



WYDZIAŁ CHEMII

ZAKŁAD CHEMII ANALITYCZNEJ

ul. F. Joliot-Curie 14
50-383 Wrocław

tel. +48 71 375 73 73

www.chem.uni.wroc.pl

dr hab. Małgorzata GUZIK
e-mail: małgorzata.guzik@chem.uni.wroc.pl
Tel. +48 71 3757373

Wrocław, 3 października 2020 r.

RECENZJA PRACY DOKTORSKIEJ

Pani mgr Aleksandry PILCH-WRÓBEL

pt. „Wpływ składu i architektury chemicznej na właściwości luminescencyjne koloidalnych nanokryształów NaYF₄ domieszkowanych wybranymi jonami lantanowców”

Wykonanej w Instytucie Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych im. Włodzimierza Trzebiatowskiego Polskiej Akademii Nauk we Wrocławiu

pod kierunkiem Pana dr hab. Artura BEDNARKIEWICZA, prof. INTiBS

Przedstawiona do recenzji dysertacja została przygotowana w formie spójnego tematycznie cyklu czterech artykułów opublikowanych w czasopismach naukowych z Listy Filadelfijskiej, co jest zgodne z obowiązującą ustawą o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki. Zebrane prace tworzące jednotematyczną całość zostały opublikowane w recenzowanych czasopismach anglojęzycznych o zasięgu międzynarodowym i wysokiej renomie takich jak: Journal of Luminescence (2 artykuły), Nanoscale czy Small. Współczynnik oddziaływania wymienionych czasopism dla roku publikacji jest wysoki i wynosi odpowiednio 2.73 i 3.28 oraz 7.23 i 9.59. Sumaryczny IF dla tych 6 publikacji wynosi 22.83 czyli średnio na jedną publikację IF =5.7. Prace te podlegały już recenzjom specjalistów przed ich ogłoszeniem drukiem, zatem nie będę ich poddawać ponownej szczegółowej ocenie. Skupię się natomiast wyrażeniu mojej opinii odnoszącej się do wkładu Doktorantki we wspólnie wykonanych badaniach, opracowaniu uzyskanych rezultatów oraz stworzeniu opublikowanych artykułów naukowych. W trzech z czterech wymienionych artykułów Doktorantka jest pierwszym autorem, natomiast w ostatniej pracy tworzących cykl drugim autorem. Wszystkie prace są wieloautorskie i mimo, że nie zostały załączone oświadczenia współautorów, jednak fakt, że nazwisko Autorki dysertacji pojawia się wielokrotnie na pierwszym miejscu pozwala wyciągnąć wniosek o dominującej roli w powstawaniu tych publikacji. Dodatkowo, wkład pracy w każdej z publikacji Doktorantka

zadeklarowała po omówieniu wyników.

Rozprawa doktorska liczy 137 stron i rozpoczyna się od streszczenia w języku polskim oraz języku angielskim. W tej części przedstawiona jest hipoteza badawcza, która brzmi: „'Architektura' chemiczna materiału, czyli intencjonalne rozlokowanie jonów domieszek w różnych powłokach materiału będzie miało silny wpływ na właściwości spektroskopowe materiału, takie jak: wydajność kwantowa, czasy życia luminescencji czy proporcje intensywności pasm emisji.”

W dalszej części dysertacji następuje wprowadzenie oraz nakreślenie celu pracy, którym było opracowanie metody syntezy nanokrystalitów fluorku sodowo-itrowego NaYF_4 krystalizującego w strukturze heksagonalnej w formie rdzeń@płaszcz oraz zbadanie wpływu „architektury” składu chemicznego, tj. rozlokowania jonów lantanowców takich jak Yb^{3+} , Ho^{3+} i Nd^{3+} jako domieszek w odpowiednich warstwach kompozycji rdzeń@płaszcz, czy też zastosowanie warstwy pasywnej, na właściwości luminescencyjne otrzymanych materiałów. Autorka podzieliła pracę na cztery cele szczegółowe:

1. Opracowanie powtarzalnej metody syntezy materiałów rdzeń@płaszcz pozwalającej na otrzymywanie jednorodnych nanokrystalitów o wąskiej dystrybucji rozmiarów.
2. Zoptymalizowanie koncentracji jonów aktywatora.
3. Synteza serii materiałów rdzeń@płaszcz różniących się rozlokowaniem jonów Yb^{3+} i Ho^{3+} w powłokach materiału oraz zbadanie wpływu 'architektury' składu chemicznego na właściwości spektroskopowe materiału.
4. Analiza wpływu współdomieszkowania jonami Ce^{3+} na właściwości spektroskopowe materiałów rdzeń@płaszcz.

