

Prof. dr hab. Jacek Kossut
Instytut Fizyki Polskiej Akademii Nauk
02-668 Warszawa
Al. Lotników 32/46

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr inż. Agnieszki Noculak „The synthesis and optical investigations of upconverting fluoride crystals” wykonanej pod kierunkiem dr hab. inż. Artura Podhorodeckiego na Wydziale Podstawowych Problemów Techniki Politechniki Wrocławskiej

Rozprawa doktorska pod powyższym tytułem przygotowana została w języku angielskim i składa się sześciu rozdziałów, z których ostatni to syntetyczne podsumowanie głównych wyników, a pierwszy to wstęp dotyczący zarówno luminescencji jonów lantanowców i mechanizmów transferu energii między centrami świecącymi i konwersji energii luminescencji ku krótszym długościom fal, głównych rodzajów nanocząstek badanych obecnie, stosowanym metodom syntezy tych cząstek – zarówno takich, które doktorantka bezpośrednio stosowała w swoich badaniach, jak i innych -, oraz doświadczalnych metod badawczo-charakteryzacyjnych, które używała mgr inż. Noculak w przypadku otrzymanych przez nią nanocząstek i które były źródłem danych przedstawionych w pracy doktorskiej. Z powodu dużej liczby opisywanych tematów, z konieczności wstęp ten jest stosunkowo skrótowy, (choć zajmuje on i tak ok. 40 stron ze 123 strony liczącego doktoratu) i można by było pomyśleć o pominięciu w nim opisu spraw, którymi doktorantka *de facto* się nie zajmowała, a opisać zagadnienia centralne dla rozprawy, zwiększając szczegółowość i precyzję opisu. Na przykład doktorantka pisze na stronie 12, że przekaz energii na drodze reabsorpcji fotonu nie zależy od odległości pomiędzy donorem a akceptorem nie zależy od ich wzajemnej odległości, ale zaraz potem podaje wzór na prawdopodobieństwo na jednostkę czasu takiego przekazu energii wzór, w którym ta odległość stoi w sposób jawny (patrz wzór 1.5). Przydałoby się tu słowo wyjaśnienia i wspomnianej większej precyzji wypowiedzi.

Językiem pracy jest angielski, co uważam za pomysł nienajlepszy, bo zawartość doktoratu została już lub (domyślam się) będzie tematem artykułów w anglojęzycznych czasopismach o światowym obiegu. Natomiast dla każdego czytającego oczywistym jest, że angielski nie jest językiem ojczystym doktorantki (jak również dla recenzenta). Zwłaszcza użycie rodzajników określonych bądź nieokreślonych w wielu przypadkach jest przypadkowe a wybór spójników błędny (np. na str. 17 mamy „From that reason...” zamiast „For that reason...”, lub na stronie 15 mamy In the result...” zamiast „As a result...”). Nie ułatwia to czytania i zrozumienia doktoratu. Szkoda, bo była to może ostatnia okazja dla doktorantki, by przedstawić tekst w ładnej polszczyźnie wprowadzający (lub proponujący) nowe przemyślane nazewnictwo fachowe do języka polskiego. Choć ogólnie rzecz biorąc język pracy jest do przyjęcia.

Edycja pracy również nie jest silnym punktem pracy doktorskiej. Doktorantka używa w tekście bardzo licznych skrótów (moim zdaniem niepotrzebnie) typu TEM, NC itp., z których nie wszystkie są oczywiste z powodu powszechności ich stosowania. I choć na początku pracy dodane zostało zestawienie tych skrótów, to jest ono niepełne (na przykład brak w nim akronimów BET – pojawiający się m.in. na stronie 109, EDXS, ET EQY G/R itd. Przyznaję, są one odcyfrowane w tekście, ale nie zawsze w pobliżu miejsca, w których są używane. Stanowi to utrudnienie dla czytającego.

Wzory pojawiające się w pracy zawierają błędy. Na szczęście są to błędy typu edytorskiego i nie mają wpływu na merytoryczną wartość pracy. Wyliczanie ich nie ma więc chyba większego sensu, ale nie mogę jako recenzent przejść przynajmniej na kilkanaście do porządku dziennego: brak jest kilku nawiasów w równaniu 1.16 i 1.17 (NB wielkości k_R i k_{NR} występujące w nim nie zostały przez doktorantkę zdefiniowane), co powoduje, że 1.17 nie jest rozwiązaniem równania 1.16; wzór 1.20 (i jego wersje powtarzające się w kilka razy także w dalszych częściach pracy) - brak nawiasów i znaków całkowania. Czasami doktorantka zmienia oznaczenia wielkości nie uprzedzając o tym czytelnika. I tak odległość donor-akceptor na stronie 12 to R a na stronie 13 – R_{DA} . Nie mogę też zgodzić się na nazywanie wielkości W_r i W_{nr} we wzorze 1.4 prawdopodobieństwami, odpowiednio, promienistych i niepromienistych przejść. Są to wielkości mianowane, a prawdopodobieństwo to liczba niemianowana. Zresztą w języku angielskim istnieje doskonałe słowo (nieistniejące w polskim) na oznaczenie tych wielkości – „rates”. Pozostając przy tym wzorze nie wiem, co doktorantka rozumie przez

$1/\tau_{nr,mp}$ oraz τ_{nri} oraz co oznacza symbol „i” przed trzecim członem prawej strony równania 1.3. Czy jest to jednostka urojona, czy brak jest znaku sumowania po wskaźniku „i” (co ten wskaźnik numeruje?).

