

Prof. dr hab. Andrzej J. Wojtowicz.  
Instytut Fizyki, Wydział Fizyki,  
Astronomii i Informatyki Stosowanej  
Uniwersytet M. Kopernika w Toruniu  
ul. Grudziądzka 5  
87-100 Toruń

Toruń, 27 lutego 2023 r.

## RECENZJA PRACY DOKTORSKIEJ magister Julity Rosowskiej

Praca doktorska magister Julity Rosowskiej, zatytułowana „Nanocząstki ZnO i ZrO<sub>2</sub> do zastosowań w biologii i medycynie - wzrost i charakteryzacja" powstała w Instytucie Fizyki Polskiej Akademii Nauk w Warszawie, pod kierunkiem promotora, prof. dra hab. Marka Godlewskiego i promotora pomocniczego, dr. inż. Jarosława Kaszewskiego.

Niniejsza recenzja tej pracy została przygotowana na prośbę prof. dra hab. Jacka Kossuta i Rady Naukowej Instytutu Fizyki PAN (pismo z dnia 30.09.2022 r).

### Ogólna charakterystyka rozprawy

Tematyka pracy doktorskiej magister Julity Rosowskiej jest zgodna z podanym wyżej tytułem. Praca jest bardzo obszerna i liczy 222 strony. Składa się z abstraktu (w języku polskim i angielskim), wykazu najważniejszych symboli stosowanych pracy, siedmiu ponumerowanych rozdziałów, zakończenia i dodatku przedstawiającego dorobek naukowy Autorki. Nietypowo, ale z korzyścią dla czytelników, odnośniki do literatury znajdują się w stopkach stron, a nie w odrębnym spisie na końcu pracy. Praca ma nietypowy charakter i układ; nie zawiera tradycyjnych rozdziałów, takich jak wstęp teoretyczny, opis układu pomiarowego, wyniki eksperymentów, analiza danych i wnioski. Układ jest mieszany, głównie tematyczny, ale wyodrębniona jest np. część opisująca układy eksperymentalne. Ma to swoje uzasadnienie w wielości stosowanych metod analizy strukturalnej i charakteryzacji, metod otrzymywania, stosowanych prekursorów, odczynników itd, których znaczenie okazywało się często niebagatelne. Obraz materiałów nanocząstkowych ZnO i ZrO<sub>2</sub> wyłaniający się z pracy jest zniuansowany i nieprosty.

### Analiza zawartości rozprawy

W abstrakcie Autorka omawia cele i badania opisane w rozprawie i stanowiące część projektu prowadzonego przez dwa zespoły z IF PAN i SGGW. Te wyodrębnione cele to otrzymywanie i charakteryzacja czterech materiałów w formie nanocząstek, ZnO, ZnO: Fe, ZnO: Eu i ZrO<sub>2</sub>: Pr, Yb z przeznaczeniem do zastosowań biomedycznych, takich jak znacznikowanie zmian nowotworowych i uzupełnianie (suplementacja) ważnych mikroelementów w żywych organizmach.

Badania prowadzone w ramach projektu z udziałem Autorki są opisane bardziej szczegółowo w kolejnych rozdziałach. Pragnę od razu podkreślić, że nie miałem kłopotu z wydzieleniem i oceną wkładu Autorki do zespołowych badań prowadzonych przez dwa liczne zespoły z dwóch różnych instytucji. Poświęcę tej sprawie więcej miejsca w dalszej części mojej recenzji.

Tytuł rozdziału 1 to Wprowadzenie i cel pracy. W rozdziale tym Autorka, nie wchodząc w szczegóły, omawia fizyczne podstawy nanotechnologii podkreślając znaczenie ograniczenia wymiarów skutkujących dominacją własności kwantowych elektronów, wzrostem znaczenia

stanów powierzchniowych, zerwanych wiązań i w związku z tym pojawienie się unikalnych własności fizykochemicznych. Podkreśla znaczenie nanotechnologii dla biologii i medycyny, Wylicza sztandarowe techniki takie jak kontrastowanie w obrazowaniu medycznym różnymi metodami i działania terapeutyczne. Myślę, że słusznie wskazuje na znaczenie rozwoju nanotechnologii dla osiągnięcia wyższej wykrywalności chorób nowotworowych, ale nie jestem pewien, czy ma rację wskazując na wyłączną odpowiedzialność rozwoju gospodarczego za skażenie środowiska i ekspansję chorób nowotworowych".

