

Załącznik nr 1

dr inż. Bartłomiej Cichy
Polska Akademia Nauk
Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych
Oddział Spektroskopii Optycznej
ul. Okólna 2
50-422 Wrocław
e-mail: b.cichy@intibs.pl

**Analiza wybranych procesów optycznych w uwieczionych kwantowo
nanocząstkach związków potrójnych grupy I-III-VI**

Autoreferat do wniosku habilitacyjnego



Wrocław, 2019

1. Imię i Nazwisko	3
2. Posiadane dyplomy, stopnie naukowe/artystyczne – z podaniem nazwy, miejsca i roku ich uzyskania oraz tytułu rozprawy doktorskiej	3
3. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych/artystycznych	3
4. Wskazanie osiągnięcia wynikającego z art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. 2017 r. poz. 1789):	4
a) Tytuł osiągnięcia naukowego	4
<i>Analiza wybranych procesów optycznych w uwięzionych kwantowo nanocząstkach związków potrójnych grupy I-III-VI.</i>	4
b) Autor/autorzy, tytuł publikacji, nazwa wydawnictwa, rok wydania, współczynnik wpływu	4
c) Omówienie celu naukowego wyżej wymienionych prac i osiągniętych wyników wraz z omówieniem ich ewentualnego wykorzystania	5
5. Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo-badawczych	39
5.1 Działalność naukowa przed uzyskaniem stopnia doktora	39
5.1.1 Lista publikacji przed uzyskaniem stopnia doktora	43
5.2 Działalność naukowa po uzyskaniu stopnia doktora	45
5.2.2 Lista publikacji po uzyskaniu stopnia doktora	49
5.3 Podsumowanie dorobku przed i po uzyskaniu stopnia doktora	51
5.4 Recenzje oraz organizacja konferencji	52
5.5 Działalność dydaktyczna i popularyzatorska	52

1. Imię i Nazwisko

Bartłomiej Cichy

2. Posiadane dyplomy, stopnie naukowe/artystyczne – z podaniem nazwy, miejsca i roku ich uzyskania oraz tytułu rozprawy doktorskiej

Dyplom doktora nauk technicznych

Data uzyskania: 17.11.2010

Miejsce/Jednostka: Politechnika Wrocławska, Wydział Elektroniki Mikrosystemów i Fotoniki

Rozprawa doktorska: *"Mikrocytometr zintegrowany z miniaturowym źródłem światła z emisją polową z nanorurek węglowych"*

Promotor: prof. dr hab. Anna Górecka Drzazga

Dyplom magistra inżyniera

Data uzyskania: 11.07.2006

Miejsce/Jednostka: Politechnika Wrocławska, Wydział Elektroniki Mikrosystemów i Fotoniki

Praca magisterska: *"Badania nad modyfikacją technologii ostrzy typu mold"*

Promotor: prof. dr hab. Anna Górecka Drzazga

3. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych/artystycznych

01.07.2014 - teraz

Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych Polskiej Akademii Nauk we Wrocławiu

Oddział Spektroskopii Optycznej

Stanowisko: adiunkt

01.04.2014 – 30.06.2014

Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych Polskiej Akademii Nauk we Wrocławiu

Oddział Spektroskopii Optycznej

Stanowisko: asystent



01.01.2011 – 01.04.2014

Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych Polskiej Akademii Nauk we Wrocławiu

Oddział Spektroskopii Optycznej

Stanowisko: wolontariat

01.01.2011 - 30.06.2015

Wrocławskie Centrum Badań EIT+ Sp. z o.o.

Departament Nanotechnologii

Stanowisko: asystent naukowo-badawczy

4. Wskazanie osiągnięcia wynikającego z art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. 2017 r. poz. 1789):

a) Tytuł osiągnięcia naukowego

Analiza wybranych procesów optycznych w uwięzionych kwantowo nanocząstkach związków potrójnych grupy I-III-VI.

b) Autor/autorzy, tytuł publikacji, nazwa wydawnictwa, rok wydania, współczynnik wpływu

(B7) A. Olejniczak, **B. Cichy***, W. Strek, *DFT calculations of metal-organic I-III-VI semiconductor clusters: benchmark of exchange-correlation functionals and localized basis sets*, **Computational Materials Science** 163 (2019) 186-195
impact factor 2.575

(B6) **B. Cichy***, A. Olejniczak, W. Strek, *Metal-ligand interaction in ternary $Ag_xIn_xS_y$ clusters – (TD)DFT study*, **Journal of Luminescence** 193 (2018) 79-83
impact factor 2.732

(B5) **B. Cichy***, D. Wawrzynczyk, M. Samoc, W. Strek, *Electronic properties and third-order optical nonlinearities in tetragonal chalcopyrite $AgInS_2$ $AgInS_2/ZnS$ and cubic spinel $AgIn_5S_8$, $AgIn_5S_8/ZnS$ quantum dots*, **Journal of Materials Chemistry C** 5 (2017) 149-158
Impact factor 5.976

(B4) **B. Cichy***, R. Rich, A. Olejniczak, Z. Gryczynski, W. Strek, *Two blinking mechanisms in highly confined AgInS₂ and AgInS₂/ZnS quantum dots evaluated by single particle spectroscopy*, **Nanoscale** 8 (2016) 4151-4159

impact factor 7.233

(B3) **B. Cichy***, D. Wawrzynczyk, A. Bednarkiewicz, M. Samoc, W. Strek, *Optical nonlinearities and time-resolved luminescence in colloidal quantum-confined core-shell CuInS₂/ZnS heterostructures*, **RSC Advances** 4 (2014) 34065 – 34072

impact factor 2.936

(B2) **B. Cichy***, D. Wawrzynczyk, A. Bednarkiewicz, M. Samoc, W. Strek, *Third-order nonlinear optical response of CuInS₂ quantum dots - Bright probes for near-infrared biodetection*, **Applied Physics Letters** 102 (2013) 243702

impact factor 3.495

(B1) **B. Cichy***, A. Bednarkiewicz, W. Strek, *The study of time-resolved collective emission of CuInS₂ quantum dots in colloidal solutions*, **Journal of Optics** 15 (2013) 085303

impact factor 2.323

Całkowity impact factor prac wskazanych do osiągnięcia (B1-B7): 27.27

Średni impact factor na pracę (B1-B7): 3.89

c) Omówienie celu naukowego wyżej wymienionych prac i osiągniętych wyników wraz z omówieniem ich ewentualnego wykorzystania

Celem mojej pracy naukowej realizowanej po otrzymaniu stopnia doktora, której częścią jest cykl prac (B1-B7) wskazany w ramach osiągnięcia naukowego, było zbadanie wybranych procesów optycznych w koloidalnych układach, ograniczonych kwantowo nanocząstek związków potrójnych grupy I-III-VI. Przeprowadzone przeze mnie badania dotyczyły w głównej mierze związków stechiometrycznych, obejmując dwóch głównych reprezentantów systemu I-III-VI, jakimi są siarczki indowo-miedziowy (CuInS₂) oraz siarczki indowo-srebrowy (AgInS₂). Sporą uwagę poświęciłem również związkom niestechiometrycznym tj., stopom związków potrójnych z półprzewodnikami grupy II-VI (ZnS) oraz nano-heterostrukturom w postaci płaszczy/rdzeń z układem pasm typu I.

Przeprowadzone przeze mnie badania obejmują szeroki zakres zjawisk optycznych obecnych zarówno w liniowym reżimie oddziaływań światła z materią, jak również zjawisk optycznych obecnych w zakresie oddziaływań nieliniowych ze szczególnym uwzględnieniem trzeciorzędowych nieliniowości optycznych. W badaniach tych skupiałem się w głównej mierze na analizie złożonej kinetyki relaksacji stanów wzbudzonych w tego typu nanostrukturach, pośrednictwa wybranych poziomów defektowych w procesach relaksacyjnych oraz chemicznej pasywacji defektów powierzchniowych w koloidalnych strukturach niskowymiarowych.

Wprowadzenie

Istotne zmiany dotyczące niemal wszystkich własności materii, które wynikają bezpośrednio z redukcji jej wymiaru do poziomu pojedynczych nanometrów, wzbudzają już od ponad 40 lat szerokie zainteresowanie w dziedzinie badań podstawowych, inżynierii nowych materiałów, jak również w zakresie opracowania nowych technologii w obszarze mikro- i nanoinżynierii.¹⁻⁵ Jakkolwiek zmiany te dotyczą wszystkich parametrów charakteryzujących dany materiał tj. własności elektrycznych, magnetycznych, cieplnych, etc., zmiana własności optycznych wraz ze zmniejszeniem rozmiarów materiału wydaje się wzbudzać największe zainteresowanie ze względu na bezpośrednią percepcję zmian przez człowieka oraz niezliczony szereg potencjalnych zastosowań.

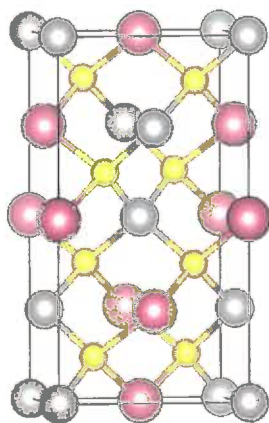
Zmiany własności optycznych wynikające z redukcji wymiaru materii daje się w dość spektakularny sposób obserwować w przypadku materiałów półprzewodnikowych charakteryzujących się wartością przerwy wzbronionej poniżej 2.0 eV. Ograniczenie przestrzenne elektronu znajdującego się w potencjale periodycznym, reprezentowanego typowo przez funkcje Blocha prowadzi przede wszystkim do ograniczenia symetrii, redukcji struktury pasmowej do pojedynczego punktu w przestrzeni pędu, dyskretyzacji gęstości stanów, jak również do wzrostu energii dla fundamentalnych wzbudzeń elektronowych.⁶⁻⁹ Wartość graniczna wymiaru nanocząstek, dla której efekty kwantowe stają się wyraźnie widoczne, czyli obserwowany jest tzw. efekt uwięzienia kwantowego, jest jednak dość umowna. W pierwszym przybliżeniu przyjmuje się, iż efekt uwięzienia kwantowego będzie obserwowany dla nanocząstek, których wymiar geometryczny będzie znacznie mniejszy od dwukrotności promienia Bohra dla ekscytanu Wanniera-Motta. Granica ta została zdefiniowana przez L. E. Brus-a w jednej z historycznie pierwszych prac dotyczących wpływu efektu rozmiarowego na właściwości spektralne nanocząstek półprzewodnikowych.¹⁰ Można się zastanawiać czy granica ta jest w istocie dobrym przybliżeniem, jeśli rozważać przejścia elektronowe z energią wyższą od energii charakterystycznej dla przerwy wzbronionej (E_g) danego materiału. Dla tego typu

przypadków, średnia droga swobodna elektronów o energii kinetycznej przekraczającej przynajmniej $E_g + 1$ eV, znajduje się typowo na poziomie ~ 1 nm, wskazując na bardzo ograniczony wpływ efektu uwięzienia na gorące pary elektronowo dziurowe. Problem interpretacji gorących nośników, jak również wpływu ograniczenia przestrzennego na tego typu nośniki pozostaje jednak do dziś tematem spornym.¹¹

W związku z tym, iż efekty kwantowe wynikają bezpośrednio z ograniczenia przestrzennego cząstek, nic nie stoi na przeszkodzie by efekt ten uzyskać dla każdego wymiaru geometrycznego z osobna, co prowadzi do powstania trzech typów nanostruktur tj. studni kwantowych (ograniczenie w jednym wymiarze), drutów kwantowych (ograniczenie w dwóch wymiarach) oraz kropek kwantowych (ograniczenie w trzech wymiarach). Pełną kwantyzacją stanów charakteryzują się zatem tzw. układy zero wymiarowe (0D), jakimi są kropki kwantowe (KK). Struktury tego typu należy rozumieć jako mikroskopową przestrzeń obejmującą zwykle kilka do kilkudziesięciu tysięcy atomów. Struktura elektronowa układów 0D stanowi zatem twór pośredni pomiędzy strukturą układów molekularnych, a strukturą pasmową typową dla periodycznego uporządkowania dalekozasięgowego w ciele stałym. W szczególności obserwuje się zanik dyspersji energii w funkcji wektora falowego k , a tym samym możliwość obserwacji przejść prostych w materiałach charakteryzujących się typowo skośną przerwą wzbronioną (np. krzem).¹²

Efekt ograniczenia kwantowego oraz wynikające z niego skutki dotyczące możliwości modyfikowania właściwości optycznych materiałów dały początek intensywnego rozwoju badań nad wieloma nanomateriałami, których właściwości spektroskopowe mogą być „strojone” w sposób intencjonalny za pośrednictwem takich parametrów jak wymiar cząstki, jej kształt, morfologia, czy też skład chemiczny. Badania dotyczące uwięzionych kwantowo nanocząstek do dziś stanowią bardzo aktualną tematykę badawczą, obejmującą zagadnienia związane z poszukiwaniem nowych funkcjonalności, badania oddziaływań bliskopolowych między nanocząsteczkami, wykorzystania KK w roli sztucznych atomów, formowania struktur periodycznych (kryształów), dla których KK pełnią rolę atomów, jak również tworzenia sztucznych molekuł w oparciu o KK pełniące rolę sztucznych atomów (ang. QDs molecules).^{5,13–17} Poszukiwanie nowych funkcjonalności w układach niskowymiarowych stanowi zatem wciąż aktualną tematykę badawczą w zakresie nanoinżynierii oraz fizykochemii nanomateriałów.

Na przestrzeni ostatnich lat daje się zaobserwować coraz większe zainteresowanie uwięzionymi kwantowo nanocząsteczkami związków potrójnych grupy I-III-VI.^{18,19} Półprzewodniki grupy I-III-VI zyskały swoją popularność, jako bardzo wydajne,



Rysunek 1 Wizualizacja komórki elementarnej chalkopiryty. Kolorem żółtym zaznaczono aniony, kolorem szarym kationy A^I, natomiast kolorem fioletowym kationy B^{III}.

szerokopasmowe absorbery promieniowania słonecznego dla nowej generacji ogniw fotowoltaicznych.²⁰ Dotyczy to zarówno ogniw selenkowych, siarczkowych jak i tellurkowych, stanowiących obecnie najpoważniejszą konkurencję w stosunku do polikrystalicznych oraz amorficznych ogniw krzemowych.

Dalsze zastosowania półprzewodników grupy I-III-VI obejmują konstrukcję detektorów optycznych oraz ważnych elementów dla optyki nieliniowej, jak również możliwości efektywnej generacji promieniowania terahertzowego.^{21,22} Materiały te charakteryzują się szeregiem unikatowych oraz cennych właściwościami, które wynikają w sposób bezpośredni z ich struktury oraz składu

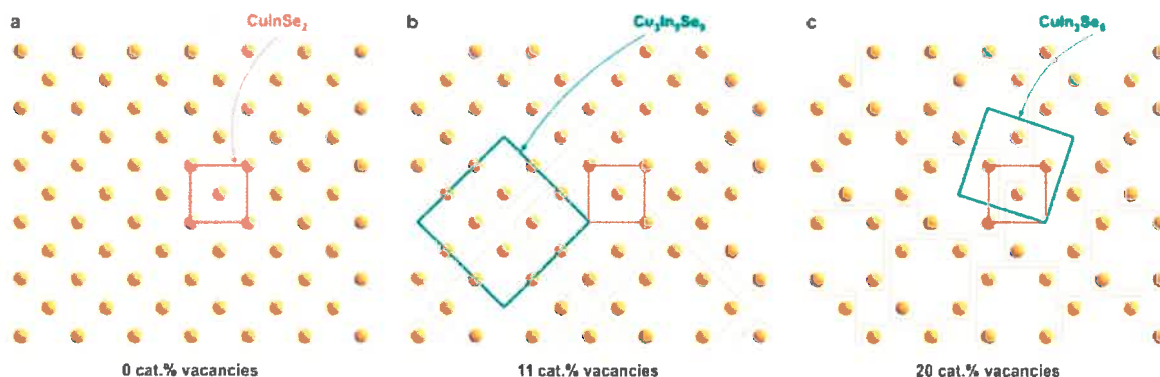
chemicznego. Do najważniejszych należą i) wysoka tolerancja na duże odstępstwa od stechiometrii, ii) możliwość samo-domieszkowania za pośrednictwem natywnych defektów punktowych, iii) łatwość domieszkowania jonami heterogennymi, iv) łagodny charakter głębokich poziomów defektowych oraz v) strukturalne uporządkowanie defektów punktowych.^{23,24}

Podstawową fazą dla związków stechiometrycznych typu A^IB^{III}X^{VI}₂ jest struktura chalkopiryty należąca do układu tetragonalnego. Struktura chalkopiryty przynależy do nieprzywiedlnej grupy przestrzennej D_{2d}^{12} (osiem atomów na komórkę prymitywną), która jest supersiecią struktury blendy cynkowej T_d^2 (dwa atomy na komórkę prymitywną). Struktura ta jest bezpośrednim analogiem dobrze znanej struktury blendy cynkowej, dla której sieć kationowa rozdzielona jest na dwie podsieci, których węzły obsadzone są kolejno jonami A^I (A = Cu, Ag) oraz B^{III} (B = Al, Ga, In) (**rys. 1**). W układzie chalkopiryty każdy z kationów koordynowany jest tetraedrycznie przez cztery aniony, natomiast każdy anion koordynowany jest przez dwa kationy A^I oraz dwa kationy B^{III}. Obecność dwóch różnych kationów należących do bloku d- i p- jest odpowiedzialna za istotne różnice w charakterze wiązania chemicznego między atomami A^I-X i B^{III}-X, co w konsekwencji prowadzi do wyraźnych zniekształceń komórki elementarnej.²⁴ Dotyczy to zarówno znaczących odstępstw od idealnej symetrii tetraedrycznej dla sieci anionowej, jak również nie zaniedbywalnych zaburzeń w proporcji samej komórki elementarnej, dla której stosunek parametrów sieciowych $c/a < 2$. Podkreślić należy również, iż istotny wpływ oddziaływania między orbitalami d-p prowadzi do znacznego podniesienia poziomu

pasma walencyjnego oraz zredukowania wartości przerwy wzbronionej w porównaniu do typowych analogów binarnych grupy II-VI.²⁴

Uważa się, iż wysoka tolerancja na odstępstwa od stechiometrii jest konsekwencją wzajemnego oddziaływania defektów punktowych, prowadzącego do wyjątkowej stabilizacji strukturalnej związków charakteryzujących się wysokim stopniem zdefektowania.^{23,25}

W porównaniu do związków binarnych grupy II-VI, monowalencyjny charakter kationów A^I sprzyja obniżeniu energii formowania E_f luk kationowych typu V_A^I . Energia formowania dla defektów typu V_A^I w systemie I-III-VI przyjmuje jedne z najniższych wartości. Najwyższe wartościami E_f dotyczą luk kationowych B^{III} , które ze względu na stosunkowo wysoki stopień utlenienia charakteryzują się znacznie wyższą energią formowania.^{23,26} Jedną z cech charakterystycznych dla związków półprzewodnikowych $A^I B^{III} X_2^{VI}$, jest klasterowanie oddziałujących ze sobą defektów punktowych prowadzące do wyraźnej zmiany ich aktywności elektrycznej, jak również wspomnianej już stabilności strukturalnej.²⁶ Najczęściej badane układy defektów dotyczą formowania par postaci $2V_A^I + B^{III} A^I$ obejmujących dwie luki A^I oraz podstawienie jonu B^{III} w pozycję A^I oraz $A^I B^{III} + 2A^I$ obejmujące podstawienie kationu A^I w pozycję B^{III} wraz z dwoma defektami wytworzonymi w skutek międzywęzłowego lokowania kationów A^I . Energia formowania tego typu klasterów jest wyjątkowo niska (~ 1.4 eV dla $2V_{Cu}^I + In_{Cu}^I$)²³ dla związków I-III-VI i może być jeszcze bardziej obniżona w przypadku rozpatrywania oddziaływania defektów znajdujących się w różnym stanie ładunkowym. Obserwowanie podobnych mechanizmów w analogach binarnych grupy II-VI jest bardzo mało prawdopodobne ze względu na zdecydowanie wyższą energię formowania analogicznych układów w związkach typu AB tj. $V^A + B^A$ (~ 6 eV dla pary $V_{Zn}^0 + Se_{Zn}^0$).²³ W związkach II-VI wyraźne odstępstwa od stechiometrii skutkują typowo formowaniem faz pasożytniczych. Jak wspomniano powyżej poza blokowaniem aktywności elektrycznej, parowanie defektów punktowych w strukturze półprzewodników grupy I-III-VI ma również bardzo istotne znaczenie dla stabilizacji ich struktury. Wskazano bowiem, iż klaster typu $2V_A^I + B^{III} A^I$ charakteryzują się wyjątkowo wysoką stabilnością. Ma to swoje potwierdzenie eksperymentalne w możliwości obserwowania szeregu stabilnych faz niestechiometrycznych tj. AB_5X_8 , AB_3X_5 , $A_2B_4X_7$, $A_3B_5X_9$, których istnienie jest konsekwencją powielenia oddziałujących ze sobą par defektów.²⁷ W związku z obserwacją tego typu oddziaływań, półprzewodniki grupy I-III-VI dość często nazywane są związkami o uporządkowanej strukturze defektów punktowych (ang. ordered defects compounds, ODC).



