



UNIWERSYTET
MIKOŁAJA KOPERNIKA
W TORUNIU

Wydział Fizyki, Astronomii
i Informatyki Stosowanej

dr hab. Beata Derkowska-Zielińska, prof. UMK

Toruń, 30.05.2022 r.

Katedra Fizyki Stosowanej

Instytut Fizyki

e-mail: beata@fizyka.umk.pl

Recenzja rozprawy doktorskiej magister inżynier Magdy Antoniak zatytułowanej:
*„Synteza oraz charakterystyka optyczna nanomateriałów luminescencyjnych o
poszerzonych funkcjonalnościach”*

promotor: dr hab. inż. Marcin Nyk, prof. PWr

promotor pomocniczy: dr hab. inż. Dominika Wawrzyńczyk, prof. PWr

Rozprawa doktorska Pani mgr inż. Magdy Antoniak poświęcona jest syntezie, modyfikacji i charakterystyce właściwości fizyko-chemicznych wielofunkcyjnych nanomateriałów luminescencyjnych opartych na nanocząstkach domieszkowanych jonami lantanowców (tj. Yb^{3+} i Er^{3+}) oraz półprzewodnikowych kropkach kwantowych.

W przedstawionej pracy Doktorantka koncentruje swoje działania na poszukiwaniu nowych wielofunkcyjnych nanomateriałów luminescencyjnych o pożądanych właściwościach fizyko-chemiczne. W swojej rozprawie doktorskiej Pani mgr inż. Magda Antoniak przedstawia, jak optymalizacja metod syntezy i funkcjonalizacji powierzchni wpływa na zależność pomiędzy strukturą i stanem powierzchni otrzymanych nanomateriałów, a ich liniowymi i nieliniowymi właściwościami optycznymi, co przekłada się bezpośrednio na ich potencjalne zastosowania w różnych obszarach nauki i techniki.

Praca doktorska Pani mgr inż. Magdy Antoniak powstała w Katedrze Inżynierii i Modelowania Materiałów Zaawansowanych Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej. Przedstawiona praca składa się z pięciu rozdziałów (tj. wstępu, części

teoretycznej i eksperymentalnej, podsumowania), literatury (258 pozycji) oraz załącznika. Cała rozprawa liczy 135 stron.

Według bazy *Web of Science* na dzień 27.05.2022, Pani mgr inż. Magda Antoniak opublikowała 10 prac o zasięgu międzynarodowym (w tym 1 pracę pokonferencyjną), wśród których znajduje się praca opublikowana w *ACS Applied Nano Materials* i cytowana już 27 razy. Indeks *Hirscha* Pani mgr inż. Magdy Antoniak wg tego samego źródła wynosi 4, a liczba cytowań wynosi 59 (bez autocytowań – 54). W przedstawionej mi dysertacji zaprezentowane są wyniki badań, które zostały opublikowane w 5 następujących pracach: *Journal of Materials Chemistry C* (IF = 7.393), *Journal of Materials Chemistry C* (IF = 7.393), *Materials Science and Engineering C* (IF = 7.328), *ACS Applied Nano Materials* (IF = 5.097), oraz *Journal of Luminescence* (IF = 3.599).