W dalszej części dysertacji zaprezentowany został zwięzły wstęp teoretyczny, w którym Pani mgr Aleksandra PILCH-WRÓBEL wprowadza czytelnika w świat luminoforów nieorganicznych opisując bardzo rzeczowo zjawisko luminescencji i procesy transferu energii obserwowanych w jonach lantanowcach pełniących funkcję aktywnych centrów optycznych. Dobrze opisane są struktury rdzeń@płaszcz, ich domieszkowanie jonami pasywnymi i aktywnymi oraz potencjalne zastosowanie takich struktur wykazujących konwersję w górę w wielu dziedzinach takich jak: bioobrazowanie, terapia fotodynamiczna i fototermiczna, nanotermometria, bioczuJNIki i innych technologiach. Pozwala to czytelnikowi na zaznajomienie się z aktualnym stanem badań w tej rozwijającej się obecnie bardzo dynamicznie dziedzinie. Po tej części następuje przedstawienie metod i materiałów.

W tym miejscu muszę stwierdzić, że odczuwam pewien niedosyt ponieważ zabrakło krótkiego opisu struktury fluorku itrowo-sodowego NaYF_4 wybranego jako matrycę do wszystkich prowadzonych w pracy badań. Przypuszczam, że Autorka założyła, że związek ten jest dobrze znany i ze względu na swoją atrakcyjność (małą energię fononów) i szerokie zastosowania był obszernie raportowany w literaturze. Jednak myślę, że warto było pokusić się o przypomnienie czytelnikom dysertacji które jony są podstawiane domieszkami aktywnymi, jakie są promienie jonowe aktywatorów wprowadzanych do NaYF_4 w ramach



WYDZIAŁ CHEMII

ZAKŁAD CHEMII ANALITYCZNEJ

ul. F. Joliot-Curie 14
50-383 Wrocław

tel. +48 71 375 73 73

www.chem.uni.wroc.pl

badan przedstawionych w dysertacji i czy wprowadzanie ich do matrycy np. tak dużego jonu jak Ce^{3+} nie skutkuje zaburzeniami w strukturze. Proszę Autorkę o zwięzłe przedstawienie właściwości strukturalnych.

Kolejny rozdział, bardzo istotny, pozwala zapoznać się z metodami syntezy nanorozmiarowych fluorków $NaYF_4$ domieszkowanych jonami lantanowców, w tym struktur typu rdzeń@płaszcz. W tej części przedstawione są także metody użyte do charakterystyki fizyko-chemicznej otrzymanych materiałów.

Rozdział 7 stanowi dyskusja wyników otrzymanych w trakcie realizacji pracy doktorskiej, a także kopie publikacji wraz z materiałami uzupełniającymi. Autorka w bardzo profesjonalny i zwięzły sposób przedstawiła najważniejsze osiągnięcia w prowadzonych badaniach. Dyskusję wyników zamykają zamieszczone na ponad 2 stronach Wnioski. Dyplomantka przygotowując się do prowadzenia badań oraz opracowując uzyskane wyniki korzystała z aktualnej literatury, której spis zawierający 92 pozycje został umieszczony na końcu pracy. Zakres źródeł literaturowych oraz ich dobór został wykonany poprawnie. Spis jest zrobiony bardzo starannie. Ostatnią 10 część rozprawy stanowi dorobek naukowy Autorki zawierający wykaz wszystkich publikacji, wystąpień konferencyjnych, odbytych staży oraz udział w projektach. Poziom edytorski pracy jest bardzo wysoki, w szczególności imponują starannie wykonane rysunki, które są bardzo przejrzyste, pomimo prezentacji dużej ilości wyników. Dobrze opracowane wyniki świadczą o dużym zaangażowaniu Autorki w swoją pracę badawczą oraz o Jej dojrzałości naukowej, która przejawia się umiejętnościami zaprezentowania wyników swojej pracy w sposób interesujący i przekonujący. Praca przygotowana jest w sposób bardzo przemyślany, przejrzysty i staranny, co sprawia, że czyta się ją naprawdę z przyjemnością. Napisana jest bardzo poprawnym fachowym językiem, praktycznie nie ma w niej błędów edytorskich. W paru miejscach zdarzyły się pojedyncze błędy literowe, jednak to nie wpływa na bardzo dobry odbiór pracy. Jak rozumiem wszystkie syntezy jak i większość pomiarów zostały przeprowadzone przez Autorkę samodzielnie, co świadczy o Jej bardzo dobrych umiejętnościach eksperymentalnych, a także o umiejętności wykorzystania zdobytej wiedzy teoretycznej do poprawnej interpretacji otrzymanych wyników.

