

Warszawa, 29 kwietnia 2022

Prof. dr hab. Marek Godlewski
Instytut Fizyki Polskiej Akademii Nauk
Warszawa

Recenzja pracy doktorskiej

Mgr. Adama Olejniczaka

zatytułowanej:

**„Badanie kinetyki procesów relaksacyjnych
w nanocząstkach siarczku indowo-srebrowego”**

Praca doktorska Pana Adama Olejniczaka wykonana została w Instytucie Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych im. Włodzimierza Trzebiatowskiego Polskiej Akademii Nauk we Wrocławiu. Promotorem rozprawy jest dr hab. inż. Bartłomiej Cichy.

Wstęp

Rozprawa przygotowana została w formie cyklu artykułów naukowych opublikowanych przez autora rozprawy w prestiżowych czasopismach naukowych. Publikacje poprzedzone są fachowo napisanym Wprowadzeniem do tematyki prac autora, opisem celów rozprawy i użytej metodologii.

Jeśli chodzi o cykl publikacji to jest ich pięć i wszystkie ukazały się w czasopismach naukowych o wysokich/bardzo wysokich współczynnikach cytowalności (IF):

I. Cichy, B., Rich, R.M., **Olejniczak, A.**, Gryczynski, Z., & Strek, W. (2016).

Two blinking mechanisms in highly confined AgInS_2 and $\text{AgInS}_2/\text{ZnS}$ quantum dots evaluated by single particle spectroscopy.

Nanoscale, 8, 4151–4159.

IF=7.79

II. Cichy, B., **Olejniczak, A.**, & Strek, W. (2018).

Metal-ligand interaction in ternary $\text{Ag}_x\text{In}_x\text{S}_y$ clusters – (TD)DFT study.

Journal of Luminescence, 193, 79–83.

IF=3.599

III. Cichy, B., **Olejniczak, A.**, Bezkravnyi, O., Kepinski, L., & Strek, W. (2019).

Defects mediated charge disturbance in quantum-confined $\text{Ag}_x\text{S}/\text{AgInS}_2$ random alloys – Toward slowly decaying quantum dot emitters.

Journal of Alloys and Compounds, 798, 290–299.

IF=5.316

IV. **Olejniczak, A.**, Rich, R., Gryczynski, Z., & Cichy, B. (2022).

Non-excitonic defect-assisted radiative transitions are responsible for new D-type blinking in ternary quantum dots.

Nanoscale Horizons, 7, 63–76.

10.989

V. **Olejniczak, A.**, Cichy, B., & Stręk, W. (2019).

DFT calculations of metal-organic I-III-VI semiconductor clusters: Benchmark of exchange-correlation functionals and localized basis sets.

Computational Materials Science, 163, 186–195.

IF 3.3

Doktorant precyzyjnie opisuje swój wkład do każdej z tych publikacji, a ja podaję IF czasopism w których te publikacje pojawiły się. Zrobiłem to aby podkreślić, że wybrane czasopisma należą do najbardziej prestiżowych w obszarze działalności autora rozprawy.

Czytając prace i weryfikując poziom naukowy prac przyjmowanych do druku w wybranych czasopismach muszę zaznaczyć, że jestem pod dużym wrażeniem osiągnięć naukowych autora rozprawy.

Znakomite są nie tylko załączone do rozprawy publikacje, ale również dane dotyczące całkowitego dorobku autora rozprawy. Jest on autorem 11 publikacji naukowych, 10 prezentacji konferencyjnych, otrzymał dwa stypendia dla wybitnie uzdolnionych młodych

naukowców, kierował dwoma projektami (Preludium i Etiuda), był wykonawcą dwóch innych projektów badawczych.

Zestawienie tych danych, jak i bardzo wysoki poziom załączonych publikacji, jednoznacznie wskazuje, że kandydat jest wybitnie uzdolniony i w pełni zasługuje na uzyskanie doktoratu i to doktoratu z wyróżnieniem.