Rysunek 2 Schematyczna reprezentacja koncepcji porządkowania defektów punktowych na przykładzie luk anionowych w monowarstwie (001) dla systemu Cu-In-Se. Kationy Cu oraz In zostały przedstawione kolorem pomarańczowym. Kolorami zaznaczono komórki elementarne dla związku stechiometrycznego (a) CuInSe_2 oraz dwóch układów niestechiometrycznych (b) $\text{Cu}_3\text{In}_5\text{Se}_9$ oraz (c) CuIn_3Se_5 .²⁷

Na **rys. 2** przedstawiono schematyczne koncepcję porządkowania się defektów punktowych dla przykładu mono warstwy (001) w systemie Cu-In-Se.²⁷

Ze względu na skład chemiczny oraz możliwość przestrajania pasma emisyjnego w zakresie pasma widzialnego (VIS) oraz bliskiej podczerwieni (NIR), KK związków potrójnych I-III-VI znajdują również coraz szersze zainteresowanie w roli markerów luminescencyjnych dla technik mikroskopowych dotyczących bio-obrazowania oraz bio-detekcji.^{28–30} Zainteresowanie to dotyczy zarówno typowych technik mikroskopii fluorescencyjnej, jak również super rozdzielczych technik obrazowania dwu-fotonowego. W porównaniu do swych binarnych analogów, związki potrójne grupy I-III-VI charakteryzują się stosunkowo wąską przerwą wzbronioną (np. 1.5 eV dla CuInS_2), co pozwala na wygodne przestrajanie pasma absorpcyjnego/emisyjnego w szerokim zakresie spektralnym. Stosunkowo wysoka wartość przekroju czynnego na absorpcję dwufotonową (ok. 3000 GM)³¹ oraz wysoka jasność przy wzbudzeniu dwufotonowym czyni z tych materiałów interesującą alternatywę w przypadku wykorzystania technik mikroskopii wielofotonowej ze wzbudzeniem i detekcją w paśmie NIR (ang. „NIR-excited/NIR-emitting probes”). Markery tego typu stanowią obecnie główny trend badań nad nowymi nano-materiałami przeznaczonymi do zastosowania w technikach obrazowania mikroskopowego.³² Dodatkowe, niezwykle istotne zalety KK grupy I-III-VI dotyczą również technik spektroskopii czasowo-rozdzielczej. Mediowane przez stany pułapkowe przejścia promieniste w KK $A^{\text{III}}B^{\text{III}}X_2^{\text{VI}}$ wiążą się z bardzo użytecznymi czasami zaniku luminescencji mieszczącym się na poziomie 100 ns – 200 ns. Jest to niezwykle użyteczny zakres czasowy dla stosowanych obecnie technik wykorzystujących zliczanie pojedynczych fotonów oraz obrazowania czasów życia tj. techniki FLIM (ang.

fluorescence lifetime imaging). Techniki te pracują zwykle z laserowym wzbudzeniem impulsowym dla częstotliwości od 1 MHz do 80 MHz. Należy podkreślić, iż w tak ważnym reżimie czasowym (ok. 100 ns) nie daje się obecnie znaleźć żadnych istotnych markerów fluorescencyjnych (szczególnie dla linii czerwonej), a możliwość stosowania kompleksów jonów ziem rzadki jest mocno utrudniona ze względu na wyjątkowo niski współczynnik ekstynkcji oraz zbyt długie czasy zaniku luminescencji. Stosowanie czasów zaniku dłuższych niż typowe okno czasowe (1 μ s dla repetycji 1 MHz) pomiędzy dwoma kolejnymi impulsami wzbudzającymi jest dyskusyjne, a wydłużanie okna czasowego jest niepraktyczne i prowadzi do niepotrzebnego wydłużenia czasu potrzebnego na przeprowadzenie eksperymentu. Nie bez znaczenie pozostaje również fakt obserwowania przerywanego charakteru emisji tzw. migotanie (ang. blinking). To właśnie migotanie, jak również wybielanie znaczników (ang. bleaching) stały się podstawą wielu najnowszych techniki dotyczących mikroskopii super-rozdzielczej tj. mikroskopia STORM (ang. Stochastic Optical Reconstruction Microscopy).³³ Jakkolwiek, KK grupy I-III-VI cechują się szeregiem bardzo ważnych zalet, kilka istotnych aspektów dotyczących ich silnie zdefektowanej natury w znaczący sposób utrudnia ich praktyczne wykorzystanie. Jedną z ważniejszych wad odnośnie tego typu układów, jest skomplikowana kinetyka procesów relaksacji stanów wzbudzonych prowadząca do znaczących odstępstw od pierwszo-rzędowego prawa zaniku. Wiadomo bowiem, iż nie eksponencjalne zaniki luminescencji utrudniają w istotny sposób poprawną analizę uzyskanych wyników eksperymentalnych, stawiając pod znakiem zapytania użyteczność powyższych układów w analizie jakichkolwiek danych wrażliwych. Sytuację utrudnia również brak jednoznacznych przesłanek fizycznych wskazujących na wykorzystanie odpowiedniego modelu matematycznego, za pośrednictwem którego można by prowadzić analizę uzyskanych krzywych zaniku, a wnioskowanie o poprawności danego modelu na podstawie jakości dopasowania krzywych wykracza poza ramy porządku naukowego. Brak użytecznych narzędzi analizy matematycznej uzyskanych wyników wpływa zatem w sposób zasadniczy na stosowalność KK grupy I-III-VI w roli bio-markerów oraz możliwość głębszego ujęcia natury procesów fizyko-chemicznych obserwowanych na granicy pomiędzy materiążywioną i nieżywioną. Ze względu na konieczność wyciągania wniosków na podstawie zastosowanego modelu matematycznego, analiza wyników spektroskopowych z wykorzystaniem KK grupy I-III-VI staje się zatem w chwili obecnej czynnikiem limitującym ich szersze zastosowanie. Głębsze zrozumienie aktywności poszczególnych defektów punktowych, jak również efektu ich parowania w KK związków grupy I-III-VI, jest zatem niezbędne w przypadku ich zastosowania w eksperymentach wymagających głębszej analizy procesów



biologicznych oraz fizykochemicznych. Szereg prac dotyczących badania kryształów związków I-III-VI, jak również nanocząstek koloidalnych wskazuje na użyteczność modelu opisującego relaksację stanów wzbudzonych w oparciu o model rekombinacji na parach donorowo-akceptorowych (DAP).^{34,35} Jakkolwiek model ten jest z powodzeniem stosowany w przypadku układów periodycznych, jego zastosowanie odnośnie KK wydaje się być dyskusyjne. W swojej istocie model ten zakłada obecność przejść elektronowych pomiędzy stanami tworzonymi przez przestrzennie separowane defekty punktowe dla których prawdopodobieństwo przejścia dane jest przez $P(r) \propto e^{-2r/a_0}$, gdzie a_0 definiuje efektywny promień Bohra dla defektu opisywanego modelem wodoropodobnym, natomiast r opisuje odległość zdefiniowaną przez parametry sieciowe badanego układu. Przeniesienie tego modelu na grunt układów wykazujących uwięzienie kwantowe jest o tyle dyskusyjne, iż model ten w założeniu swoim pozostaje słuszny przy spełnieniu relacji $r \gg a_0$,³⁶ co nie jest prawdziwe dla nanocząstek, których promień znajduje się poniżej 3 nm ($a_0 = 3.66$ nm dla KK AgInS₂).

Badanie struktury defektowej KK grupy I-III-VI komplikuje również obecność powierzchni oraz powierzchniowych stanów defektowych o silnie zlokalizowanym charakterze. Istnienie powierzchni jest naturalnym wynikiem ograniczenia periodyczności każdej struktury rzeczywistej, definiującej granicę między dwoma różnymi fazami. Granica ta jest nieodłącznie związana z obecnością skończonej liczby zerwanych wiązań chemicznych niosących ze sobą nieskompensowany ładunek elektryczny, będący siłą napędową procesów rekonstrukcji powierzchniowej. Naturalną konsekwencją istnienia nieskompensowanego ładunku powierzchniowego jest zatem formowanie się powierzchniowej bariery potencjału odpowiedzialnej za lokalną redystrybucję gęstości elektronowej w przypowierzchniowych warstwach atomowych. Z fizycznego punktu widzenia, tak uformowany obszar przypowierzchniowy, charakteryzujący się lokalnie zmienionymi właściwościami fizycznymi tj. gęstość elektronowa, ruchliwość ładunku, zmiana typu przewodnictwa, zmiana gęstości stanów czy obecność niewiążących elektronów, stanowi niezmiernie ważny czynnik decydujący o właściwościach optycznych wytworzonych nanostruktur. Biorąc natomiast pod uwagę wymiar pojedynczej KK, typowo lokalne zmiany należy raczej odnieść do całej struktury nanocząstki. Inżynieria powierzchni nanostruktur jest zatem jednym z kluczowych elementów, decydujących o wydajności kwantowej struktur niskowymiarowych. Ze względu na łatwość domieszkowania oraz tworzenia stopów, półprzewodniki grupy I-III-VI wydają się szczególnie interesujące pod względem inżynierii powierzchni oraz pasywacji nieskompensowanego ładunku powierzchniowego. Jednym ze szczególnych

przypadków jest kompensacja ładunku powierzchniowego w oparciu o wiązaniem molekuł ligandów organicznych.

Problematyka naukowa nakreślona w niniejszym wstępie została przeze mnie podjęta i opisana w cyklu publikacji (B1-B7) przedstawionych w ramach osiągnięcia naukowego. Prace te prowadzone były dla dwóch głównych przedstawicieli systemu I-III-VI, jakimi są siarczki indowo-miedziowe (CuInS_2) oraz siarczki indowo-srebrne (AgInS_2). Swoją uwagę skupiłem przede wszystkim na charakteryzacji spektralnej wytworzonych przeze mnie KK, ujęciu problematyki dopasowania krzywych zaniku, charakteryzacji KK w zakresie wzbudzeń dwufotonowych, modyfikacji powierzchniowej, wytworzeniu układów typu rdzeń/płaszcz, syntezie materiałów niestechiometrycznych postaci AgIn_5S_8 jak również ich stopów postaci $\text{AgIn}_5\text{S}_8/\text{ZnS}$. Przedstawiony cykl prac, opisany w poniższej części Autoreferatu, podejmuje również problematykę teoretycznego ujęcia zagadnień związanych z formowaniem oraz udziałem defektów w kinetyce relaksacji stanów wzbudzonych.

(B7) A. Olejniczak, B. Cichy*, W. Strek, *DFT calculations of metal-organic I-III-VI semiconductor clusters: benchmark of exchange-correlation functionals and localized basis sets*, Computational Materials Science 163 (2019) 186-195

Głębsze zrozumienie procesów relaksacyjnych w strukturach niskowymiarowych związków grupy I-III-VI, czy też wiarygodna analiza częstokroć złożonych danych eksperymentalnych wymaga coraz częściej szerszego wsparcia teoretycznego. Rozwój metod obliczeniowych oraz wzrost mocy obliczeniowej obecnie używanych komputerów pozwala na rozwiązywanie coraz bardziej skomplikowanych problemów, co przekłada się na coraz częstsze wykorzystanie metod numerycznych w zagadnieniach dotyczących inżynierii nanomateriałów. Metody *ab initio*, a w szczególności obliczenia prowadzone w ramach teorii gęstości funkcjonału (ang. density functional theory, DFT), wydają się być w tym przypadku niezwykle użyteczne dla bezpośredniej analizy złożonych struktur wieloatomowych. Należy jednak mieć świadomość, iż prowadzenie obliczeń DFT dla dokładnych odpowiedników modeli atomowych struktur niskowymiarowych wraz z organicznymi łańcuchami ligandów, pozostaje wciąż zagadnieniem trudnym do rozwiązania, lub niemożliwym do wykonania.

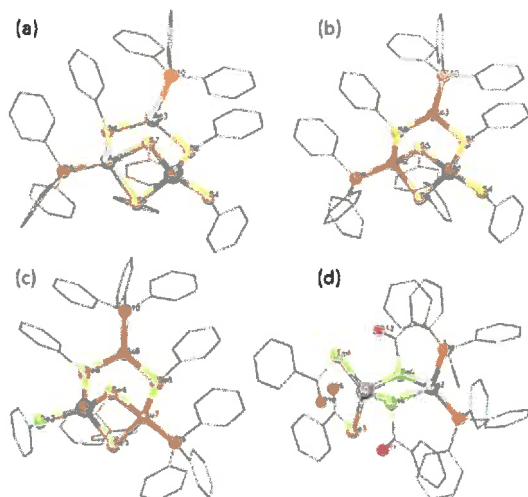
W literaturze przedmiotu można znaleźć szereg prac dotyczących obliczeń numerycznych dla kryształów półprzewodnikowych grupy I-III-VI, w szczególności analizy struktury pasmowej, wyznaczenia poziomów defektowych, czy też właściwości dielektrycznych. Obliczenia te były typowo prowadzone dla bazy fal płaskich przy



uwzględnieniu modelu nieskończonego kryształu. Zhang, Wei i Zunger podjęli próbę teoretycznego wyznaczenia poziomów defektowych dla kryształu CuInSe_2 .²³ Lany i in. rozważali zagadnienia związane z domieszkowaniem struktury chalkopiryty za pośrednictwem jonów halogenkowych.³⁷ Obszerną analizę struktury pasmowej dla szeregu związków potrójnych krystalizujących w strukturze chalkopiryty została przedstawiona choćby przez Chen-a, Gong-a oraz Zunger-a.^{38–40} Problematyka dotycząca powierzchni oraz mechanizmów rekonstrukcji dla powierzchni typu (001), (100), (111), (112), (101), (110) odnośnie struktury chalkopiryty została podjęta przez C. de Oliveira i in.⁴¹ Numeryczne ujęcie problematyki struktur niskowymiarowych odnośnie związków I-III-VI tj., wyznaczenie struktury energetycznej, analizy stanów wzbudzonych, czy też dyspersji poziomów defektowych w efekcie uwięzienia kwantowego nie zostało do tej pory przedstawione w literaturze. W niniejszej pracy (B7) przedstawiłem po raz pierwszy analizę porównawczą wskazującą na wybór odpowiednich metod obliczeniowych dla modeli numerycznych KK grupy I-III-VI. Jak pokazano analiza tego typu jest bardzo ważna, gdyż typowe procedury stosowane dla półprzewodników grupy II-VI nie dają satysfakcjonujących rezultatów odnośnie półprzewodników potrójnych grupy I-III-VI.⁴²

Modelowanie struktur niskowymiarowych za pośrednictwem metody DFT wiąże się z szeregiem problemów dotyczących korelacji wyników uzyskanych na drodze numerycznej z wartościami uzyskiwanymi w sposób eksperymentalny. W założeniu swoim metoda DFT zakłada, iż wszystkie własności układu kwantowo-mechanicznego w stanie stacjonarnym są jednoznacznie funkcjami gęstości elektronowej stanu podstawowego. Zastąpienie problemu wielo-ciałowego poprzez elektrony nieoddziałujące poruszające się w periodycznym potencjale jąder wymaga również sztucznego wprowadzenia poprawek korelacyjno-wymiennych mających decydujący wpływ na wynik końcowy. Zadanie doboru odpowiedniego funkcjonału nie jest trywialne oraz wymaga przeprowadzenia szeregu analiz porównawczych umożliwiających uzyskanie wyników możliwie zbliżonych do tych uzyskiwanych na drodze eksperymentalnej. Głównym celem tej pracy (B7) było zatem odnalezienie odpowiednich procedur obliczeniowych prowadzonych w ramach DFT, które pozwoliłyby na możliwie wierne odwzorowanie oddziaływań typu metal-chalkogen oraz metal-metal w nanostrukturach związków potrójnych grupy I-III-VI. Ze względu na brak możliwości prowadzenia obliczeń dla wiernych analogów atomowych KK I-III-VI, analizie poddano zestaw molekuł metalo-organicznych (**rys. 3**), stosowanych często w roli prekursorów w typowych syntezach chemicznych. Molekuły te zostały dobrze scharakteryzowane w literaturze przedmiotu.

Blichy



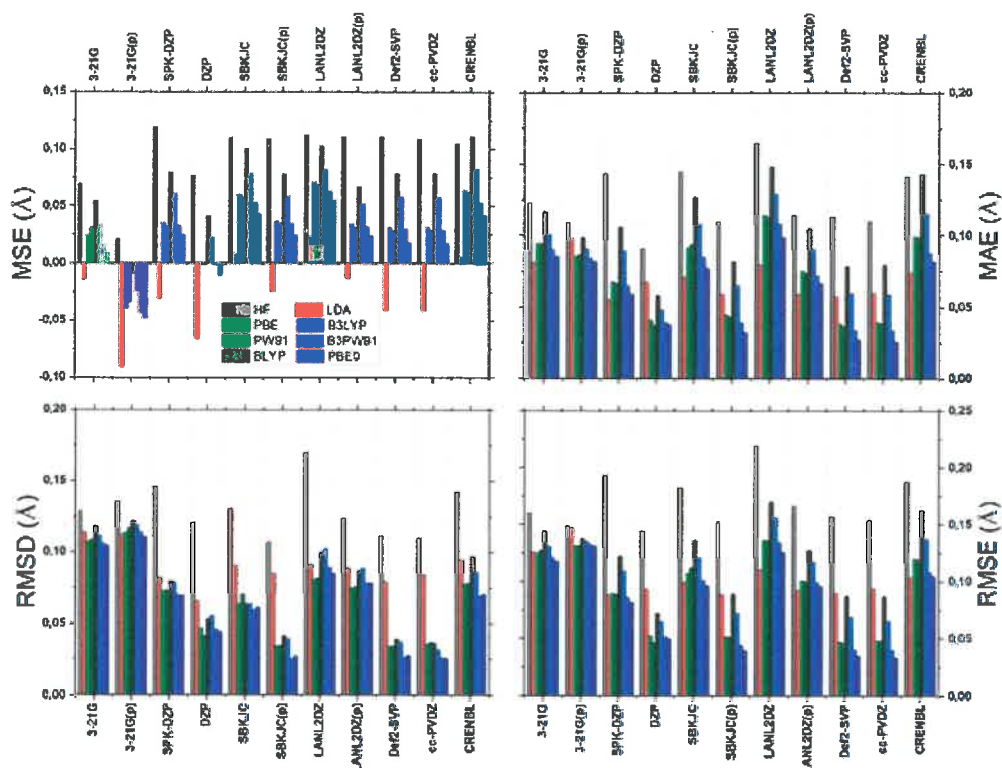
Rysunek 3 Struktury metaloorganiczne dla prekursorów (a) AgInS_2 , (b) CuInS_2 , (c) CuInSe_2 oraz (d) AgInSe_2 . Atomy węgla zostały przedstawione w formie uproszczonej. Atomy wodoru pominięto dla przejrzystości.

Brak możliwości obliczenia struktur realnych związany jest z jednej strony złożonością obliczeniową, z drugiej natomiast brakiem możliwości odniesienia modelu atomowego do realnej struktury KK wraz z ligandem, a tym samym brakiem możliwości bezpośredniego porównania wartości przerwy HOMO-LUMO pomiędzy modelem a realną KK. Problem braku możliwości bezpośredniego porównania wyników z danymi eksperymentalnymi można rozwiązać poprzez odniesienie uzyskanych wyników numerycznych do danych dostarczanych przez bardziej zaawansowane metody obliczeniowe.

Jakkolwiek, podejście to może wydawać

się słuszne, będzie ono wciąż odniesieniem niepełnym. Na podstawie przedstawionego rozumowania zdecydowałem się odnieść do danych eksperymentalnych uzyskanych dla uproszczonych struktur metalo-organicznych. Ze względu na przedstawione ograniczenia obliczenia oraz analizę wyników dokonano dla kilku wybranych molekuł metalo-organicznych przedstawionych schematycznie na **rys. 3**. W szczególności były to następujące związki kompleksowe: $\text{Ag}_2\text{In}(\text{PPh}_3)_2\text{SPh}(\mu\text{-SPh})_4$ stosowany jako prekursor KK AgInS_2 (AIS), $\text{Cu}_2\text{In}(\text{PPh}_3)_2\text{SPh}(\mu\text{-SPh})_4$ stosowany jako prekursor dla KK CuInS_2 (CIS), $\text{Cu}_2\text{In}(\text{PPh}_3)_2\text{SePh}(\mu\text{-SePh})_4$ w roli prekursora KK CuInSe_2 (CISe) oraz $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{AgIn}(\text{SeC}\{\text{O}\}\text{Ph})_4$ stosowany w roli prekursora KK AgInSe_2 (AISe).⁴² W pracy skupiłem się na przeprowadzeniu analizy porównawczej dla 8 najbardziej istotnych funkcjonałów korelacyjno-wymiennych tj. LDA, PBE, PW91, BLYP, B3LYP, B3PW91, PBE0 oraz 11 zestawów baz obejmujących bazy dotyczące problemu wszystkich elektronów (ang. all-electron) oraz dla baz uwzględniających elektrony walencyjne wraz z efektywnym potencjałem rdzenia (ECP). Jako najbardziej odpowiednie do prowadzenia obliczeń wskazano funkcjonały hybrydowe typu PBE0 oraz B3PW91, w szczególności w połączeniu z bazą cc-PVDZ oraz Def2-SVP (**rys. 4**). Wskazano, iż typowo stosowane do obliczeń związków grupy II-VI funkcjonały B3LYP oraz LANL2DZ wraz z bazą SBKJC, skutkowały zdecydowanie gorszą zgodnością z danymi eksperymentalnymi.