W rozdziale 1, Pani mgr inż. Magda Antoniak bardzo krótko przedstawia tematykę pracy i założone cele. Rozdział 2 dzieli się na trzy podrozdziały, w których Doktorantka przedstawia aktualny stan wiedzy dotyczący nanomateriałów (tj. nanocząstek, nanokryształów) domieszkowanych jonami lantanowców oraz półprzewodnikowych kropek kwantowych, jak również omawia ich właściwości fizyko-chemiczne kładąc nacisk na nieliniowe właściwości optyczne. Dodatkowo w rozdziale tym, Pani mgr inż. Magda Antoniak przedstawia różne metody wytwarzania hybrydowych nanostruktur (tj. wytwarzanie hybrydowych nanocząstek, zamykanie nanokomponentów w kapsule, pokrywanie nanomateriałów związkami organicznymi, zmiana matrycy, zmiana domieszkowania/składu nanomateriału), które dają przyczynek do zmiany właściwości fizyko-chemicznych otrzymanych nanomateriałów i ich zastosowania w różnych obszarach nauki. W rozdziale 3, Doktorantka opisuje pobieżnie wykorzystywaną przez siebie metodę wytwarzania nanomateriałów hybrydowych, oraz przedstawia metodę dwu-fotonowo wzbudzonej emisji (TPEE - Two-Photon Excited Emission). Rozdział 4 jest właściwą częścią rozprawy doktorskiej i składa się z pięciu podrozdziałów. W podrozdziale 4.1 opisane są koloidalne nanostruktury hybrydowe składające się z nanocząstek NaYF_4 domieszkowanych jonami Yb^{3+} i Er^{3+} , które są otoczone kropkami kwantowymi CdSe o różnych rozmiarach. Po przeprowadzeniu pomiarów, Doktorantka wyznaczyła liniowe i nieliniowe właściwości optyczne badanych struktur hybrydowych ($\text{NaYF}_4:\text{Yb,Er}/\text{CdSe}$ HNSs), które to wykazywały synergię właściwości optycznych charakterystycznych dla $\text{NaYF}_4:\text{Yb,Er}$ NPs i CdSe QDs, oraz określiła możliwość zastosowania ich jako zaawansowanego atramentu luminescencyjnego do zabezpieczeń przeciwdziałających fałszerstwom (czyli do konstrukcji drukowanych zabezpieczeń optycznych). W kolejnym podrozdziale, (tj. 4.2), Doktorantka przedstawia wyniki badań

przeprowadzone na koloidalnych nanokapsułach polimerowych z nanocząstkami $\text{NaYF}_4:\text{Yb,Er}$ oraz półprzewodnikowymi kropkami kwantowymi CdSe ($\text{NaYF}_4:\text{Yb,Er}/\text{CdSe}$ NCs). Dzięki połączeniu dwóch różnych rodzajów nanofluoroforów w nanokapsułce uzyskano materiał o połączonych właściwościach optycznych, który może zostać wykorzystany jako znacznik do obrazowania fluorescencyjnego w próbkach biologicznych. Podrozdział 4.3 przedstawia wyniki badań nanokapsułki zawierającej kropki kwantowe CdSe oraz magnetyczne nanocząstki Fe_3O_4 ($\text{CdSe}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ NCs), która posiada jednocześnie właściwości optyczna, jak i magnetyczne. W podrozdziale 4.4, Doktorantka omawia otrzymane wyniki z przeprowadzonych badań nad półprzewodnikowymi kropkami kwantowymi CdSe pokrytymi łańcuchami peptydowymi białek ($\text{CdSe}:\text{PUF}$ QDs). Natomiast w podrozdziale 4.5 zostały przedstawione wyniki badań nanocząstek $\text{NaBiF}_4:\text{Yb,Er}$ dotyczące zależności emisji od temperatury oraz ciśnienia. Praca doktorska została zakończona wnioskami i dalszymi planami naukowymi.

Zaprezentowane przez Panią mgr inż. Magdę Antoniak wyniki badań są niezwykle interesujące i posiadają elementy nowości naukowej, a w efekcie końcowym mogą być wykorzystane w projektowaniu i otrzymywaniu nowych nanomateriałów funkcjonalnych o pożądanym właściwościach optycznych. Jednakże, po przeczytaniu przedłożonej mi rozprawy doktorskiej odczuwam pewien niedosyt ze względu na powierzchowność przedstawionych niektórych zagadnień w poszczególnych częściach doktoratu oraz brak porównania nieliniowych właściwości optycznych pomiędzy poszczególnymi grupami nanomateriałów. Oto kilka uwag i pytań dotyczących pracy doktorskiej:

