonawczynią realizacji zadań badawczych w przypadku trzech innych projektów, finansowanych przez NCN (2) oraz Komisję Europejską. Dwukrotnie uzyskała stypendia w ramach konkursu Etiuda (NCN), oraz Start 2020 (Fundacja na Recz Nauki Polskiej) dla wybitnych młodych uczonych na początku kariery naukowej. Zdobyte środki finansowe umożliwiły Doktorantce odbyć trzy zagraniczne staże naukowe (2-3 miesięczne) na Uniwersytecie w Turku w Finlandii.

Reasumując, stwierdzam, że recenzowaną pracę doktorską mgr Aleksandry Pilch-Wróbel oceniam jako bardzo dobrą i innowacyjną. Informuję Wysoką Radę Instytutu NTiBS PAN we Wrocławiu, że spełnia ona wszystkie wymogi stawiane rozprawom doktorskim (określone w art. 13 ust. 1 z dnia 14 marca 2003 roku o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki, z późniejszymi zmianami) i wnoszę o dopuszczenie mgr Aleksandry Pilch-Wróbel do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Recenzowana rozprawa jest prezentuje **wysoki naukowy poziom, jest poparta bardzo dobrą i dojrzałą dyskusją wyników oraz innowacyjnym charakterem podjętych i konsekwentnie zrealizowanych badań.** Wskazane osiągnięcia naukowe i zalety ocenianej dysertacji doktorskiej, popartej wyróżniającym się dorobkiem naukowym Doktorantki, upoważniają mnie do powiadomienia Wysokiej Rady Instytutu, że recenzowana **rozprawa zasługuje na wyróżnienie.**