Kilka rysunków jest po prostu zbyt małych i przez to nieczytelnych. Za przykład służyć może rysunek 1.4 b. Ale takich rysunków jest więcej – nie przekazują one w zasadzie informacji. Podobnie jest z większością rysunków ilustrujących wyniki pomiarów czasowo rozdzielonych. Brakuje mi na nich dopasowań np. przebiegów wykładniczych do otrzymanych punktów doświadczalnych. Dotyczy to zresztą całej pracy. Szkoda jest tu większa, bo to oryginalne dane zmierzone przez doktorantkę Z kolei rysunek 4.6 pojawia się dwukrotnie, na stronie 86 oraz 104. Nie widzę po temu powodu. Skrajnym przypadkiem jest też rysunek 6.11, który w mojej kopii jest całkowicie nieczytelny, a podpis niewiele pomocny w zorientowaniu się co do zawartości tego rysunku. W ogóle podpisy do rysunków są zbyt skrótowe, a powinny objaśniać rysunek możliwie bez odwoływania się do tekstu. Dobrą ilustracją tego, co mówię jest rysunek 1.10, którego podpis brzmi „UPC mechanisms: ESA (a) ETU (b), PA (c), EMU (d)”.

Ponarzekałszy na słabe strony pracy, pragnę jednak stwierdzić stanowczo, że jest to praca dobra, a może i bardzo dobra. Dotyczy optymalizacji syntezy nanocząstek o wąskiej dyspersji wielkości czterofluorku sodowo-gadolinowego domieszkowanego dodatkowo iterbem, talem oraz erbem. Ta klasa materiałów przyciągnęła uwagę badaczy od pewnego już czasu. Sama doktorantka ma na ten temat kilka dobrych publikacji, a dość pobieżne przeszukanie bazy danych zrobione przeze mnie w dniu dzisiejszym podaje kilkaset artykułów na ten temat. A więc temat jest ważny. Motywacja doktorantki, by znaleźć nanocząstki stosunkowo małe ~10nm, które można stosować do wprowadzania do biologicznie ważnych obiektów (np. komórek i/lub organelli) w zasadzie jest ważna, (choć może czasem nadużywana ze względu na toksyczność takich obiektów). Prace w zasadzie skończyły się sukcesem. Znaleziono sposoby otrzymywania nanocząstek o pożądanym parametrach i zoptymalizowano stosunek

świecenia światłem zielonym do świecenia światłem czerwonym. Cząstki wykazują dobre własności krystaliczne, a ich faza i struktura krystalograficzna w większości przypadków jest dobrze określona. Cząstki wykazują wąską dyspersję wielkości, co jest cechą bardzo pożądaną. A więc dobrano właściwą metodę, a raczej metody dwie, syntezy i w żmudny sposób dobrano jej parametry. Choć metody te opierają się na znanych w literaturze zasadach, to jednak dobór właściwych parametrów syntezy w tej wieloparametrowej przestrzeni, stanowi znaczne osiągnięcie pracy. Dobrze to ilustruje rys. 6.2. Może to być uważane za swego rodzaju „kuchnię” technologiczną, ale jest bardzo ważne i stanowi podstawę, bez której nie można myśleć nawet o dalszych badaniach własności fizycznych czy o otrzymywaniu bardziej wyrafinowanych struktur (na przykład typu rdzeń-otoczka). Choć doktorantka tego chyba nigdzie nie pisze wszystkie pomiary optyczne wykonywane były w temperaturze pokojowej (z jednym wyjątkiem – patrz niżej), co jest ważne z punktu widzenia ewentualnych zastosowań w biologii i medycynie.

Choć doktorantka wydaje się być szczególnie dumna z otrzymania cząstek o morfologii „kwiatków” (ze względu na ich szczególnie silnie rozwiniętą powierzchnię), to prostsza morfologia innych nanocząstek wydaje się być bardziej odpowiednia z punktu widzenia ilościowych i bardziej dokładnych pomiarów różnych (nie tylko optycznych) własności fizycznych. Bardzo ważne jest stwierdzenie w pracy o powtarzalności metody. Świadczy to o świetnym opanowaniu przez doktorantkę chemicznej części przedsięwzięcia. Ciekawym efektem jest wpływ koncentracji domieszkujących jonów z grupy lantanowców na wielkość nanocząstek. Nie do końca rozumiem tłumaczenie ze strony 117: jak różnice w promieniach jonowych mają wpływać na zahamowanie precypitacji tych cząstek.