Pragnę podkreślić, że każda z publikacji wchodzących w skład dysertacji jest bardzo rozbudowana i porusza wiele ważnych aspektów. Bardzo oryginalne i nietrywialne są badania wydajności kwantowych luminescencji otrzymanej na drodze konwersji w górę. Praca zawiera bardzo dużo obiecujących i ważnych wyników wnoszących wkład w rozwój dziedziny i tematycznie wpisuje się w prowadzone na świecie aktualne badania zarówno wnoszące wiedzę podstawową jak i aplikacyjną. Zrozumienie zachodzących zjawisk wynikających ze stosowanych modyfikacji składu jest kluczowe w modelowaniu nowych materiałów wielofunkcyjnych, takich jak np. nanokrystaliczna struktura rdzeń@płaszcz aktywowana jodem Nd^{3+} pozwalający na jednoczesne połączenie trzech funkcji w jednym 25 nm nanokryształ: wydajną konwersję energii na ciepło, intensywną luminescencję

w zakresie NIR oraz możliwość precyzyjnego określania temperatury.

W ostatnim czasie można zauważyć zintensyfikowanie badań nad materiałami o strukturze rdzeń@płaszcz, które pozwalają modelować właściwości spektroskopowe poprzez intencjonalnie rozmieszczenie domieszek jonów w określonych warstwach nanomateriału. Odpowiedni dobór warstw aktywnych i pasywnych pozwala na odseparowanie sąsiadujących jonów, które oddziałują ze sobą, a zatem umożliwia kontrole nad między jonowymi transferami energii. Stosowanie takiego rozwiązania projektować materiały o lepszych parametrach takich jak wzmocnienie intensywność emisji, wydłużenie czasów luminescencji czy zwiększenie wydajności kwantowych. Modelowanie kompozycji o strukturze rdzeń@płaszcz pozwala na łączenie materiałów o różnych właściwościach, np. optycznych z magnetycznymi stanowi ogromny postęp w tworzeniu wielofunkcyjnych układów do zastosowań w nowoczesnych technologiach, a nanomateriałów w zastosowaniach biologicznych i biomedycznych. Przedstawioną do oceny pracę oceniam bardzo wysoko.

Jednakże jako, że obowiązkiem recenzenta jest wskazanie ewentualnych potknięć czy kwestii dyskusyjnych pozwolę sobie poruszyć kilka aspektów:

1. Jak wspomniałam wcześniej, wprowadzanie do sieci domieszek jonów aktywnych optycznie z grupy lantanowców może skutkować w mniejszym lub większym stopniu deformacją sieci krystalicznej. W pracy „Wpływ domieszkowania jonami Ce^{3+} na właściwości spektroskopowe oraz schemat wzbudzenia fluorku itrowo-sodowego $NaYF_4$ domieszkowanego jonami Yb^{3+} oraz Ho^{3+} ” Autorka stosuje współdomieszkowanie jonem Ce^{3+} w koncentracji aż do 15% i w opisie pisze, że dyfraktometria proszkowa wykazała, że syntezowane materiały są czyste fazowo i pokrywają się ze wzorcem dla fluorku itrowo-sodowego krystalizującego w układzie heksagonalnym. Jaka jest optymalna koncentracja tego aktywatora, która pozwalała na zachowanie czystości fazowej?
2. Do wszystkich przeprowadzonych syntez Dyplomantka użyła tlenu iterbu o czystości 99.99%. Chciałabym zapytać Panią Aleksandrę czy brała pod uwagę przeprowadzenie w przyszłości analizy elementarnej np. metodą ICP dla otrzymanych związków w celu sprawdzenia obecności ewentualnych zanieczyszczeń jonami Er^{3+} i Tm^{3+} . Powszechnie wiadomym jest, że te jony występują bardzo często w dostępnych na rynku solach czy tlenkach Yb nawet gdy podawana czystość wynosi 99.995%. Ich obecność jest może wpływać w znaczący sposób na procesy przekazywania energii.
3. Kolejne pytanie jest także związane z obecnością jonu Yb^{3+} . W badanych układach Autorka stosuje dużą tj. 20% koncentrację tego jonu, który pełni rolę uczulacza. Nie mam wątpliwości, że taka właśnie koncentracja jest optymalna do otrzymania najbardziej wydajnej emisji na drodze konwersji w górę, jednak nasuwa się pytanie czy Autorka rozważała, że dla takiej koncentracji tego pierwiastka z dużym prawdopodobieństwem występują pary $Yb^{3+}-Yb^{3+}$, a zatem możliwy jest proces emisji kooperatywnej, której udział należałoby być może także rozważyć w analizie procesów transferu energii.