Handwritten signature

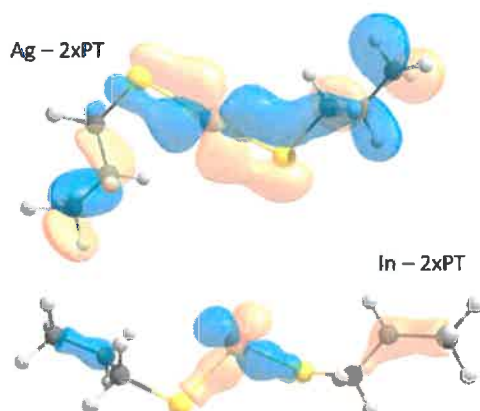


Rysunek 4 Reprezentatywne zestawienie uśrednionych błędów MSE, RMSD, RMSE, MAE odnoszących się do długości wiązania grupy atomów rdzenia obliczonych dla wszystkich rozważanych baz oraz funkcjonatów. Wszystkie wartości zostały podane w Angstramach (Å). Przedstawione wyniki dotyczą modelu KK AgInS₂.

Uzyskane przeze mnie w pracy B7 wyniki stanowią podstawę dla wyboru odpowiedniej procedury obliczeniowej odnośnie dalszych analiz teoretycznych dla modeli KK grupy I-III-VI, co w znaczącym stopniu może przyczynić się do głębszego zrozumienia właściwości fizyko-chemicznych tego typu nanomateriałów.

(B6) B. Cichy*, A. Olejniczak, W. Strek, *Metal-ligand interaction in ternary Ag_xIn_xS_y clusters – (TD)DFT study*, *Journal of Luminescence* 193 (2018) 79-83

Obecność powierzchni zdefiniowanej w formie granicy międzyfazowej ograniczającej symetrię realnych układów periodycznych, jest nierozłącznie związana z każdą nanocząstką. Efekty wynikające z obecności powierzchni stają się tym bardziej widoczne oraz tym ważniejsze im mniejszy jest wymiar nanocząstki. Wiąże się to bezpośrednio ze wzrostem stosunku powierzchni do objętości cząstki. Efektów wynikających z istnienia



Rysunek 5 Porównanie orbitali HOMO oraz charakteru wiązania srebra oraz indu z dwoma donorami siarkowymi w postaci propanotiolu (PT).

powierzchni nie należy zatem bagatelizować, szczególnie w przypadku prowadzenia badań nad układami niskowymiarowymi (0D), takimi jak KK. Mechanizm kompensacji ładunku powierzchniowego oraz mechanizmy rekonstrukcji powierzchniowej związane z jego minimalizacją mają bowiem istotny wpływ na charakter poziomów HOMO, a tym samym na właściwości optyczne otrzymywanych nanocząstek. Pod względem rekonstrukcji powierzchniowej ważnym zagadnieniem jest również fakt oddziaływania z powierzchnią molekuł organicznych pełniących rolę ligandów stabilizujących nanocząstkę w roztworze. W

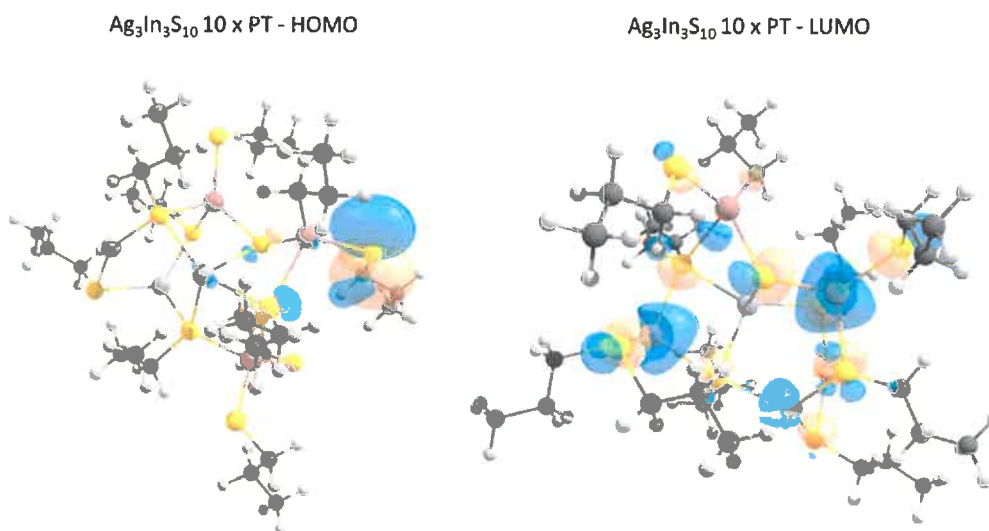
przedstawionej (B6) pracy pojąłem problematykę analizy tego typu oddziaływań, skupiając się analizie wpływu wiązania molekuly liganda na strukturę elektronową KK AgInS_2 . W pracy tej, po raz pierwszy w literaturze poświęcono uwagę charakterowi oddziaływania molekuly liganda (1-propanotiolu) z atomami metalu zarówno dla grupy A^{I} oraz B^{III} , zbadaniu wpływu wiązania molekuly liganda na zmianę charakteru poziomów HOMO/LUMO, jak również wpływu liczby molekuł liganda na stabilizację strukturalną powierzchni nanocząstki. Badania te przeprowadziłem w ramach teorii DFT oraz czasowo-zależnej teorii funkcjonału gęstości (ang. time dependent density functional theory, TD-DFT). Ze względu na złożoność obliczeniową jaka wymagana jest przy analizie realnych struktur KK, nanocząstki te modelowa w ujęciu klasterowym. Modelowanie KK za pomocą struktur zredukowanych klasterów jest w pełni uzasadnione pod warunkiem rezygnacji z bezpośredniego porównania danych ilościowych dotyczących przerwy energetycznej pomiędzy orbitalami HOMO-LUMO, czy też położenia wybranych poziomów defektowych względem poziomów najwyżej obsadzonych. Pozostałe informacje jakościowe dotyczące charakteru wiązań chemicznych pomiędzy donorem siarkowych oraz metalem pozostają niezmiennie pod względem liczby atomów w strukturze oraz wymiaru pojedynczej nanocząstki.

Analizę prowadziłem dla dwóch grup klasterów o wzorze ogólnym $\text{Ag}_x\text{In}_x\text{S}_y$ tj. $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{S}_8$ oraz $\text{Ag}_3\text{In}_3\text{S}_{10}$ oraz dla zmiennej liczby molekuł liganda. Badanie oddziaływań ligand-metal (L-M) przeprowadziłem dla molekuly 1-propanotriolu (PT – $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}$). Podobnie, jak w przypadku modeli klasterowych KK, zastąpienie typowego liganda jakim jest 1-dodekanotiol molekułą 1-propanotiolu było podyktowane znacznie niższymi

ogólny

wymaganiami odnośnie wymaganych zasobów obliczeniowych. Podejście to jest również uzasadnione, gdyż główny wpływ liganda na strukturę elektronową wiąże się z oddziaływaniem między metalem A^I , B^{III} oraz donorem siarkowym S^{2-} grupy tiolowej, powstałym po deprotonacji grupy SH. Optymalizację struktur klasterów prowadziłem zgodnie ze schematem „z dołu do góry” (ang. bottom – up approach), tak by zachować możliwie dużą zgodność z rzeczywistą kinetyką reakcji w stosowanych procedurach syntezy tj. reakcją metatezy przy zastosowaniu metody wstrzykiwania na gorąco. Analizę teoretyczną rozpoczęto zatem od przygotowania metalo-tiolanów postaci $M-PT_n$ gdzie $M = Ag^+$, In^{3+} oraz $PT_n = CH_3CH_2CH_2SH$, natomiast $n = 1, 2, 3, 4$ odnosi się do liczby łańcuchów PT. Dalsze dodanie atomów metali oraz kolejnych łańcuchów liganda było prowadzone dla wcześniej zoptymalizowanych struktur o mniejszej liczbie atomów.

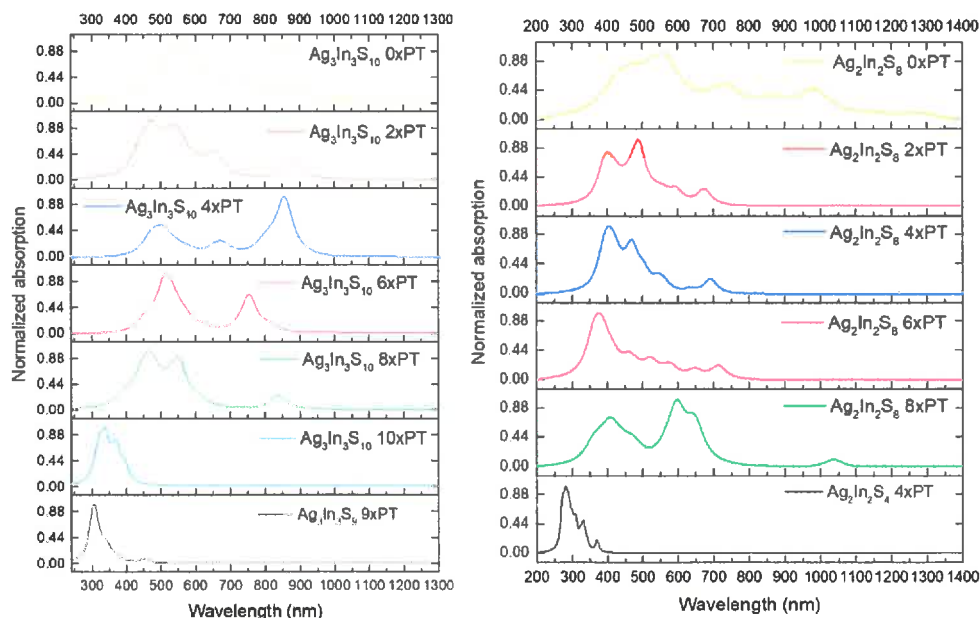
Na podstawie uzyskanych wyników stwierdziłem, iż zgodnie z oczekiwaniami dla siarczków indowo-srebrnych to atomy srebra posiadają dominujący wpływ na strukturę atomową oraz elektronową badanych klasterów. Związane jest to z charakterystyczną dla jonów srebra (Ag^+) konfiguracją elektronową $5s^0 4d^{10}$. Pośród wielu innych związków kompleksowych metali przejściowych z siarką, metale przejściowe o konfiguracji d^{10} oraz d^0 jako jedyne tworzą układy liniowe (rys. 5) postaci $L_n-M-S-M-L_n$ oraz L_n-M-S , gdzie M reprezentuje metal przejściowy tj. Ag , Cu natomiast L_n reprezentuje łańcuch ligandu.^{43,44} Pod tym względem metale przejściowe o konfiguracji d^0 oraz d^{10} zajmują szczególne miejsce w fizykochemii metali przejściowych.



Rysunek 6 Reprezentacja zlokalizowanego orbitalu HOMO oraz anty-wiążącego orbitalu LUMO dla klasteru $Ag_3In_3S_{10} 10xPT$.

Wiązania liganda siarkowego z metalem d-elektronowym o konfiguracji d^{10} przyjmują typowo postać wiązań typu π , wykazując składowe wiązania kowalencyjne, jak również efekty dotyczące wiązania wstecznego. Wiązania typu π charakteryzują się znacznie większą liczbą stopni swobody, dając dominujący wkład w rekonstrukcję powierzchni związków AgInS_2 . Na podstawie przeprowadzonych obliczeń stwierdziłem, iż podstawowym mechanizmem minimalizacji stanu ładunkowego w klaserach oraz KK siarczków grupy I-III-VI jest formowanie mostków siarczkowych, jak również wyższego rzędu oligomerów siarkowych. Wskazałem dodatkowo, iż atomy srebra odgrywają obok siarki decydującą rolę w rekonstrukcji powierzchniowej nanocząstek. Wynikiem, rekonstrukcji jest formowanie szeregu liniowych oraz planarnych form cyklicznych. Spin-orbitale powstałe w wyniku tego typu rekonstrukcji charakteryzują się zdecydowanie wyższą energią, uczestnicząc w formowaniu poziomów najwyżej obsadzonych. Dominujący udział atomów srebra w procesie rekonstrukcji powierzchniowej wymaga również uwzględnienia wpływu oddziaływań metal-metal.

Oddziaływania międzymetaliczne dla większych struktur atomowych mogą bowiem prowadzić do lokalnie istotnej zmiany gęstości stanów, odpowiadając za szerokie spektrum stanów możliwych do obsadzenia w trakcie wzbudzeń optycznych. W pracy B6 wykazałem, iż formowane orbitale niewiążących n w wyniku oddziaływania alkanotoli z metalami srebra wiąże się z ważnymi zmianami w charakterze przejść elektronowych.



Rysunek 7 Widma absorpcyjne obliczone w ramach TD-DFT dla serii klasterów $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{S}_8$ oraz $\text{Ag}_3\text{In}_3\text{S}_{10}$. Widna dla klasterów stechiometrycznych zamieszczono na dole rysunku.

edity

Wzbudzenie elektronów niewiązanych prowadzi bowiem do przejść typu $n \rightarrow \pi^*$, które charakteryzują się stosunkowo niską wartością siły oscylatora oraz charakterem typowym dla przejść z przeniesieniem ładunku. Przejścia tego typu widoczne są bardzo wyraźnie na typowych widmach absorpcyjnych KK w obszarze ogona Urbacha. Wiązanie molekuly alkanotoli ze srebrem prowadzi do wyraźnego ustabilizowania się struktury klasterów oraz redukcji wiązań między-siarkowych. Na podstawie widm absorpcyjnych zaobserwowano również wyraźne zawężanie pasma absorpcyjnego dla klasterów, dla których liczba ligandów była zgodna z liczbą atomów siarki w strukturze klasterów, przyjmując postać zgodną z układami stechiometrycznymi (rys. 7). Widma te w sposób jednoznaczny wskazują na wpływ elektronów niewiązanych na formowanie poziomów elektronowych lokujących się w przerwie HOMO-LUMO prowadzących do obserwacji nisko-elektronowych przejść elektronowych, a tym samym do wyraźnego rozmycia pasma absorpcyjnego KK AgInS_2 . Wyniki uzyskane w ramach pracy B6 stanowią podstawę do głębszego zrozumienia mechanizmów rekonstrukcji powierzchniowej, jak również potencjalnych możliwości pasywacji powierzchniowych poziomów defektowych w KK grupy I-III-VI.

(B5) B. Cichy*, D. Wawrzynczyk, M. Samoc, W. Strek, *Electronic properties and third-order optical nonlinearities in tetragonal chalcopyrite AgInS_2 , $\text{AgInS}_2/\text{ZnS}$ and cubic spinel AgIn_5S_8 , $\text{AgIn}_5\text{S}_8/\text{ZnS}$ quantum dots*, *Journal of Materials Chemistry C*, 5 (2017) 149-158

Związki potrójne grupy I-III-VI cechują się szeregiem unikalnych właściwości, których nie daje się zaobserwować dla dobrze znanych układów binarnych grupy II-VI lub III-V. Jednym z przykładów może być wyjątkowo łagodny wpływ poziomów defektowych na elektryczne właściwości transportowe.²³ O ile obecność głębokich defektów w strukturze związków II-VI prowadzi zwykle do znaczącego podniesienia rezystywności, o tyle obecność głębokich defektów w związkach I-III-VI jest elektrycznie neutralna. Łagodny charakter defektów odnośnie przewodnictwa elektrycznego jest niewątpliwą zaletą związków I-III-VI, co w sposób bezpośredni przekłada się na ich sukces technologiczny w produkcji ogniw słonecznych o wysokich sprawnościach. Uważa się, iż wyjątkowa stabilność strukturalna tych związków jest efektem wzajemnego parowania/klasterowania defektów punktowych prowadzącego do formowania wyższego rzędu elektrycznie neutralnych układów odpowiedzialnych jednocześnie za stabilność strukturalną tych związków. Uważa się również, iż wynikiem parowania defektów, jest możliwość formowania szeregu stabilnych związków niestechiometrycznych postaci $\text{A}^{\text{I}}\text{B}_3^{\text{III}}\text{X}_5^{\text{VI}}$ lub $\text{A}^{\text{I}}\text{B}_5^{\text{III}}\text{X}_8^{\text{VI}}$.

W niniejszej pracy (B5) skupiłem się na syntezie oraz analizie porównawczej stechiometrycznych kropek AgInS_2 oraz stabilnych fazowo niestechiometrycznych KK AgIn_5S_8 . Badania te dotyczyły obliczenia oraz analizy struktury pasmowej obu układów, jak również pomiaru trzeciorzędowych nieliniowości optycznych. Szczególną uwagę poświęciłem analizie wpływu powierzchni odnosząc wyniki do tych samych struktur KK, które poddałem modyfikacji powierzchniowej tj. $\text{AgInS}_2/\text{ZnS}$ oraz $\text{AgIn}_5\text{S}_8/\text{ZnS}$. Wszystkie badane nanocząstki syntezowałem z wykorzystaniem metod mokrej chemii, w szczególności reakcji metatezy metalo-tiofanów z wstrzykiwanym na gorąco prekursorem siarki. Koloidalne KK modyfikowane powierzchniowo uzyskiwano poprzez wygrzewanie wcześniej wytworzonych KK w obecności jonów Zn^{2+} . Więcej szczegółów dotyczących procedury syntezy można znaleźć w pracy (B5). Zagadnienia te mają kluczowe znaczenie, dla głębszego zrozumienia charakteru przerwy wzbronionej obu układów, udziału wybranych orbitali atomowych w tworzeniu wierzchołka pasma walencyjnego (ang. valence band maximum, VBM), jak również oczekiwanych zmian struktury pasmowej przy przejściu do struktur niskowymiarowych. Zaproponowany przeze mnie układ niestechiometryczny typu $\text{A}^{\text{I}}\text{B}_5^{\text{III}}\text{X}_8^{\text{VI}}$ jest interesujący z co najmniej kilku powodów. W przeciwieństwie do tetragonalnej struktury chalkopiryty, związki AgIn_5S_8 krystalizują w układzie regularnym typu spinelu. Typowa komórka elementarna $\text{A}^{\text{I}}\text{B}_5^{\text{III}}\text{X}_8^{\text{VI}}$ zawiera 101 atomów z czego 4/5 atomów indu (In) lokowanych jest w położeniach oktaedrycznych. Pozostała 1/5 atomów indu rozmieszczona jest w sposób losowy w położeniach tetraedrycznych wraz z atomami srebra zgodnie z ogólną formułą $(\text{AgIn})_t(\text{In}_4)_o\text{S}_8$. Zmiana symetrii oraz obecność atomów indu w położeniach oktaedrycznych musi zatem mieć istotny wpływ na położenie oraz charakter VBM, co ma istotne znaczenie również dla struktur niskowymiarowych takich jak kropki kwantowe. Obliczenia struktury pasmowej przeprowadzono w ramach DFT, wykazały one, iż VBM dla struktury tetragonalnej (t-AIS) dominowany jest udziałem orbitali p-elektronowych. Dotyczy to głównie orbitali 3p pochodzących od atomów siarki (S). Daje się również zauważyć wyraźny wpływ orbitali d-elektronowych związanych z atomami srebra tj. 4d Ag sięgającego ok. 4.5 eV w głąb pasma walencyjnego. Uwzględnienie hybrydyzacji typu p-d ma tu główny wpływ na położenie energetyczne VBM oraz wyraźną redukcję przerwy energetycznej w porównaniu do analogów binarnych grupy II-VI. Oddziaływanie Kulombowskie między zlokalizowanymi orbitalami srebra modelowałem w ramach DFT+U z poprawką Hubbarda na poziomie 10 eV. Podejście to pozwoliło uzyskać wartość przerwy energetycznej, którą można uznać za zgodną z wartościami uzyskiwanymi eksperymentalnie. Poziomy d-elektronowe indu lokowane są typowo głęboko w paśmie walencyjnym ok. 18 eV poniżej VBM. Dla struktury chalkopiryty, wierzchołek pasma przewodnictwa (ang. conductive

band maximum, CBM) formowany jest głównie z poziomów s-elektronowych siarki. Podobnie jak dla siarki, orbitale 5s Ag są również wypchnięte do pasma przewodnictwa. Fakt ten może mieć związek ze stabilizacją stopnia utlenienia Ag^+ w strukturze AgInS_2 . Nieco inny charakter VBM daje się zaobserwować dla spinelu $(\text{AgIn})_t(\text{In}_4)_o\text{S}_8$. Dla tego typu struktury wskazano na wyraźną dominację poziomów pochodzących od atomów indu zlokalizowanych w położeniach tetraedrycznych, dominujących wierzchołek pasma walencyjnego.

