

Dr hab. Sebastian Mahlik, prof. UG  
Zakład Spektroskopii Fazy Skondensowanej  
Instytut Fizyki Doświadczalnej,  
Uniwersytet Gdański

Gdańsk, 11.03.2024 r.

### Recenzja pracy doktorskiej mgr Sylwii Karoliny Ryszczyńskiej

Rozprawa doktorska Pani mgr Sylwii Karoliny Ryszczyńskiej pod tytułem „*Synteza i zbadanie zjawiska up-konwersji nanocząstek sensybilizowanych jonami Er<sup>3+</sup> i Ho<sup>3+</sup>*”, została napisana pod opieką promotora prof. dra hab. Tomasza Grzyba w Zakładzie Ziem Rzadkich na Wydziale Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu. Praca dotyczy syntezy oraz charakteryzacji fizykochemicznej nanokrystalicznych materiałów luminescencyjnych zawierających pierwiastki ziem rzadkich. Badane materiały to fluorki SrF<sub>2</sub> oraz NaYF<sub>4</sub> domieszkowane jonami Er<sup>3+</sup> oraz Ho<sup>3+</sup> charakteryzujące się występowaniem zjawiska konwersji energii w górę nazywanym up-konwersją (ang. up-conversion).

Badania doktorantki wpisują się w obszar spektroskopii nieorganicznych materiałów luminescencyjnych, które znalazły szerokie zastosowanie w dziedzinie optyki i optoelektroniki. Mimo długotrwałych badań, zainteresowanie tymi materiałami wciąż rośnie, zwłaszcza ze względu na ich nowe potencjalne zastosowania, szczególnie w kontekście ich nanostrukturalnej postaci.

Na przedstawioną rozprawę składa się cykl trzech publikacji:

(P1) Sylwia Ryszczyńska, Karolina Trejgis, Łukasz Marciniak, Tomasz Grzyb, *Upconverting SrF<sub>2</sub>:Er<sup>3+</sup> Nanoparticles for Optical Temperature Sensors*, ACS Applied Nano Materials, **2021**, 4, 10438-10448,

(P2) Sylwia Ryszczyńska, Tomasz Grzyb, *NIR-to-NIR and NIR-to-Vis up-conversion of SrF<sub>2</sub>:Ho<sup>3+</sup> nanoparticles under 1156 nm excitation*, Methods and Applications in Fluorescence, **2022**, 10, 024001,

(P3) Sylwia Ryszczyńska, Inocencio R. Martin, Tomasz Grzyb, *Near-Infrared Optical Nanothermometry via Upconversion of Ho<sup>3+</sup>-Sensitized Nanoparticles*, Scientific Reports, **2023**, 13:14819,

opublikowanych w renomowanych czasopismach naukowych o zasięgu międzynarodowym z dziedziny chemii, fizyki i inżynierii materiałowej.

Pani mgr Sylwia Karolina Ryszczyńska jednoznacznie określiła swój wkład autorski, co zostało potwierdzone przez pozostałych współautorów w załączonych oświadczeniach do pracy doktorskiej. We wszystkich pracach jest pierwszym autorem, była odpowiedzialna za syntezę materiałów, badanie oraz analizę wyników badań strukturalnych i morfologicznych, analizę właściwości optycznych otrzymanych związków oraz uczestniczyła w procesie edycyjnym. To jednoznacznie podkreśla jej kluczową rolę w ich powstaniu.

**Zważywszy na zakres przeprowadzonych prac oraz oświadczenia współautorów można jednoznacznie stwierdzić, że wkład Pani mgr Sylwii Karoliny Ryszczyńskiej w publikacje zawarte w doktoracie był wiodący.**

Struktura recenzowanej rozprawy jest co do zasady prawidłowa. Rozprawę rozpoczyna streszczenie w języku polskim oraz jednobrzmiące streszczenie w języku angielskim. Streszczenie rozpoczyna się określeniem celu pracy, mianowicie synteza oraz zbadanie zjawiska konwersji energii w górę w nanocząstkach domieszkowanych jonami  $\text{Er}^{3+}$  oraz  $\text{Ho}^{3+}$ . Badany mechanizm różni się od powszechnie stosowanego uczulania za pomocą jonów  $\text{Yb}^{3+}$  i bazuje wyłącznie na konwersji zachodzącej w jonach domieszek  $\text{Er}^{3+}$  oraz  $\text{Ho}^{3+}$ . W dalszej części streszczenia znajduje się opis kolejnych rozdziałów pracy łącznie z krótkim opisem wyników otrzymanych w publikacjach stanowiących podstawę niniejszej pracy.