Przeprowadzone w ramach dysertacji badania pozwoliły doprecyzować postawioną na początku dysertacji hipotezę, że intencjonalne rozmieszczenie domieszek jonów uczulaczy i aktywatorów pozwala projektować właściwości spektroskopowe poprzez kontrolę i modulowanie takich zjawisk jak transfer i migracja energii między domieszkami. Postawione cele zostały osiągnięte bowiem Autorka

- opracowała i zoptymalizowała powtarzalną metodę wytwarzania materiałów rdzeń@płaszcz, gdzie rdzeń miał średnicę ok 20 nm, a grubość płaszczka była kontrolowana i wynosiła od 2.5 do 20 nm z dokładnością ± 1 nm.
- zoptymalizowana została także domieszka jonu Ho^{3+} (tj. 2%), jak również dopracowano optymalną lokalizację jonów Yb^{3+} i Ho^{3+} w układzie rdzeń@płaszcz przy stałym stężeniu jonów Yb^{3+} (20%) i Ho^{3+} (2%), co umożliwiło uzyskanie materiałów współdomieszkowanych jonami Yb^{3+} o Ho^{3+} najwyższej efektywności procesu konwersji w górę.
- zbadała wpływ współdomieszkowania jonami Ce^{3+} na właściwości spektroskopowe NaYF_4 aktywowanego jonami Yb^{3+} i Ho^{3+} , wykazując, że poprzez dobór odpowiedniej koncentracji jonów Ce^{3+} możliwe jest intencjonalne modulowanie barwy emisji zmieniając intensywność pasm emisji z zakresu zielonego oraz czerwonego. W otrzymaniu wielokolorowej emisji w zakresie od ultrafioletu do bliskiej podczerwieni nie bez znaczenia okazał się również czas trwania impulsu wzbudzającego. jony Ce^{3+} zostały wybrane ze względu na małą przerwę energetyczną (2300 cm^{-1}), która wpływa tylko na transfery energii między poziomami będącymi w rezonansie.

Pragnę także podkreślić, że cały dorobek naukowy Pani mgr Aleksandry PILCH-WRÓBEL jest bogaty i znaczący, obejmuje mianowicie łącznie 6 oryginalnych prac, ogłoszonych w renomowanych czasopismach z Listy Filadelfijskiej. Dyplomantka zgromadziła łącznie bogaty ilościowo i jakościowo wartościowy dorobek naukowy, wszystkie prace zostały opublikowane w prestiżowych, specjalistycznych czasopismach naukowych o wysokim współczynniku wpływu (IF) i są często cytowane. Sumaryczny IF dla 6 publikacji wynosi 27.7 z liczbą cytowań 130, w tym bez autocytowań 128, z indeksem $H=4$.

Doktorantka w swoim naukowym CV wykazuje również listę składającą z 10 komunikatów naukowych, które prezentowane były w formie plakatów na konferencjach o zasięgu międzynarodowym. Podczas dwóch konferencji (UPCON 2016 we Wrocławiu oraz PRE'19 w Nicei we Francji) Dyplomantka otrzymała wyróżnienia w konkursie na najlepszy poster. Miałam przyjemność uczestniczyć w konferencji PRE'19 i mogę z całym przekonaniem potwierdzić, że Pani mgr Aleksandra PILCH-WRÓBEL w trakcie sesji porterowej była bardzo zaangażowana i chętna do dyskusji wyników. W mojej ocenie, ale także w ocenie jury konkursu wykazała się bardzo dużą dojrzałością naukową i umiejętnościami zaprezentowania wyników swojej pracy w sposób interesujący i przekonujący.

