



UNIwersytet MIKOŁAJA KOPERNIKA
I NSTYTUT FIZYKI

ul. Grudziądzka 5/7 87-100 TORUŃ

<http://www.fizyka.umk.pl/>

Tel. (48 56) 611 32 17

Fax (48 56) 622 53 97

e-mail: mackowski@fizyka.umk.pl



Toruń, 10 listopada 2016 r.

Recenzja rozprawy doktorskiej magister inżynier Agnieszki Noculak, zatytułowanej "*The synthesis and optical investigations od upconverting fluoride nanocrystals*", przedstawionej Radzie Naukowej Wydziału Podstawowych Problemów Techniki Politechniki Wrocławskiej we Wrocławiu

Tematyka rozprawy doktorskiej magister Agnieszki Noculak dotyczy badań związanych z otrzymywaniem nanokryształów domieszkowanych jonami lantanowców, ich charakteryzacją strukturalną oraz opisem ich własności optycznych. Rozprawa została napisana w języku angielskim. Z przykrością stwierdzam, że wersja rozprawy przedstawiona mi do oceny nie spełnia standardów stawianych rozprawom doktorskim. Do standardów takich zaliczam:

- jasne przedstawienie osiągnięcia Autorki, wskazujące na rozwiązanie problemu naukowego, wraz z opisem znaczenia tego osiągnięcia,
- nie pozostawiające najmniejszej wątpliwości oddzielenie wiedzy literaturowej od opisu wyników uzyskanych w ramach pracy doktorskiej, połączone z właściwym, zgodnym ze stanem wiedzy, opisem wyników literaturowych,
- rygorystyczny styl prezentacji wyników doświadczalnych uzyskanych w ramach pracy doktorskiej, przez co rozumiem właściwy dobór i obszernie przedstawienie wyników, w sposób, który umożliwi płynną i merytorycznie spójną lekturę rozprawy,
- dbałość o stronę redakcyjną rozprawy, przez co rozumiem poprawność językową, wprowadzenie standardu prezentowania wyników, nomenklatury, etc.

W żadnym z tych punktów rozprawa doktorska magister inżynier Agnieszki Noculak nie spełnia warunku dostatecznego, jednak ponieważ opisane w rozprawie wyniki, a także dorobek publikacyjny, dobrze świadczą o jakości naukowej badań wykonanych przez Autorkę w ramach pracy doktorskiej, rekomenduję – zgodnie z Rozporządzeniem Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego z dnia 10 listopada 2015 r., par. 6, pkt. 6 – poprawę rozprawy doktorskiej w zakresie wszystkich czterech wymienionych powyżej aspektów. W dalszej części recenzji przedstawię szczegółowe uzasadnienie krytycznej oceny rozprawy doktorskiej, wskazując jednocześnie podstawowe problemy, a także sugerując optymalne sposoby ich rozwiązania.

Na wstępie chciałbym podkreślić, że celem obecnej recenzji nie jest wyczerpujące przedstawienie tych niedociągnięć rozprawy, które uniemożliwiają mi wystawienie pozytywnej rekomendacji, a jedynie wskazanie liczby i skali tych niedociągnięć.

Pierwszym aspektem rozprawy budzącym wątpliwość jest sam tytuł. Jest on na tyle ogólny, że w nikłym zaledwie stopniu podkreśla oryginalność podjętego w rozprawie problemu badawczego, którym jest synteza i właściwości nanofluorków zawierających Gd. Warto przy tym zauważyć, że wszystkie rozdziały rozprawy zawierające oryginalne wyniki uzyskane przez Autorkę, zawierają już w swoich tytułach rodzaj badanych nanokryształów.

Błędy merytoryczne:

Nanocząstki metaliczne zostały wymienione jako nanostruktury fluorescencyjne, choć w ogólności takimi nie są (strona 1). Wręcz przeciwnie, emisja światła w przypadku tego typu struktur jest raczej wyjątkiem niż regułą. Do grupy tej Autorka zaliczyła także nanokryształy domieszkowane jonami ziem rzadkich (będące głównym przedmiotem pracy), a i w tym przypadku w ogólności emisja ta nie ma charakteru fluorescencji.

