



Toruń, 20 marca 2017 r.

Recenzja rozprawy doktorskiej magister inżynier Agnieszki Noculak, z tytułowanej "The synthesis and optical investigations od upconverting NaGdF₄:Yb³⁺, Er³⁺ (Tm³⁺) nanocrystals", przedstawionej Radzie Naukowej Wydziału Podstawowych Problemów Techniki Politechniki Wrocławskiej we Wrocławiu

Tematyka rozprawy doktorskiej magister inżynier 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 pewną satysfakcją stwierdzam, że dzięki wprowadzeniu do poprawionej wersji zmian, które zasugerowałem w pierwszej recenzji, rozprawa doktorska - co do zasady - spełnia ogólnie przyjęte standardy stawiane pracom mającym świadczyć o osiągnięciu przez młodego naukowca dojrzałości naukowej. Dojrzałość naukowa oznacza bowiem nie tylko umiejętność prowadzenia badań naukowych, ale także zdolność do krytycznej analizy danych i przedstawienia uzyskanych rezultatów w taki sposób, by odbiorcy mogli je w pełni zrozumieć i docenić. W obecnym kształcie rozprawa doktorska magister Agnieszki Noculak może zostać poddana ocenie pod kątem wartości merytorycznej zaprezentowanych w niej rezultatów.

Wyniki opisane w rozprawie można podzielić na trzy segmenty: synteza nanokryształów zawierających jony ziem rzadkich, charakteryzacja własności strukturalnych tych nanostruktur technikami dyfrakcyjnymi i opartymi o mikroskopię elektronową, oraz próba opisu własności optycznych uzyskanych nanokryształów i powiązanie ich z morfologią i strukturą krystalograficzną. Poziom merytoryczny każdej z tych części jest inny, przy czym najlepiej pod tym względem prezentują się dwa pierwsze segmenty. Przedstawienie zarówno metod syntezy, zastosowanych protokołów, opis parametrów strukturalnych otrzymanych nanokryształów, w zasadzie nie budzi większych wątpliwości. Widoczne są tutaj silna kompetencja Doktorantki oraz duże zaangażowanie i zrozumienie metodologii badań, a także krytyczne podejście do uzyskiwanych rezultatów. Co równie ważne, w oparciu o przedstawione wyniki możliwe jest także prześledzenie drogi optymalizacji parametrów syntezy nanokryształów, tak by uzyskiwane były nanostruktury o określonych właściwościach, zarówno w odniesieniu do rozmiaru nanokryształów jak i ich jednorodności. Jest to niewątpliwie osiągnięcie naukowe, które oceniam wysoko.

W wyniku systematycznych badań związanych z syntezą nanokryształów i charakteryzacją uzyskiwanych struktur, udało się Doktorantce otrzymać wysokiej jakości struktury, o kontrolowanym rozmiarze i niewielkiej dyspersji rozmiarów. O ile sam proces syntezy nie jest zbyt czasochłonny, o tyle wypracowanie metodologii, której wynikiem jest sprzężenie zwrotne między technologią a szybkim uzyskaniem informacji o morfologii uzyskanych struktur, jest zadaniem niełatwym. A stworzenie takiego modelu weryfikacji próbek pod kątem rozmiaru i jednorodności jest warunkiem *sine qua non* powodzenia projektu o silnym składniku technologicznym, takim jak ten, w którym uczestniczyła magister inżynier Agnieszka Noculak. Wyniki te, które oceniam wysoko, stanowią oryginalny wkład Doktorantki w prowadzone na świecie badania mające na celu opracowanie i zrozumienie syntezy nanokryształów domieszkowanych jonami ziem rzadkich pod kątem konkretnych aplikacji. Znalazło to niepodważalne potwierdzenie w publikacjach będących wynikiem badań wchodzących w skład rozprawy.