W rozdziale 4 opisane są badania zależności wielkości otrzymanych nanokrystalitów od zawartości iterbu w próbkach otrzymanych metodą koprecypitacji i kotermolizy (patrz np. rys. 4.10). Obie metody dają w wyniku schodkową zależność. Od czego zależy położenie tego „schodka” przypadającego w przypadku obu metod syntezy na oki 40% zawartości iterbu? Czy może on być związany ze zmianą struktury krystalograficznej z kubicznej na heksagonalną? Niestety dla cząstek otrzymanych metodą koprecypitacji na określono faz krystalograficznej (patrz tabela 4.2). Czy możliwa jest wielofazowość tych konkretnych nanokrystalitów

Stosunkowo mało przytoczonych jest danych uzyskanych na drodze termogravimetrycznej. Czy doktorantka może wyjaśniać tego przyczynę. Czy nie niosły one istotnej informacji?

Praca stawia kilka pytań, na które odpowiedzi przyniosą, być może, dalsze studia tych nanocząstek. Ważnym rezultatem uzyskanym w pracy wydaje się być zależność fazy krystalograficznej nanocząstek od metody i warunków ich przygotowania. Czy autorka rozumie mechanizm tego zachowania na poziomie cząsteczkowym? Doktorantka pisze, że migotanie luminescencji w nanocząstkach zawierających jony ziem rzadkich jest mniejsze niż w innych kropkach kwantowych. Czy jest to związane z niewielkim promieniem orbity f jonów ziem rzadkich, czy z niewielkim rozmiarem tych nanocząstek, czy może z niewielkim stężeniem zdyspergowanych nanocząstek w roztworze? Choć jak wspominałem większość pomiarów optycznych przeprowadzono chyba tylko w temperaturze pokojowej, to w przypadku nanocząstek z talem i iterbem pomiary takie były przeprowadzone od temperatur helowych do 500 K. W szczególności intensywność luminescencji obserwowanych wąskich linii zmienia się w sposób niemonotoniczny i przechodzi przez dwa maksima. Jest to bardzo nietypowe zachowanie (w zwykłych kropkach kwantowych intensywność luminescencji spada monotonicznie wraz ze wzrostem temperatury). Doktorantka wspomina, że maksima

mają jakiś związek ze zmianami strukturalnymi. Jakie są to zmiany i na jakiej podstawie doktorantka twierdzi, że takie zmiany strukturalne zachodzą w temperaturach odpowiadających minimum i maksimum na krzywych na rysunku 3.9.

Na stronie 79 nastąpiło prawdopodobnie przejęzyczenie: doktorantka stwierdza, że długość fali światła emitowanego z półprzewodnikowych kropek kwantowych jest odwrotnie proporcjonalna do rozmiarów kropek kwantowych. W rzeczywistości zależność ta jest proporcjonalna do kwadratu rozmiaru, o czym sama doktorantka pisze w jednym z podrozdziałów w części wstępnej. To, że korelacja pomiędzy własnościami optycznymi badanych nanokrystalitów z jonami ziem rzadkich a ich rozmiarem jest dużo słabsza niż w przypadku typowych półprzewodnikowych kropek kwantowych jest poniekąd oczywiste: w tych drugich świecenie wynika z rekombinacji stosunkowo dużego ekscytynu utworzonego z elektronów i dziur w odpowiednich pasmach energetycznych, którego promień jest porównywalny z rozmiarem kropki kwantowej, natomiast w przypadku pierwszym mamy do czynienia ze świeceniem związanym z przejściami elektronowymi wewnątrz ciasno związanej powłoki f, która ma już niewielki związek z rozmiarem samych nanocząstek. Oznacza to, że zmiana „koloru świecenia” jest w tym przypadku trudna o ile w ogóle możliwa. Natomiast podstawowym zjawiskiem jest w tym przypadku zależność transferu wzbudzenia w zależności od odległości pomiędzy jonami ziem rzadkich. Fascynujące byłoby w tym kontekście zbadanie rozkładów tych jonów znajdujących się w nanocząstkach.

W opinii recenzenta, pomimo powyższych uwag krytycznych i otwartych pytań, rozprawa doktorska mgr Agnieszki Noculak spełnia w pełni wymogi stawiane przez Ustawę o stopniach naukowych i wnoszę o dopuszczenie do jej publicznej obrony. Ze względu na bogactwo materiału doświadczalnego zgromadzonego przez doktorantkę oraz bardzo dobrą jakość otrzymanych nanostruktur wnoszę również o rozważenie możliwości uznania tej pracy za wyróżniającą się.



Warszawa, 10 października 2016

prof. dr hab. Jacek Kossut