Nie chciałbym tutaj wchodzić zbyt szczegółowo w omawianie zawartości tego rozdziału więc ograniczę się do stwierdzenia, że co prawda objętość tego rozdziału jest mała; 12 stron) ale z drugiej strony Autorka przedstawia szersze tło uzasadniające znaczenie badań prowadzonych w ramach projektu i wyodrębnionych jako tematyka jej pracy doktorskiej.

Podsumowując ten rozdział Autorka wylicza 5 punktów definiujących cel pracy:

1. Optymalizacja procesu syntezy metodą hydrotermalną ze wspomaganie mikrofalowym skoncentrowana na wpływie wyselekcjonowanych parametrów tego procesu na ważne aplikacyjnie własności nanocząstek takich jak kształt, rozmiar i własności optyczne,
2. wytworzenie biozgodnych materiałów o potencjalnych właściwościach aplikacyjnych,
3. optymalizacja rozmiaru i procesu domieszkowania,
4. dobór matryc pod kątem zastosowań i
5. fizyczna charakteryzacja otrzymanych materiałów.

Konsekwentnie, w liczącym 21 stron rozdziale 2, Autorka przedstawia metodę hydrotermalną, omawiając dość szczegółowo historię metody i jej podstawy. Zwraca uwagę na wspomaganie mikrofalowe i związane z nim korzyści dla uzyskiwania w krótkim czasie drobnoziarnistych proszków o niższym stopniu aglomeracji niż w tradycyjnej metodzie hydrotermalnej. Uwalnianie ciepła w całej objętości jednocześnie, a nie przez przewodnictwo i konwekcję, zapewnia równomierny rozkład temperatury i szybsze osiągnięcie docelowej temperatury skutkując zarodkowaniem w całej objętości znacznie skracając czas krystalizacji. Pozwala także na osiągnięcie większej jednorodności materiału.

Autorka wymienia szereg innych zalet metody hydrotermalnej ze wspomaganie mikrofalowym, po czym opisuje stosowany reaktor i omawia procedurę syntezy nanocząstek tlenków metali tą metodą. W kolejnych podrozdziałach omawia wpływ wybranych parametrów syntezy, takich jak moc mikrofalowa, temperatura, rodzaj stosowanego rozpuszczalnika i prekursora cynku z uwzględnieniem jego stopnia uwodnienia, wpływ niektórych reagentów i pH roztworu na właściwości otrzymanych materiałów.

W liczącym 14 stron rozdziale 3, Autorka krótko omawia zastosowane w trakcie badań metody charakteryzacji nanocząstek pokazując w niektórych przypadkach schematy układów eksperymentalnych i podając podstawowe wzory. Ta skrótowość opisu prowadzi czasem do nieścisłości, jak np. we fragmencie poświęconym dyfraktometrii rentgenowskiej. W jednym miejscu Autorka pisze, że "silne odbicie otrzymujemy, gdy ugięte promienie na atomach kryształu jest stałe w fazie" (mam tu problem nie tylko z gramatyką), w innym miejscu najpierw pisze, że promienie X ulegają rozproszeniu w ośrodku materialnym na elektronach tego ośrodka, ale potem pokazuje rysunek z podręcznika fizyki ogólnej (Feynmana wykłady z fizyki), który cytuje, z prawie identycznym podpisem, w którym pisze o "rozpraszaniu fal na równoległych płaszczyznach krystalicznych". Uczyłem się fizyki ogólnej z tego podręcznika i jestem o nim bardzo dobrego zdania, ale ten fragment jest zdecydowanie poniżej poziomu pracy doktorskiej.

Liczba zastosowanych przez Autorkę technik eksperymentalnych (10) jest duża i dobrze świadczy o możliwościach eksperymentalnych obu instytucji. Autorka miała także wsparcie koleżanek i kolegów z obu instytucji zarówno przy pomiarach jak i przy opracowaniu i interpretacji wyników.