Nieco niżej oceniam wartość naukową segmentu, w którym opisane są wyniki badań optycznych. O ile systematyczność tych eksperymentów nie budzi wątpliwości, przebadane zostały jak nie wszystkie to większość uzyskanych próbek, czego – z przyczyn oczywistych – nie można powiedzieć o badaniach strukturalnych, to analiza uzyskanych wyników rodzi kilka istotnych pytań. Eksperyment optyczny polega na pomiarze widm emisji roztworów nanokryształów oraz na pomiarze krzywych zaniku luminescencji. Następnie, odpowiednio, analizowane są stosunki natężeń linii emisyjnych odpowiadających licznym przejściom optycznym występującym w tych nanostrukturach, oraz wyznaczane są średnie czasy zaniku emisji. Wyznaczenie stosunków natężeń pasm emisyjnych dla nanokryształów o zmiennej zawartości jonów zarówno itterbu jak i tulu, pozwala wnioskować o ścieżkach przekazu energii w badanych strukturach i analiza ta przeprowadzona jest poprawnie, a mnogość zmiennych parametrów pozwala na wysnucie wniosków o charakterze bardziej ogólnym. Systematyczność tych eksperymentów zasługuje również na uznanie. Co ważne, ponieważ pasma emisyjne odpowiadają w bezpośredni sposób procesom fizycznym, jakimi są przejścia optyczne pomiędzy poziomami energetycznymi w jonach ziem rzadkich, natężenia tych linii emisyjnych – jak i wzajemne zależności pomiędzy nimi – mają prostą interpretację fizyczną. Tego samego nie można powiedzieć o zastosowanym w rozprawie podejściu do wyznaczania i interpretowania czasów zaniku luminescencji. Szczegółowo opisuję to zagadnienie w dalszej części recenzji.

Biorąc to wszystko pod uwagę, wartość naukową wyników przedstawionych w rozprawie doktorskiej oceniam wysoko. Stanowią one kompendium wiedzy na temat syntezy nanokryształów domieszkowanych jonami ziem rzadkich w matrycach zawierających gadolin i

są istotnym przyczynkiem do badań, których celem jest wykorzystanie tego typu struktur w urządzeniach optoelektronicznych czy też w obrazowaniu biomedycznym.

Po tych kilku uwagach natury ogólnej, przejdę do bardziej szczegółowej dyskusji wybranych aspektów rozprawy. Niektóre z tych punktów będą powtórzeniem z pierwszej recenzji, gdyż Autorka zdecydowała się je zignorować z powodów nie do końca dla mnie jasnych.

Cytat:

„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 znaczącym stopniu ten istotny dla oceny merytorycznej komentarz został potraktowany lekceważąco. Analiza krzywych zaniku przedstawiona w rozprawie wskazuje jednoznacznie, że Autorka nie potrafi uzasadnić stosowania modelu średniego czasu życia, poza argumentem, że w tym przypadku uzyskuje się dobre jakościowo dopasowanie do wyników eksperymentalnych. Jest to dalece niewystarczający argument. Przedstawię to na czterech przykładach:

1. Fig. 3.7 i Fig. 3.8: zaniki zmierzone dla emisji 472 nm dla próbek 20:2 i 49:2 są bardzo do siebie zbliżone, a wyznaczone czasy różnią się o ponad 300%. Z kolei zaniki zmierzone dla emisji 472 nm dla próbek 49:2 i 49:5 są znacząco różne, a według danych przedstawionych na Fig. 3.7 są one jednakowe. Podobnie można porównać zaniki zmierzone dla emisji 800 nm dla próbek 20:1 i 49:1, które różnią się między sobą zasadniczo, a według Fig. 3.7 są bardzo podobne.
2. Fig. 3.9: Krzywe zaniku przedstawione na panelach (b) i (c) są bardzo do siebie podobne dla próbek o odpowiadających sobie składach chemicznych. Z porównania przedstawionego na panelu (a) wynika zupełnie coś innego.
3. Fig. 4.15: Efektywne stałe zaniku dla próbek o koncentracji jonów erbu (panel b) równej 10% i 30% są jednakowe, podczas gdy krzywe zaniku (panel e) są znacząco różne. Analogiczny

argument można sformułować dla wyników uzyskanych dla nanokryształów ze zmienną zawartością iterbu.

