



prof. dr hab. inż. Łukasz Marciniak  
Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych  
im. Włodzimierza Trzebiatowskiego  
Polskiej Akademii Nauk  
ul. Okólna 2  
50-422 Wrocław  
[l.marciniak@intibs.pl](mailto:l.marciniak@intibs.pl)

Wrocław 30.06.2023

## RECENZJA

Rozprawy doktorskiej mgr inż. Hanny Woźnicy

pt.: "Synteza i charakteryzacja koloidalnych studni kwantowych na bazie kadmu oraz ich heterostruktur"

wykonanej pod opieką naukową prof. dr. hab. inż. Artura Podhorodeckiego

promotor pomocniczy: dr inż. Mateusz Bański

Przedłożona do recenzji rozprawa doktorska powstała na Wydziale Podstawowych Problemów Techniki Politechniki Wrocławskiej pod opieką merytoryczną promotora prof. dr. hab. inż. Artura Podhorodeckiego i promotora pomocniczego dr. Mateusza Bańskiego. Rozprawa przygotowana w języku polskim, licząca 210 stron, została podzielona na 7 rozdziałów zawierających krótki wstęp (rozdział 1), opis wykorzystanych metod syntezy i technik pomiarowych (rozdział 2), opis metody kontroli morfologii nanostruktur CdS (rozdział 3), charakteryzację porównawczą materiałów CdSe uzyskiwanych metodami *heating-up* i *hot-injection* (rozdział 4), opis właściwości heterostruktur CdSe/CdS typu rdzeń płaszcz, opis wpływu modyfikacji post-syntetycznych na wydajność kwantową nanopłytek CdSe/CdZnS



(rozdział 6) oraz podsumowanie (rozdział 7). W końcowej części pracy Doktorantka załączyła wykaz swojego dorobku naukowego. Szeroki zakres prac cytowanych w rozprawie doktorskiej, obejmujący zarówno prace o charakterze pionierskim jak również najnowsze wyniki badań, uważam za właściwy i świadczący o odpowiednim rozeznaniu literaturowym Doktorantki w zgłębianej tematyce.

Tematyka pracy dotyczy cieszących się w ostatnich latach ogromnym zainteresowaniem badawczym koloidalnych studni kwantowych na bazie kadmu, wynikającym z ich wysokiego potencjału aplikacyjnego. Głównym ograniczeniem możliwości zastosowania tego typu materiałów w urządzeniach masowej produkcji jest trudność w przeskalowaniu ich syntezy do ilości przemysłowych wynikająca z wysokiej wrażliwości właściwości finalnego produktu na niewielkie zmiany warunków syntezy oraz nieprecyzyjne podawanie prekursora obserwowane dla powszechnie stosowanej metody syntezy typu *hot-injection*. W odpowiedzi na te ograniczenia Doktorantka w swojej pracy doktorskiej proponuje wykorzystanie metody *heating-up* w celu uzyskania opisywanych studni kwantowych, przedstawiając krytyczną charakteryzację porównawczą materiałów uzyskiwanych obiema metodami. Przeprowadzona analiza uwzględnia systematyczną optymalizację każdego parametru syntezy, a uzyskane wyniki są w sposób rzetelny dyskutowane. Dodatkowo pani Woźnica rozważa w pracy możliwości poprawy właściwości luminescencyjnych i stabilności chemicznej otrzymanych materiałów stosując zarówno osadzanie płaszcza na powierzchni uzyskanych nanostruktur, jak również wykorzystując wielorakie sposoby post-syntetycznej modyfikacji otrzymanych materiałów. Szeroki zakres przeprowadzonych prac eksperymentalnych świadczy o wysokiej dbałości mgr inż. Hanny Woźnicy o wiarygodność i powtarzalność uzyskanych rezultatów.

Praca napisana jest w sposób bardzo przystępny i merytoryczny. Na uwagę zasługuje szeroki zakres technik wykorzystanych do charakteryzacji otrzymanych materiałów. Należy podkreślić wysoką staranność i rzetelność przeprowadzonych badań. Zastosowanie *in situ* metod charakteryzacji właściwości optycznych analizowanych materiałów w trakcie syntezy w układzie zamkniętym jest niezwykle czaso- i pracochłonne, ale umożliwia wyeliminowanie wpływu dodatkowych czynników zewnętrznych (tj. zmiana atmosfery, temperatury, ciśnienia itd.) na uzyskane rezultaty jak ma to miejsce w przypadku pobierania frakcji próbki w trakcie syntezy. Dzięki temu możliwe jest uzyskanie wiarygodnych wyników pozwalających na przeprowadzenie charakteryzacji porównawczej i miarodajnej optymalizacji warunków syntezy.