Kolejne cztery rozdziały poświęcone są konkretnym materiałom badanym przez Autorkę. Pierwszy z nich, rozdział 4, jest najobszerniejszy (80 stron) i dotyczy ZnO, podobnie jak kolejne dwa rozdziały, piąty (16 stron, ZnO: Eu) i szósty (28 stron, ZnO: Fe). W ostatnim, siódmym rozdziale (29 stron), Autorka zajęła się ZrO<sub>2</sub>: Pr, Yb, podwójnie domieszkowanym tlenkiem cyrkonu. W tym ostatnim przypadku wybór domieszek był podyktowany chęcią sprawdzenia możliwości wystąpienia tzw. konwersji w górę, bardzo pożądanej dla niektórych zastosowań biomedycznych.

Trzy z czterech wyżej wymienionych rozdziałów (piąty, szósty i siódmy) oparte są na publikacjach, w których Autorka jest pierwszym autorem, a więc jej wkład do tych publikacji należy uznać za wiodący.

Struktura każdego z tych czterech rozdziałów jest w dużym stopniu "autonomiczna", tzn. każdy z nich jest poświęcony innemu materiałowi, w każdym z nich jest swego rodzaju wprowadzenie sytuujące wybrany materiał w kontekście biomedycznym i specyfikujące cele badań tego materiału, część "technologiczna" poświęcona syntezie i charakterystyce wybranego materiału, potem opis badań i wyniki pomiarów i w końcu podsumowanie. Występują także podsumowania cząstkowe, wtedy, gdy (głównie w rozdziale czwartym) badania przede wszystkim, ale nie wyłącznie, strukturalne, miały na celu ocenę lub dobór np. prekursora cynku, odczynników strącających, reagentów, różnych parametrów syntezy itd.

Autorka podkreśla, że przedstawione wyniki badań, szczególnie w rozdziale czwartym, są poglądowe, tzn. mają na celu pokazanie szerokiej możliwości jakie stwarza manipulowanie różnymi parametrami wzrostu, doбором odczynników itp. co do kształtu, rozmiarów, własności optycznych otrzymywanych materiałów. W podsumowaniu rozdziału czwartego Autorka zwraca także uwagę na znaczenie pomiarów luminescencji dla oceny ich jakości, w tym stopnia uporządkowania struktury krystalicznej, zawartości defektów i niekontrolowanych zanieczyszczeń. Parametrem, który taką ocenę z jakościowej zmienia na ilościową, jest stosunek scałkowanych spektralnie natężeń dwóch charakterystycznych pasm emisji; krótkofalowej tzw. luminescencji krawędziowej i długofalowej, tzw. luminescencji defektowej, oznaczony przez Autorkę jako  $I_{NBE}/I_{DLE}$  (near-band edge-emission i deep-level-emission).

Pojawienie się emisji krawędziowej, związanej z ekscytonami oznacza niższą koncentrację niekontrolowanych defektów i domieszek wprowadzających alternatywne promieniste i bezpromieniste ścieżki rekombinacji swobodnych nośników ładunku, a więc wyższą jakość materiału. Wartości tego parametru w materiałach badanym przez Autorkę zmieniają się od 0,005 do 1,59, a więc w zakresie prawie trzech rzędów wielkości co decyduje o jego potencjalnej praktycznej przydatności. Interesującym tego przykładem są widma pokazane na Rys. 27; dla próbek ZnO otrzymanych z chlorku cynku bez i z wygrzewaniem w 400°C pokazujące bardzo duże zmiany tego parametru (szkoda, że Autorka nie wyliczyła wartości liczbowych). Na pierwszy rzut oka zmiany zachodzą nie tak jak powinny, ale Autorka ma bardzo dobre wytłumaczenie związane z lukami, międzywęzłowymi jonami i jonami chloru, występowanie których jest wynikiem procedury otrzymywania tego materiału. Przy okazji, nie mogę nie zrobić Autorce wyrzutu, że nie pokazała dokładniej widm w obszarze krótkofalowym zmierzonych w niskiej temperaturze (wydaje się, że pomiar z wyższą rozdzielczością nie byłby nawet potrzebny); pokazują one strukturę, którą można byłoby próbować zinterpretować korzystając z literatury (np. Park et al., Excitons in ZnO nanorods, Appl. Phys. Lett. 2003). Inna ciekawostka z tej pracy to bardzo wysoka wartość parametru NBE/DLE, ok. 14 tys. Byłbym

