



Wroclaw, dn. 13.09.2016 r.

dr hab. inż. Marcin Nyk, prof. PWr
Politechnika Wroclawska
Wydział Chemiczny
Katedra Inżynierii
i Modelowania Materiałów Zaawansowanych
Wyb. Wyspiańskiego 27
50-370 Wroclaw
marcin.nyk@pwr.edu.pl

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr KATARZYNY PROROK

pt.: „*Wpływ domieszek jonów optycznie aktywnych oraz pasywacji powierzchni na właściwości spektroskopowe koloidalnych nanokrystalitów NaYF₄*”

wykonanej pod opieką naukową dra hab. inż. Artura Bednarkiewicza, prof. INTiBS PAN

Przedłożona do recenzji rozprawa doktorska powstała w Instytucie Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych Polskiej Akademii Nauk we Wrocławiu. Niniejsza dysertacja doktorska, na co zezwala art.13 ust.2 obowiązującej ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki, została napisana w formie zbioru trzech tematycznie spójnych opublikowanych artykułów w czasopismach naukowych (pozycje oznaczone symbolami A, B, C w pkt. 5 złożonej rozprawy). Z uwagi na to, że praca naukowa oznaczona literą D pt: „*Cooperative energy upconversion enhancement in β -NaYF₄:Tb³⁺/Yb³⁺ nanocrystals through Mn²⁺ co-doping*” oznaczona przez Doktorantkę jako „w przygotowaniu” nie spełnia wymogów wymienionej wcześniej ustawy tj. brak potwierdzenia przyjęcia pracy do druku w czasopiśmie), z punktu widzenia formalnego nie może wchodzić do zbioru i być przedmiotem uwagi w niniejszej recenzji. Wszystkie trzy publikacje jednotematycznego cyklu prac zostały



opublikowane w recenzowanych czasopismach anglojęzycznych o zasięgu międzynarodowym o wysokiej renomie wśród czasopism w obszarach nanotechnologii i optyki (współczynnik oddziaływania czasopisma w roku publikacji wynosi od 2,3 do 9,4). Wśród artykułów są prace opublikowane w tak renomowanych czasopismach jak *Nanoscale* czy *Chemistry of Materials*. Pod względem formalnym recenzowana praca liczy 122 strony tekstu, wliczając w to rysunki, tabele oraz bibliografię (109 pozycji) i podzielona została na 8 rozdziałów obejmujących min. zagadnienia wstępne, opis teoretyczny, metodykę syntez, rezultaty badań oraz podsumowanie. Według bazy naukowej *Web of Science* na dzień 13.09.2016r. Doktorantka opublikowała 7 recenzowanych prac z tzw. listy *Filadelfijskiej* o zasięgu międzynarodowym (w tym 3 prace bezpośrednio związane z rozprawą doktorską), które były dotychczas cytowane 55 razy. Indeks *Hirscha* mgr Prorok wg tego samego źródła wynosi 5. Ponadto Doktorantka 11 razy prezentowała otrzymane wyniki na krajowych i międzynarodowych konferencjach naukowych. Powyższe dane bibliometryczne są wystarczające do ubiegania się o nadanie stopnia naukowego doktora.

Dysertacja mgr Prorok poświęcona jest badaniu nieorganicznych nanomaterii fluorkowych (fluorek itrowo-sodowy NaYF_4) domieszkowanych jonami pierwiastków ziem rzadkich pod kątem ich właściwości spektroskopowych istotnych do zastosowań w optyce i fotonice. Materiały takie domieszkowane jonami $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ czy $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ są szeroko badane od kilkunastu lat jako jedne z najbardziej wydajnych konwerterów energii w górę, jednak zawarte w rozprawie badania opisują próbę domieszkowania takich matryc $\text{Tb}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ i wykorzystania mało zbadanego (z uwagi na niewielką wydajność kwantową) kooperatywnego mechanizmu transferu energii w górę. Nowym i ciekawym zaproponowanym rozwiązaniem zaprezentowanym przez Doktorantkę była próba zwiększenia wydajności konwersji energii w górę pomiędzy jonami Tb^{3+} i Yb^{3+} poprzez: (i) zbadanie wpływu stężenia jonów Tb i Yb w badanej matrycy, (ii) zbadanie wplywu pokrycia krystalitów otoczką pasywną CaF_2 , (iii) zbadanie wpływu jonów Nd jako uczulaczy znajdujących się w aktywnej warstwie otaczającej. Badania zawarte w rozprawie są kompleksowe tzn. zawierają zarówno metody otrzymywania nanomateriałów, syntezę związków