Charakterystyki dyspersyjne efektywnego przekroju czynnego na absorpcję dwufotonową σ_2 , które zostały wyznaczone metodą Z-scan, wykazują na wyższą absorpcję dwufotonową dla KK t-AIS znajdującą się na poziomie 3160 GM. Wartości normalizowane względem masy molowej M_w pojedynczej KK wskazują jednak na korzyść układu c-AIS dla których σ_2/M_w wynoszą kolejno 0.03 oraz 0.05. Zaobserwowano również wyraźny wzrost σ_2 dla stopów postaci t-AIS/ZnS. Różnica ta w porównaniu do t-AIS wynosiła $\Delta\sigma_2 = 542$ GM. Wzrost wartości σ_2 w stosunku do KK niemodyfikowanych można zatem upatrywać w ściślejszej lokalizacji wzbudzeń ekscytonowych w wyniku lokalnie zmodyfikowanych właściwości powierzchni. Najważniejszym wnioskiem z pracy B5 było potwierdzenie możliwości syntezy nanocząstek postaci AgIn_5S_8 . Jest to o tyle istotne, iż w strukturze typu spinelu (położenia oktaedryczne) możliwe jest lokowanie jonów ziem rzadkich co może okazać się niezwykle interesujące pod względem syntezy nowego typu aktywnych optycznie nanomateriałów magnetycznych. Wskazano również na możliwość pasywacji stanów powierzchniowych w wyniku wiązania jonów cynku oraz wyraźny wpływ tego typu pasywacji na wzrost przekroju czynnego na absorpcję dwufotonową.

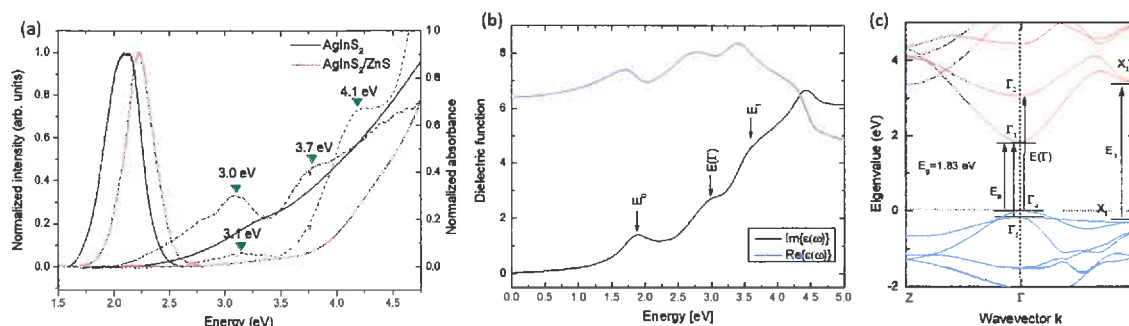
(B4) B. Cichy*, R. Rich, A. Olejniczak, Z. Gryczynski, W. Strek, *Two blinking mechanisms in highly confined AgInS_2 and $\text{AgInS}_2/\text{ZnS}$ quantum dots evaluated by single particle spectroscopy*, *Nanoscale* 8, (2016) 4151-4159

W ujęciu chronologicznym, praca B4 jako pierwsza podejmuje tematykę charakteryzacji spektroskopowej pojedynczych KK półprzewodników grupy I-III-VI. W pracy tej po raz pierwszy przedstawiono wyniki dotyczące aktywności optycznej poziomów defektowych obecnych w pojedynczej kropce kwantowej, co pozwoliło na głębsze zrozumienie ich wpływu na kinetykę relaksacji stanów wzbudzonych oraz powiązanie ich aktywności z obserwowanymi odstępstwami od pierwszo-rzędowego prawa zaniku dla uwięzionych kwantowo półprzewodników grupy I-III-VI. Badania te zostały przeprowadzone dla jednego z głównych reprezentantów grupy, jakim jest siarczek indowo-srebrowy AgInS_2 (AIS). W pracy zwróciłem szczególną uwagę na udział stanów powierzchniowych oraz

Głócy

możliwości ich pasywacji ma drodze chemicznej modyfikacji powierzchni za pośrednictwem jonów heterogennych tj. Zn^{2+} . Przedstawione wyniki zostały uzyskane dzięki współpracy jaką realizuję z prof. Zygmuntem Gryczynskim z Texas Christian University, Fort Worth USA, w ramach stażu który odbyłem w sierpniu 2014 roku.

Koloidalne roztwory kropek kwantowych AIS syntezowałem w reakcji metatezy z wykorzystaniem prekursora siarkowego wstrzykiwanego na gorąco, pełniącego rolę inicjatora reakcji. Syntezę prowadziłem w środowisku beztlenowym przy obniżonym ciśnieniu (< 8 hPa). 1-dodekanotiol (DDT) został wykorzystany w roli rozpuszczalnika, w którym prowadzono syntezę, jak również jako ligand stabilizujący wytworzone nanocząstki. W wyniku reakcji tiolanów srebra(I) i indu(III) z siarką rozpuszczoną w DDT otrzymano koloidalny roztwór kropek kwantowych AIS, który finalnie oczyszczono oraz zdyspergowano w chloroformie. Połowę tak przygotowanej próbki przeznaczono na referencję natomiast drugą połowę poddano modyfikacji celem uzyskania stopu postaci $\text{AgInS}_2/\text{ZnS}$. Stop półprzewodnikowy postaci $\text{AgInS}_2/\text{ZnS}$ uzyskano poprzez niskotemperaturowe (120°C) wygrzewanie KK AIS w obecności jonów cynku(II) w 20 cm^3 DDT w czasie 15 min.⁴⁵

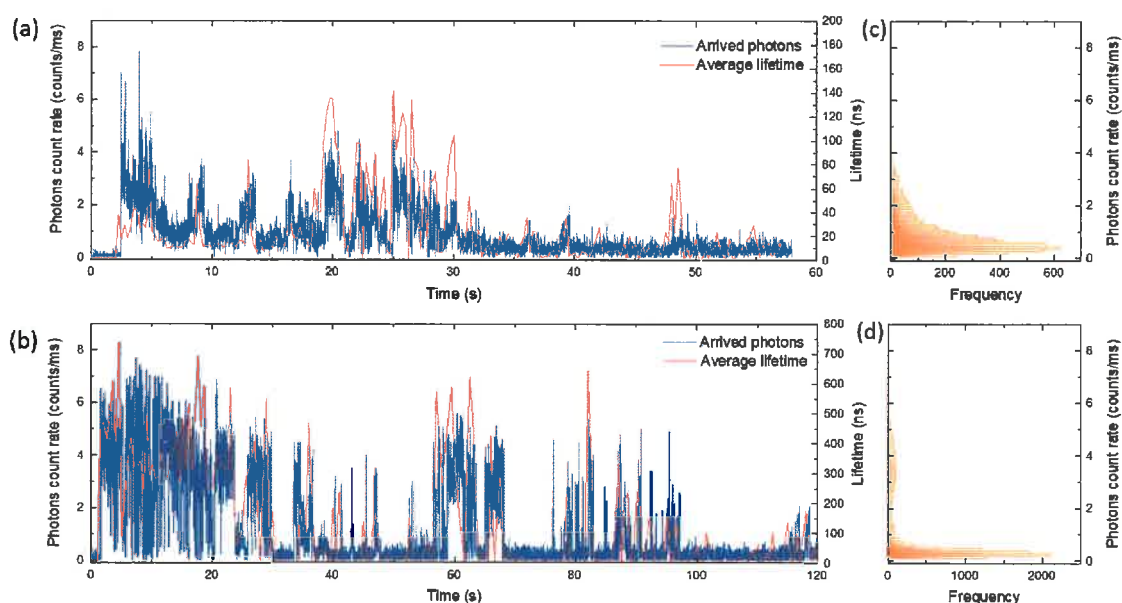


Rysunek 8 (a) Reprezentatywne widma absorpcji o fotoluminescencji uzyskane dla kropek kwantowych AgInS_2 (czerwony) oraz ich odpowiedników modyfikowanych powierzchniowo $\text{AgInS}_2/\text{ZnS}$ (czarny) Linia przerywaną przedstawiono wartości pierwszych pochodnych widm absorpcji. (b) Dyspersja części rzeczywistej i urojonej funkcji dielektrycznej oraz (c) reprezentacja struktury pasmowej obliczone dla kryształu AgInS_2 krystalizującego w układzie chalkopirytu.

Analizę kształtu, rozmiaru oraz struktury krystalicznej wytworzonych nanocząstek prowadzono w oparciu o metody obrazowania za pośrednictwem elektronowej mikroskopii transmisyjnej (ang. transmission electron microscopy, TEM). Na podstawie przeprowadzonej analizy stwierdziłem iż średni wymiar KK AIS wynosił $2.8\text{ nm} \pm 0.2\text{ nm}$ natomiast KK stąpianych z cynkiem $3.5\text{ nm} \pm 0.3\text{ nm}$. Strukturę krystaliczną wytworzonych KK zidentyfikowano jako strukturę chalkopirytu, krystalizującą w układzie tetragonalnym, w grupie przestrzennej $I\bar{4}2d$ (122). Wpływ potencjału ograniczającego na właściwości

Aditya

optyczne wytworzonych nanocząstek jest wyraźnie widoczny na przedstawionych widmach absorpcji (rys. 8a). Dla obu przygotowanych próbek zaobserwowano wyraźne przesunięcie ($>1,0$ eV) pasma absorpcyjnego w stosunku do energii charakterystycznej dla przejścia prostego E_0 w kryształ AgInS₂ o strukturze chalkopirytu (rys. 8b, c). Dodatkowo, zaobserwowano wyraźne przesunięcie (160 meV) w kierunku wyższych energii dla pasma absorpcyjnego KK typu AIS/ZnS. Widma fotoluminescencji (PL) wykazują również wyraźne zmiany dla kropek AIS/ZnS związane z przesunięciem (110 meV) maksimum pasma emisyjnego w kierunku wyższych energii, jak również wyraźnym zawężeniem ($\Delta FWHM = 65.2$ meV) pasma w stosunku do KK AIS.



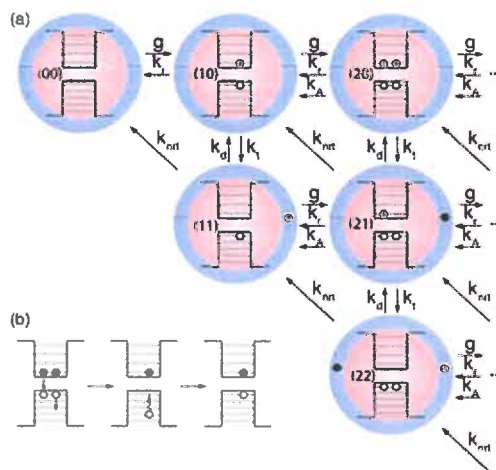
Rysunek 9 Ślady fotoluminescencji uzyskane z pomiaru pojedynczej kropki kwantowej (a) AgInS₂ oraz (b) odpowiednika modyfikowanego powierzchniowo AgInS₂/ZnS. Czerwoną linią przedstawiono zmianę średniego czasu życia τ_{av} obliczanego dla 50 ms przedziałów czasowych. Rozkłady empiryczne liczby fotonów detekowanych dla danego przedziału zliczeń przedstawiono odpowiednio na rysunkach (c) i (d).⁴⁵ Jako wzbudzenia użyto lasera piko-sekundowego $\lambda=470$ nm.

Przesunięcie oraz zawężenie pasma emisji jest wynikiem wymiany kationów powierzchniowych oraz formowania się struktury stopu typu AIS/ZnS. Należy zatem zwrócić uwagę na dość wyraźną redukcję rozmiarów rdzenia AIS, jak również poprawioną lokalizację elektronów w wyniku obecności stopu o zdecydowanie szerszej przerwie wzbronionej. Na podstawie obliczeń numerycznych prowadzonych w ramach teorii DFT wskazałem również na wyraźne porządkowanie struktury chalkopirytu na skutek

Bolecy

powierzchniowej wymiany kationów. Mechanizm ten powinien być obserwowalny w sposób pośredni jako minimalizacja kanałów rekombinacji powierzchniowej.

Kinetykę relaksacji stanów wzbudzonych badałem metodą charakteryzacji spektralnej pojedynczych KK. Wykorzystałem do tego celu technikę skorelowanego w czasie zliczania pojedynczych fotonów (ang. time correlated single photon counting, TCSPC) emitowanych z pojedynczych emiterów kwantowych. Reprezentatywne widma śladów fotoluminescencji zmierzonych dla KK AIS oraz AIS/ZnS przedstawiono na **rys. 9**. Ślady te wskazują na wyjątkowo zaburzony charakter emisji z nanocząstek AIS. Na podstawie przedstawionego widma można zaobserwować, iż KK AIS przez większość czasu przebywają w tzn. stanie ciemnym, który charakteryzuje się niemal całkowitym brakiem emisji fotonów. Obecność stanów jasnych odpowiadający efektywnej emisji fotonów jaka przypada na każdy przedział zliczeń (ang. binning time; 500 ms dla danych z **rys. 9**) jest natomiast wyjątkowo niska. Na podstawie uznanej obecnie interpretacji uznaje się, iż stan jasny jest wynikiem radiacyjnej rekombinacji ekscytynu.^{46,47} Stan ciemny jest natomiast związany z efektywną relaksacją niepromienistą. Należy jednak pamiętać, iż w stanie ciemnym kropka nadal wykazuje zdolność absorpcji fotonu.⁴⁶ Obserwowany charakter emisji wskazuje na wyjątkowo efektywny kanał rekombinacji niepromienistej. Na podstawie przeprowadzonych pomiarów zaobserwowałem, iż w czasie pierwszych pięciu sekund KK AIS charakteryzuje dość ustalony charakter migotania, dla której stan jasny przerywany jest szeregiem krótkich stanów ciemnych. Zdolność emisji fotonów maleje



Rysunek 10 (a) Procesy fizyczne odpowiadające za migotanie kropki kwantowej. (b) Rekombinacja typu Auger w kropce kwantowej. Ilustracja zaczerpnięta z Phys. Rev. B 84, 125317 (2011)

również z czasem gdzie powrót KK do równowagi ładunkowej przedzielony jest długimi stanami ciemnymi. W każdym z tych momentów KK wykazuje zdolność do absorpcji fotonów ze źródła wzbudzającego jednak nie jest zdolna do emisji (**rys. 10**). Bardzo charakterystyczną cechą KK AIS jest ich ograniczony czas wykorzystania. Po czasie tym, pojedyncza KK nie powraca już do równowagi ładunkowej tracąc zdolność emisji w sposób całkowity. Dla zmodyfikowanych powierzchniowo KK AIS/ZnS wykazałem, iż na charakter emisji w dużym stopniu ma wpływ powierzchnia. Wskazuje się tu głównie na defekty powierzchniowe związane w sposób

bezpośredni z koniecznością minimalizacji energii powierzchniowej związanej ze stanem ładunkowym powierzchni. Obecność siarki ma w tym przypadku niezwykle istotne znaczenie. Ze względu na charakter chemiczny siarki stan ładunkowy powierzchni KK AIS jest w znacznym stopniu minimalizowany na drodze tworzenia mostków di-siarczkowych, jak również ich wyższych oligomerów. Nie bez znaczenia pozostaje również specyficzny charakter oddziaływania chemicznego między zamkniętymi powłokowymi orbitalami srebra $4d^{10}$ oraz donorowego liganda jakim jest grupa S^{2-} . Wynikiem tego jest możliwość tworzenia szeregu stabilnych struktur, które w sposób istotny przyczyniają się do minimalizacji stanu ładunkowego powierzchni oraz jej istotnej rekonstrukcji strukturalnej. Wymiana kationów powierzchniowych na jony cynku wydaje się mieć w związku z tym istotne znaczenie spektroskopowe wykraczające poza typowe oczekiwania wynikające z lepszego ograniczenia funkcji falowej wewnątrz nanocząstki. Charakterystyka pojedynczych KK AIS/ZnS wykazała, iż istotnie ma to wpływ na charakter ich emisji. Dla kropek AIS/ZnS zaobserwowałem zdecydowanie niższy udział stanów ciemnych oraz zwiększenie liczby emitowanych fotonów. Jest to bardzo dobrze widoczne na emipirycznych rozkładach prawdopodobieństwa detekcji fotonu w danym przedziale zliczeń (rys. 9c, d). Ponadto zaobserwowałem wydłużenie całkowitego czasu w jakim KK AIS/ZnS zdolna jest do emisji fotonów. Kropki AIS/ZnS charakteryzowały się również zdecydowanie szybszym powrotem zdolności emisyjnej oraz mniejszą liczbą stanów szarych dla których liczba fotonów przypadających na przedział zliczeń (binning time) jest zdecydowanie mniejsza od spodziewanej.

Obserwowane eksperymentalnie zachowanie się pojedynczych KK AIS i AIS/ZnS wskazuje na to, iż procesy relaksacji promienistej w tego typu strukturach są silnie zdominowane wydajnymi kanałami relaksacji niepromienistej. W pracy B4 wskazałem, iż tak silne zredukowanie prawdopodobieństwa relaksacji promienistej jest konsekwencją silnego zaburzenia stanu ładunkowego w pojedynczej kropce, wynikiem czego jest wzmocnienie kinetyki dla procesów wielocząsteczkowych tj. formowanie się naładowanych ekscytonów (trionów) oraz obecność mechanizmów Augerowskich prowadzących do efektywnego foto-ładowania nanocząsteczki. W pracy tej wskazałem również, iż efekt foto-ładowania jest głównym mechanizmem prowadzącym do zaniku zdolności emisyjnej w tego typu nanomateriałach. Należy również wziąć pod uwagę ewentualne procesy utleniania/redukcji które mogą również prowadzić do foto-chemicznego roztwarzania wytworzonych nanocząstek.

Alcy

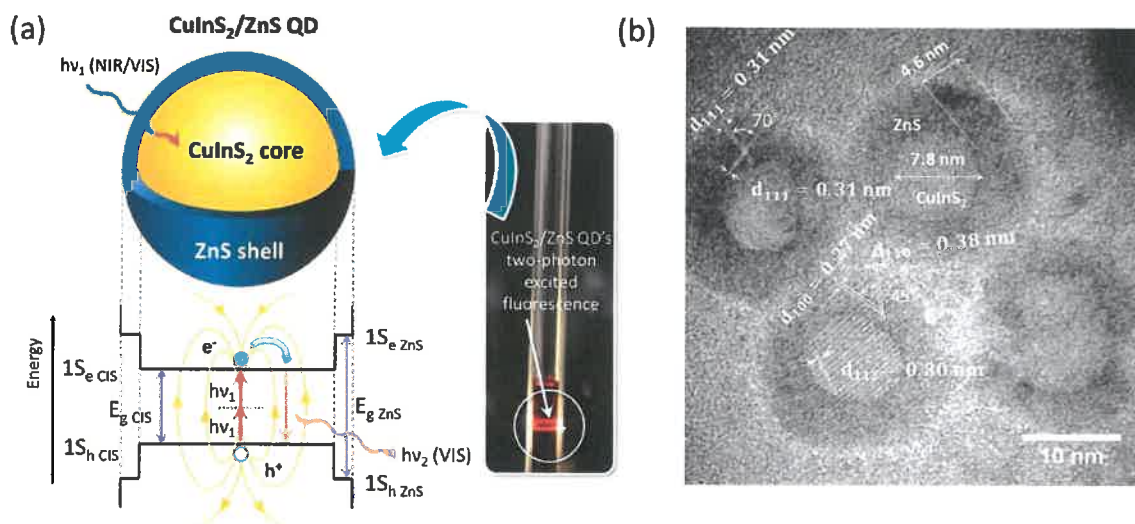
(B3) B. Cichy*, D. Wawrzynczyk, A. Bednarkiewicz, M. Samoc, W. Strek, *Optical nonlinearities and time-resolved luminescence in colloidal quantum-confined core-shell CuInS₂/ZnS heterostructures*, *RSC Advances* 4 (2014) 34065 – 34072

Dynamiczny rozwój technik mikroskopowych, w tym wysokorozdzielczego obrazowania luminescencji nakłada szereg nowych wymagań dotyczących stosowanych markerów luminescencyjnych. Coraz wyższe wymagania dotyczące poprawy stosunku sygnału do szumu (S/N) wiążą się z przesunięciem pasm emisyjnych stosowanych znaczników w kierunku tkankowych okien optycznych przypadających na zakres widmowy światła czerwonego oraz bliskiej podczerwieni. Przesunięcie to pozwala bowiem na redukcję poziomu tła pochodzącego od szeregu chromoforów tkankowych. Wraz z przesunięciem widm emisyjnych dla nowego typu znaczników luminescencyjnych, nakłada się również wymagania związane z wydłużeniem średniego czasu zaniku luminescencji τ_{av} powyżej 30 ns. Wymaganie to wydaje się być uzasadnione jeśli przyjąć, iż sprzężenie plazmonowo-ekscytonowe, czy też procesy Försterowskiego transferu energii prowadzą do drastycznego skrócenia τ_{av} . Stosowanie znaczników dla których $\tau_{av} < 30$ ns może więc prowadzić do poważnych problemów w interpretacji uzyskanych wyników. Z drugiej strony znaczne wydłużenie czasu zaniku np. powyżej 1 μ s, prowadzi do wyraźnych utrudnień aparaturowych gdyż stosowane obecnie techniki obrazowania czasów zaniku fluorescencji (ang. fluorescence lifetime imaging, FLIM) muszą być prowadzone dla wzbudzeń laserowych modulowanych z częstotliwością przekraczającą 1 MHz.

