

Warszawa, 21.05.2022 r.

prof. dr hab. inż. Michał Malinowski
Instytut Mikroelektroniki i Optoelektroniki
Wydział Elektroniki i Technik Informacyjnych PW

**Recenzja rozprawy doktorskiej
mgra Adama Olejniczaka, zatytułowanej: "Badanie kinetyki procesów relaksacyjnych w
nanocząstkach siarczku indowo-srebrowego"**

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska mgra inż. Adama Olejniczaka powstała pod kierownictwem naukowym dr hab. inż. Bartłomieja Cichego w Zakładzie Spektroskopii Materiałów Laserowych Oddziału Spektroskopii Optycznej Instytutu Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN we Wrocławiu.

Tematyka pracy obejmuje badania koloidalnych kropek kwantowych (KK). Głównym celem pracy była dogłębne poznanie i opisanie mechanizmów oraz kinetyki relaksacji stanu wzbudzonego w kropkach kwantowych siarczku indowo-srebrowego AgInS_2 (AIS).

W ostatnich latach obserwuje się rosnące zainteresowanie nanocząsteczkami związków potrójnych, w tym AgInS_2 . Ma to oczywisty związek z potencjalnymi aplikacjami, z których najważniejsze wydają się być zastosowania w obrazowaniu biologicznym i medycznym, do bezkontaktowego pomiaru temperatury, a także do konstrukcji nowoczesnych przyrządów optoelektronicznych w tym wyświetlaczy, detektorów promieniowania, fotowoltaice i kryptografii kwantowej.

Podjęte w pracy doktorskiej pana mgra inż. Adama Olejniczaka spektroskopowe badania indywidualnych kropek kwantowych AIS niewątpliwie bardzo dobrze wpisują się w ten aktualny nurt badań prowadzonych w wielu ośrodkach na świecie. Autor, w szczególności podejmuje bardzo ambitne zadanie zrozumienia i opisanie mechanizmów fizycznych i opracowania sposobów kontrolowania ich właściwości spektroskopowych w tym kinetyki relaksacji stanu wzbudzonego w nanocząstkach siarczku indowo-srebrowego AgInS_2 .

Osiągnięcie przedstawionych celów wymagało, między innymi:

1. Wykonania syntezy odpowiednich kropek kwantowych oraz opracowania metod ich selekcji i charakteryzacji strukturalnej.
2. Przeprowadzenie pomiarów właściwości spektroskopowych i czasowych fotoluminescencji w kropkach kwantowych.
3. Wykonanie obliczeń numerycznych i analizy teoretycznej obserwowanych zjawisk.

Autor w pełni zrealizował te zadania dokonując szeregu ważnych obserwacji doświadczalnych oraz proponując odpowiednie modele teoretyczne opisujące ilościowo zachodzące w KK procesy. Sformułowano hipotezę zakładającą, że przejścia optyczne z udziałem defektów mają dominujący udział w rekombinacji stanu wzbudzonego w nanocząstkach siarczku indowo-srebrowego oraz mogą być odpowiedzialne za niemal całkowite stłumienie emisji ekscytonowej.

Przyjęta metodyka badań jest odpowiednia, nowoczesna i pozwala uzyskać odpowiedzi na postawione pytania. W pracy zwraca uwagę wykorzystanie szerokiego zakresu technik fizykochemicznych dla scharakteryzowania właściwości badanych układów. Oprócz

standardowych technik takich jak proszkowa dyfraktometria Rentgenowska, transmisyjna mikroskopia elektronowa (TEM) i klasyczne techniki luminescencyjne Autor wykorzystał zaawansowane techniki pomiarowe, obejmujące pomiary z pojedynczych nanocząstek oraz pomiary spektroskopowe z wykorzystaniem wzbudzeń femtosekundowych w zakresie liniowym i nieliniowym. Obliczenia numeryczne, prowadzone na każdym etapie przedstawionych badań, w istotny sposób wspierały analizę uzyskanych wyników doświadczalnych.

Wydaje się interesujące przedstawienie dodatkowych informacji o tym w jakich laboratoriach – ośrodkach badawczych przeprowadzono syntezę, pomiary i obliczenia numeryczne opisane w rozprawie.