ciekaw komentarza Autorki w związku z ogromną różnicą między tą wartością, a wartościami, z którymi sama miała do czynienia w swoich próbkach.

Rozdział piąty poświęcony jest nanocząstkom ZnO domieszkowanym Eu i powstał na podstawie pracy opublikowanej w *Acta Physica Polonica*, której Autorka jest pierwszym autorem. Potencjalny obszar zastosowań tych materiałów to obrazowanie i wykrywanie chorób nowotworowych. Autorka postawiła sobie za cel, okazało się, że niełatwy do osiągnięcia, otrzymanie próbek z Eu wbudowanym do węzłów o symetrii  $C_{3v}$ . Wymagało to użycia do syntezy azotanu cynku i azotanu europu przy ściśle określonych warunkach syntezy. Zmiana reagentów lub prekursorów uniemożliwiła otrzymanie pożądanej symetrii. Wkładem Autorki było także zbadanie wpływu ciśnienia reakcji na morfologiczne i optyczne własności otrzymanych nanocząstek ZnO: Eu. Z widm emisji przy wzbudzeniu 466 nm (do stanu  $^5D_2$ ), Autorka wyciąga wniosek, że większość jonów Eu wbudowuje się do węzłów o symetrii  $C_{3v}$  podstawiając jon  $Zn^{2+}$ , gdy ciśnienie reakcji wynosi 8 lub 6 MPa. Mały problem mam z widmami wzbudzenia pokazanymi na Rys. 37 w zestawieniu z komentarzem umieszczonym w tekście pod rysunkiem. Chyba nieporozumieniem jest pisanie w tym miejscu o "intensywnych liniach emisyjnych"?

Brakuje mi także w tym miejscu jakiejś choćby elementarnej analizy położenia linii emisyjnych i absorpcyjnych w widmach z Rys. 36 i 37. Stwierdzenie, że "analiza zaproponowana przez Binnemansa doprowadziła do wniosku... że w tych próbkach jony europu ułożone są w symetrii  $C_{3v}$ " jest niejasne; można mieć wątpliwości, czy to Autorka przeprowadziła taką analizę, jeśli tak, to dlaczego nie ma na ten temat żadnej informacji w tekście pracy? No i na czym w ogóle polega ta analiza? Szkoda, że Autorka nie skorzystała z okazji zademonstrowania wiedzy ze spektroskopii jonów ziem rzadkich w tym tak wyjątkowego i ważnego jonu jak  $Eu^{3+}$ .

Rozdział 6 poświęcony jest nanocząstkom ZnO domieszkowanym Fe i powstał na podstawie pracy, opublikowanej w *Optical Materials*, której Autorka jest pierwszym autorem. W przypadku żelaza najważniejsze w tej chwili zastosowanie to suplementacja żelaza, tzn. wykorzystanie nanocząstek ZnO jako wehikułu, który ma dostarczyć żelazo do żywego organizmu. Badania na myszach prowadzone przez obie grupy badawcze wykazały, że żelazo wprowadzone drogą dożołądkową podlega szybkiej dystrybucji do tych tkanek, które żelazo wykorzystują. Żelazo w ZnO jest dwuwartościowe i jest stosunkowo płytkim "głębokim" donorem (Papierska et al. 2016) ale wysokie położenie poziomu  $2+/3+$  powoduje, że w trakcie wzrostu kryształu stosunkowo łatwo tworzą się kompensujące defekty typu akceptorów (np. luki po cynku), które obniżają poziom Fermiego i otrzymujemy  $Fe^{3+}$ , które jest pożądane w organizmie żywym. I taki właśnie cel postawiła sobie Autorka; przeprowadzenie syntez nanocząstek ZnO: Fe, w których Fe będzie w stanie ładunkowym  $3+$ .