- 1) W pracy można zauważyć błędy stylistyczne, gramatyczne, potknięcia i literówki.
- 2) Na stronie 22 można przeczytać, że polaryzacja jest tensorem. Czy na pewno?
- 3) W pomiarach FT-IR w zakresie $1000\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$ mamy pokazane pasmo charakterystyczne dla drgań rozciągających P-C (str. 41). Czy są to drgania symetryczne czy asymetryczne?
- 4) Czy pomiary absorpcji i emisji przy wzbudzeniu laserem o długości 375 nm zostały przeprowadzone dla nanocząstek $\text{NaYF}_4:\text{Yb,Er}$? Jeżeli nie, to proszę wytłumaczyć dlaczego.
- 5) Czy pomiary UC i TPEE zostały wykonane dla $\text{NaYF}_4:\text{Yb,Er}$ NPs? Jeżeli nie, to proszę wytłumaczyć dlaczego.
- 6) Opisy próbek na rysunkach powinny być bardziej precyzyjne (np. Rys. 4.1.6. – NaYF_4 core to $\text{NaYF}_4:\text{Yb,Er}$ NPs, a NaYF_4 CdSe to $\text{NaYF}_4:\text{Yb,Er}/\text{CdSe}$).

- 7) Czy pomiary absorpcji i emisji przy wzbudzeniu laserem o długości 435 nm zostały przeprowadzone dla nanokapsulek $\text{NaYF}_4:\text{Yb,Er}$? Jeżeli nie, to proszę wytłumaczyć dlaczego.
- 8) Dlaczego nie zostały pokazane wyniki pomiaru TPEE dla $\text{NaYF}_4:\text{Yb,Er}$ NCs?
- 9) Czy nanokapsuła $\text{NaYF}_4:\text{Yb,Er}$ może być wykorzystana jako znacznik do obrazowania fluorescencyjnego w próbkach biologicznych?
- 10) Od czego pochodzi w widmie absorpcyjnym pik przy ok. 450 nm dla CdSe QDs?
- 11) Czy według Doktorantki, CdSe QDs są mniej atrakcyjnymi materiałami niż CdSe:PUF QDs dla zastosowań wielofotonowych?
- 12) Rysunki 4.5.5a oraz 4.5.6a można było przedstawić w postaci 3D dla przejrzystego zobrazowania zależności emisji od temperatury w funkcji długości fali.
- 13) Który z następujących materiałów, tj. $\text{NaYF}_4:\text{Yb,Er}$ NPs czy $\text{NaBiF}_4:\text{Yb,Er}$ NPs, jest bardziej obiecującym materiałem do zastosowań w optyce nieliniowej?
- 14) Czy była próba wytworzenia koloidalnej nanostruktury hybrydowej składającej się z nanocząstek NaBiF_4 domieszkowanej jonami Yb^{3+} i Er^{3+} i otoczonej kropkami kwantowymi CdSe? Jeżeli tak, to który z materiałów, $\text{NaYF}_4:\text{Yb,Er}/\text{CdSe}$ HNSs czy $\text{NaBiF}_4:\text{Yb,Er}/\text{CdSe}$ HNSs, jest bardziej obiecującym materiałem do zastosowań w optyce nieliniowej?

Podsumowując stwierdzam, że rozprawa doktorska przedstawiona przez Panią mgr inż. Magdę Antoniak, pomimo uwag krytycznych oraz wielu pytań, spełnia warunki określone w art. 13 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz.U. z 2017 r. poz. 1789 z późn. zm.). Zauważone niedoskonałości nie umniejszają w żaden sposób wartości rozprawy, którą oceniam bardzo dobrze. Poruszana w dysertacji tematyka badawcza niewątpliwie wpisuje się w aktualne trendy światowej nauki.

Biorąc pod uwagę powyższą ocenę, wnioskuję o dopuszczenie Pani mgr inż. Magdy Antoniak do dalszych etapów przewodu doktorskiego, oraz o dopuszczenie jej do publicznej obrony.

B. Derkowski - uclinda