4. Na Fig. 5.13b przedstawione są krzywe zaniku dla nanostruktur w kształcie kwiatów. Krzywe uzyskane dla próbek opisanych jako S/V 0.94 i 1.06 są zasadniczo różne, w tym drugim przypadku widoczny jest zanik długoczasowy, zupełnie dla pierwszej próbki nieobecny. Tym niemniej, wyznaczone stałe zaniku dla obu struktur są jednakowe.

Te cztery przykłady, odnoszące się do różnych typów nanostruktur badanych w ramach rozprawy doktorskiej, wskazują, że przyjęty sposób analizy zależności natężenia luminescencji od czasu jest po prostu nieprawidłowy. Uzyskiwane wyniki nie mają żadnego odzwierciedlenia w mierzonych danych, nie istnieje zatem żadna sensowna interpretacja uzyskanych wartości, zwanych w rozprawie efektywnym czasem zaniku. Wobec tego większość jeśli nie wszystkie porównania tego parametru pomiędzy różnymi strukturami zamieszczone w rozprawie nie niosą ze sobą użytecznej informacji, choćby tylko jakościowej.

Pytania:

Jak wynika z Fig. 3.5a, widma luminescencji nanokryształów o zmiennej zawartości jonów Yb^{3+} , a także otrzymane wartości stosunków natężeń, wykazują jakościową różnicę dla pasm 646 nm i 477 nm w porównaniu z pasmami 453 nm i 360 nm, w odniesieniu do emisji w zakresie 800 nm. Zagadnienie to zostało w rozprawie potraktowane dosyć zdawkowo i brakuje jasnego wyjaśnienia, skąd takie ewidentne różnice mogą brać swoje źródło. Pytanie to jest jeszcze bardziej istotne, gdyż podobne różnice obserwowane są dla nanokryształów, w których zmieniana była zawartość jonów Tm^{3+} , co przedstawione zostało na Fig. 3.6a i 3.6b. Z czego wynika tak jakościowa różnica w zachowaniu natężeń normalizowanych do emisji w 800 nm?

Skąd wynika konieczność otrzymania nanokryształów o rozmiarach kilku nanometrów, jeżeli chciałoby się myśleć o zastosowaniach w obrazowaniu biomedycznym?

Czy te nanokryształy były badane pod względem opisu ich własności magnetycznych?

W rozprawie pojawia się określenie „ligand field”, ale nie jest ono wyjaśnione. Z czym jest związana ta poprawka i jaki jest jej wpływ na poziomy energetyczne?

Eksperyment, którego w rozprawie brakuje, a który pozwoliłby – być może – rozwiązać niektóre spośród pojawiających się pytań, jest pomiar luminescencji pojedynczych nanokryształów,

włączając w to pomiar widm i krzywych zaniku. W przypadku próby opisu własności optycznych nanostruktur jest to dzisiaj w zasadzie standard. Jest to przypadek w pewnym sensie analogiczny to zastosowania technik mikroskopii elektronowej do wyznaczania rozmiaru, składu chemicznego, etc. nanokryształów, gdzie badane są pojedyncze nanokryształy, a następnie budowany jest histogram rozkładu danej wielkości.

Niezwykłe interesujące byłoby przedstawienie wyników analogicznych do tych zawartych na Fig. 3.9b i Fig. 3.9c dla emisji 453 nm lub 360 nm, czyli dla tych pasm, których zachowanie jest jakościowo różne od emisji obserwowanej dla 472 nm. Równie interesujące byłoby porównanie na jednym rysunku zaników zmierzonych dla pasma 472 nm i 800 nm dla próbek o odpowiadającym sobie składzie.

Błędy merytoryczne:

Na stronie 14 Autorka napisała, że migracja energii (powinna być oznaczona EM, a nie ER) jest odpowiedzialna za tłumienie natężenia emisji. Jest to niewątpliwie zbyt daleko idące uproszczenie.