Pomiary foto- i katodoluminescencji wykonane na próbkach ze zmieniającą się koncentracją Fe pokazują widma, które są typowe dla niedomieszkowanych nanocząstek ZnO. Efekt wzrostu koncentracji Fe ogranicza się do krótkofalowego przesunięcia pasma emisji krawędziowej NBE i nie obserwuje się silnego i oczekiwanego efektu tłumienia emisji ZnO przez Fe. Co prawda emisja Fe w ZnO jest zaskakująco krótkofalowa (typowo dla związków II-VI i III-V energia fotonu w maksimum widma to od 1 do 1,3 eV; dla ZnO aż 1,79, Malguth et al. 2008), ale przy położeniu poziomu donorowego Fe w ZnO 2,25 do 2,8 eV powyżej pasma walencyjnego, oprócz możliwości wzbudzenia wewnętrznego, istnieje też możliwość konkurencyjnej rekombinacji  $Fe^{2+}$  z dziurą z pasma walencyjnego z transferem energii do  $Fe^{3+}$ , prowadzącej w konsekwencji do obniżenia natężenia emisji własnej ZnO. Powinien wtedy być obserwowany silny pik o energii 1,79 eV. Autorka dopatruje się pików ok. 693 nm, ale jest on bardzo słaby. Akurat ten wynik wydaje się dość zrozumiały; zakładając, że głębokie defekty są typu akceptorowego (jak np. luki po cynku), redukują one  $Fe^{2+}$  do  $3+$  w warunkach równowagi

termodynamicznej i bez wzbudzenia. Rekombinacja przez Fe po wzbudzeniu pasmo-pasmo, zaczyna się więc od schwywania elektronu z pasma przewodnictwa przy czym przekrój czynny na ten proces jest oczywiście bardzo duży. W następnym kroku  $\text{Fe}^{2+}$  konkuruje o dziury z ujemnie naładowanymi głębokimi centrami i tę konkurencję przegrywa. Jest to wynik oczekiwany i zgodny z eksperymentem gdy porównamy natężenia emisji DLE i  $\text{Fe}^{3+}$  o ile to w ogóle jest emisja  $\text{Fe}^{3+}$  (słaby pik na 693 nm).

Autorka opisuje też szczegółowo obserwowane tendencje dla pasma DLE ze wzrostem koncentracji Fe, przywołuje znane z literatury propozycje interpretacji różnych pasm, jednak trudno się dopatrzeć związku tych zmian z koncentracją Fe.

W podsumowaniu Autorka wraca jeszcze raz do problemu nieefektywnego wygaszania emisji ZnO przez Fe. Dyskutuje też problem obcych faz, w tym spinelu  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ , którego obecność ujawnia się obrazach uzyskanych skaningową mikroskopią elektronową i może mieć wpływ na magnetyczne własności tego materiału. Rozważa możliwość, że obecność nanocząstek spinelu może być źródłem superparamagnetyzmu co jest interesujące w przypadku aplikacji innych niż suplementacja żelazem organizmów żywych. W grę wchodziłyby np. materiały kontrastujące do MRI.

Ostatni, siódmy rozdział rozprawy jest poświęcony nanocząstkom  $\text{ZrO}_2$ : Pr, Yb. Także ten rozdział, podobnie jak dwa poprzednie, jest oparty na pracy, opublikowanej w *Ceramics International* w 2021 roku, której pierwszym autorem jest Autorka rozprawy. Praca ta była wykonywana w ramach wspólnych interdyscyplinarnych badań zespołów z IF PAN i SGGW, jako kolejna praca nad nanocząstkami  $\text{ZrO}_2$ . W poprzednich pracach, materiałami na których skupiały się badania, były nanocząstki  $\text{ZrO}_2$ : Tb i  $\text{ZrO}_2$ : Pr.