Na stronie 12 napisano, że wydajność radiacyjnego przekazu energii między donorem a akceptorem nie zależy od odległości, by we wzorze (1.5) napisać, że wydajność ta skaluje się jak odwrotność kwadratu odległości.

Na stronie 14 Autorka napisała, że koncepcja up-konwersji została opisana niezależnie przez trzech naukowców, jednak w odnośnikach znajduje się praca tylko jednego z nich.

Podrozdział 1.4 jest bardzo nieprecyzyjny. W dyskusji poświęconej własnościom nanocząstek Autorka pisze, że w nanocząstkach występuje efekt kwantyzacji w przypadku, gdy ich rozmiar jest porównywalny z rozmiarem promienia Bohra ekscytonu. Stwierdzenie takie nie jest oczywiście prawdą dla dowolnych nanocząstek, ale dla bardzo konkretnej ich klasy. W kolejnym zdaniu (strona 18) Autorka po raz kolejny do nanocząstek fluorescencyjnych zalicza nanocząstki metaliczne oraz nanokryształy domieszkowane jonami ziem rzadkich, co w oczywisty sposób jest niezgodne ze stanem faktycznym.

Na stronie 20 Autorka napisała, że w nanokryształach półprzewodnikowych występuje pasmo przewodnictwa i pasmo walencyjne, między którymi zachodzi transfer elektronu.

W opisie metod syntezy nanokryształów w sposób dowolny stosowane są określenia dotyczące temperatury. Czasami 500 stopni Celsjusza to temperatura niska, a czasami 300 stopni Celsjusza to temperatura wysoka.

Na Fig. 2.11 Autorka przedstawia wynik, z którego można wywnioskować, że stosunek OA do ODE nie wpływa znacząco na rozmiar nanokryształów, a następnie stwierdza, że w oparciu o te

wyniki dwie spośród wartości tego parametru były dalej wykorzystywane do syntez. Rodzi się zatem pytanie: na podstawie jakiego kryterium dokonany został ten wybór?

Wydaje mi się, że Autorka ma na myśli krzemionkę a nie krzem, gdy pisze o otoczkach nanokryształów do zastosowań biomedycznych (strona 52).

Fig. 2.13 nie został omówiony w tekście, poza stwierdzeniem, że stosunek natężeń linii emisyjnych nie zależy od wybranego rozpuszczalnika. W rysunku wynika jednak, że rozpuszczalnik ma wpływ na wzajemne wartości natężeń. Brakuje także opisu osi pionowej dla panelu (a).

Wydajności syntezy chemicznej nie powinno się podawać w gramach (strona 57).

W ramach rozprawy wytworzony został cały szereg nanokryształów o zadanej koncentracji jonów lantanowców. Autorka jednak w żaden sposób nie komentuje tego, czy rzeczywiście możliwa jest kontrola zawartości procentowej tych jonów w matrycy z dokładnością do 0.5% (Tab. 3.1). Fakt ten ma istotne znaczenie dla późniejszej dyskusji mechanizmów wzbudzeń i propagacji energii w tych nanostrukturach.

W opisie technik eksperymentalnych brakuje jakiegokolwiek informacji na temat rozdzielczości spektralnej uzyskiwanej w stosowanych układach pomiarowych. Podanie tych wartości ma zasadnicze znaczenie, gdyż można odnieść wrażenie, że przynajmniej niektóre widma emisji przedstawione w pracy zostały zmierzone przy użyciu układów optycznych o niewystarczającej rozdzielczości spektralnej dla tego typu struktur.

Fig. 3.2: zamiast „bare” powinno być „bar”. Zdjęcie TEM dla próbki 49/0 nie wykazuje żadnych nanokryształów o rozmiarze 20 nm, chyba że to są te nanokryształy o kształcie cygara.

Jaka jest dokładność wyznaczenia odległości międzyatomowych z wykorzystaniem mikroskopu elektronowego? W rozprawie pojawiają się wartości 0.36 nm, 0.532 nm i im podobne. Czy to oznacza, że rozdzielczość mikroskopu elektronowego sięga tysięcznych części nanometra?