Forma streszczenia jest dosyć zaskakująca i trudno je uznać za faktyczne streszczenie. Po pierwsze, streszczenie pracy jest znacząco dłuższe od podsumowania. Po drugie, w streszczeniu zacytowano 16 pozycji literaturowych, z których część nie pojawia się już w opisie teoretycznym, co utrudnia zrozumienie prezentowanej treści. Kolejną sprawą jest umieszczenie w streszczeniu wyszczególnionego akapitu dotyczącego celu pracy, który po kilku stronach pojawi się jako osobny rozdział.

Następnie podano spis publikacji wchodzących w skład rozprawy doktorskiej oraz wymieniono jedną dodatkową publikację niewchodzącą w skład rozprawy. Wszystkie prace pochodzą z ostatnich trzech lat i po sprawdzeniu aktualnego indeksu cytowań (łącznie 43 cytowania) można stwierdzić, iż znajdują zainteresowanie w środowisku naukowym.

Kolejną część pracy stanowi rozdział opisujący cel rozprawy doktorskiej. Niestety większość informacji w nim zawartych podano już w streszczeniu. W akapitach pierwszym oraz drugim pojawia się to samo stwierdzenie, iż nanocząstki charakteryzowały się pożądanymi właściwościami fizykochemicznymi, takimi jak jednofazowa struktura i niewielkie rozmiary. Należałoby tu wymienić faktyczne pożądane właściwości badanych materiałów, a nie wyłącznie jednofazowość struktury i niewielkie rozmiary.

Rozdział drugi pracy jest częścią teoretyczną, w której szczegółowo opisano zjawisko konwersji energii w górę, opisano możliwe mechanizmy oraz wskazano materiały wykazujące konwersję. W rozdziale tym następnie scharakteryzowano dość ogólnie jony lantanowców na trzecim stopniu utlenienia ze szczególnym uwzględnieniem jonów, w których można obserwować procesy konwersji energii w górę. W podrozdziale 2.3 znajdują się informacje dotyczące zastosowań materiałów up-konwertujących opisane w sposób dosyć ogólny i typowy dla publikacji naukowych. Brakuje w tym miejscu czegoś bardziej konkretnego, np. przykładu jakiegoś rozwiązania, które jest obecnie stosowane w praktyce.

Ilość zawartych w tym rozdziale informacji jest wystarczająca, aby zrozumieć opisywane w dalszej części zjawiska. Ze względu na dużą liczbę pojawiających się w tej części tekstu niejasności, szczegółowe uwagi dotyczące informacji podanych w tym rozdziale zostały podane w dalszej części recenzji.

W rozdziale trzecim opisano i scharakteryzowano metody eksperymentalne wykorzystywane w pracy. Rozdział ten jest kompletny i zawiera niezbędne informacje. Począwszy od metod syntezy, przez metody badań strukturalnych i morfologicznych, a kończąc na badaniach spektroskopowych. Bardzo dobrym pomysłem jest umieszczenie na końcu tego rozdziału zestawienia metod syntezy i charakterystyki, co pozwala w łatwy sposób określić zakres przeprowadzonych prac dla poszczególnych materiałów.

Rozdział czwarty stanowi główną część dysertacji, w której opisano wyniki badań zawarte w publikacjach stanowiących podstawę pracy. Rozdział ten podzielono na trzy części, opisując kolejno publikacje P1, P2 oraz P3, po których następuje krótkie podsumowanie w rozdziale 5. Podsumowanie kończy się tabelą zawierającą informacje dotyczące właściwości otrzymanych nanocząstek, co ponownie jest bardzo dobrym rozwiązaniem.