W przypadku super-rozdzielczej mikroskopii wielofotonowej dodatkowe wymogi związane są z efektywną absorpcją wielofotonową, jak również wysoką wartością wydajności kwantowej definiującej stosowalne przedziały przekroju czynnego na akcję dwu-fotonową. Ze względu na swoje właściwości optyczne, struktury niskowymiarowe związków I-III-VI wydają się być niezwykle interesującymi kandydatami do zastosowań w roli znaczników luminescencyjnych dla typowej mikroskopii luminescencyjnej, ale przede wszystkim dla mikroskopii wielofotonowej. Pasma emisyjne KK związków CuInS₂ ($E_g = 1.53$ eV dla kryształów), może być w sposób intencjonalny „przestrajane” w szerokim zakresie długości fal obejmujących zakres światła widzialnego (od ok. 550 nm), jak również bliskiej podczerwieni (ok. 810 nm). Materiały te charakteryzują się również wyjątkowo pożądanym czasem zaniku luminescencji mieszczącym się w zakresie 100 – 200 ns.³²

Moim wkładem naukowym, który został przedstawiony niniejszej pracy było podjęcie problematyki związanej z charakteryzacją trzeciorzędowych nieliniowości optycznych w KK CuInS₂ (CIS), jak również badania parametrów KK mających wpływ na wartości

przekrojów czynnych na akcję dwufotonową pod kątem potencjalnego zastosowania KK CIS w roli dwu-fotonowo wzbudzanych znaczników luminescencyjnych. Zwiększenie przekroju czynnego na absorpcję dwufotonową σ_2 uzyskałem na drodze chemicznej modyfikacji KK CIS, polegającej na wytworzeniu koloidalnych heterostruktur typu pierwszego.

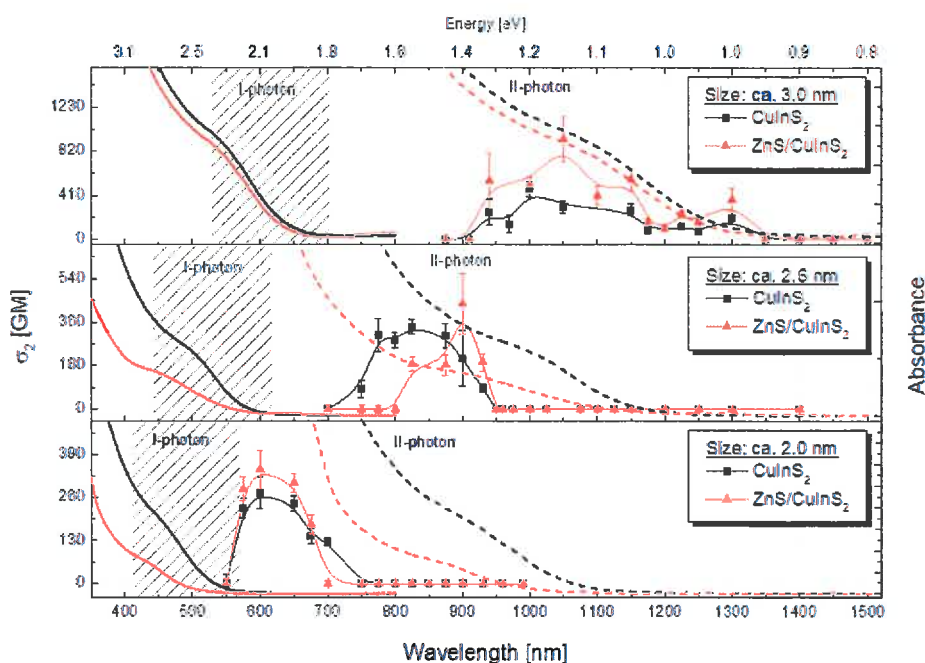


Rysunek 11 (a) Model struktury rdzeń-płaszcz typu-I, dla którego materiał opłaszczający charakteryzuje się wyższą wartością przerwy wzbronionej od materiału rdzenia. (b) Zdjęcie uzyskane za pośrednictwem transmisyjnego mikroskopu elektronowego (TEM) nanocząstek $\text{CuInS}_2/\text{ZnS}$ uzyskanych w trakcie syntezy.

Układ poziomów energetycznych dla heterostruktur typu I prowadzi do wzmocnionej lokalizacji wzbudzeń ekscytonowych w rdzeniu struktury niskowymiarowej (**rys. 11a**). Reprezentatywne zdjęcia KK CIS w układzie rdzeń/płaszcz zostały przedstawione na **rys. 11b**. Jakkolwiek ograniczenie symetrii wynikające z redukcji wymiaru przestrzennego nanocząstki prowadzi do wyraźnej kwantyzacji gęstości stanów przy granicy pasm, sam potencjał ograniczający nie stanowi wystarczająco efektywnej bariery dla fundamentalnych wzbudzeń ekscytonowych. Dodatkowe problemy wynikają również z konieczności minimalizacji stanu ładunkowego powierzchni, który prowadzi do istotnych zmian w strukturze oraz zaburzeniem potencjału krystalicznego. W przypadku związków potrójnych I-III-VI w postaci siarczków, minimalizacja stanu ładunkowego przebiega głównie w oparciu o aniony siarkowe S^{2-} oraz formowanie mostków disiarczkowych jak również ich wyższych oligomerów.⁴¹ W pracy B3 zaproponowałem, iż sytuację tą można poprawić poprzez izolację funkcji falowej obecnej w rdzeniu CIS potencjałem innego materiału charakteryzującego się zdecydowanie szerszą przerwą wzbronioną tj. ZnS.

Innymi słowy, zaproponowano wytworzenie KK typu pierwszego, dla których układ pasm powłoki zewnętrznej stanowi dodatkowy potencjał ograniczający.

Pomiary trzeciorzędowych nieliniowości optycznych zostały zrealizowane z wykorzystaniem techniki Z-skan. Za pośrednictwem tej techniki określono w sposób ilościowy część refrakcyjną $\Re\{\gamma\}$ oraz absorpcyjną $\Im\{\gamma\}$ dla zespolonej hiperpolaryzowalności trzeciorzędowej $\gamma(-\omega; \omega, -\omega, \omega)$. Charakterystyki dyspersyjne przekroju czynnego na absorpcję dwufotonową σ_2 zmierzono dla trzech par kropek kwantowych CuInS_2 oraz ich odpowiedników w postaci struktur rdzeń/płaszcz $\text{CuInS}_2/\text{ZnS}$, których średni wymiar wynosił kolejno 2.0 nm, 2.6 nm oraz 3.0 nm. Na podstawie danych eksperymentalnych potwierdziłem, iż przewidywane rozwiązanie w sposób istotny wpływa na zwiększenie przekroju czynnego na absorpcję dwufotonową. Wpływ obecności płaszcza ZnS na nieliniowe właściwości optyczne był najwyraźniej widoczny dla największych KK charakteryzujących się średnim wymiarem 3.0 nm, dla których σ_2 wzrosło niemal dwukrotnie. Dyspersję σ_2 , z odniesieniem do absorpcji w reżimie jednofotonowym oraz dla podwojonej długości fali przedstawiono na rys. 12.



Rysunek 12 Charakterystyki dyspersja przekroju czynnego na absorpcję dwu-fotonową σ_2 zmierzone dla trzech par kropek kwantowych CuInS_2 , $\text{CuInS}_2/\text{ZnS}$ o średnim wymiarze 2.0 nm, 2.6 nm oraz 3.0 nm. Charakterystyki dla samego rdzenia przedstawiono kolorem czarnym natomiast dla struktury rdzeń-płaszcz kolorem czerwonym. Przykładowe zdjęcia wytworzonych struktur rdzeń-płaszcz dla kropek kwantowych siarczku indowo-miedziowego zostały przedstawione na rys. 11.

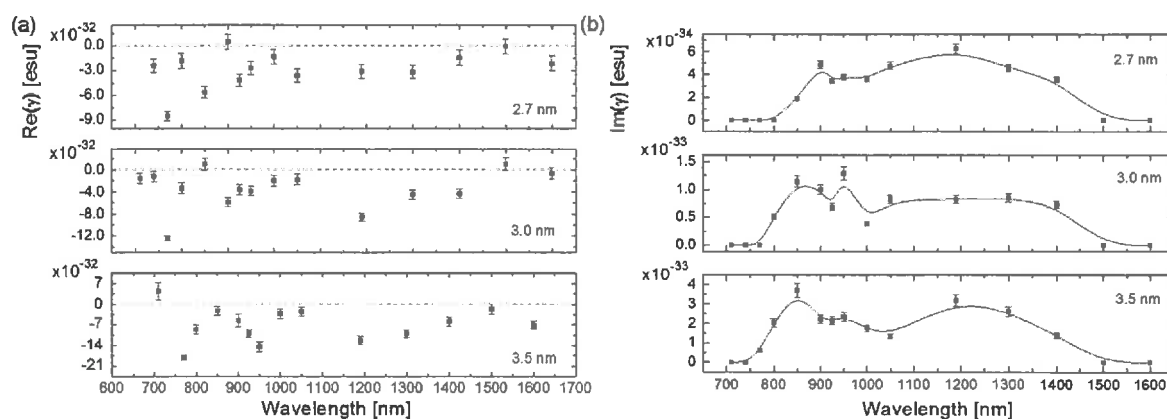
Wiadomo, iż uzyskanie wydajnej luminescencji przy wzbudzeniu dwu-fotonowym jest uzależnione zarówno od wartości przekroju czynnego na absorpcję dwu-fotonową σ_2 , jak również od wartości wydajności kwantowej. W związku z uwięzieniem przestrzennym ładunku, KK wrażliwe są na szereg czynników zewnętrznych, które mają duży wpływ na ich właściwości spektralne. Wykorzystanie dodatkowego potencjału ograniczającego ma zatem wpływ na zdecydowanie silniejszą lokalizację funkcji falowej elektronu lub dziury w obszarze rdzenia, co w sposób istotny minimalizuje procesy relaksacji niepromienistej. Uzyskane przeze mnie w pracy B3 wyniki wskazują na wyraźny wpływ warstwy płaszcza na wzmocnienie absorpcji dwu-fotonowej w KK $\text{CuInS}_2/\text{ZnS}$, jak również na istotne zawężenie szerokości pasma dla absorpcji dwu-fotonowej. Zachowanie to można tłumaczyć poprzez znaczną redukcję liczby poziomów defektowych i związaną z tym zmianę stanu ładunkowego powierzchni. Jest zatem prawdopodobne, iż wiązanie jonów grupy 12 tj. Zn^{2+} , Cd^{2+} , czy też Hg^{2+} prowadzi do ograniczonej rekonstrukcji powierzchni w KK CIS redukując liczbę wiązań disiarczkowych a tym samym liczbę poziomów defektowych lokalizujących się w przerwie HOMO-LUMO.

(B2) B. Cichy*, D. Wawrzynczyk, A. Bednarkiewicz, M. Samoc, W. Strek, *Third-order nonlinear optical response of CuInS_2 quantum dots - Bright probes for near-infrared biodetection*, *Applied Physics Letters* 102 (2013) 243702

W pracy B2 podjąłem problematykę charakteryzacji nieliniowych właściwości optycznych w uwięzionych kwantowo nanocząstkach typu CuInS_2 (CIS). Zagadnienia te były realizowane pod kątem potencjalnego zastosowania KK CIS w roli wydajnych markerów fluorescencyjnych dla technik obrazowania wielofotonowego. W ostatnim czasie można zaobserwować rosnący wzrost zainteresowania nowego typu markerami luminescencyjnymi pracującymi w zakresie światła czerwonego oraz bliskiej podczerwieni (NIR). KK grupy I-III-VI wykazują w tym zakresie szereg zalet związanych z bardzo małym wymiarem, możliwością strojenia widm emisji, w zakresie 600 nm – 800 nm, możliwością funkcjonalizacji oraz możliwością pracy przy wzbudzeniu dwu-fotonowym. Ze względu na intensywny rozwój mikroskopii dwu-fotonowej oraz ograniczoną liczbę nowego typu markerów zdolnych do pracy w zakresie wzbudzeń wielofotonowych przedstawienie ilościowych informacji w szerokim zakresie spektralnym dotyczących widm absorpcji wielofotonowej dla KK CIS, determinujących ich względny potencjał aplikacyjny w technikach obrazowania wielofotonowego jest niezwykle istotne, a jednocześnie niezbadane do tej pory w literaturze przedmiotu. W pracy B2 po raz pierwszy scharakteryzowałem widma absorpcji dwufotonowej, które zostały zmierzone w

szerokim zakresie spektralnym (700 nm – 1600 nm) dla trzech różnych koloidalnych KK CIS. Badania te wykonano z wykorzystaniem techniki Z-skan.⁴⁸ Za pośrednictwem tej techniki określono w sposób ilościowy część refrakcyjną $\Re\{\gamma\}$, oraz absorpcyjną $\Im\{\gamma\}$ dla zespolonej hiperpolaryzowalności trzeciorzędowej $\gamma(-\omega; \omega, -\omega, \omega)$.

Charakteryzowane KK CIS syntezowałem metodą termicznej dekompozycji prekursorów z wykorzystaniem jodku miedzi(I), octanu indu(III) oraz 1-dodekanotolu pełniącego jednocześnie rolę liganda stabilizującego oraz źródła siarki. Część rzeczywista oraz urojona dla trzeciorzędowej hiperpolaryzowalności γ koloidalnych dyspersji KK zostały obliczone przy założeniu addytywności nieliniowości pochodzących od ośrodka dyspergującego oraz fazy rozproszonej, jak również stosowności przybliżenia lokalnego pola Lorentza.^{49,50} Zastosowana w pracy reprezentacja wyników obejmuje przeliczenie $\Re\{\gamma\}$, $\Im\{\gamma\}$ oraz przekroju czynnego na absorpcję dwu-fotonową σ_2 w stosunku do pojedynczej KK. Podejście to pozwala na łatwe porównanie uzyskanych wartości między różnymi systemami uniezależniając badaczy od zmian wartości wynikającej ze stężenia badanej substancji w roztworze. Podejście to pozwala również na ekstrapolację wyników uzyskanych dla pojedynczej kropki do wartości charakterystycznych dla litego materiału makroskopowego. Reprezentatywne dyspersje σ_2 uzyskane dla KK CIS uzyskanych dla trzech różnych wymiarów (2,7 nm, 3,0 nm, 3,5 nm) przedstawiono na **rys. 13**.



Rysunek 13 Dyspersja (a) części rzeczywistej oraz (b) części urojonej dla zespolonej hiperpolaryzowalności γ zmierzonej dla kropek kwantowych CuInS₂ o wymiarach 2.7 nm, 3.0 nm, oraz 3.5 nm.

Jakkolwiek część refrakcyjna dla hiperpolaryzowalności γ zdominowana jest przez odpowiedź rozpuszczalnika (w tym przypadku chloroform), część absorpcyjna wykazuje wyraźne pasma wskazujące na proces absorpcji dwufotonowej. Pasma te obejmują

szeroki zakres długości fal od ok. 800 nm do ok. 1450 nm. Charakterystyczne szerokie pasmo w zakresie długofalowym jest najprawdopodobniej związane z procesami absorpcji przez poziomy defektowe co w wyraźny sposób koreluje w długimi ogonami absorpcji jednofotonowej. Uzyskane wartości dla $Im(\gamma)$ wskazują na wydajny proces absorpcji dwufotonowej co potwierdza słuszność zaprezentowanej w pracy B2 możliwości zastosowania tego typu materiałów w metodach super-rozdzielczej mikroskopii dwufotonowej.

(B1) B. Cichy*, A. Bednarkiewicz, W. Strek, *The study of time-resolved collective emission of CuInS₂ quantum dots in colloidal solutions*, *Journal of Optics* 15 (2013) 085303

Coraz szersze zainteresowanie zastosowaniem nisko-toksycznych KK grupy I-III-VI w roli nowej generacji markerów luminescencyjnych dla technik mikroskopii fluorescencyjnej wymaga głębszego zrozumienia kinetyki relaksacji stanów wzbudzonych w tego typu nanocząstkach. Skomplikowana kinetyka relaksacji związana z pułapkowaniem elektronów oraz dziur przez liczne poziomy defektowe, wpływ potencjału powierzchniowego, nieskompensowania ładunkowego powierzchni, czy też zaburzenie bilansu ładunkowego w KK prowadzą do silnego odstępstwa od pierwszorzędowego prawa zaniku luminescencji. Odstępstwa te stanowią istotny problem w przypadku wykorzystania tego typu KK do pośredniej analizy procesów fizycznych, chemicznych oraz biologicznych. Dotyczy to przykładowo Förster-owskiego transferu energii, dla którego analiza zmiany dynamiki zaniku luminescencji donora wykorzystywana jest do oceny dynamiki molekularnej. Wiadomo również, iż Förster-owski transfer energii, oddziaływanie KK – KK, czy też oddziaływanie nanocząstki emitera z plazmonem prowadzi do nie eksponencjalnych zaników luminescencji. Badanie tego typu mechanizmów z wykorzystaniem KK grupy I-III-VI wydaje się zatem mocno utrudnione. Brak wyraźnych przesłanek fizycznych wskazujących na stosowalność konkretnych modeli matematycznych opisujących mierzone zaniki prowadzi do dalszych komplikacji. W pracy B1 skupiłem się więc na podjęciu problematyki analizy czasowo-rozdzielczych widm fotoluminescencji uzyskanych w ramach kolektywnej odpowiedzi koloidalnych kropek kwantowych siarczku indowo-miedziowego (CuInS₂). KK CuInS₂ (CIS) otrzymałem metodą termicznej dekompozycji prekursora. Szersze informacje odnośnie zastosowanej procedury można znaleźć w treści publikacji (B1). Pomiar czasowo-rozdzielczych widm fotoluminescencyjnych (ang. time resolved photoluminescence, TRPL) realizowałem z wykorzystaniem kamery smugowej Hamamatsu C5677 o rozdzielczości czasowej 14 ps. W roli wzbudzenia wykorzystano regeneracyjny

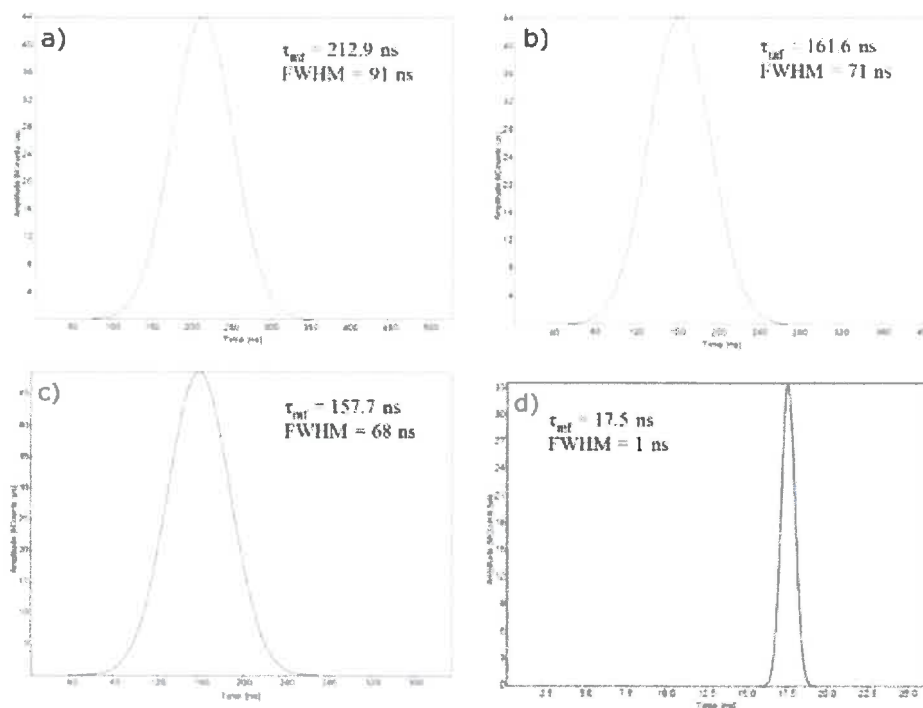
wzmacniacz femtosekundowy pompowany z lasera tytanowo-szafirowego Coherent Libra (100 fs przy 1 kHz), pracujący z parametrycznym wzmacniaczem optycznym (OPA) Coherent Opera Solo. KK mierzono w postaci układów koloidalnych o średnim wymiarze ziarna 3.4 nm, 3.0 nm oraz 2.9 nm. Ze względu na typowe dla KK I-III-VI, czasowe zmiany maksimum pasma emisyjnego, wykorzystanie kamery smugowej analizującej wybrany zakres spektralny, w porównaniu do detektora punktowego pracującego dla pojedynczej długości fali jest w pełni uzasadniony. Krzywa zaniku fotoluminescencji $f(t)$ definiująca histogram reprezentujący zmiany dystrybucji czasu detekcji fotonów emitowanych po impulsie wzbudzającym była definiowana dla maksimum pasma emisyjnego rejestrowanego dla czasu t_0 . W przypadku pierwszorzędowego prawa zaniku, prędkość depopulacji stanów wzbudzonych jest stała w czasie, co w przypadku pomiaru zaników luminescencji prowadzi do zależności (1)⁵¹

$$f(t) = \alpha \Gamma_{rad} e^{(-\Gamma_{tot} t)}, \quad (1)$$

gdzie parametr α reprezentuje zdolność układu pomiarowego do zbierania fotonów, Γ_{rad} reprezentuje parametr procesów radiacyjnych, natomiast $\Gamma_{tot} = \Gamma_{rad} + \Gamma_{nrad}$. Rejestracja nie eksponencjalnych zaników musi zatem wiązać się z więcej niż jednym parametrem procesu. Uwzględnienie rozkładu parametrów gamma można wiązać z wieloma przyczynami. Można tu rozważać efekty wynikające z dystrybucji rozmiaru KK, oddziaływania z otoczeniem, czy też różne mechanizmy relaksacji promienistej w ramach pojedynczego emitera. Znając liczbę różnych emiterów, czy też liczbę dróg rekombinacji, model ten zwykle rozszerza się o kolejne parametry procesu, co prowadzi do modeli multi-eksponencjalnych. Podejście to jakkolwiek słuszne dla wielu układów o znanej liczbie parametrów, wydaje się być niestosowne odnośnie układów koloidalnych KK I-III-VI. Przyjętym przeze mnie rozwiązaniem była adaptacja modelu statystycznego przedstawiona przez A. F. van Driel-a i in.⁵¹, który uwzględnia znany rozkład statystyczny dla parametrów procesu. Model ten opisany jest równaniem (2)⁵¹

$$f(t) = \int_0^\infty \sigma(\Gamma_{tot}) e^{(-\Gamma_{tot} t)} d\Gamma_{tot}, \quad (2)$$

gdzie $\sigma(\Gamma_{tot})$ reprezentuje znany rozkład parametrów stanu (np. rozkład normalny). W związku z tym, iż wzrost KK jest procesem stochastycznym, wydaje się być uzasadnionym, iż zmiany parametrów procesu wynikające ze zmiany wymiaru KK powinny być modelowane za pośrednictwem rozkładu normalnego. Podejście to zastosowałem w niniejszej pracy a reprezentatywne przykłady tego typu rozkładów dla czterech różnych roztworów koloidalnych KK przedstawiono na **rys 14**.