oraz ich pełną charakteryzację strukturalną, morfologiczną i optyczną. Ta wszechstronność jest niewątpliwie pozytywnym czynnikiem wyróżniającym pracę.

W pracy **(A)** pt. *“Energy up-conversion in Tb³⁺/Yb³⁺ co-doped colloidal alpha-NaYF₄ nanocrystals”* opublikowanej w Journal of Luminescence, Autorka opisuje wpływ stężenia domieszki jonu Tb w zakresie od 0.2 do 60% na kooperatywną emisję Tb przy wzbudzeniu promieniowaniem o długości fali 975 nm. Na podstawie przeprowadzonych badań niezasadnie stwierdza, że optymalne stężenie domieszki jonu Tb w matrycy NaYF₄ powinno wynosić 40%. Mianowicie, niezrozumiałe jest dlaczego w tej części badań zakres domieszkowania jonu Tb od 0.2 do 20% jest badany dla matrycy NaYF₄:20%Yb, a zakres badań od 20 do 60% dla innej matrycy tj. NaYbF₄. Czytając część eksperymentalną, rodzi się również pytanie, w jaki sposób Autorka zwarzyła do syntezy 0,2 % 1mmola tlenku terbu (730μg) oraz 0,1% 1mmola tlenku (ok. 380μg)? Analizując prezentowane trendy intensywności emisji oraz czasu życia luminescencji w funkcji stężenia jonu Tb można przypuszczać, że ich zaburzenia dla małych stężeń są spowodowane prawdopodobnie małą dokładnością odmierzenia prekursorów użytych do syntezy. Wadą w tej części badań, w szczególności przy ilościowej próbie porównywania właściwości kilku próbek materiałów, jest brak potwierdzenia stężenia jonów w matrycy za pomocą spektrometrii masowej ICP. W pracy **(B)** pt. *“The impact of shell host (NaYF₄/CaF₂) and shell deposition methods on the up-conversion enhancement in Tb³⁺,Yb³⁺ codoped colloidal alpha-NaYF₄ core-shell nanoparticles”* opublikowanej w Nanoscale, Doktorantka prezentuje jedno lub wieloetapową technologię kontrolowanego opłaszczania nanokryształów fluorkowych pasywną optycznie otoczką z niedomieszkowanego NaYF₄ lub CaF₂. Na podstawie przeprowadzanych eksperymentów optycznych stwierdza, że 40-krotny wzrost intensywności emisji z jonu Tb, towarzyszący pokryciu kryształów otoczką, jest wynikiem zmniejszenia ilości defektów powierzchniowych oraz ograniczeniem wpływu nieradiacyjnego przekazywania energii z jonu do liganda. Niewątpliwie cennym uzupełnieniem tej części badań było sprawdzenie możliwości wielobarwnego kodowania optycznego za pomocą konwertujących energii w górę mieszanin koloidalnych nanomateriałów NaYF₄ domieszkowanych Er/Yb, Tm/Yb i Tb/Yb. W pracy