Cele rozprawy

Na stronie 13 złożonej rozprawy autor podaje następujące zadania badawcze, które dokładnie cytuję za autorem:

1. Określenie udziału defektów powierzchniowych w relaksacji promienistej na przykładzie analizy pojedynczych kropek kwantowych AgInS_2 . Określenie możliwych mechanizmów powstawania powierzchniowych stanów pułapkowych w obliczeniach numerycznych modelowych nanocząstek AgInS_2 . Analiza porównawcza kropek kwantowych AgInS_2 bez modyfikacji powierzchniowej oraz modyfikowanych powierzchniowo za pośrednictwem jonów cynku.
2. Zbadanie najbardziej prawdopodobnych ścieżek relaksacji powierzchniowej dla par Ag-S oraz In-S przy realnym udziale ligandów powierzchniowych. Zbadanie struktury elektronowej modelowych klasterów AgInS_2 oraz określenie udziału stanów powierzchniowych w przejściach optycznych w pobliżu przerwy HOMO-LUMO. Zbadanie wpływu ligandów na geometrię, strukturę elektronową i właściwości optyczne modelowych klasterów AgInS_2 .
3. Zbadanie możliwości kontroli właściwości spektroskopowych kropek kwantowych AgInS_2 poprzez intencjonalne wprowadzanie defektów w ramach syntezy nanocząstek o zaburzonej stechiometrii. Zbadanie roli defektów srebrowych oraz możliwości ich wykorzystania w modulacji odpowiedzi czasowej oraz właściwości nieliniowych kropek kwantowych AgInS_2 .
4. Zbadanie charakteru emisji z pojedynczych kropek kwantowych AgInS_2 oraz CuInS_2 . Opracowanie i weryfikacja modeli kinetycznych opisujących najbardziej prawdopodobne

ścieżki relaksacji stanu wzbudzonego z udziałem przejść defektowych w odniesieniu do danych spektroskopowych z pojedynczych nanocząstek AgInS_2 oraz CuInS_2 .

5. Zbadanie stosowalności różnych funkcjonałów korelacyjno-wymiennych oraz zlokalizowanych baz funkcyjnych w obliczeniach klasterów związków I-III-VI w ramach teorii funkcjonału gęstości.

Tylko cel 5-ty częściowo odbiega tematycznie od badań prezentowanych w pracach 1-4 i dotyczy bardzo ważnego problemu numerycznego – wiarygodności modelowania przy korzystaniu z różnych dostępnych funkcjonałów i baz funkcyjnych.

Cele (prace) 1-4 dotyczą głównie fascynującego i tajemniczego problemu tzw. migotania świecenia z kropek kwantowych. Spotkałem się nawet z określeniem tego zjawiska „dirty secret of quantum dots”. Ponieważ sam obserwowałem to zjawisko w swoich pracach to czytałem wyniki zawarte w rozprawie z dużym zainteresowaniem. Uważam, że przedstawione wyniki są oryginalne i świetnie udokumentowane. **Jako wielkie osiągnięcie autora rozprawy uważam wykazanie istotnej roli domieszek/defektów (a nie tylko stanów powierzchniowych) w procesie „migotania”. Nie dziwię się, że odpowiednie prace przyjęto do druku w bardzo prestiżowych czasopismach naukowych.**

Podsumowując tę część recenzji uważam, że wszystkie wymienione za autorem rozprawy cele zostały zrealizowane.

Podsumowanie najważniejszych wyników rozprawy

Doktorant przeprowadził zarówno badania doświadczalne jak i zaprezentował zaawansowane wyniki prac numerycznych. Celem tych prac było wyjaśnienie natury procesów rekombinacji promienistej w badanym układzie kropek kwantowych – głównie w nanocząstkach siarczku indowo-srebrowego.

Aby możliwe były badania zjawisk rekombinacji promienistej wykonano najpierw (z udziałem doktoranta) syntezy koloidalnych kropek kwantowych AgInS_2 , a następnie wykonano zaawansowane badania ich właściwości spektroskopowych, w tym nietrywialne pomiary świecenia z pojedynczych nanocząstek oraz pomiary dynamiki procesów

rekombinacyjnych z wykorzystaniem wzbudzeń femtosekundowych. Bardzo ciekawą obserwacją było stwierdzenie braku tzw. stanu jasnego w świeceniu pojedynczych kropek kwantowych AgInS_2 . Autor rozprawy konkluduje, że świecenie tego układu cechuje brak wyraźnie zdefiniowanego stanu jasnego. W emisji obserwowano długotrwałe stany ciemne, odpowiedzialne za zjawisko migotania. Bardzo ciekawą obserwacją jest także zaobserwowanie szybkiego foto-wybielania emisji, zjawiska często obserwowanego ale dla organicznych luminoforów.