W pracach P1 oraz P2 badano szereg materiałów różniących się koncentracją domieszek, natomiast w pracy P3 porównano materiał domieszkowany jonami  $\text{Ho}^{3+}$  z materiałem domieszkowanym  $\text{Ho}^{3+}$  oraz  $\text{Er}^{3+}$ . Wszystkie opisywane w pracach materiały zostały wytworzone w postaci nanocząstek, o rozmiarach od kilkunastu do kilkudziesięciu nanometrów, charakteryzowały się jednofazową strukturą. Otrzymane próbki poddano analizie strukturalnej i spektroskopowej, skupionej na procesach konwersji energii w górę wzbudzonej długościami fal z zakresu bliskiej podczerwieni. Analiza przeprowadzonych badań spektroskopowych jest kompletna i dobrze opisuje obserwowane zjawiska. Otrzymane wyniki pozwoliły na określenie mechanizmów związanych z przejściami optycznymi oraz ich powiązanie ze strukturą energetyczną badanych układów. Dzięki badaniom luminescencji w funkcji temperatury oraz badaniom kinetyki luminescencji określono mechanizmy transferów energii oraz procesy relaksacji bezpromienistej.

Bibliografia zawiera 129 pozycji literaturowych. Dobór literatury jest odpowiedni. Za bardzo cenne uważam pojawienie się w tym miejscu sporej liczby podręczników i fundamentalnych publikacji z dziedziny, a nie wyłącznie publikacji z ostatnich lat jak to ma często miejsce, zwłaszcza w ukazujących się w ostatnich latach publikacjach.

## Uwagi szczegółowe

1. W streszczeniu pojawia się informacja na temat "dość niskiej energii fononów ( $\sim 350 \text{ cm}^{-1}$ )" co sugeruje, że w matrycy występują jedynie fonony o takiej energii. Ponadto nie jest zrozumiałe, jak ta określona energia sprzyja efektywnej absorpcji, co zasugerowano w pracy.
2. W podrozdziale 2.1.2 „Wyjaśnienie zjawiska up-konwersji” zaproponowana definicja konwersji energii w górę jest nieskładna, przede wszystkim poprzez użycie stwierdzenia, że mamy do czynienia z „przekształcaniem fotonów”.
3. Kolejne zdanie w tym podrozdziale "Zjawisko to jest odpowiedzialne za luminescencję niektórych materiałów, stanowi więc szczególny przypadek emisji promieniowania, która zachodzi po jej wcześniejszym wzbudzeniu." Trudno jest zrozumieć to stwierdzenie, ponadto trudno wyobrazić sobie emisję bez wcześniejszego wzbudzenia.
4. W podrozdziale 2.1.3 doktorantka opisuje mechanizmy up-konwersji. Nie rozumiem, dlaczego pośród nich wymieniona jest relaksacja krzyżowa jako jeden z mechanizmów up-konwersji. Ponadto w opisie relaksacji krzyżowej napisano, iż jeden jon przekazuje energię drugiemu zazwyczaj uprzednio wzbudzonemu. Na rysunku jednak wyraźnie pokazano, że przekaz następuje do jonu w stanie podstawowym, zgodnie zresztą z typową sytuacją. Ponadto, niejasne jest, dlaczego w tym podrozdziale doktorantka umieściła opisy anihilacji tryplet-tryplet oraz kooperatywnego gromadzenia energii. Są to procesy zachodzące w związkach organicznych i w żaden sposób nie mają związku z prezentowaną pracą doktorską.
5. W jaki sposób „charakterystyczne barwy związków zawierających lantanowce zależą od liczby niesparowanych elektronów”?
6. Podrozdział 2.2.2 oraz 2.2.3, w których opisano właściwości spektroskopowe jonów  $\text{Ln}^{3+}$  jest najślabszą częścią pracy, zawiera szereg nieprecyzyjnych sformułowań i błędnych informacji w opisie:
  - przejść z przeniesieniem ładunku,
  - sprzężenia spin-orbita i jego pochodzenia,
  - zależności rozszczepienia multipletów od symetrii otoczenia,
  - diagramu poziomów energetycznych,
  - zależności czasów zaniku od wpływu otoczenia.
7. Autorka na 36 stronie stwierdza, iż „bardziej intensywna luminescencja  $\text{Er}^{3+}$  w stosunku do  $\text{Ho}^{3+}$  jest związana z dłuższymi czasami życia stanów wzbudzonych jonów  $\text{Er}^{3+}$ , przez co mogą one zaabsorbować i wyemitować większe ilości energii”. Należałoby wyjaśnić to stwierdzenie, szczególnie w kontekście odwrotnej zależności pomiędzy prawdopodobieństwem przejścia ze stanu wzbudzonego, a jego czasem życia.