W opisie techniki dyfrakcji promieni X Autorka napisała, że technika ta pozwala na wyznaczenie wielkości ziaren (oznaczenie d). Z drugiej strony to samo oznaczenie jest stosowane jako odległość pomiędzy płaszczyznami krystalograficznymi w kryształach (1.12). Wprowadza to pewne zamieszanie. Poza tym brakuje wyjaśnienia, jakie warunki powinny zostać spełnione aby móc zastosować uproszczoną formę równania 1.13.

Wynikiem oświetlania próbki wiązką elektronów w technice TEM jest dekompozycja materiału czy jego kontaminacja? Są to dwa różne procesy, a w opisie techniki użyte zostały wymiennie.

Opis techniki EDS (strona 34) budzi moje zdziwienie, nie rozumiem co to jest dyslokacja elektronu, nie wiem co to jest „stamped electron”.

Wnioskowanie o mechanizmach wzbudzenia w oparciu o eksperyment, którego wynik jest przedstawiony na Fig. 3.11, a w którym wartość mocy wzbudzenia zmieniana była zaledwie o jeden rząd wielkości, jest nadużyciem, a przynajmniej jest on obarczony znacznym błędem. Fakt ten jest pozbawiony jakiegokolwiek komentarza w rozprawie. Bardzo pomocny byłby także komentarz dotyczący zgodności wyznaczonych wartości współczynnika n z oczekiwaniami.

Błędy redakcyjne:

Na Fig. 1.9 brakuje oznaczeń poziomów energetycznych, w związku z tym trudno jest przypisać symbole wykorzystane w opisie tego rysunku (G , $E1$, $E2$, $E1^*$, $E2^*$).

W tekście brakuje odniesienia do Fig. 1.20a.

W tekście brakuje uzasadnienia dla równania 1.23.

Schematy poziomów energetycznych przedstawione na Fig. 5.9 są nieczytelne.

Fig. 5.13 jest nieopisany. Nie wiadomo co przedstawiają krzywe czarne, a co krzywe czerwone. Na pewno też na rysunku tym nie ma zaprezentowanych „emission decay spectra”.

Na zakończenie pozwolę sobie przytoczyć jeszcze jeden z akapitów z mojej pierwszej recenzji: „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”. W poprawionej wersji rozprawy liczba błędów uległa zmniejszeniu, ale wciąż jest znaczna.

Podsumowując, poprawiona wersja rozprawy doktorskiej przygotowanej przez magister inżynier Agnieszkę Noculak jest dużo lepsza niż wersja poprzednia. W zakresie obejmującym badania dotyczące syntezy nanokryształów domieszkowanych jonami ziem rzadkich, ich charakteryzację pod względem morfologii, oraz analizę widm emisji pod kątem wyznaczenia wiodących ścieżek przekazu energii i wzbudzenia, stanowi ona ważne osiągnięcie w zakresie fizyki nanostruktur. Natomiast w zakresie analizy i zrozumienia fizyki dotyczącej dynamiki luminescencji w tych nanokryształach jest to praca słaba, wykazująca w dobitny sposób brak refleksji nad uzyskiwanymi wynikami i brak krytycznego podejścia do zastosowanych narzędzi analitycznych. W znacznej części analiza wyników dotyczących zaników luminescencji nie odnosi się do żadnego procesu fizycznego zachodzącego w badanych nanostrukturach, opierając się jedynie na jednej liczbie wygenerowanej przez komputer. Kilka przykładów przedstawiłem w recenzji. Być może jest to swoisty znak czasu, związany z tym, że w przypadku badań interdyscyplinarnych, których niewątpliwie przedstawiona mi do recenzji

rozprawa jest przykładem, jest pewną trudnością zapoznanie się w stopniu wystarczającym z zagadnieniami obejmującymi szereg różnych dziedzin.

Konkludując, pomimo kilku uwag krytycznych, przedstawiona mi do oceny rozprawa doktorska spełnia kryteria stawiane rozprawom doktorskim i wnoszę o dopuszczenie magister inżynier Agnieszki Noculak do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

S. MAĆKOWSKI