Rysunek 14 Reprezentacja rozkładów normalnych czasów zaniku luminescencji uzyskanych dla kropek kwantowych CuInS₂ o średnim wymiarze (a) 3.4 nm, (b) 3.0 nm, (c) 2.9 nm oraz (d) 2.8 nm. Na wykresach zaznaczono szerokość połówkową rozkładu, jak również wartość oczekiwaną.

Generalizacja opisu krzywych zaniku za pośrednictwem ciągłych rozkładów czasów życia wydaje się być w przypadku tego typu emiterów metodą z wyboru. Przedstawione przeze mnie w pracy B1 podejście pozwala na wykorzystanie KK do analizy ilościowej wybranych oddziaływań bez konieczności identyfikacji wybranych parametrów modelu z fizycznymi mechanizmami zachodzącymi w pojedynczych KK.

Podsumowanie

Przedstawione osiągnięcie naukowe, obejmujące cykl prac od B1 do B7, dotyczy szerokiego (zarówno eksperymentalnego jak i teoretycznego) ujęcia problematyki właściwości optycznych oraz fizykochemii defektów w niskowymiarowych strukturach związków potrójnych grupy I-III-VI. Mój warsztat naukowy rozwinięty po uzyskaniu stopnia naukowego doktora obejmował bowiem zarówno obliczenia teoretyczne w oparciu o teorię DFT, optymalizację metod syntezy półprzewodnikowych KK typu AgInS₂ oraz CuInS₂, jak również planowanie, wykonanie oraz analizę wyników badań eksperymentalnych, głównie zaawansowanych pomiarów spektroskopowych. Prace

teoretyczne wskazane w cyklu dotyczą modelowania numerycznego wybranych klasterów metalo-organicznych dla systemu A-In-X, gdzie A = Cu, Ag a X = S, Se. W szczególności, rozwiązałem problem doboru par typu baza-funkcjonał, które charakteryzują się najmniejszą wartością błędu dla obliczeń numerycznych prowadzonych w ramach teorii funkcjonału gęstości. Na podstawie wyników numerycznych wskazałem również na istotny wpływ wiązania alkanotiole na strukturę energetyczną klasterów $\text{Ag}_x\text{In}_x\text{S}_y$. Opisałem główne mechanizmy minimalizacji stanu ładunkowego powierzchni dla siarczków indowo-srebrowych podkreślając dojmujący udział atomów srebra w procesach rekonstrukcji powierzchniowej, jak również wkład wiązań disiarczkowych na formowanie niskoenergetycznych poziomów defektowych.

Przedstawione prace eksperymentalne dotyczą natomiast, zarówno syntezy oraz kompleksowej charakteryzacji optycznej (uwzględniającej efekty liniowe i nieliniowe) niskowymiarowych nanocząstek głównych reprezentantów grupy I-III-VI, tj. siarczków indowo-srebrowych, siarczków indowo-miedziowych, jak również ich pochodnych obejmujących stopy półprzewodnikowe, związki niestechiometryczne oraz układy heterostruktur typu rdzeń/płaszcz. Główną uwagę w analizie uzyskanych wyników poświęciłem kinetyce relaksacji stanów wzbudzonych, określeniu wpływu poszczególnych defektów na właściwości optyczne otrzymywanych nanomateriałów oraz możliwościom intencjonalnej modyfikacji powierzchniowych stanów defektowych, co również może mieć odwzorowanie w charakterystykach optycznych.

Badania prowadziłem z wykorzystaniem nowoczesnych metod spektroskopowych obejmujących femtosekundową spektroskopię czasowo-rozdzielczą, jak również techniki spektroskopowe wykorzystywane do pomiaru pojedynczych nanocząstek. Na podstawie prowadzenia pomiarów z pojedynczych KK udało mi się wykazać, iż głównym kanałem relaksacji niepromienistej są relaksacje trionowe, których wynikiem jest czasowe zaburzenie bilansu ładunkowego w pojedynczej kropce będące bezpośrednim wynikiem długiego pułapkowania fundamentalnych wzbudzeń. Mechanizmy te w sposób istotny limitują efektywność przejść radiacyjnych a tym samym wydajność kwantową KK AgInS_2 . W przeprowadzonych badaniach eksperymentalnych nie ograniczałem się wyłącznie do wzbudzeń z zakresu liniowego. Na podstawie wyników pomiarów przeprowadzonych we współpracy z grupą Profesora Samocia z Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej przeprowadziłem spektralnie rozdzielczą analizę przekroju czynnego na absorpcję dwufotonową dla szerokiej palety KK grupy I-III-VI obejmując związki stechiometryczne krystalizujące w strukturze chalkopiryty, jak również układy niestechiometryczne postaci $\text{A}^{\text{I}}\text{B}_5^{\text{III}}\text{S}_8$ krystalizujące w strukturze spinelu. Badania te obejmowały zarówno KK niemodyfikowane, jak również układy typu rdzeń/płaszcz.

Analizując otrzymane wyniki pomiarowe wskazałem na istotny wpływ poziomów defektowych na efektywność procesów absorpcji dwufotonowej. Na podstawie badań eksperymentalnych pokazałem również, iż materiały te nadają się do roli bio-znaczyków luminescencyjnych dla których pasma absorpcji/emisji mogą być „strojone” w szerokim zakresie spektralnym obejmujących zakres widzialny, jak również zakres bliskiej podczerwieni. Ze względu na wysokie wartości przekroju czynnego na absorpcję dwufotonową, KK związków potrójnych mogą z powodzeniem zostać wykorzystane w roli technikach super-rozdzielczej mikroskopii dwufotonowej.

Opisane w Autoreferacie wyniki badań stanowią w moim mniemaniu znaczący wkład w dziedzinę fizyki procesów optycznych zachodzących w półprzewodnikowych układach potrójnych oraz bezkadmowych KK, mogą się jednocześnie przyczynić do dalszego rozwoju badań nad tego typu materiałami, a tym samym w przyszłości pokazać ich nowe możliwe zastosowania.

Literatura

1. Ohtsu, M. *Dressed Photons: Concepts of Light-Matter Fusion Technology*. (Springer Berlin Heidelberg, 2013).
2. Loss, D., DiVincenzo, D. P. & DiVincenzo, P. Quantum computation with quantum dots. *Phys. Rev. A* **57**, 120–126 (1997).
3. Xing, Y. & Rao, J. Quantum dot bioconjugates for in vitro diagnostics & in vivo imaging. *Cancer Biomark* **4**, (2008).
4. Albrecht, R. F., Reeves, C. R. & Steele, N. C. Artificial neural nets and genetic algorithms : proceedings of the international conference in Innsbruck, Austria, 1993. in (Springer-Verlag, 1993).
5. Medintz, I. L., Uyeda, H. T., Goldman, E. R. & Mattoussi, H. Quantum dot bioconjugates for imaging, labelling and sensing. *Nat Mater* **4**, 435–446 (2005).
6. Harrison, P. *Quantum Wells, Wires and Dots: Theoretical and Computational Physics of Semiconductor Nanostructures*. (Wiley, 2005).
7. A.A.Onushchenko, A. I. E. Quantum size effect in three-dimensional micorscopic semiconductor crystals. *Jetp Lett.* **34**, 345–349 (1981).
8. Ekimov, A. I. & Onushchenko, A. A. Quantum size effect in three dimensional semiconductor microcrystals. *Pis'ma v Zhurnal Eksp. i Teor. Fiz.* **34**, 363–6 (1981).
9. Brus, L. Electronic wave functions in semiconductor clusters: Experiment and theory. *Journal of Physical Chemistry* (1986).
10. Brus, L. E. Electron–electron and electron-hole interactions in small semiconductor crystallites: The size dependence of the lowest excited electronic state. *J. Chem. Phys.* **80**, 4403 (1984).
11. Trinh, M. T., Sfeir, M. Y., Choi, J. J., Owen, J. S. & Zhu, X. A hot electron-hole pair breaks the symmetry of a semiconductor quantum dot. *Nano Lett.* **13**, 6091–6097 (2013).
12. Cheng, X. *et al.* Colloidal silicon quantum dots: from preparation to the modification of self-assembled monolayers for bioimaging and sensing applications. in *Colloidal Nanoparticles for Biomedical Applications XII* **10078**, 100780O (2017).
13. Bayer, M. *et al.* Coupling and Entangling of Quantum States in Quantum Dot Molecules Application to Quantum Information Processing. *Science (80-.)*. **291**, 451 (2001).

14. Faraon, A. *et al.* Local quantum dot tuning on photonic crystal chips. *Appl. Phys. Lett.* **90**, 213110 (2007).
15. Faraon, A. *et al.* Integrated quantum optical networks based on quantum dots and photonic crystals. *New J. Phys.* **13**, (2011).
16. Buluta, I., Ashhab, S. & Nori, F. Natural and artificial atoms for quantum computation. *Reports on Progress in Physics* **74**, (2011).
17. Murray, C. B., Kagan, C. R. & Bawendi, M. G. Self-organization of CdSe nanocrystallites into three-dimensional quantum dot superlattices. *Science* (80-.). **270**, 1335–1338 (1995).
18. Girma, W. M., Fahmi, M. Z., Permadi, A., Abate, M. A. & Chang, J. Y. Synthetic strategies and biomedical applications of I-III-VI ternary quantum dots. *Journal of Materials Chemistry B* **5**, 6193–6216 (2017).
19. Mir, I. A., Radhakrishnan, V. S., Rawat, K., Prasad, T. & Bohidar, H. B. Bandgap tunable AgInS based quantum dots for high contrast cell imaging with enhanced photodynamic and antifungal applications. *Sci. Rep.* **8**, (2018).
20. Faraon, A. *et al.* Local quantum dot tuning on photonic crystal chips. *Appl. Phys. Lett.* **90**, (2007).
21. Aldakov, D., Lefrançois, A. & Reiss, P. Ternary and quaternary metal chalcogenide nanocrystals: Synthesis, properties and applications. *J. Mater. Chem. C* **1**, 3756–3776 (2013).
22. Petrov, V. New applications of chalcopyrite crystals in nonlinear optics. *Phys. status solidi c* **14**, 1600161–n/a (2017).
23. Rincón, C. & Márquez, R. Defect physics of the CuInSe₂ chalcopyrite semiconductor. *J. Phys. Chem. Solids* **60**, 1865–1873 (1999).
24. Jaffe, J. E. & Zunger, A. Electronic structure of the ternary chalcopyrite semiconductors CuAlS₂, CuGaS₂, CuInS₂, CuAlSe₂, CuGaSe₂, and CuInSe₂. *Phys. Rev. B* **28**, 5822–5847 (1983).
25. Pohl, J. & Albe, K. Intrinsic point defects in CuInSe₂ and CuGaSe₂ as seen via screened-exchange hybrid density functional theory. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **87**, (2013).
26. Zhang, S. B., Wei, S. H. & Zunger, A. Stabilization of ternary compounds via ordered arrays of defect pairs. *Phys. Rev. Lett.* **78**, 4059–4062 (1997).
27. Yarema, O., Yarema, M. & Wood, V. Tuning the Composition of Multicomponent Semiconductor Nanocrystals: The Case of I-III-VI Materials. *Chemistry of Materials* **30**, 1446–1461 (2018).
28. Matea, C. T. *et al.* Quantum dots in imaging, drug delivery and sensor applications. *Int. J. Nanomedicine* **12**, 5421–5431 (2017).
29. Zhang, B., Wang, Y., Hu, R., Roy, I. & Yong, K. T. in *Handbook of Photonics for Biomedical Engineering* (eds. Ho, A. H.-P., Kim, D. & Somekh, M. G.) 841–870 (Springer Netherlands, 2017).
30. Cao, S. *et al.* Long-lived and well-resolved Mn²⁺ ion emissions in CuInS-ZnS quantum dots. *Sci. Rep.* **4**, (2014).
31. Cichy, B., Wawrzynczyk, D., Samoc, M. & Stręk, W. Electronic properties and third-order optical nonlinearities in tetragonal chalcopyrite AgInS₂, AgInS₂/ZnS and cubic spinel AgIn₅S₈, AgIn₅S₈/ZnS quantum dots. *J. Mater. Chem. C* **5**, 149–158 (2017).
32. Cichy, B., Wawrzynczyk, D., Bednarkiewicz, A., Samoc, M. & Stręk, W. Optical nonlinearities and two-photon excited time-resolved luminescence in colloidal quantum-confined CuInS₂/ZnS heterostructures. *RSC Adv.* **4**, 34065–34072 (2014).
33. Xu, J., Tehrani, K. F. & Kner, P. Multicolor 3D super-resolution imaging by quantum dot stochastic optical reconstruction microscopy. *ACS Nano* **9**, 2917–2925 (2015).
34. Hong, S. P., Park, H. K., Oh, J. H., Yang, H. & Do, Y. R. Comparisons of the structural and optical properties of o-AgInS₂, t-AgInS₂, and c-AgIn₅S₈ nanocrystals and their solid-

Cichy

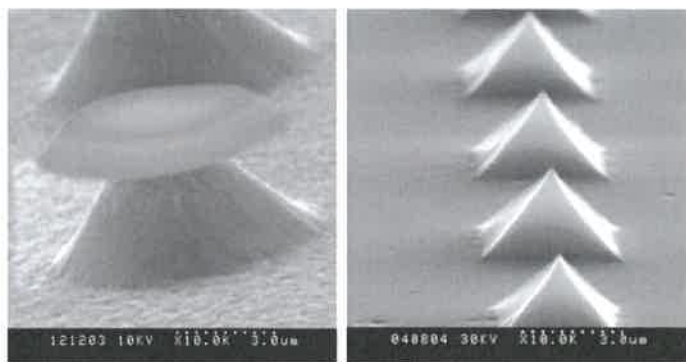
- solution nanocrystals with ZnS. *J. Mater. Chem.* **22**, 18939 (2012).
35. Hamanaka, Y., Ogawa, T., Tsuzuki, M. & Kuzuya, T. Photoluminescence Properties and Its Origin of AgInS₂ Quantum Dots with Chalcopyrite Structure. *J. Phys. Chem. C* **115**, 1786–1792 (2011).
 36. Thomas, D. G., Hopfield, J. J. & Augustyniak, W. M. Kinetics of Radiative Recombination at Randomly Distributed Donors and Acceptors. *Phys. Rev.* **140**, A202–A220 (1965).
 37. Lany, S., Zhao, Y. J., Persson, C. & Zunger, A. Halogen n-type doping of chalcopyrite semiconductors. *Appl. Phys. Lett.* **86**, (2005).
 38. Wei, S. H. & Zunger, A. Band offsets and optical bowings of chalcopyrites and Zn-based II-VI alloys. *J. Appl. Phys.* **78**, 3846–3856 (1995).
 39. Wei, S. H., Zunger, A., Choi, I. H. & Yu, P. Y. Trends in band-gap pressure coefficients in chalcopyrite semiconductors. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **58**, R1710–R1713 (1998).
 40. Chen, S., Gong, X. G. & Wei, S. H. Band-structure anomalies of the chalcopyrite semiconductors CuGa X₂ versus AgGa X₂ (X=S and Se) and their alloys. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **75**, (2007).
 41. De Oliveira, C., De Lima, G. F., De Abreu, H. A. & Duarte, H. A. Reconstruction of the chalcopyrite surfaces-A DFT study. *J. Phys. Chem. C* **116**, 6357–6366 (2012).
 42. Olejniczak, A., Cichy, B. & Stręk, W. DFT calculations of metal-organic I-III-VI semiconductor clusters: Benchmark of exchange-correlation functionals and localized basis sets. *Comput. Mater. Sci.* **163**, 186–195 (2019).
 43. Vahrenkamp, H. Sulfur Atoms as Ligands in Metal Complexes. *Angew. Chemie Int. Ed. English* **14**, 322–329 (1975).
 44. Wolters, L. P. & Bickelhaupt, F. M. Nonlinear d10-ML2 transition-metal complexes. *ChemistryOpen* **2**, 106–114 (2013).
 45. Cichy, B., Rich, R. M., Olejniczak, A., Gryczynski, Z. & Strek, W. Two blinking mechanisms in highly confined AgInS₂ and AgInS₂/ZnS quantum dots evaluated by single particle spectroscopy. *Nanoscale* **8**, 4151–4159 (2016).
 46. Ye, M. & Searson, P. C. Blinking in quantum dots: The origin of the grey state and power law statistics. *Phys. Rev. B* **84**, 125317 (2011).
 47. Efros, A. & Rosen, M. Random Telegraph Signal in the Photoluminescence Intensity of a Single Quantum Dot. *Physical Review Letters* **78**, 1110–1113 (1997).
 48. LIN, H.-C. & FUH, A. Y.-G. in *Journal of Nonlinear Optical Physics & Materials* **18**, 367–400 (2009).
 49. Cichy, B., Wawrzynczyk, D., Bednarkiewicz, A., Samoc, M. & Strek, W. Third-order nonlinear optical response of CuInS₂ quantum dots—Bright probes for near-infrared biodetection. *Appl. Phys. Lett.* **102**, 243702 (2013).
 50. Samoc, M., Samoc, A., Luther-Davies, B., Humphrey, M. G. & Wong, M. S. Third-order optical nonlinearities of oligomers, dendrimers and polymers derived from solution Z-scan studies. in *Optical Materials* **21**, 485–488 (2003).
 51. Van Driel, A. F. *et al.* Statistical analysis of time-resolved emission from ensembles of semiconductor quantum dots: Interpretation of exponential decay models. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **75**, (2007).

5. Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo-badawczych

5.1 Działalność naukowa przed uzyskaniem stopnia doktora

Pracę naukową rozpocząłem już w trakcie studiów magisterskich na Wydziale Elektroniki Mikrosystemów i Fotoniki Politechniki Wrocławskiej. Jako student trzeciego roku studiów wstąpiłem do koła naukowego M³ - Mikroinżynierii, Mikroelektroniki i Mikrosystemów. Uczestnictwo w kole naukowym M³ pozwoliło mi zapoznać się od strony praktycznej z szeroko rozumianą technologią półprzewodnikową, a w szczególności z technologią mikroinżynierii mikrosystemów opto/elektro-mechanicznych tzw. MEMS (Micro- Electro-Mechanical Systems). Układy MEMS znajdują obecnie szerokie zastosowanie jako inteligentne czujniki i aktuatory w nauce, przemyśle, medycynie oraz nowoczesnym sprzęcie elektronicznym. Ważną rolę odgrywają tu również mikrosystemy do kompleksowej analizy chemicznej tzw. mikro-TASy (micro-Total Analysis System). Są to typowo systemy mikroprzepływowe (ang. microfluidics), które składają się z układu mikro-kanalów, mikro-mieszalników, mikro-zaworów, mikro-pomp i mikro-zbiorników reakcyjnych. Wytwarzane są zwykle z krzemu, szkła lub polimerów technikami mikro-inżynieryjnymi i mikro-elektronicznymi.

