



Wrocław, 25.10.2016

dr hab. Paula Gawryszewska-Wilczyńska
Uniwersytet Wrocławski,
Wydział Chemii,
ul. F. Joliot-Curie 14,
50-383 Wrocław, Poland
tel.: 71 375 7354
e-mail: paula.gawryszewska@chem.uni.wroc.pl

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Małgorzaty Misiak

Pani mgr Małgorzata Misiak przedstawiła do oceny rozprawę doktorską zatytułowaną „The influence of active and passive ions' doping on the spectroscopic properties of colloidal NaYF₄ nanocrystals doped with Yb³⁺ and Tm³⁺”, wykonaną w Instytucie Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych im. Włodzimierza Trzebiatowskiego Polskiej Akademii Nauk we Wrocławiu oraz we Wrocławskim Centrum Badań EIT+ pod kierunkiem dr hab. Artura Bednarkiewicza, prof. INTiBS.

Rozprawa dotyczy bardzo aktualnej tematyki badawczej: otrzymywania oraz optymalizacji właściwości fizykochemicznych nanocząstek wykazujących konwersję energii wzbudzenia w górę o potencjalnych możliwościach aplikacyjnych. Badane nanokrystaliny zbudowane są z nieorganicznej matrycy fluorkowej (fluorek itrowo-sodowy NaYF₄ lub fluorek wapniowy CaF₂) domieszkowanej jonami Yb³⁺ (uczulacz) i jonami Tm³⁺ (aktywator). Matryce fluorkowe NaYF₄ i CaF₂ to jedne z najbardziej optymalnych matryc dla badań zjawiska konwersji energii wzbudzenia w górę ze względu na ich małą energię fononów.

Dysertacja zajmuje 116 stron. Autorka podzieliła ją na: część teoretyczną, cele pracy, część doświadczalną, wyniki i dyskusję, podsumowanie i wnioski, spis rysunków i tabel (5 tabeli i 64 rysunki), spis cytowanej literatury (131 pozycji) oraz aneks (spis własnych publikacji) zachowując właściwe proporcje pomiędzy poszczególnymi jej częściami. Doktorantka jest współautorką 8 publikacji (w tym 5 prac z zakresu badań związanych z pracą doktorską) i jednego rozdziału w książce.

We wprowadzeniu Doktorantka w sposób przekonujący uzasadnia wybór tematyki badawczej. Omawia mechanizmy powstawania emisji anty-Stokesowskiej, dokonuje przeglądu znanych nanoluminoforów up-konwersyjnych, zapoznaje z możliwościami aplikacyjnymi tego typu układów oraz z metodami pozwalającymi na modulowanie luminescencji up-konwersyjnej. Przegląd literatury przeprowadzony został starannie w oparciu o 104 odnośniki literaturowe z uwzględnieniem najnowszych badań i umiejscawia on dokonania Autorki w kontekście prowadzonych badań międzynarodowych.

Doktorantka jasno definiuje cel pracy, którym jest modulowanie luminescencji up-konwersyjnej poprzez zmianę składu luminoforu $\text{NaYF}_4:\text{Yb},\text{Tm}$. Badania te obejmują wpływ domieszkowania jonami optycznie aktywnymi (Tm^{3+}) jak również współdomieszkowania jonami optycznie pasywnymi (Li^+ , Ca^{2+} , K^+) i opłaszczania warstwą pasywną (NaYF_4). Celem jest również otrzymanie efektywnego niebieskiego nanoluminoforu up-konwersyjnego (matryca CaF_2) oraz określenie wpływu warunków syntezy (optymalizacja doboru rozpuszczalnika, różne rodzaje metod syntezy – jednostopniowa i wielostopniowa) i stężenia jonów domieszki (Tm^{3+}) na właściwości spektroskopowe luminoforu. Po zapoznaniu się z celami pracy nasuwa się pytanie dlaczego tytuł pracy doktorskiej dotyczy tylko luminoforu o matrycy NaYF_4 , a pomija matrycę CaF_2 .