W pierwszym podrozdziale Autorka daje szeroki kontekst badań, podkreślając biokompatybilność nanocząstek  $\text{ZrO}_2$ , które nie ulegają degradacji w płynach ustrojowych, łatwo się wchłaniają i szybko są rozprowadzane do ważnych narządów i tkanek, a także, podczas redystrybucji, do nerek i wątroby, skąd usuwane są na zewnątrz organizmu. Okazało się także, że nanocząstki  $\text{ZrO}_2$  domieszkowane Pr, przenikają barierę krew - mózg, która utrudnia transport leków a więc terapię chorób neurodegeneracyjnych i nowotworów mózgu. Okazało się także, że nanocząstki  $\text{ZrO}_2$ :Pr, są prawie całkowicie usuwane z tkanki mózgowej w fazie redystrybucji, mogą więc być wykorzystywane nie tylko jako markery luminescencyjne ale także do dostarczania leków do trudno dostępnych miejsc w organizmie jak np. mózg. Z kolei nanocząstki  $\text{ZrO}_2$ :Tb okazały się bardzo interesujące dla diagnostyki i być może także leczenia nowotworów płuc i innych. Doświadczenia na myszach pokazały ich akumulację i przedłużoną retencję w tkance nowotworowej jednocześnie z brakiem w tkance zdrowej z selektywnością bliską 100%.

W kolejnym podrozdziale Autorka omawia zjawisko stabilizacji fazy wysokotemperaturowej  $\text{ZrO}_2$  w temperaturze otoczenia i związek tego zjawiska z domieszkowaniem jonami trójwartościowymi, w szczególności Yb. Możliwość pojawienia się zjawiska konwersji w górę to dodatkowy bonus o dużym znaczeniu aplikacyjnym dla obrazowania.

Kolejne podrozdziały to otrzymywanie (oczywiście metodą hydrotermalną wspomaganą mikrofalami) i charakterystyka nanocząstek  $\text{ZrO}_2$ : Pr, Yb metodami takimi jak XRD, SEM, EDX, wyznaczanie potencjału zeta (chodzi o stabilność zawiesiny) no i ostatecznie, własności optyczne, kluczowe dla podstawowych zastosowań materiału.

Na Rys. 60 Autorka pokazuje widma fotoluminescencji przy wzbudzeniu 295-297 nm, dla próbek  $\text{ZrO}_2$ : Pr, Yb, niewygrzewanych i wygrzewanych o różnej zawartości Yb. Jeśli przyporządkowanie obserwowanym liniom przejść w jonie  $\text{Pr}^{3+}$  jest prawidłowe, to nie jest dla

mniej jasne, dlaczego, na obu rysunkach, natężenia linii z tym samym poziomem wyjściowym  $^3P_0$ , nie zawsze w ten sam sposób zmieniają się z koncentracją Yb.

Rysunki 61 i 62 pokazują widma wzbudzenia emisji 615 nm ( $^1D_2$  na  $^3H_4$ ). Widać dobrze multiplet  $^3P_1$  i szerokie pasmo f-d. Pasma jest jednorodne w próbkach niewygrzewanych choć coś się dzieje dla wyższych koncentracji Yb. Warto zauważyć, że dla tych próbek także widmo emisji zmienia się dla wyższych koncentracji Yb. Nie zgadzam się natomiast z Autorką co do analizy Rys. 62 (w tekście Autorka błędnie odsyła do Rys. 60). Autorka pisze o asymetrii i niejednorodności pasma f-d, co może być błędne; warto zwrócić uwagę, że krótkofalowe pasmo w widmie wzbudzenia pokazuje niejednorodność dla koncentracji Yb, dla których odpowiednie widma emisji właściwie nie pokazują linii Pr. Interpretacja, którą proponuje Autorka, o składowych dających wkład do luminescencji d-f, też raczej nie jest trafiona, mamy na tym rysunku widmo wzbudzenia emisji f-f, 615 nm, i żadne z widm emisji i wzbudzenia nie sugeruje, że jest możliwe wystąpienie emisji d-f na tej długości fali.