8. Nie rozumiem stwierdzenia ze strony 37 „w nanokryształach zazwyczaj przeważają fonony o wysokich częstotliwościach, przez co procesy ETU nie są wspomagane asystą fononów w układach które tego wymagają”. Czy rzeczywiście struktura fononowa zależy od rozmiarów kryształu?
9. Opis na stronie 40 brzmiący „proces up-konwersji pośredniej migracji energii, w którym fotony zaabsorbowane przez sensybilizator przechodzą kolejno do jonów akumulujących, skąd przez jony donorowe trafiają do jonów emitera” jest niepoprawny.
10. Opisując lasery dużej mocy (str. 40) należałoby raczej podać wartość minimalną bądź też przedział zamiast wartości maksymalnej. Ponadto podana wielkość nie odpowiada mocy tylko gęstości mocy (na jednostkę powierzchni).
11. W opisie termometrii luminescencyjnej napisano iż „metoda ta bazuje na możliwości niektórych luminoforów do zmiany struktury energetycznej w zależności od temperatury”. Gdyby tak było nie można by stosować do opisu tego zjawiska rozkładu Boltzmana, ze względu na założenie stałej różnicy energii pomiędzy sprzężonymi termicznie poziomami.

#### Uwagi o charakterze redakcyjnym

1. W pracy naukowej powinno się bezwzględnie unikać zwrotów typu „niewielkie rozmiary”, „specjalne poziomy”, „unikalne właściwości”, „specjalny autoklaw”, „specyficzna budowa” itp. bez ich dalszego wyjaśnienia.
2. Fraza „emisyjne czasy życia” z pewnością mogłaby zostać zastąpiona bardziej adekwatną i poprawną nazwą, na przykład *czasy zaniku emisji*. Podobnie wygląda to w przypadku innych stwierdzeń typu:
  - *jony luminoforowe*
  - *wygaszacze*
  - *dziury oksydacyjne*
  - *samosensybilizacja*
  - *przewodzony pod próżnią*
  - *metody charakterystyki*
  - *oddzielne ostre pasma emisyjne*
  - *narosty*
  - *kamery cyfrowe wyposażone w spektrografy*
  - *procesy energetyczne*
  - *prawo rozkładu Boltzmana*
  - *fotonowość procesu up-konwersji*
  - *coraz bardziej domieszkowanych*
  - *parametry termometrii luminescencyjnej.*



**W pracy część opisów jest dość ogólnikowa, co skłania do zadania następujących pytań:**

1. Jaki laser wykorzystuje konwersję energii w górę i w jaki sposób działa?
2. Na czym polega opisany w pracy mechanizm dostrajania koloru emisji poprzez wygaszenie stężeniowe?
3. Wyjaśnić czym charakteryzuje się struktura rdzeń - powłoka, jakie są jej unikatowe własności, dlaczego jest stosowana?
4. Dlaczego jony  $\text{Yb}^{3+}$  mają słabszą tendencję do wygaszania temperaturowego?
5. Na czym polega „korzystna budowa poziomów elektronowych” jonów lantanowców stosowanych jako emitery procesów konwersji w górę i co oznacza, że „ich większość przypada na zakres widzialny”?
6. Czy konwersja w górę faktycznie oferuje jakiekolwiek rozwiązania w technologii wyświetlana obrazu? Opisane „ostatnie badania” znajdują się w pracy sprzed 28 lat i opisują wyświetlacze 3D. Jak działają te oświetlacze?
7. W pracy P2 opisano zmianę rozmiarów nanocząstek wraz ze wzrostem stężenie domieszki jonów  $\text{Ho}^{3+}$ . Co może być tego przyczyną?
8. W jaki sposób analiza XRD pozwala stwierdzić obecność defektów krystalicznych?

Podsumowując stwierdzam, iż **praca doktorska prezentuje oryginalne rezultaty wraz z ich pełną analizą**. Praca naukowa doktorantki obejmuje szeroki zakres działań, począwszy od syntezy materiałów, a skończywszy na analizie spektroskopowej, co świadczy o jej wszechstronnym przygotowaniu do pracy badawczej.

Recenzowana rozprawa doktorska Pani mgr Sylwii Karoliny Ryszczczyńskiej pod tytułem „*Synteza i zbadanie zjawiska up-konwersji nanocząstek sensybilizowanych jonami  $\text{Er}^{3+}$  i  $\text{Ho}^{3+}$* ” spełnia ustawowe wymagania określone w art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (tj. Dz.U. 2020 poz 85 z późn. zm.) stawiane rozprawom doktorskim i może być dopuszczona do obrony.