W trzeciej części rozprawy Doktorantka omawia metody syntezy nanokrystalitów NaYF_4 o strukturze regularnej domieszkowanych jonami lantanowców oraz nanokrystalitów typu rdzeń/płaszcz. Wszystkie nanoluminofory otrzymane były poprzez termiczną dekompozycję soli lantanowców w wysokowrzących rozpuszczalnikach organicznych. Nanoluminofory, zawierające matrycę CaF_2 , dodatkowo syntetyzowane zostały przy wykorzystaniu zmodyfikowanej wielostopniowej metody termicznej dekompozycji. W części eksperymentalnej zabrakło danych dotyczących naważek, które zostały użyte podczas syntezy nanoluminoforów zawierających współdomieszki jonów optycznie pasywnych Li^+ , Ca^{2+} i K^+ oraz przypisania użytych związków (wodorotlenek, węgiel i tlenek) do poszczególnych jonów. Do badań otrzymanych materiałów Doktorantka wykorzystywała metodę proszkowej dyfrakcji rentgenowskiej (XRD), transmisyjną mikroskopię elektronową (TEM), skaningową mikroskopię elektronową (SEM), molekularną spektroskopię luminescencyjną (widma emisji, czasy zaniku luminescencji, badania intensywności emisji od mocy promieniowania

wzbudzającego), molekularną spektroskopię absorpcyjną. Autorka nie podała danych dotyczących atomowej spektrometrii emisyjnej ze wzbudzeniem w plaźmie indukcyjnie sprzężonej (ICP-AES), którą wykorzystywała do określenia zawartości jonów K^+ w nanoluminoforach $CaF_2:Yb,Tm$.

W części czwartej rozprawy Autorka omawia szczegółowo wyniki uzyskane dla poszczególnych nanoluminoforów. Na uwagę zasługuje fakt przedyskutowania mechanizmów odpowiedzialnych za emisję up-konwersyjną, które w przypadku szczególnie emisji niebieskiej ($^1G_4 \rightarrow ^3H_6$) są dosyć złożone. Również przedyskutowanie prawa energetycznego zależności intensywności emisji up-konwersyjnej od mocy wiązki wzbudzającej, dowodzi, że Autorka porusza się swobodnie po temtyce konwersji energii wzbudzenia w górę. Doktorantka analizuje wpływ stężenia jonów aktywnych optycznie i pasywnych optycznie na intensywność luminescencji up-konwersyjnej, długość czasu zaniku emisji, zależność intensywności emisji od mocy promieniowania wzbudzającego, morfologię nanokrystalitów, rozkład wielkości nanokrystalitów, wielkość parametru a komórki elementarnej. Optymalne stężenie jonu Tm^{3+} w matrycy $NaYF_4$ wynosi 0.1%. Jak natomiast należy rozumieć zdanie ze str 29 zacytowane poniżej tłumaczące odstępstwo rozmiaru nanokrystalitów o zawartości 0.2% Tm^{3+} od zależności, że ze wzrostem stężenia Tm^{3+} obniża się rozmiar nanokrystalitów „ The sample with 0.2 % Tm^{3+} shows a deviation from this trend that can origin from synthesis perturbation or inaccuracy associated with simplified method of size evaluation”? Z jaką dokładnością oszacowano rozmiar krystalitów? Dla nanoluminoforów typu $NaYF_4:20\%Yb, x\%Tm$ (gdzie $x = 0.5, 1.0, 1.5, 2.0$) obserwuje się dwueksponencyjny zanik emisji z poziomu 1G_4 . Dwie wartości czasów zaniku emisji w przypadku nanokrystalitów interpretuje się, jako wartość zaniku emisji dla jonów wewnątrz nanokrystalitu i na powierzchni nanokrystalitu. Dlaczego dla próbek o zawartości 0.1 i 0.2 % Tm^{3+} obserwuje się monoeksponencyjny zanik emisji?

Autorka analizując wpływ jonów optycznie pasywnych Li^+ i Ca^{2+} na właściwości fizyko-chemiczne nanoluminoforów typu $NaYF_4$ dyskutuje ich odmienny wpływ na właściwości luminescencyjne nanokrystalitów o zawartości 0.1% i 2% Tm^{3+} . Uzyskuje wzrost intensywności emisji dla nanokrystalitów współdomieszkowanych jonem Ca^{2+} . Należy podkreślić, że Autorka rozpatruje wiele różnych zależności zdając sobie jednocześnie sprawę, że metoda termicznej dekompozycji soli lantanowców w wysokowrzących rozpuszczalnikach organicznych nie do końca pozwala na

kontrolowanie pozycji zajmowanej przez współdomieszkowany jon, a inny sposób dostarczania jonów domieszkowanych niż wykorzystanie trójfluorooctanów wpływałby również na właściwości uzyskanych materiałów. Jaką metodę można byłoby wykorzystać do badania mieszaniny preakcyjnej w celu kontroli efektywności wbudowywania się jonów współdomieszki w matrycę nanoluminoforu ?