Fig. 3.5: brak jest wartości liczbowych na osi pionowej oraz błędów wyznaczenia wartości stosunków odpowiednich natężeń. Brak jest też informacji, jak te wartości zostały wyznaczone. Podobnie Fig. 3.6.

Analiza dotycząca dynamiki luminescencji jest dalece niewystarczająca. Konieczne jest uzupełnienie rozprawy o przykłady dopasowań krzywych zaniku wraz z residuami i określeniem jakości dopasowania którymś z ogólnie przyjętych testów. Poza tym brakuje informacji, ile stałych zaniku wymaga dopasowanie się do krzywych doświadczalnych oraz jaki jest błąd wyznaczenia wartości efektywnego czasu zaniku. Brak jest też dyskusji sensu fizycznego tej wielkości. Na Fig. 3.7 (b)-(e) i 3.8 (b)-(c) brakuje skali pionowej, co uniemożliwia stwierdzenie zakresu zmienności natężenia emisji. W krzywych przedstawionych na Fig. 3.8 (b)-(c) można dostrzec bardzo podobny charakter przebiegów czasowych emisji dla obu zakresów spektralnych.

Bardzo pomocne byłoby wzajemne porównanie tych krzywych, co pozwoliłoby określić w jakim stopniu różnice w wyznaczonych efektywnych czasach zaniku są znaczące.

W rozdziale 3 brakuje opisu pojawiającego się nagle eksperymentu dotyczącego wpływu temperatury na własności optyczne nanokryształów. Nie zostało podane na przykład w jaki sposób była przygotowana próbka, w jaki sposób kontrolowano temperaturę, jaka była wartość energii wzbudzenia, etc. Na Fig. 3.9 brakuje oznaczenia paneli, choć w podpisie są one wymienione. Na rysunku Fig. 3.9 (a) skala pionowa jest tylko do około 700 nm, a na panelu (c) są pokazane wyniki dla 800 nm.

Skale poziome na rysunku Fig. 3.10 i na wstawce są inne, poza tym w celu wyznaczenia wykładników w tego typu eksperymencie, należy wykreślić dane w skali dwulogarytmicznej. Z danych przedstawionych na tym rysunku wynika, że wartości wykładników wyznaczone zostały w oparciu o dopasowania obejmujące niezwykle małą skalę zmienności mocy pobudzania. W opisie tych wyników, w szczególności w Tab. 3.2, brakuje informacji o błędzie wyznaczenia wartości wykładnika.

Dla próbki o zawartości 70% jonów iterbu z Table 4.1, wskazana jest faza kubiczna jako wyznaczona z pomiarów dyfrakcyjnych, podczas gdy w dyskusji pojawia się argument, że być może występuje tam też faza heksagonalna. Dlaczego badania XRD nie wykazują zatem fazy heksagonalnej?

Widma przedstawione na Fig. 4.7 zostały zmierzone w układzie pomiarowym o niezbyt dobrej rozdzielczości spektralnej. Jak wobec tego w sposób bezkrytyczny (pozbawiony szacunku błędów) można wyznaczyć wzajemne stosunki intensywności różnych pasm emisji (Fig. 4.8)? Część danych, uzyskanych dla emisji w podczerwieni, nie pojawia się na widmach na Fig. 4.7. Opis wybranych par czasami jest oparty o kolory, a czasami o długości fali. Brakuje też informacji o użytej energii wzbudzenia.

Dane przedstawione na Fig. 4.11 powinny być poparte zamieszczeniem danych w postaci surowych widm luminescencji.

Ostatni komentarz dotyczy wartości merytorycznej podsumowań rozdziałów, które są głównymi częściami rozprawy. W moim odczuciu podsumowania te w niezbyt precyzyjny sposób prezentują najważniejsze wyniki uzyskane w pracy, słabo też podkreślają wartość uzyskanych rezultatów.