Natomiast zgadzam się z Autorką, że są pewne podstawy, by podejrzewać zmianę liczby obserwowanych linii w przejściu  $^3H_4$  na  $^3P_1$  dla rosnącej koncentracji Yb w obszarze stałej zawartości fazowej. Staranniejszy pomiar dla węższego zakresu długości fal ale przy wyższej rozdzielczości być może byłby w stanie potwierdzić propozycję Autorki w sposób nie budzący żadnych wątpliwości, szczególnie, że Autorka wyprowadza z tej obserwacji daleko idące wnioski.

Podsumowując ten rozdział można stwierdzić, że Autorka osiągnęła cel, którym było otrzymanie nanocząstek  $ZrO_2$ : Pr stabilizowanych Yb. Nie udało się zaobserwować konwersji w górę. Przy odpowiedniej koncentracji Yb natężenie emisji  $^1D_2$  na  $^3H_4$  (615 nm) jest przy wzbudzeniu długością fali 488 nm (przejście  $^3H_4$  na  $^3P_0$ ) przynajmniej takie samo jak dla emisji  $^3P_0$  na  $^3H_4$ , której nie chcemy przecież użyć do detekcji, jeśli wzbudzamy tą właśnie długością fali.

Ostatnia uwaga, która dotyczy całej pracy, to bardzo duża liczba prostych i nieprostych błędów. Duża liczba prostych błędów, które dały się wychwycić automatycznie, została przez Autorkę ujęta w erracie. Niestety błędy, które wymagały uważnego przeczytania tekstu, związane ze składnią językową i ogólniej gramatyką języka polskiego, pozostały. Zdecydowałem, że nie będę tych błędów wyliczał w recenzji co mi się udało w prawie stu procentach.

Uwagi końcowe i konkluzja.

Rozprawa doktorska Pani magister Julity Rosowskiej powstała w trakcie realizacji interdyscyplinarnego projektu realizowanego przez dwie instytucje i dwa duże zespoły badawcze w okresie ostatnich kilku lat. Doktorantka korzystała zarówno z bazy eksperymetalnej jak i kapitału ludzkiego obu instytucji. Praca była wykonana pod kierunkiem promotora, prof. Marka Godlewskiego i przy współudziale promotora pomocniczego, dra inż. Jarosława Kaszewskiego. Od samego początku doktorantka bardzo jasno rozdziela swój wkład od wkładu innych osób uczestniczących w projekcie, wymieniając te osoby i wskazując na ich wkład. Nie był on mały. Właściwie wszystkie pomiary strukturalne, takie jak SEM, CL, EDX, XRD, TGA, FTIR, TEM, OPO zostały wykonane przez inne osoby, a często oprócz wykorzystania wyników uzyskanych przez te osoby Doktorantka korzystała także z pomocy przy ich opracowaniu (pomiary magnetyczne, widma Ramana). Wszystkie te osoby są wymienione w podziękowaniach.

Można z dużą pewnością założyć, że Doktorantka wykonała samodzielnie hydrotermalne syntezy chemiczne, pomiary luminescencji i widm wzbudzenia luminescencji, oczywiście korzystając, o czym pisze w podziękowaniach, z pomocy i doświadczenia promotora pomocniczego. Pracując blisko z chemikami we Wrocławiu i Bostonie, wiem z obserwacji, jak

ogromną ilość czasu i wysiłku zabiera przeprowadzenie tak dużej liczby syntez i należy Doktorantkę za to docenić.

Dużą uwagę poświęciłem też w tej recenzji pomiarom luminescencji i widm wzbudzenia luminescencji, przy okazji zgłaszając sporo uwag krytycznych. Przyznaję, że być może nie wszystkie moje oczekiwania co do zakresu interpretacji tych pomiarów były realistyczne biorąc pod uwagę całość przedsięwzięcia, którym było wykonanie tej naprawdę bardzo obszernej i wielowątkowej pracy doktorskiej.

Podsumowując moją recenzję stwierdzam, że rozprawa Pani magister Julity Rosowskiej spełnia kryteria sformułowane w ustawie z 14 marca 2003 roku dla prac doktorskich. W związku z tym rekomenduję Radzie Naukowej Instytutu Fizyki PAN dopuszczenie Pani magister Julity Rosowskiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

A. Wojtowicz