Autorka przeprowadziła również badania nanoluminoforów $\text{NaYF}_4:20\%\text{Yb}, x\%\text{Tm}$ ($x=0.1, 2\%$) współdomieszkowanych jonem K^+ (0.5, 10, 20 i 30%), jak również analogicznych opłaszczonych nanoluminoforów $\text{NaYF}_4:20\%\text{Yb}, x\%\text{Tm}^{3+}@NaYF_4$ wykazując zmianę względnych stosunków intensywności pomiędzy emisją z zakresu NIR i Vis oraz wzrost intensywności emisji dla układów rdzeń/płaszcz. Jednocześnie badania nanoluminoforów metodą ICP-AES wykazały, że tylko połowa jonów K^+ wbudowała się w nanokrystalicity, a dla układów rdzeń/płaszcz część jonów K^+ wbudowała się w płaszcz. Jak Autorka skomentowałaby te wyniki w oparciu o zasadę Goldschmidta?

Rozprawa doktorska Pani mgr Małgorzaty Misiak zawiera cenne wyniki badań oraz osiągnięć, które stanowią elementy nowości naukowej w zakresie syntezy oraz badania struktury, morfologii i właściwości fizykochemicznych nanoluminoforów otrzymanych na bazie fluorku itrowo-sodowego (NaYF_4) oraz fluorku wapniowego (CaF_2). Założony cel rozprawy został zrealizowany przy odpowiednim doborze metod i wyczerpujących interpretacjach. Do najważniejszych osiągnięć uzyskanych podczas realizacji niniejszej rozprawy zaliczam:

1. Zbadanie wpływu jonów Tm^{3+} jako aktywatora w procesie otrzymywania up-konwersyjnej emisji w koloidalnych nanocząstkach typu $\alpha\text{-NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}\text{Tm}^{3+}$.
2. Zbadanie wpływu jonów optycznie pasywnych, Li^+ i Ca^{2+} , na strukturalne i luminescencyjne właściwości koloidalnych nanocząstek typu $\alpha\text{-NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}\text{Tm}^{3+}$.
3. Zbadanie wpływu jonu optycznie pasywnego, K^+ , na strukturalne i luminescencyjne właściwości koloidalnych nanocząstek typu $\alpha\text{-NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}\text{Tm}^{3+}$ oraz nanokrystalitów typu rdzeń/ płaszcz $\alpha\text{-NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}\text{Tm}^{3+}@NaYF_4$.
4. Opracowanie metody syntezy nanokrystalicznego fluorku wapnia domieszkowanego jonami Yb^{3+} i Tm^{3+} (metoda wielostopniowa termicznej dekompozycji, kwas oleinowy jako rozpuszczalnik), która pozwala uzyskać najbardziej intensywną luminescencję up-konwersyjną przy jednoczesnej

korzystnej morfologii nanokrystalitów charakteryzujących się wąskim rozkładem wielkości ziaren, jednolitym kształtem oraz tworzących, stabilne roztwory koloidalne w rozpuszczalnikach niepolarnych.

5. Zaproponowanie mechanizmów transferu energii zachodzących we wszystkich badanych układach.

Rozprawa doktorska została przygotowana bardzo starannie, zawiera nieliczne błędy edytorskie. Z obowiązku recenzenta chciałabym zwrócić uwagę na następujące błędy: str. 10 błędny term Tm^{3+} , zamiast ${}^3F_{3/2}$ powinno być ${}^3F_{3,2}$, str. 35 brak opisu rysunku 13b, zamieszczony opis rys. 13b dotyczy rys. 13a, str. 37 w tabeli skrót CS w opisie CSP.

Nieliczne uwagi i sugestie nie umniejszają mojej pozytywnej oceny rozprawy doktorskiej Pani mgr Małgorzaty Misiak. Stwierdzam, że spełnia ona wszelkie wymogi stawiane pracom doktorskim (określone w art. 13 ustawy z dnia 14.03.2003r. "O stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki" (Dz. U. nr 65/03, poz. 595) i w rozporządzeniu Ministra Edukacji Narodowej i Sportu z dnia 15.01.2004r. (Dz. U. nr 15/04, poz. 128) oraz rozporządzeniu Ministra Edukacji i Nauki z dnia 15.12.2005r. (Dz. U. nr 252/05, poz. 2125) „W sprawie szczegółowego trybu prowadzenia czynności w przewodach doktorskim i habilitacyjnym oraz w postępowaniu o nadanie tytułu profesora”) i wnoszę do Rady Instytutu Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych Polskiej Akademii Nauk we Wrocławiu o dopuszczenie mgr Małgorzaty Misiak do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

P. Sawor.