Rozdział 2 stanowi w przedstawionej mi do oceny rozprawie swoistą osobliwość. Zawiera on zarówno wyniki literaturowe jak i dane uzyskane przez Autorkę w ramach pracy doktorskiej. Jednak rozróżnienie obu tych części jest niełatwe, biorąc pod uwagę, że rozdział ten, w przeciwieństwie do rozdziałów 3-5 nie kończy się podsumowaniem. Wyjaśnienie tego – być

może pozornego – dysonansu, byłoby bardzo pomocne w ocenie wartości naukowej części wyników zawartych w rozprawie.

Błędy redakcyjne:

Podpisy pod rysunkami, a także opisy tabel, powinny być tak przygotowane, by w jednoznaczny sposób opisywały zawartość czy to rysunku, czy tabeli.

W spisie tabel opis Tabeli 1.2 jako jedyny zawiera wszystkie wyrazy pisane wielką literą.

Określenie „popular solvent” jest nieprecyzyjne.

Na Fig. 1.6 prawdopodobieństwo przejść bezpromienistych ma inne oznaczenie niż we wzorze (1.3).

Opis Tabeli 2.2 – czego dotyczy porównanie?

Opis Tabeli 3.2 jest zupełnie niezrozumiały, a opisy Tabeli 1.4, 1.5 i 1.8 są niegramatyczne i zawierają błędy leksykalne.

Z opisu tabel wynika, że zawartość Tabeli 3.1 i 5.1 jest tożsama.

Lista skrótów nie zawiera wszystkich skrótów zawartych w pracy, vis albo VIS (bo w pracy występują obie formy), DTG, EDXS, BET, CCD. Skróty CT i UPC są rozwinięte niepoprawnie.

Opis ostatniego rysunku (strona VIII) ma przecinki.

Wykaz artykułów (strona 3) zawiera ten sam artykuł jako wysłany i jako w przygotowaniu.

Opis Fig. 1.3 jest niejasny, co zostało wykreślone w funkcji czego? Dane zawarte na tym rysunku są tożsame z danymi z Tabeli 1.1.

Co to jest „free space” (strona 7), chyba powinno być vacuum?, podobnie nie jest jasne określenie „electrons accident” (strona 7).

Brak wskazania źródła Fig. 1.4.

Co oznacza pojęcie „group-theoretical considerations”? (strona 9).

Większość równań ma błędy, brakuje nawiasów, symboli operatorów kwantowo-mechanicznych, etc. (1.1), (1.2), (1.3), (1.5), (1.6, 1.7 – brak wyjaśnienia symboli), (1.14), (1.15), (1.17), (1.18), (3.1), (4.1), (5.1).

Opis przekazu energii typu Dexter (strona 13) opiera się na symbolach M^* i Q , podczas gdy rysunek odpowiadający temu procesowi stosuje zwyczajową konwencję, D^* i A , podobnie jak w przypadku mechanizmu Forstera.

Co oznacza pojęcie „the effective Bohr radius of the excitation”? (strona 13).

Co oznacza pojęcie “cores electrons”? (strona 18, pomijam błąd gramatyczny).

Opis Fig. 1.15 jest nieadekwatny, na rysunku są panele (a)-(c), w opisie brak jakiegokolwiek wzmianki na ten temat.

Co oznacza określenie „labor cost of electrode”? (strona 33).

Co oznacza określenie „a photon, whose length”? (strona 34).

W przypadku stosowania jednostek umownych Autorka używa skrótów a.u., arb. units oraz arb. u.

Referencja 87 (strona 42) jest podana błędnie.

Odnośniki do innych rozdziałów są podawane na trzy różne sposoby, w nawiasie, jako „CHAPTER” i jako „Chapter”.

Fig. 2.1 na pewno nie przedstawia ścieżki syntezy, co sugeruje podpis pod rysunkiem.

Fig. 2.2: jakiego typu nanokryształy są przedstawione na rysunku?

Fig. 2.3: opis osi na panelu (c) sugeruje, że pierwszy punkt od lewej jest wynikiem jednej próby, drugi punkt – wynikiem dwóch prób, trzeci – trzech prób, itd. Powinno być „Trial number”.