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska została przygotowana w nietypowy sposób. Obejmuje ona tradycyjne 30 stronicowe opracowanie zawierającą wprowadzenie, opis celu pracy, krótki opis pięciu publikacji wchodzących w skład rozprawy doktorskiej, podsumowanie, opis dorobku naukowego doktoranta oraz obszerną (liczącą 99 pozycji) bibliografię. Ponadto, dołączono pełne teksty pięciu (I – V) publikacji wchodzących w skład rozprawy doktorskiej, stanowiących dorobek doktoranta. Są to publikacje wieloautorskie, opublikowane w renomowanych czasopismach naukowych, ujętych w bazie „Journal Citation Report”, takich jak Nanoscale, Journal of Luminescence, Journal of Alloys and Compounds, Nanoscale Horizons oraz Computational Materials Science, o wysokim współczynniku wpływu. W dwóch z nich (IV i V) Pan Adam Olejniczak jest pierwszym autorem. Autorem korespondencyjnym wszystkich publikacji jest dr hab. inż. Bartłomiej Cichy – promotor rozprawy. Na stronie 14 rozprawy przedstawiono, dosyć lakonicznie, wkład doktoranta w przygotowanie publikacji.

Prace I, II i V zostały również włączone do osiągnięcia naukowego „Analiza wybranych procesów optycznych w uwięzionych kwantowo nanocząstkach związków potrójnych grupy I-III-VI” stanowiącego podstawę uzyskania stopnia doktora habilitowanego dr hab. inż. Bartłomieja Cichego.

Uważam, że w przypadku rozpraw doktorskich przygotowywanych w formie zbioru opublikowanych artykułów naukowych udział doktoranta musi być jednoznacznie możliwy do wyodrębnienia. Niezależnie, czy rozprawa ma formę „zbioru opublikowanych i powiązanych tematycznie artykułów naukowych”, czy stanowi „samodzielną i wyodrębnioną część pracy zbiorowej ... „ (art. 187 pkt 3 Ustawy Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce, z dnia 20 lipca 2018 r.), oczekiwałbym, że osoba przedstawiająca rozprawę powinna udokumentować, że w przypadku publikacji wieloautorskich, będących składowymi częściami rozprawy, pełniła ona wiodącą rolę podczas realizacji opisanych badań oraz powstawania pracy. Powinna przygotować opis swojego wkładu w każdą z publikacji zawierający zwięzłe przedstawienie hipotez badawczych, a następnie szczegółowe informacje na temat swojego zaangażowania w ich weryfikację i realizację oraz przygotowanie publikacji. Tego zabrakło mi jeśli chodzi o stronę formalną rozprawy.

W 12 stronicowym wprowadzeniu mgr Adam Olejniczak przedstawił przystępnie i wyczerpująco stan wiedzy w obszarze swoich badań. W tej części pracy Autor opisuje kwantowy efekt rozmiarowy, charakterystyczne właściwości kropek kwantowych, półprzewodnikowe związki trójskładnikowe I-III-VI oraz modele emisji z kropek kwantowych. Ten fragment rozprawy jest napisany poprawnie merytorycznie i pomaga w śledzeniu prowadzonych badań, otrzymanych wyników i ich analizy. Wybór

przedstawionego materiału wskazuje na dobrą znajomość Autora podstaw teoretycznych i praktycznych badanych w pracy zagadnień.

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska jest w zasadzie opisem i komentarzem do pięciu wymienionych publikacji. Ponieważ zostały one już poddane wnikliwym i krytycznym recenzjom, a następnie zweryfikowane przez międzynarodowe środowisko naukowe, dlatego czuję się zwolniony przed ich ponowną merytoryczną oceną ograniczając się do krótkiego podsumowania.