Dorobek naukowy Dyplomantki wzbogacają trzy (2 jednomiesięczne i 1 trzymiesięczny) staże naukowe zrealizowane w doskonałym ośrodku naukowym tj. na Wydziale Biotechnologii Uniwersytetu w Turku w Finlandii pod opieką Pana prof. Tero Soukka. Pobyty finansowane były przez Komisję Europejską w ramach konkursu COST Action na krótkie staże badawcze oraz przez Narodowe Centrum Nauki w ramach projektu ETIUDA 6. W trakcie tych ekspedycji naukowych Pani mgr Aleksandra PILCH-WRÓBEL prowadziła badania wpływu architektury składu chemicznego i funkcjonalizacji krystalitów na wydajność Rezonansowego Transferu Energii Förstera. Nie mam żadnych wątpliwości, że te pobyty w zagranicznym laboratorium i badania prowadzone pod okiem znakomitych ekspertów bardzo korzystnie wpłynęły na rozwój naukowy Dyplomantki. Z doświadczenia wiem, że staż zagraniczny, szczególnie w trakcie wykonywania pracy doktorskiej bardzo wspomaga rozwój naukowy, umożliwiając poznanie innych metod syntetycznych i badawczych. Z pełnym przekonaniem myślę, że zmiana środowiska i poznanie zwyczajów oraz innego sposobu organizacji pracy zespołów naukowych, odmiennych od panujących w rodzimym ośrodku wpływa bardzo korzystnie na samodzielność i dojrzałość naukową doktoranta.

Pani mgr Aleksandra PILCH-WRÓBEL była wykonawcą w 4 grantach finansowanych przez: Narodowe Centrum Nauki (SONATA Bis 1, PRELUDIUM 13 oraz OPUS 14), a także Komisję Europejską FET Open. Jednak to co najważniejsze to fakt, że Doktorantka samodzielnie wykazuje aktywność w pozyskiwaniu środków finansowych na prowadzone badania, a swoje pomysły badawcze mogła zrealizować w kierowanym przez siebie projekcie finansowanym przez NCN ETIUDA 6, pt. „Wpływ składu i architektury chemicznej na właściwości luminescencyjne koloidalnych nanokryształów NaYF_4 domieszkowanych jonami Yb^{3+} i Ho^{3+} ”. Ponadto w roku 2020 uzyskała Stypendium Start 2020 dla wybitnych młodych uczonych na początku kariery przyznawane przez Fundację na Rzecz Nauki Polskiej.

Podsumowując, po szczegółowej analizie przedstawionej pracy doktorskiej Pani mgr Aleksandry PILCH-WRÓBEL stwierdzam, że w świetle Ustawy z dnia 14 marca 2003 r. „O stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki”, Dz.U. z 2003 r. Nr 65, poz. 595; z 2005 r. Nr 164 poz. 1365, a zwłaszcza Art. 13 pkt. 1, który brzmi „Rozprawa doktorska, przygotowana pod opieką promotora, powinna stanowić oryginalne rozwiązanie problemu naukowego lub artystycznego oraz wykazywać ogólną wiedzę teoretyczną kandydata w danej dyscyplinie naukowej lub artystycznej, a także umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej lub artystycznej” pragnę stwierdzić, że praca doktorska Pani mgr Aleksandry PILCH-WRÓBEL pt. „Wpływ składu i architektury chemicznej na właściwości luminescencyjne koloidalnych nanokryształów NaYF_4 domieszkowanych wybranymi jonami lantanowców” spełnia wymogi ustawowe i może być przedstawiona do publicznej obrony.



WYDZIAŁ CHEMII

ZAKŁAD CHEMII ANALITYCZNEJ

ul. F. Joliot-Curie 14
50-383 Wrocław

tel. +48 71 375 73 73

www.chem.uni.wroc.pl

Biorąc pod uwagę szeroki zakres wykonanych badań, trudność tematu i uzyskane rezultaty oraz imponujący dorobek naukowy Autorki powstały podczas prowadzenia badań wnoszą do Rady Naukowej Instytutu Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych im. Włodzimierza Trzebiatowskiego Polskiej Akademii Nauk we Wrocławiu o wyróżnienie recenzowanej przeze mnie rozprawy.

Małgorzata Guzik