Systemy mikroprzepływowe tzw. bio-chipy zrewolucjonizowały chemię analityczną, biochemię, farmację i medycynę. Ułatwiają prowadzenie analiz i reakcji chemicznych/biochemicznych w mikro-objętości. Ich główne zalety to zmniejszenie zużycia drogich i niebezpiecznych odczynników, zwiększenie szybkości reakcji i czułości metod analitycznych. Zawdzięczamy im bardzo szybki rozwój genomiki, proteomiki, metabolomiki, jaki obserwowany jest w ostatnim dziesięcioleciu. Ze względu na to, że wytwarzane mikrosystemy spełniają coraz więcej funkcji analitycznych nazywane są



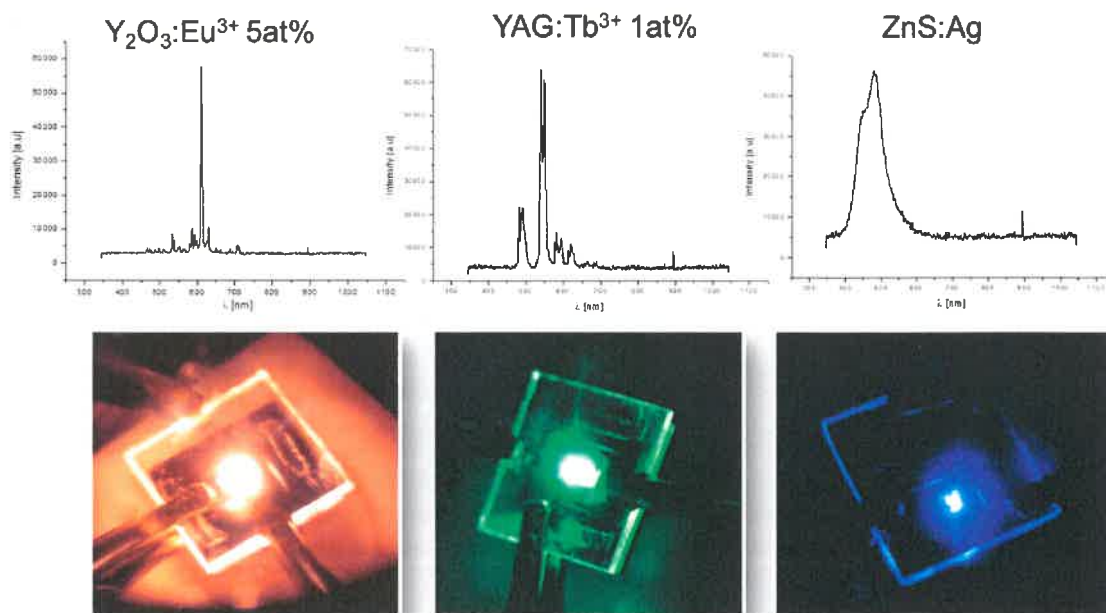
Rysunek 15 Reprezentatywne obrazy SEM (a) ostrzy krzemowych trawionych w plazmie, (b) ostrzy z węgla krzemu SiC. [B. Cichy i in., Vacuum, 82, 2008, 1062-1068].

coraz częściej laboratoriami na chipie (lab-on-a-chip).

Mikrosystemy te wykorzystują zwykle źródła światła w postaci diod laserowych oraz diod luminescencyjnych. W trakcie uczestnictwa w kole naukowym skupiłem się na opracowaniu nowego typu źródła światła, które byłoby miniaturowe oraz w pełni kompatybilne z technologią MEMS. Zaproponowane przeze

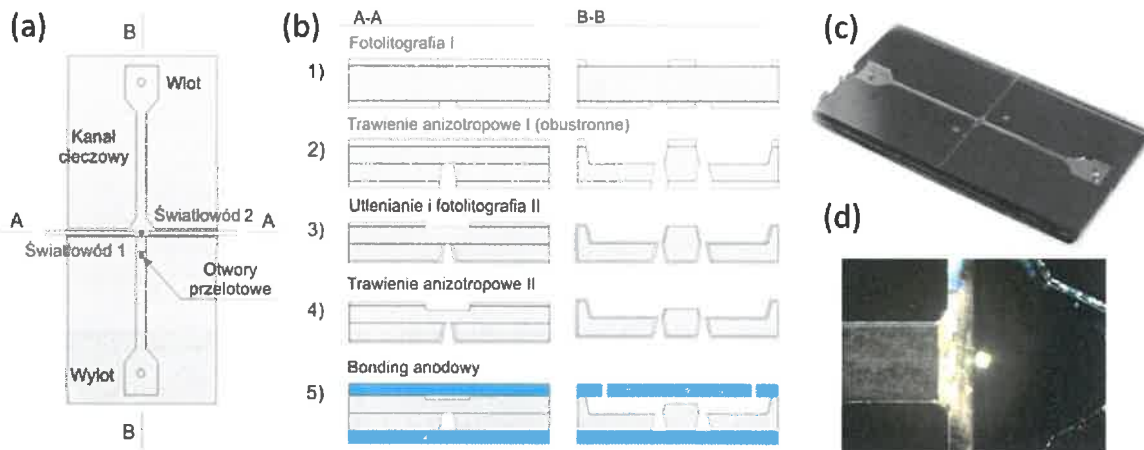
mnie rozwiązanie obejmowało wykorzystanie zjawiska katodoluminescencji oraz zjawiska emisji polowej elektronów z mikrokatody, co pozwoliłoby zachować kompaktowość rozwiązania. Pierwsze badania nad opracowaniem właściwej katody były realizowane z wykorzystaniem katod polowych wytworzonych w postaci matryc mikroostrzy krzemowych, mikroostrzy wytworzonych z węgliku krzemu, jak również mikroostrzy metalizowanych (rys. 15). Kolejne badania były związane z poprawą właściwości emisyjnych wytworzonych katod poprzez. Modyfikacje te miały na celu zwielokrotnienie natężenia pola elektrycznego poprzez poprawę współczynnika kształtu wierzchołka emitera polowego. W celu poprawy współczynnika kształtu zaproponowałem osadzenie na ich powierzchni nanorurek węglowych. W tym celu nawiązałem kontakt z prof. Cheng Huiming z Shenyang National Laboratory for Materials Science w Chinach, co pozwoliło mi uzyskać materiał nieoczyszczonych nanorurek węglowych dla mojej dalszej pracy. W trakcie dalszych prac zająłem się opracowaniem procedury oczyszczania nanorurek jednościennych SWNT oraz wielościennych oraz opracowaniem procedury osadzania nanorurek węglowych na wybranych podłożach. Prace te prowadziłem w Instytucie Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN, pod opieką prof. Wiesława Stręka. Uzyskane przeze mnie wyniki zostały podsumowane w pracy magisterskiej pt. „Badania nad modyfikacją technologii ostrzy typu mold”, której promotorem była prof. Anna Górecka-Drzazga. Praca została wyróżniona nagrodą Dziekana Wydziału Elektroniki Mikrosystemów i Fotoniki za zajęcie pierwszego miejsca w wydziałowym konkursie na najlepszą pracę magisterską. Uzyskane w trakcie studiów wyniki przyczyniły się do rozpoczęcia studiów doktoranckich na wydziale WEMiF oraz kontynuowania prac nad opracowaniem technologii nowych polowych źródeł światła. W trakcie studiów doktoranckich dopracowałem procedury oczyszczania nanorurek węglowych (NW), pojąłem próby syntezy nanorurek węglowych z wykorzystaniem technik wzrostu nanorurek z fazy gazowej (CVD – Chemical Vapor Deposition), na podłożach z krzemu porowatego aktywowanego niklem, wzrostu NW w łuku elektrycznym oraz syntezy NW w wyniku spalania cukrów. Przy współpracy z prof. W. Posadowskim opracowałem technikę osadzania cienkich warstw przezroczystego oraz przewodzącego prąd elektryczny tlenku indowo-cynowego (ITO) na podłożach szklanych oraz krzemowych. Opracowałem również procedurę trawienia chemicznego tlenku ITO, co jest niezbędne podczas fotolitograficznego odwzorowania wzorca. Uzyskany przeze mnie tlenek ITO charakteryzował się bardzo dobrymi właściwościami optycznymi (transmisja > 90%) oraz elektrycznymi (rezystancja właściwa < $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$).

Blidy



Rysunek 16 Reprezentatywne zdjęcia polowych źródeł światła kompatybilnych z technologią MEMS emitujących z zakresie światła czerwonego, zielonego oraz niebieskiego. Nad każdym ze zdjęć przedstawiono widmo katodoluminescencji.

W dalszej kolejności opracowałem technologię katod krzemowych z wykorzystaniem techniki trawienia anizotropowego krzemu, osadzania i trawienia cienkich warstw ITO na krzemie oraz osadzania elektroforetycznego nanorurek węglowych w wybrane miejsca katody. Prace te zostały następnie rozwinięte o opracowanie techniki wytwarzania katod szklanych trawionych izotropowo, w których również jako emiter elektronów zastosowano NW. Jako anody wykorzystywałem podłoża szklane z osadzoną cienką warstwą tlenku ITO oraz wytworzonym przeze mnie nano-luminoforem w postaci $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$, $\text{Y}_2\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Tb}$ oraz $\text{ZnS}:\text{Ag}$. Finalnie, źródło światła uzyskano poprzez bonding anodowy krzemu do szkła w warunkach próżniowych (rys. 16). Na potrzeby łączenia szklanej katody z anodą opracowano metodę bondingu anodowego przez cienką warstwę krzemu amorficznego. Opracowana przez mnie metoda uzyskała ochronę patentową. W trakcie studiów doktoranckich byłem również zaangażowany w opracowanie układu mikrocytometru przepływowego przeznaczonego do oceny jakościowej komórek oocytów zwierzęcych. Główną przesłanką do podjęcia tej problematyki był fakt istnienia w naukach biomedycznych potrzeby opracowania miniaturowego laboratorium, wytwarzanego w formie bio-chipu, zdolnego do wykonania analizy biochemicznej.



Rysunek 17 Schemat ideowy krzemowo-szklanego mikrocytometru: a) widok od góry, b) najważniejsze etapy procesu wytwarzania, c) gotowa struktura po bondingu anodowym, d) mikroskopowy obraz celi pomiarowej.

Przykład jednej z wersji wytworzonego przez mnie bio-chipu został przedstawiony na **rys. 17**. Połączenie opracowanych przez autora połowych źródeł światła z wytworzonymi mikrosystemami fluidycznymi prowadzi do powstania prostego laboratorium na chipie (lab-on-a-chip) pozwalającego prowadzić badania bio-chemiczne w urządzeniu, którego żaden z wymiarów geometrycznych nie przekracza 5 - 10 cm.

Uzyskane w trakcie doktoratu wyniki pozwoliły przygotować rozprawę doktorską pt. „Mikrocytometr zintegrowany z miniaturowym źródłem światła z emisją polową z nanorurek węglowych”, której promotorem była prof. Anna Górecka-Drzazga. Decyzją Rady Wydziału Elektroniki Mikrosystemów i Fotoniki, dnia 11.07.2006 nadano mi stopień doktora nauk technicznych.

W podsumowaniu można stwierdzić, iż prace przeze mnie prowadzone obejmowały zagadnienia opracowania mikroukładów cieczowych typu bio-chip, przeznaczonych do optycznej analizy jakościowej żywych komórek biologicznych, jak również zagadnienia opracowania nowych miniaturowych źródeł światła zdolnych do integracji „on-chip” z wytworzonymi mikroukładami cieczowymi. Problematyka opracowania nowego typu źródeł światła dla mikrofluidyki zorientowana była w kierunku wytworzenia źródeł bazujących na efekcie niskonapięciowej emisji polowej elektronów z nanorurek węglowych. Ze względu na swe niezwykle właściwości (wysoka stabilność chemiczna, wysoki stosunek wysokości do średnicy pojedynczej nanorurki) nanorurki węglowe stanowią bardzo ciekawe rozwiązanie w konstrukcji urządzeń wykorzystujących niskonapięciową emisję polową. Wyniki prowadzonych przez kandydata prac badawczych zaowocowały otrzymaniem projektu promotorskiego (N N515 336636) oraz

obroną rozprawy doktorskiej zatytułowanej „Mikrocytometr zintegrowany z miniaturowym źródłem światła z emisją polową z nanorurek węglowych”. W trakcie studiów doktoranckich byłem również zaangażowany w realizację kilku innych projektów badawczych m.in. zadania dotyczące realizacji projektu MAC-TFC związanego z budową miniaturowej komórki krzemowo-szklanej dla polskiego zegara atomowego. Technologią, którą opracowałem uzyskała ochronę patentową w 2010 r. o numerze prawa wyłącznego 217119.

5.1.1 Lista publikacji przed uzyskaniem stopnia doktora

- (1) A. Górecka-Drzazga, **B. Cichy**, P. Sniadek, R. Walczak, J. Dziuban *Field-emission light sources for lab-on-a-chip microdevices*, Bulletin of the Polish Academy of Sciences, Technical Sciences 60 (2012) 13-17
- (2) P. Knapkiewicz, **B. Cichy**, W. Posadowski, K. Tadaszak, P. Sniadek, J. Dziuban *Anodic Bonding of Glass-to-Glass through Magnetron Spattered Nanometric Silicon Layer* Procedia Engineering 25 (2011) 1629-1632
- (3) **B. Cichy**, A. Górecka-Drzazga, J. Dziuban *Miniaturowy krzemowo-szklany mikrocytometr zintegrowany z miniaturowym źródłem światła* Pomiar, Automatyka, Kontrola 56 (2010) 437-439
- (4) P. Knapkiewicz, **B. Cichy**, W. Posadowski, K. Tadaszak, W. Kubicki, J. Dziuban *Łączenie podłoży szklanych metodą bondingu anodowego* Elektronika 51 (2010) 86-87
- (5) **B. Cichy**, A. Górecka-Drzazga, P. Sniadek, R. Walczak, W. Posadowski, J. Dziuban *Miniature field emission light sources associated with silicon-glass microcytometer for measurements of quality of oocytes* 22nd International Vacuum Nanoelectronics Conference, IVNC 09 : technical digest, Hamamatsu, Japan, July 20-24, 2009. Piscataway, NJ: IEEE, cop. (2009) 317-318.
- (6) **B. Cichy**, A. Górecka-Drzazga, J. Dziuban *Miniature field emission light sources for bio-chips* Journal of Physics 146 (2009) 1-5
- (7) **B. Cichy**, A. Górecka-Drzazga, J. Dziuban *Field-emission light sources utilizing carbon nanotubes and composite phosphor made of SiO₂ nanospheres covered with Y₂O₃:Eu* Journal of Vacuum Science & Technology. B, Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement and Phenomena 27 (2009) 757-760
- (8) A. Górecka-Drzazga, **B. Cichy**, J. Dziuban *Miniaturowe polowe źródła elektronów* Elektronika 50 (2009) 62-64.



- (9) W. Kubicki, P. Sniadek, P. Bembnowicz, **B. Cichy**, D. Nowakowska, A. Górecka-Drzazga, J. Dziuban, L. Golonka *Ceramic biochip PCR/DNA with optical detection system* Proceedings of 33rd International Conference of IMAPS - CPMT IEEE Poland, International Microelectronics and Packaging Society - Poland Chapter (2009) 202-205.
- (10) **B. Cichy**, A. Górecka-Drzazga, J. Dziuban *Field emission light source utilizing carbon nanotubes cathode and composite phosphor made of SiO₂ nanospheres covered with Y₂O₃*: Eu 21st International Vacuum Nanoelectronics Conference, IVNC 08: technical digest, Wrocław, Poland, July 13-17, 2008
- (11) **B. Cichy**, A. Górecka-Drzazga, J. Dziuban *Miniaturowe źródła światła wykorzystujące emisję polową z nanorurek węglowych* Elektronika 49 (2008) 133-134
- (12) **B. Cichy**, W. Posadowski, A. Górecka-Drzazga *Efektywne, niskotemperaturowe osadzanie tlenku indowo-cynowego (ITO) metodą impulsowego rozpylania magnetronowego* Elektronika 49 (2008) 101-103
- (13) **B. Cichy**, W. Strek, J. Dziuban, A. Górecka-Drzazga *Application of multiwall carbon nanotubes to microfluidic systems* Materials Science-Poland 26 (2008) 127-134
- (14) **B. Cichy**, A. Górecka-Drzazga *Electron field emission from microtips arrays* Vacuum 82 (2008) 1062-1068
- (15) **B. Cichy**, P. Psuja, S. Bargiel, R. Walczak, A. Górecka-Drzazga, J. Dziuban, W. Strek *Field-emission light source for microfluidic devices* Proceedings of XX Euroensors Goteborg, Sweden, 17-20 September 2006
- (16) **B. Cichy**, P. Psuja, A. Górecka-Drzazga, W. Strek, J. Dziuban *Technologia i właściwości katod polowych z nanorurek węglowych* Czujniki Optoelektroniczne i Elektroniczne COE 2006, Materiały konferencyjne, Kraków-Zakopane, 19-22 Czerwca 2006
- (17) **B. Cichy**, P. Psuja, A. Górecka-Drzazga, J. Dziuban, W. Strek *A new concept of "tuned" light sources for microfluidic applications* 19th International Vacuum Nanoelectronics Conference & 50th International Field Emission Symposium. IVNC 06. IFES 06. Technical digest, Guilin, China, July 17-20, 2006. New York, NY: IEEE, 2006, 419-420
- (18) A. Górecka-Drzazga, P. Psuja, **B. Cichy**, W. Stręk, J. Dziuban *Źródło światła z emisją polową z nanorurek węglowych wykorzystujące nanokrystaliczne luminofory niskonapięciowe* Czujniki Optoelektroniczne i Elektroniczne COE 2006, Materiały konferencyjne, Kraków-Zakopane, 19-22 czerwca 2006

5.2 Działalność naukowa po uzyskaniu stopnia doktora

Po otrzymaniu stopnia doktora rozpocząłem pracę w nowo powstającym Wrocławskim Centrum Badań EIT+ (WCB EIT+), w departamencie Nanotechnologii na stanowisku asystenta naukowo-badawczego. Praca, którą podjąłem w WCB EIT+ związana była z realizacją projektu badawczo-rozwojowego „The Application of Nanotechnology in Advanced Materials – NanoMat”, zadanie 7, "The Nanoparticle Assisted Molecular Imaging and Sensing – NAOMIS", finansowanego ze środków Unii Europejskiej. Czteroletnia realizacja projektu NAOMIS w ramach WCB EIT+ stanowiła dla mnie formę stażu podoktorskiego, pozwalając zyskać dalsze doświadczenie w zakresie fizyki nanomateriałów oraz nanotechnologii, jak również szersze doświadczenie odnośnie komercjalizacji wyników badań naukowych. Tematyka badawcza projektu NAOMIS była związana z wykorzystaniem nanocząstek luminescencyjnych do bio-obrazowania oraz bio-detekcji. Realizowany projekt miał charakter mocno interdyscyplinarny obejmując zagadnienia syntezy nanomateriałów, spektroskopii optycznej nowych nanomateriałów tj. nanocząstek domieszkowanych jonami ziem rzadkich pełniących rolę znaczników luminescencyjnych, fizykochemii nanomateriałów, ich biologicznej funkcjonalizacji, budowy stanowisk pomiarowych oraz rozwijania technik obrazowania w oparciu o techniki obrazowania hiper-spektralnego, czy też technik przestrzennej modulacji intensywności. Zadania realizowane przez mnie związane były zarówno z syntezą nanomateriałów w postaci kropek kwantowych, prowadzeniu pomiarów spektroskopowych, budowie stanowisk pomiarowych, jak również przygotowaniu oprogramowania autorskiego. Prowadzone przeze mnie w ten czas prace nad zastosowaniem kropek kwantowych w bio-obrazowaniu mikroskopowym wskazują na korzyści płynące z wykorzystania nanokrystalicznych związków półprzewodnikowych z grupy I-III-VI₂ w postaci CuInS₂. Ze względu na swe szczególne własności związane z samo domieszkowaniem oraz brakiem obecności toksycznych jonów kadmu i selenu, mogą stanowić interesującą alternatywę dla kropek CdSe w detekcji optycznej układów in vitro oraz/lub in vivo. Różnobarwna fluorescencyjna pochodząca od różnych kropek kwantowych skierowanych biochemicznie (tj. w wyniku odpowiedniej bio-funkcjonalizacji ich powierzchni) na różne cele (np. różne struktury komórkowe) następuje w wyniku wzbudzenia tylko jedną długością fali. Stosunkowo długie czasy zaniku luminescencji umożliwiają również odseparowanie auto fluorescencji chromoforów tkankowych od sygnału pochodzącego. Kropki kwantowe mogą być również wykorzystywane w roli znaczników fluorescencyjnych umożliwiając detekcję subtelnych zmian zachodzących w systemach biologicznych. Pozwalają, dzięki stosunkowo długim czasom życia oraz foto-

stabilności, zastąpić tradycyjnie stosowane barwniki organiczne, umożliwiając długoczasowe obrazowanie oraz poprawę stosunku sygnału do szumu.

Ma to krytyczne znaczenie dla czułości i progu detekcji w bio-detekcji oraz bio-obrazowaniu. Dzięki swym właściwościom, kropki kwantowe wywarły znaczący wpływ na rozwój technik fluorescencyjnych wykorzystywanych w badaniach biochemicznych, zwiększając poziom ich czułości o 1 do 2 rzędów wielkości. Techniki fluorescencyjne stanowią bardzo ważną grupę narzędzi wykorzystywanych w naukach biomedycznych umożliwiając identyfikację struktury oraz procesów komórkowych z zachowaniem wysokiego stopnia specyficzności.