W publikacji I po raz pierwszy podjęto zagadnienia aktywności optycznej poziomów defektowych, szczególnie stanów powierzchniowych, w pojedynczej KK co pozwoliło na określenie ich wpływu na kinetykę relaksacji stanu wzbudzonego. Zwrócono uwagę na możliwość modyfikacji powierzchni za pośrednictwem jonów Zn^{2+} kompensujących niebalansowany ładunek powierzchniowych jonów siarki. Przeprowadzono obliczenia numeryczne w ramach teorii funkcjonału gęstości (DFT) dotyczące struktury powierzchni. Pomiarów czasowo-rozdzielczej fotoluminescencji wskazały na emisję w formie migotania - krótkotrwałych impulsów o niskiej intensywności. Zidentyfikowano dwa mechanizmy migotania w KK AIS związane z rozkładem ładunków w warstwie pasywującej powierzchni kropek oraz wpływem powierzchniowego przeładowania ładunkowego.

Praca II dotyczy analizy oddziaływania ligandów tiolowych z powierzchnią KK AIS oraz ich wpływu na strukturę elektronową KK. Badano geometrię, strukturę elektronową i widma absorpcyjne klasterów $Ag_xIn_xS_y$ w funkcji ilości przyłączonych ligandów PT (1-propanotiol). Wykazano istotne różnice pomiędzy jonami Ag i In w tworzeniu kompleksów z ligandami tiolowymi oraz ich wpływ na mechanizmy przejść optycznych. Obliczenia oddziaływania ligandów organicznych z powierzchniowymi atomami metali wykazały istotny udział jonów srebra w powstawaniu powierzchniowych stanów defektowych.

W pracy III podjęto próbę weryfikacji eksperymentalnej wcześniejszych wyników uzyskanych na drodze obliczeniowej. Zbadano możliwość przestrajania właściwości spektroskopowych KK AIS na drodze intencjonalnego wprowadzenia defektów srebrowych. Wykazano zwiększenie wydajności emisji związane z formowaniem w strukturze KK defektów srebrowych o charakterze radiacyjnym.

Publikacja IV stanowi kontynuację badań migotania pojedynczych KK związków typu I-III-VI. Analizę poszerzono o dwuwymiarową korelację intensywności i czasu życia fotoluminescencji z pojedynczej KK. Wyniki te pozwoliły zaobserwować szeroką dyspersję oraz nieregularny kształt zarówno intensywności jak i czasu życia, nieopisany dotąd w literaturze. Wyjaśnienie powyższych obserwacji, poparte wynikami obliczeń numerycznych, było możliwe w ramach trzech zaproponowanych, nowych modeli opisujących kinetykę relaksacji stanu wzbudzonego z udziałem defektów, które mogą być równocześnie źródłem emisji i powstawania stanu ciemnego. Zaprezentowane modele są podstawą do zrozumienia kinetyki relaksacji nie tylko w nanocząstkach związków potrójnych typu I-III-VI, lecz także innych materiałach, w których występują dwa niezależne i konkurujące ze sobą kanały emisji – ekscytonowy i defektowy.

Wyniki otrzymane w pracy V stanowią podstawę do wyboru odpowiedniej procedury obliczeniowej odnośnie dalszych analiz teoretycznych dla modeli kropek kwantowych grupy I-III-VI. W ramach obliczeń wykonano analizę geometrii cząsteczek w porównaniu do danych eksperymentalnych dostępnych w literaturze. Sprawdzono 8 popularnych funkcjonałów korelacyjno-wymiennych i wskazano te wykazujące wyraźnie

wyższą dokładność w obliczeniach układów trójskładnikowych. Uzyskane wyniki mogą przyczynić się do dokładniejszych obliczeń układów trójskładnikowych w przyszłości, co może pozwolić na głębsze zrozumienie właściwości fizyko-chemicznych tego typu nanomateriałów.

Rozprawa doktorska mgra Adama Olejniczaka zawiera znaczną ilość bardzo wartościowych, oryginalnych wyników, wzajemnie się uzupełniających badań eksperymentalnych i obliczeń teoretycznych, dotyczących koloidalnych kropek kwantowych AgInS_2 . Poniżej chciałbym wskazać najważniejsze osiągnięcia oraz wątki rozprawy, zasługujące moim zdaniem na szczególną uwagę i podkreślenie. Należą do nich:

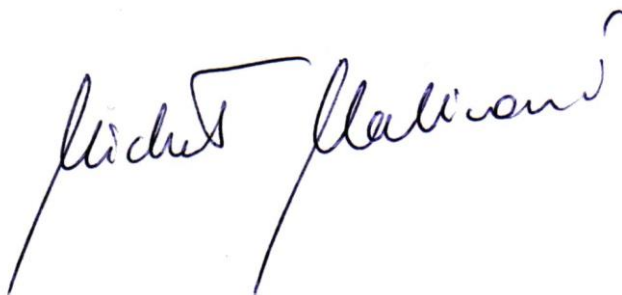
1. dokładne poznanie i opisanie teoretyczne procesów odpowiedzialnych za migotanie kropek kwantowych AIS oraz poznanie możliwości kontroli i ograniczenia stanów ciemnych, które jest istotnym zagadnieniem w kontekście syntezy układów o znanych parametrach spektroskopowych dla przyszłych zastosowań,
2. bazującą na przesłankach obliczeniowych, próbę kontroli i przestrajania właściwości spektroskopowych kropek kwantowych AgInS_2 w wyniku inżynierii defektów, czyli intencjonalnego wprowadzania defektów do struktury poprzez syntezę układów niestechiometrycznych,
3. określenie udziału defektów powierzchniowych oraz defektów nie pochodzących od powierzchni w relaksacji promienistej na przykładzie analizy pojedynczych kropek kwantowych AgInS_2 . Zbadanie roli defektów srebrowych i cynkowych oraz możliwości ich wykorzystania w modulacji odpowiedzi czasowej oraz właściwości nieliniowych kropek kwantowych AgInS_2 ,
4. opracowanie i weryfikacja modeli teoretycznych opisujących kinetykę relaksacji stanu wzbudzonego w kropkach kwantowych z uwzględnieniem przejść optycznych z udziałem defektów,
5. doskonalenie obliczeń numerycznych struktur niskowymiarowych. Zbadanie stosowalności różnych funkcjonatów korelacyjno-wymiennych oraz zlokalizowanych baz funkcyjnych w obliczeniach klasterów związków I-III-VI w ramach teorii funkcjonatu gęstości.

Podsumowując uważam, że Autor zrealizował zamierzone cele pracy przyczyniając się do lepszego zrozumienia kinetyki procesów relaksacyjnych w nanocząstkach siarczku indowo-srebrowego AgInS_2 . Hipoteza badawcza zakładająca, że przejścia optyczne z udziałem defektów mają dominujący udział w rekombinacji stanu wzbudzonego w nanocząstkach siarczku indowo-srebrowego oraz są odpowiedzialne za niemal całkowite stłumienie emisji ekscytonowej, została zweryfikowana pozytywnie. Uzyskane w rozprawie rezultaty mogą mieć istotne znaczenie praktyczne dla wykorzystanie omawianych nanomateriałów w nowoczesnych przyrządach półprzewodnikowych.

Należy również podkreślić, że cały dorobek naukowy Pana Adama Olejniczaka jest bogaty i znaczący, obejmuje łącznie 11 oryginalnych prac, opublikowanych w renomowanych czasopismach z Listy Filadelfijskiej o wysokim współczynniku wpływu, które były 101 krotnie (Scopus 20.05.2022) cytowane. Doktorant w swoim naukowym CV

wykazuje również 10 wystąpień na międzynarodowych konferencyjnych. Dorobek naukowy wzbogaca uzyskanie stypendium Prezesa PAN (2019) i stypendium MNiSW (2020). Ponadto, Pan Adam Olejniczak był wykonawcą w 2 projektach NCN (Opus 15), a co bardzo ważne kierował projektem NCN Preludium 13 i w ramach konkursu Etiuda 8 otrzymał stypendium doktorskie i odbył 6 miesięczny zagraniczny staż naukowy.

Stwierdzam, że rozprawa doktorska Pana mgra inż. Adama Olejniczaka spełnia wymagania niezbędne dla uzyskania stopnia doktora (art.13 ustawy z dnia 14.03.2003 r. oraz rozporządzenie MNiSW z dnia 30.01.2018 r.) i wnioskuję o dopuszczenie mgra. inż. Adama Olejniczaka do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

A handwritten signature in black ink, appearing to read "Michał Kłakowski". The signature is written in a cursive style with a large, stylized initial 'M'.