Fig. 2.10: na rysunku tym Autorka przedstawia liczne zdjęcia mikroskopowe nanokryształów otrzymanych dla różnych warunków reakcji. Byłoby znacznie łatwiej porównać te wyniki, gdyby skala była zachowana. Uwaga ta dotyczy jeszcze innych podobnych rysunków zawartych w rozprawie. Chciałbym przy tym zwrócić uwagę, że Fig. 2.9, zaczerpnięty z artykułu naukowego, dokładnie taki schemat stosuje. Podpis zawiera błędy.

Autorka używa „mL” oraz „ml” jako skrót mililitra (strona 57).

Równanie na stronie 58 nie ma numeru, poza tym powinno w nim być RE a nie Re, podobnie jak w podpisie do tego równania. Podobnie powinien zostać zmieniony opis pionowej osi Fig. 2.19.

Zdjęcia uzyskane przy pomocy TEM przedstawione na Fig. 2.20 nie posiadają żadnego oznaczenia skali.

Brakuje opisu na rysunku Fig. 2.21, nie jest jasne co oznaczają 25%, 40%, powinna zostać podana temperatura syntezy, bo to jest parametr fizyczny. Również skale obu rysunków są różne.

Lista odnośników do Rozdziału 2 zawiera odnośniki do Wikipedii. Rozprawa doktorska jest rozprawą naukową i tak jak w przypadku artykułów naukowych nie wykorzystuje się Wikipedii jako źródła, tak nie powinno się tego robić w przypadku rozprawy doktorskiej.

Nie rozumiem skąd się biorą przerwy w rozkładach rozmiarów (na przykład) przedstawionych na histogramach na Fig. 2.23 (b).

Odnośnik 18 do rozdziału drugiego zawiera jedynie dane dotyczące momentu dipolowego. Brakuje wskazania skąd zostały wzięte inne wielkości opisujące własności rozpuszczalników.

Co to jest „thermal condition”? (strona 72).

Table 4.2: umieszczanie w tabeli kolumny, w której nie ma żadnych danych jest co najmniej bezcelowe. Ten sam komentarz dotyczy Table 5.2.

Fig. 4.1: brak oznaczeń paneli, znacząco różna skala dla danych uzyskanych dla próbki o 50% zawartości jonów iterbu. Analogiczny komentarz dotyczy Fig. 4.2.

Opis do Fig. 4.3 pomija zupełnie panel (c). Poza tym rysunki zawierające widma luminescencji są dosyć małe.

Oznaczenia paneli na Fig. 4.5 są zamienione.

Dane na rysunku Fig. 4.10 (b) pozbawione są błędów, choć na Fig. 4.10 (a) te błędy są.

Dlaczego krzywe zaniku przedstawione na rysunku Fig. 4.14 (a) zaczynają się od 1 ms a nie od zera? Brakuje przykładu dopasowań krzywych zaniku emisji.

Rysunek 5.10 pozbawiony jest skali (a)-(c), widma przedstawione na panelu (d) powinny zostać unormowane, tak by precyzyjnie ocenić wzajemne stosunki natężeń, które wydają się nie zmieniać z grubością otoczki.

W nomenklaturze dotyczącej struktury nanokryształów panuje chaos, zwłaszcza w ich oznaczeniach w tytułach prac znajdujących się w spisach literatury.

Autorka zdecydowała się napisać rozprawę doktorską w języku angielskim. Niestety, skutkiem tej decyzji jest ogromna liczba błędów gramatycznych, ortograficznych, leksykalnych i interpunkcyjnych. Praktycznie na każdej stronie można taki błąd wskazać. Rozprawa zawiera także wiele zdań, sformułowań i określeń, które są niezgrabne, często stanowią bezpośrednie tłumaczenie z języka polskiego, co w znacznym stopniu utrudnia zrozumienie zawartości merytorycznej rozprawy. Kilka przykładów zamieściłem w recenzji, ale jest ich zdecydowanie więcej. Wydaje mi się także, że w rozprawie został wymieszany British English i American English.

Podsumowując, przedstawiona mi do oceny rozprawa doktorska magister inżynier Agnieszki Noculak wymaga znaczącego przeredagowania zarówno pod względem merytorycznym jak i redakcyjnym. W obecnym kształcie nie spełnia ona w zadowalającym stopniu kryteriów stawianych rozprawom doktorskim.

S. Mami