W tym samym czasie, w ramach wolontariatu rozpocząłem realizację własnych badań w Instytucie Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN. Badania te były związane z syntezą nanocząstek związków potrójnych grupy I-III-VI w oparciu o układy selenkowe. W pierwszej kolejności rozpocząłem prace nad opracowaniem metod syntezy domieszkowanych galem selenków indowo-miedziowych $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ (CIGSe). Materiały te syntezowałem z wykorzystaniem metod solwotermalnych wspomaganych promieniowaniem mikrofalowym pod kątem ich zastosowań w zakresie technologii ogniw fotowoltaicznych nowej generacji. Prace te były związane z opracowywaniem technologii ciekłych ogniw fotowoltaicznych, nowych nie-metalicznych past przewodzących oraz włókien przeznaczonych dla tkanin przewodzących prąd elektryczny oraz tkanin fotowoltaicznych. Wyniki uzyskane w trakcie realizacji tych prac zostały zgłoszone do Urzędu Patentowego celem uzyskania ochrony prawnej (zgłoszenia patentowe (394845 oraz 394846). Moje dalsze prace dotyczyły opracowania procedur syntezy koloidalnych nanocząstek związków półprzewodnikowych grupy I-III-VI wykazujących efekt uwięzienia kwantowego. Stosowane przeze mnie metody obejmowały metody termicznej dekompozycji prekursorów, jak również metody wstrzykiwania na gorąco tzw. hot-injection. Podjęta przeze mnie tematyka dotycząca badań nad związkami potrójnych I-III-Vi doprowadziła do uruchomienia w ramach WCB EIT+ kolejnego projektu tj. „The Application of Nanotechnology in Advanced Materials – NanoMat”, zadanie 12.1 „Nowoczesne cienkowarstwowe ogniwa słoneczne trzeciej generacji wytwarzane w oparciu o organiczne oraz nieorganiczne nanomateriały”, który realizowałem na stanowisku zastępcy kierownika. Tematyka prowadzonych przeze mnie badań związana była z opracowywaniem technologii wytwarzania cienkowarstwowych ogniw słonecznych nowej generacji bazujących na nano-kryształach półprzewodnikowych $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})(\text{Se}, \text{S})_2$ (CIGS/CIS). Fotoogniwa CIS/CIGS stanowią bardzo interesującą alternatywę, w stosunku do innych układów cienkowarstwowych, osiągając już dziś najwyższy wśród ogniw cienkowarstwowych poziom sprawności, sięgający 20%.

Moja dalsza działalność naukowa była nierozłącznie związana z problematyką półprzewodników grupy I-III-VI ze szczególnym uwzględnieniem problematyki wpływu defektów punktowych na właściwości spektroskopowe KK I-III-VI, głębszego poznania skomplikowanej kinetyki relaksacji stanów wzbudzonych oraz możliwości intencjonalnej zmiany widm emisji oraz prawdopodobieństwa rekombinacji w oparciu o inżynierię defektów w nanostrukturach półprzewodnikowych, w tym modyfikację powierzchni przy udziale jonów heterogennych odpowiedzialnych za kompensację ładunku powierzchniowego, wytworzenia układów rdzeń/płaszcz typu I oraz intencjonalne podstawienie kationów grupy A^I pod pozycje charakterystyczne dla kationów B^{III}.

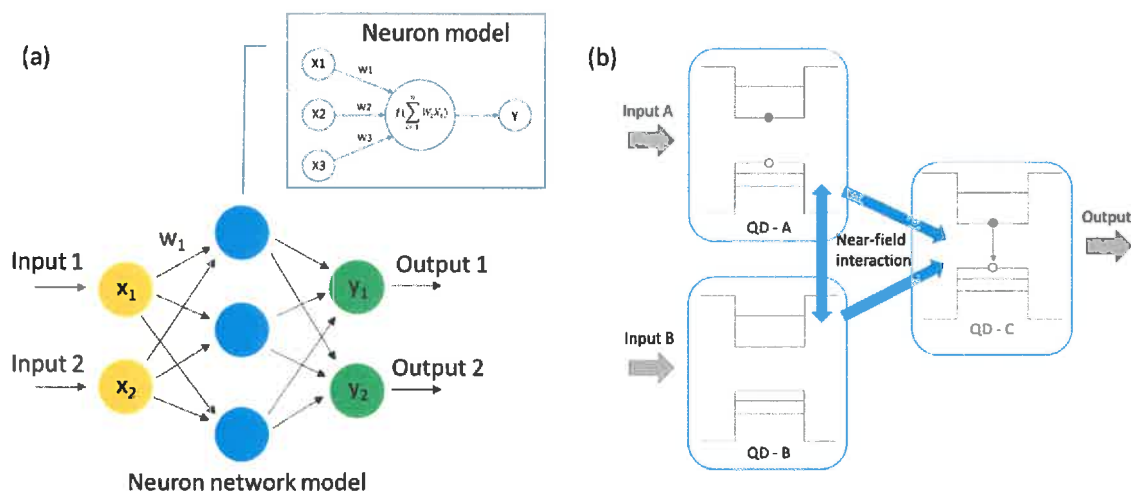
W roku 2014 uzyskałem finansowanie z Narodowego Centrum Nauki w ramach projektu SONATA pt. „Badanie procesów relaksacyjnych w półprzewodnikowych związkach potrójnych AgInS₂ wykazujących efekt uwięzienia kwantowego z wykorzystaniem techniki czasowo-rozdzielczej spektroskopii femtosekundowej”. W ramach tego projektu opracowałem (część sprzętową oraz oprogramowanie komputerowe) układ pomiarowy do prowadzenia femtosekundowej spektroskopii absorpcji/transmisji przejściowej (ang. pump-probe). Układ ten został zbudowany w związku z koniecznością pomiaru krótko żyjących indywiduów w koloidalnych roztworach kropek kwantowych. W szczególności, jest on niezwykle przydatny do oceny procesów pułapkowania ładunku w czasie pierwszych piko-sekund po impulsie wzbudzającym. Intensywne pułapkowanie ładunku ma bowiem niezwykle istotne znaczenie dla destabilizacji ładunkowej w KK co w dalszej kolejności może prowadzić do silnego wzrostu przejść nieradiacyjnych oraz silnego pogorszenia wydajności kwantowej badanych emiterów. Metody pierwszo-rzędowego oddziaływania światła z materią tj. metody absorpcyjne są w tym przypadku niezwykle korzystne pozwalając badać zarówno procesy promieniste jak i niepromieniste. W literaturze przedmiotu, znaleźć można liczne przykłady wykorzystania kropek kwantowych w roli markerów fluorescencyjnych.

Badania poziomów defektowych w KK A^IB^{III}X₂^{VI} prowadziłem przy wsparciu wynikami uzyskanymi w sposób teoretyczny. Swoje zainteresowanie skierowałem na wykorzystanie metod numerycznych obejmujących obliczenia prowadzone w ramach teorii funkcjonału gęstości (DFT) oraz czasowo-zależnej teorii funkcjonału gęstości (TD-DFT). Wyniki uzyskane w trakcie tych badań zostały opublikowane w szeregu prac po uzyskaniu stopnia doktora. Prowadzone przeze mnie obliczenia dotyczyły zarówno układów periodycznych, molekuł związków metalo-organicznych zawierających jony metali grupy I oraz III, jak również układów klasterowych modelujących zachowanie znacznie większych obiektów jakimi są KK. Wyniki otrzymane na drodze numerycznej były dla mnie niezwykle cenne w ocenie mechanizmów kompensacji ładunku

powierzchniowego powstałego na skutek ograniczonej periodyczności nanocząstki, czy też mechanizmów rekonstrukcji powierzchniowej. O ile modelowanie realnych KK za pomocą zredukowany układów klasterowych nie ilościowe określenie energii poziomów defektowych, umożliwia jednak jakościowe zrozumienie mechanizmów oraz zachowanie się kationów A^I oraz B^{III}, przynależących do dwóch różnych podsieci oraz cechujących się nieco innymi charakterem wiązań chemicznych. Zrozumienie zachowania się każdego z jonów, jak również udział molekuł liganda na formowanie poziomów pułapkowych pozwala w sposób bardziej precyzyjny interpretować dane eksperymentalne.

W okresie tym swoją uwagę skupiłem również na problematyce związanej z zagadnieniami ukrytej multi-stabilności materii oraz laserowo-indukowanymi zmianami symetrii materii. Prowadzone w grupie badania wykazały, iż możliwe jest uzyskanie emisji światła białego z grafenu przy wzbudzeniu laserowym, które nie spełnia praw określonych dla emisji ciała doskonale czarnego. Uzyskane dotychczas wyniki eksperymentalne wskazują, iż obserwowany efekt może być związany z laserowo-indukowaną zmianą hybrydyzacji w wielo-warstwach grafenowych. Pracując z układami uwięzionymi kwantowo swoją uwagę skupiłem na możliwości formowania laserowo indukowanych potencjałów ograniczających powstałych w wyniku mieszania hybrydyzacji sp²/sp³ [Phys. Chem. Chem. Phys. 19 (2017) 10395-10400]. Na podstawie przeprowadzonych obliczeń numerycznych można przypuszczać, iż tego typu zjawisko może być obserwowane w nieuporządkowanych wielo-warstwach grafenowych. Wykazano, że lokalne zmiany hybrydyzacji, jakkolwiek niewystarczające do uformowania stabilnego wiązania między kolejnymi warstwami grafenowymi są wystarczające do uzyskania efektu więzienia zdelokalizowanych elektronów typu pz. Pokazano również, że uzyskane potencjały ograniczające mogą prowadzić do emisji światła w szerokim zakresie spektralnym sięgającym od zakresu widzialnego aż do podczerwieni. Prowadzone w tym temacie prace zostały nagrodzone wyróżnieniem Dyrektora Instytutu Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN we Wrocławiu. W roku 2018 prowadzone przeze mnie badania oraz uzyskany przeze mnie dorobek naukowy zostały nagrodzone Nagrodą Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego w ramach konkursu na stypendium naukowe dla wybitnych młodych naukowców.

Prowadzone przeze mnie obecnie badania obejmują problematykę zastosowania KK w roli fizycznej implementacji modelu neuronu, jaki stosowany jest w realizacji sztucznych sieci neuronowych (**rys. 18**). Podjęcie tej problematyki zaowocowało uzyskaniem przeze mnie finansowania w ramach konkursu SONATA BIS finansowanego ze środków Narodowego Centrum Nauki.



Rysunek 18 (a) Matematyczny model neuronu reprezentowany w formie sumatora oraz arbitralnej funkcji aktywacji. (b) Analogiczne ujęcie modelowego neuronu w implementacji wykorzystującej kropki kwantowe oraz jednokierunkowe transfery energii/ładunku odpowiedzialne za transport informacji w sieci.

Celem projektu jest zbadanie mechanizmów transferu energii oraz ładunku między izolowanymi układami kropek kwantowych sprzężonych w zakresie oddziaływań bliskopolowych. Zadanie to dotyczy w szczególności zbadania możliwości efektywnego przekazania fundamentalnych wzbudzeń między sprzężonymi kropkami kwantowymi. W założeniu swoim mechanizmy te będą stanowiły podstawową warstwę transportową dla kwantowych sieci neuronowych. Możliwość kaskadowego transferu wzbudzeń między kolejnymi kropkami kwantowymi stanowi kluczowy element potwierdzający słuszność przedstawionej koncepcji dotyczącej kwantowych sieci neuronowych. Potwierdzenie tej hipotezy umożliwi rozpoczęcie bardziej zaawansowanych prac nad opracowaniem statycznych sieci przeznaczonych do prowadzenia obliczeń binarnych oraz tworzenia nowego typu układów logicznych.

5.2.2 Lista publikacji po uzyskaniu stopnia doktora

- (1) A. Olejniczak, **B. Cichy**, W. Strek *DFT calculations of metal-organic I-III-VI semiconductor clusters: benchmark of exchange-correlation functionals and localized basis sets* Journal of Computational Chemistry 163 (2019) 186-195
- (2) W. Strek, A. Olejniczak, R. Tomala, **B. Cichy**, A. Lukowiak, A. Zhaludkevich, A. Konovalova, O. Ignatenko *The bright white emission of μ -diamonds* Proceedings of SPIE Photonics Europe 1068307 (2018), Strasbourg, France DOI: 10.1117/12.2318052

Cichy

- (3) J. Drabik, **B. Cichy**, L. Marciniak *A new type of nanocrystalline luminescent thermometers based on Ti^{3+}/Ti^{4+} and Ti^{4+}/Ln^{3+} ($Ln^{3+} = Nd^{3+}, Eu^{3+}, Dy^{3+}$) luminescence intensity ratio* Journal of Physical Chemistry C 122 (26) (2018) 14928-14936
- (4) D. Wawrzynczyk, **B. Cichy**, W. Strek, M. Nyk *Cysteine functionalized ZnO nanoparticles as reactive oxygen species generators: the role of surface defects* Dalton Transactions 47 (2018) 8320-8329
- (5) **B. Cichy**, A. Olejniczak, W. Strek *Metal-ligand interaction in ternary $Ag_xIn_xS_y$ clusters - (TD)DFT study* Journal of Luminescence 193 (2018) 79-83
- (6) **B. Cichy**, D. Wawrzynczyk, M. Samoc, W. Strek *Electronic properties and third-order optical nonlinearities in tetragonal chalcopyrite $AgInS_2$, $AgInS_2/ZnS$ and cubic spinel $AgIn_5S_8$, $AgIn_5S_8/ZnS$ quantum dots* Journal of Materials Chemistry C, 5 (2017) 149-158
- (7) A. Olejniczak, **B. Cichy**, L. Radosiński, W. Strek *Light-induced confinement of electrons in stacked distorted graphene layers – (TD-)DFT study*, Physical Chemistry Chemical Physics 19 (2017) 10395-10400
- (8) W. Strek, M. Lukaszewicz, **B. Cichy**, Y. Gerasymchuk, P. Gluchowski, L. Marciniak, A. Bednarkiewicz, D. Hreniak *Laser induced white lighting of graphene foam* Scientific Reports 7 (2017) 41281
- (9) W. Stręk, R. Tomala, L. Marciniak, M. Lukaszewicz, **B. Cichy**, M. Stefanski, D. Hreniak, A. Kedzierski, M. Krosnicki and L. Seijo *Broadband anti-Stokes white emission of Sr_2CeO_4 nanocrystals induced by IR laser irradiation* Physical Chemistry Chemical Physics 18 (2016) 27921-27927
- (10) U. Bazylińska, D. Wawrzynczyk, J. Kulbacka, R. Frąckowiak, **B. Cichy**, A. Bednarkiewicz, M. Samoc, K. A. Wilk *Polymeric nanocapsules with up-converting nanocrystals cargo make ideal fluorescent bioprobes*, Scientific Reports (2016) 29746
- (11) **B. Cichy**, R. Rich, A. Olejniczak, Z. Gryczynski, W. Strek *Two blinking mechanisms in highly confined $AgInS_2$ and $AgInS_2/ZnS$ quantum dots evaluated by single particle spectroscopy* Nanoscale 8, (2016) 4151-4159 C5NR07992F
- (12) A. Olejniczak, Ł. Radosiński, **B. Cichy**, W. Stręk *Ab initio calculations of graphene quantum dots – a short review*, Chapter X ISBN IX Konferencja Młodych Naukowców, 9 Styczeń 2016, Wrocław, Polska
- (13) M. Łukaszewicz, P. Głuchowski, **B. Cichy**, W. Stręk *Persistent photoconductance in graphene ceramics* Physics Procedia 76 (2015) 155-159

B. Cichy

- (14) W. Strek, **B. Cichy**, L. Radosinski, P. Gluchowski, L. Marciniak, M. Lukaszewicz and D. Hreniak *Laser induced white-light emission from graphene ceramics – opening bandgap in graphene* Light: Science & Applications - Nature 4 (2015) e237
- (15) **B. Cichy**, D. Wawrzynczyk, A. Bednarkiewicz, M. Samoc, W. Strek *Optical nonlinearities and time-resolved luminescence in colloidal quantum-confined core-shell CuInS₂/ZnS heterostructures* RSC Advances 4 (2014) 34065 – 34072
- (16) A. Gnach, K. Prorok, M. Misiak, **B. Cichy**, A. Bednarkiewicz *Up-converting NaYF₄:0.1% Tm³⁺, 20% Yb³⁺ nanoparticle as luminescent labels for deep-tissue optical imaging* Journal of Rare Earths 32, No. 3 (2014) 207-212
- (17) K. Prorok, A. Gnach, **B. Cichy**, M. Sobczyk, W. Strek, A. Bednarkiewicz *The impact of shell host (NaYF₄/CaF₂) and shell deposition method on the up-conversion enhancement in Tb³⁺, Yb³⁺ codoped colloidal α-NaYF₄ core-shell nanoparticles*, Nanoscale 6 (2014) 1855
- (18) M. Misiak, **B. Cichy**, A. Bednarkiewicz, W. Strek *Influence of Li⁺ doping on up-conversion and structural properties of Yb³⁺/Tm³⁺-doped cubic NaYF₄ nanocrystals*, Journal of Luminescence 145 (2014) 956-962
- (19) **B. Cichy**, D. Wawrzynczyk, A. Bednarkiewicz, M. Samoc, W. Strek *Third-order nonlinear optical response of CuInS₂ quantum dots—Bright probes for near-infrared biodetection*, Applied Physics Letters 102 (2013) 243702
- (20) **B. Cichy**, A. Bednarkiewicz, W. Strek *The study of time-resolved collective emission of CuInS₂ quantum dots in colloidal solutions*, Journal of Optics 15 (2013) 085303
- (21) M. Misiak, K. Prorok, **B. Cichy**, A. Bednarkiewicz, W. Strek *Erratum: Thulium concentration quenching in the up-converting α-Tm³⁺/Yb³⁺ NaYF₄ colloidal nanocrystals*, Optical Materials 35:5 (2013) 1124-1128
- (22) M. Misiak, K. Prorok, **B. Cichy**, A. Bednarkiewicz, W. Strek *Thulium concentration quenching in the up-converting alpha-Tm³⁺/Yb³⁺ NaYF₄ colloidal nanocrystals*, Optical Materials 35 (2013) 1759-1759

5.3 Podsumowanie dorobku przed i po uzyskaniu stopnia doktora

W poniższej tabeli zestawiono wskaźniki dotyczące prac naukowych opublikowanych w okresie studiów doktoranckich, jak również po nadaniu stopnia doktora. Podsumowanie zestawiono zgodnie z danymi na dzień 10.04.2019.



Całkowita liczba publikacji:	41
w tym przed doktoratem:	18
w tym po doktoracie:	23
Summaryczny współczynnik wpływu (ang. <i>impact factor</i>);	98.95
publikacji przed doktoratem:	4.17
publikacji po doktoracie:	94.78
Indeks Hirsha (wg <i>Web of Science</i>):	10
Indeks Hirsha (wg <i>Scopus</i>):	10
Indeks Hirsha (wg Google Scholar):	10
Liczba cytowań artykułów (wg <i>Web of Science</i>):	234
Liczba cytowań artykułów (wg <i>Scopus</i>):	257
Liczba cytowań artykułów (wg Google Scholar):	297

5.4 Recenzje oraz organizacja konferencji

Do chwili obecnej byłem recenzentem artykułów naukowych w następujących czasopismach: Royal Society of Chemistry, Nanoscale (liczba recenzji 2), Royal Society of Chemistry, Materials Chemistry C (liczba recenzji 1), RSC Advances (liczba recenzji 3), ACS Physical Chemistry (liczba recenzji 1), Journal of Luminescence (liczba recenzji 10), Optical Materials (liczba recenzji 7), Alloys and Compounds (liczba recenzji 17), Synthetic Metals (liczba recenzji 1), Surfaces and Interfaces (liczba recenzji 1).

Byłem członkiem komitetu organizacyjnego następujących konferencji naukowych: (i) 5th International Conference on Rare Earth Materials, 16-18 May 2018, Wrocław Poland oraz (ii) The 21st International Vacuum Nanoelectronics Conference, 13-17 July 2008, Wrocław Poland.

5.5 Działalność dydaktyczna i popularyzatorska

W trakcie studiów doktoranckich na Wydziale Elektroniki Mikrosystemów i Fotoniki Politechniki Wrocławskiej prowadziłem zajęcia dydaktyczne ze studentami I i II roku.

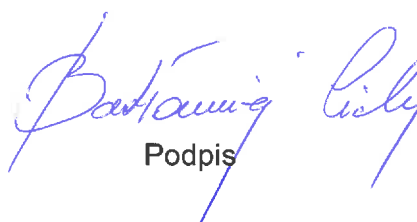
W roku 2017/2018 byłem promotorem pracy magisterskiej realizowanej na Wydziale Chemicznym Politechniki Wrocławskiej. Praca pt. „Synteza oraz badania właściwości optycznych półprzewodnikowych kropek kwantowych grupy I-III-VI” została przygotowana przez Pana mgr. Łukasza Świerczka. W latach 2015-2016 sprawowałem opiekę merytoryczną nad Panem Adamem Olejniczakiem realizującym swoją pracę

Ł. Górczy

magisterską w Instytucie Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN. Od roku 2016 sprawuję również opiekę nad Panem Adamem Olejniczakiem będącym doktorantem INTiBS PAN we Wrocławiu, a od roku 2019 jestem promotorem pomocniczym w przewodzie doktorskim Pana Olejniczaka.

Byłem również współprowadzącym wykład/pokaz pt. „Spektroskopia optyczna od kuchni”, na Dolnośląski Festiwal Nauki XIV, który odbywał się w roku 2011 we Wrocławiu.

Wrocław 10.04.2019


Podpis