Powstawanie stanu ciemnego (zjawisko migotania) łączono w dotychczasowych publikacjach ze stanami defektowymi zlokalizowanymi na powierzchni, stanami mogącymi pułapkować wzbudzone ładunki. Zjawisko pułapkowania nośników indukowało wydajne procesy rekombinacji niepromienistej typu procesów Augera.

Autor rozprawy wykazuje, że zjawiska łączone ze stanami powierzchniowymi można częściowo eliminować rekonstrukcją powierzchni nanocząstek AgInS_2 . Defekty powierzchniowe mogą być pasywowane w strukturach rdzeń/otoczka. To jest standardowe podejście badane przez szereg grup badawczych na świecie.

Modyfikowano właściwości emisyjne kropek kwantowych AgInS_2 poprzez wprowadzanie defektów do struktury. Wykazano między innymi, że zmiana stechiometrii kropek (wzrost zawartości srebra) powoduje wzrost wydajności kwantowej emisji i wydłużenie czasu zaniku fluorescencji.

W prowadzonych badaniach zasugerowano także możliwość występowania innych kanałów rekombinacji niepromienistej niezwiązanych z powierzchnią. Jest to bardzo ważny wynik rozprawy!

Autor rozprawy zaproponował modele teoretyczne opisujące kinetykę relaksacji stanu wzbudzonego w kropce kwantowej z uwzględnieniem przejść optycznych z udziałem defektów. W konsekwencji wprowadzono nowe pojęcie zjawiska nazwane migotaniem typu D, który może być zastosowane również do opisu procesów świecenia innych grup materiałów. W moim odczuciu to najważniejszy wynik w przedstawionej do recenzji rozprawie.

Podsumowanie recenzji

Forma złożenia rozprawy (cykl publikacji) bardzo ułatwia pracę recenzentowi. Załączone prace przeszły weryfikację przez recenzentów poszczególnych pism, a na podstawie cytowalności (IF) tych czasopism naukowych jestem przekonany, że była to bardzo wnikliwa recenzja. Moja recenzja jest więc nietypowa. Nie opisuję zawartości prac i co one udowadniają. Nie oceniam też ich poziomu naukowego, bo to dokonali recenzenci poszczególnych pism. Praca recenzenta doktoratu złożonego jako cykl publikacji jest więc łatwa. **Przy okazji podkreślę, że uważam, że taka forma doktoratu (wprowadzenie plus cykl opublikowanych prac doktoranta) powinna być regułą a nie wyjątkiem. Jest to właściwa droga aby podnieść poziom naukowy prac doktorskich.**

Podsumowując, uzyskane w rozprawie wyniki są **bardzo wartościowe. Uważam, że praca doktorska mgr. Adama Olejniczaka spełnia (z dużym nadmiarem) wszystkie wymagania formalne stawiane pracom doktorskim w odpowiednich ustawach (art. 13 ustawy z dnia 14.03.2003) i rozporządzeniach Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego z dnia 30.01.2018. Wnioskuje dopuszczenie doktoranta do dalszych etapów postępowania. Jednocześnie będąc pod dużym wrażeniem rezultatów zaprezentowanych w doktoracie składam wniosek o wyróżnienie doktoratu.**



Uzasadnienie wniosku o wyróżnienie

Cykl prac zawartych w rozprawie dotyczy „tajemniczej” cechy emisji z kropek kwantowych – zjawiska migotania. W zdecydowanej większości znanych mi publikacji to zjawisko tłumaczono rolą powierzchni, czytaj stanów powierzchniowych. Praca doktoranta przekonująco wykazują, że zjawisko migotania ma złożony charakter i w procesie tym istotną rolę odgrywają także stany defektowe, a nie tylko powierzchniowe. **Jest to w moim odczuciu bardzo ważne osiągnięcie autora rozprawy.** Duże wrażenie robi także strona numeryczna prac, wsparta bardzo ważną publikacją nr. 5 weryfikującą stosowalność różnych podejść modelowych. **To także bardzo ważne osiągnięcie autora rozprawy. W szczególności jako**

doświadczalnik przeczytałem tę pracę z dużą uwagą. Mam wrażenie że czasami zbyt wierzymy w publikacje różnych autorów „coś” udawadniających na podstawie rachunków numerycznych. Publikacja nr. 5 w sposób jednoznaczny dokumentuje ten problem jak wiele zależy od doboru właściwej procedury numerycznej.

G. S. G. G.