oznaczonej w dysertacji jako (C) pt: „*Energy Migration Up-conversion of Tb³⁺ in Yb³⁺ and Nd³⁺ Codoped Active-Core/Active-Shell Colloidal Nanoparticles*” opublikowanej w *Materials of Chemistry* (periodyku prestiżowego wydawnictwa American Chemical Society), Pani mgr prezentuje niezwykle interesujące technologiczne możliwości opłaszczania nanokrystalitów fluorkowych aktywną optycznie otoczką domieszkowaną jonami neodymu. Jednoczesne domieszkowanie takich nanostruktur trzema jonami pozwoliło na użycie trzech różnych długości fali do ich wzbudzenia 375 nm, 808 nm i 975 nm i uzyskać w jednym materiale zarówno emisję Stokesowską jak i anty-Stokesowską. Opracowanie technologii wytwarzania i opłaszczania struktur aktywny rdzeń/aktywna otoczka oraz aktywny rdzeń/pasywna otoczka/aktywna otoczka w nanokrystalitach NaYbF₄ pozwoliło na nawet 100-krotne wzmocnienie intensywności emisji jonów Tb zarówno przy wzbudzaniu poprzez jony Yb jak i jony Nd. Jest to dobry rezultat poparty solidnymi dowodami i liczbami. Niestety niezrozumiała jest niekonsekwentność badań objawiająca się wybraniem przez Autorkę do badań matrycy NaYbF₄:60%Tb³⁺. W pracy A stwierdzono również, że optymalna zawartość jonów w tej matrycy wynosi 40%. Dodatkowo trudno zrozumieć dlaczego w tym przypadku do badań użyto właśnie aktywnie optycznie matrycy NaYbF₄ mającej w swojej strukturze stosunkowo dużą zawartość jonów Yb. Na str. 2 napisano cyt. „Jedną z najbardziej optymalnych matryc dla procesów konwersji energii w górę jest fluorek itrowo-sodowy NaYF₄. Charakteryzuje się on optymalną energią drgań sieci krystalicznej (~350 cm⁻¹), dzięki czemu ograniczone są procesy bezpromienistej depopulacji emitujących stanów wzbudzonych”. Zastosowanie matrycy NaYbF₄ lub dużej zawartości Yb prowadzi najczęściej do niepromienistej poprzecznej relaksacji energii. Pisze o tym również autorka na str. 13 cyt. „W przypadku mechanizmu ETU, intensywność emisji rośnie wraz ze wzrostem stężenia aktywatorów, ale jednocześnie zbyt duże ich stężenie prowadzi do wygaszania koncentracyjnego, które jest spowodowane procesem krzyżowej relaksacji...”. Ponadto w odnośnikach literaturowych na które powołuje się Doktorantka i które są również zacytowane w pracy C wybrano do badań matrycę NaYF₄ z optymalną zawartością domieszki jonu Yb (J. Am. Chem. Soc. 2013, 135, 12608–12611; Sci. Rep. 2013, 3, 3). Również w innej cytowanej pracy Yuan i.in. (J. Phys. D: Appl. Phys. 2008, 41, 105406) pokazano, że kooperatywna emisja jonu Tb



maleje wraz z przekroczeniem odpowiedniego stężenia jonu Yb. Dodatkowo, nie wiadomo dlaczego tytuł rozprawy doktorskiej mylączo został sformułowany jako „**Wpływ domieszek jonów optycznie aktywnych oraz pasywacji powierzchni na właściwości spektroskopowe koloidalnych nanokrystalitów NaYF₄**”, a powinien moim zdaniem brzmieć szerzej tj. „**Wpływ domieszek jonów optycznie aktywnych oraz pasywacji powierzchni na właściwości spektroskopowe koloidalnych nanokrystalitów matryc fluorkowych**”.

Z obowiązku recenzenta muszę zwrócić również uwagę na nieliczne błędy edytorskie, które jednak nie umniejszają istotnie wartości rozprawy, a jedynie przeszkadzają w swobodnym jej czytaniu a czasem nawet zrozumieniu. I tak przykładowo:

- str. 10 – 3 wiersz od góry – „energia przejścia 4f-5d może wynosić od 290 do 400 nm” , energię podaje się w cm odwrotnych
- str. 12 – 13 wiersz od dołu – 980 nm to nie 9700cm⁻¹ , a 10200 cm⁻¹
- str. 29 – polskie odpowiedniki angielskich nazw odczynników powinny być: dla octadecane-oktadekan oraz dla oleylamine - amina oleilowa
- str. 33 i 40 wymieniono osobno metody EDS i EDX są tą samą metodą pomiarową , a nazwy EDS i EDX stosowane są wymiennie.
- str. 39 – 4 wiersz od góry – jest: „w ramach badań spektroskopowych wchodziły pomiary absorpcji, wzbudzenia; powinno być: „w ramach badań spektroskopowych zastosowano pomiary absorpcji, wzbudzenia...)
- str. 40, – 6 wiersz od góry – jest: „uzyskane wyniki powinny być porównywane z wartościami uzyskanymi na podstawie analizy obrazów z skaningowej bądź elektronowej mikroskopii elektronowej” powinno być : „uzyskane wyniki powinny być porównywane z wartościami uzyskanymi na podstawie analizy obrazów z skaningowej bądź transmisyjnej mikroskopii elektronowej”
- str. 41 – byłoby właściwe zamieścić poglądowy schemat diagramu Jabłońskiego opisujący zjawisko absorpcji i luminescencji
- str. 45 – w opisie jest 980 nm, a w podpisie pod rysunkiem 975 nm
- str. 45 – 6 wiersz od góry – „Widma...zostały przedstawione na rysunku 8. Optymalne stężenie jonów Tb³⁺ zostało ustalone na poziomie 40%” Jednakże na rysunku 8 przedstawione są widma emisji dla stężeń w zakresie od 0.2 do 20%.
- str. 46 – 6 wiersz od dołu – jest NaFY₄; powinno być: NaYF₄
- str. 109 - Literatura: dla części pozycji podano tylko pierwszego autora a dla innej wszystkich; nie sformatowano poprawnie indeksów górnych i dolnych



- str. 120 - Wykaz opublikowanych publikacji Autorki – brak podanego czasopisma w pozycji 4
- w pracy (A) na rys. 3 (wklejka) błędnie przypisano kierunek zmian stężenia Yb^{3+} na górnej skali

Podsumowując każdą część doktoratu przedłożonego przez Panią mgr KATARZYŃĘ PROROK oceniam poprawnie, wskazując na kompetencję doktorantki, umiejętność analizy i interpretacji wyników. Poruszana w dysertacji tematyka badawcza niewątpliwie wpisuje się w aktualne trendy światowej nauki w dziedzinie nanotechnologii i co ważne jest tematyką stosunkowo mało poznaną. Jak już wspomniałem wcześniej, pewien niedosyt odczuwam ze względu na brak pełnej spójności wyników poszczególnych prac tworzących jeden tematycznie zbiór publikacji. Powyższe nieścisłości merytoryczne i formalne (tytuł oraz forma przedłożonej dysertacji) nie umniejszają jednak znacząco wartości rozprawy, którą oceniam stosunkowo wysoko. Dużym atutem rozprawy było kompleksowe przebadanie właściwości optycznych wielu próbek z syntezowanych samodzielnie przez Autorkę. Większość wyników prezentowanych w rozprawie już została opublikowana w renomowanych czasopismach a zatem przeszła przez krytyczne oceny recenzentów. W trakcie realizacji doktoratu Autorka uczestniczyła w wielu konferencjach krajowych i międzynarodowych, była kierownikiem projektu Etiuda oraz Preludium finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki. Odbyła trzy miesięczny staż w grupie Prof. Jose Garcia Sole w Hiszpanii, który umożliwił Jej wykonanie zaawansowanych pomiarów optycznych. Z powyższych powodów stawiam wniosek o wyróżnienie rozprawy doktorskiej Pani mgr. KATARZYŃY PROROK.

Biorąc pod uwagę powyższą ocenę stwierdzam, że rozprawa spełnia wymogi stawiane pracom doktorskim przez aktualną „Ustawę o stopniach naukowych i tytule naukowym” i **wnioskuję o dopuszczenie magister KATARZYŃY PROROK** do dalszych etapów przewodu doktorskiego, w tym publicznej obrony rozprawy doktorskiej.