Do najważniejszych osiągnięć naukowych opisanych w niniejszej pracy zaliczam:

1. Wykazanie, iż opracowana metoda *heating up* umożliwia uzyskanie zdecydowanie bardziej kontrolowanych produktów w porównaniu z metodą *hot-injection* oraz udowodnienie, iż różnice w wydajnościach kwantowych luminescencji płytek CdSe wytworzonych tymi metodami zostają zniwelowane po naniesieniu płaszczka
2. Opracowanie metody wzrostu płaszczka CdS na nanopłytkach CdSe o grubości ok 20 monowarstw w temperaturze pokojowej
3. Opracowanie metody modyfikacji kształtu struktur CdSe poprzez zmianę stosunku molowego jonów kadmowych do octanu cynku

Autorka w bardzo dobry sposób wyważyła proporcje pomiędzy częścią wprowadzającą o charakterze częściowo teoretycznym a opisem uzyskanych wyników. Poziom merytoryczny

przedstawionej pracy oceniam bardzo wysoko. Jednakże obowiązek recenzenta nakazuje mi zwrócić uwagę na kwestie wymagające dodatkowego wyjaśnienia:

1. W podrozdziale 3.3.1. Doktoranta opisuje syntezę materiałów jedno- i dwuwymiarowych powołując się na publikację 109. Jak wskazano w pracy doktorskiej obecność „małej ilości  $Zn(Ac)_2$  skutkowało wbudowaniem jonów cynku do sieci krystalicznej kropek kwantowych CdS i formowaniem cienkiego stopowego płaszcza CdZnS”. W konsekwencji obecność tego płaszcza oraz reszt octanowych skutkowało poprawą właściwości luminescencyjnych wytwarzanych kropek kwantowych. Jednocześnie Doktorantka wspomina, że w przypadku struktur jedno- i dwuwymiarowych opisanych w pracy doktorskiej badania EDX udowodniły brak obecności Zn w badanych materiałach. Nie jest dla recenzenta jasne jaką rolę pełnił w takim razie  $Zn(Ac)_2$  w opisywanych syntezach zważywszy wspomnianą poprawę właściwości luminescencyjnych i uwzględniając fakt, iż podobnego efektu nie zarejestrowano stosując  $Cd(Ac)_2$  zamiast  $Zn(Ac)_2$ . Będę wdzięczny za doprecyzowanie przedstawionego opisu.
2. Opisując morfologię próbek uzyskanych w temperaturze 240°C (rysunek 35). Doktorantka wspomina o produkcie ubocznym reakcji w postaci kropek kwantowych. Czy Doktorantka określała wydajność syntezy struktur dwuwymiarowych względem struktur zero-wymiarowych?
3. Na rysunku 38 B i C przedstawiono porównanie widm emisji materiałów syntezowanych metodą *heating up* dla stosunku Se: Cd wynoszącym 1:6 dla różnych momentów syntezy trwającej odpowiednio 20 i 40 minut. Jaka jest

przyczyna wyraźnych różnic w kształcie widm emisji dla próbki po 7 minutach syntezy (panel D) względem tych otrzymanych po 5 i 10 minutach syntezy (panel B). Dodatkowa różnica obserwowana jest w przypadku widm otrzymanych po ok. 20 minutach (panel D) względem widm przedstawionych na panelu B. Jaka jest powtarzalność uzyskanych wyników w ramach kilku następujących po sobie syntez?


4. Jedną z motywacji tworzenia struktur typu rdzeń/płaszcz opisaną we wstępie rozdziału 5 jest chęć zwiększenia stabilności analizowanych układów i ograniczenie czasowej dekompozycji materiału. Z tego względu moim zdaniem zabrakło w tym rozdziale badań pokazujących widma luminescencji otrzymanych materiałów w funkcji czasu po syntezie. Wynik ten byłby bezpośrednim dowodem korzyści płynących z osadzania warstwy płaszcza na strukturach CdS.
5. Termin “czyste linie emisyjne” użyty w Streszczeniu w języku polskim jest niejasny i wymaga wyjaśnienia.
6. Legenda przedstawiona na rysunku 5B nie dostarcza informacji o rozmiarze analizowanych kropek kwantowych.

Pewne niewielkie potknięcia językowe (np. „płaszcz był wzrastany” str. 115, „unimodalne widmo” str. 124 itd.) występują w pracy sporadycznie i mają marginalne znaczenie. Powyższe uwagi nie wpływają w sposób istotny na merytoryczny poziom pracy, który oceniam bardzo wysoko.

Pani Woźnica jest Współautorką 4 publikacji, spośród których w 2 pełni rolę pierwszego autora, oraz jest współautorką zgłoszenia patentowego.

Niniejsza praca udowadnia, iż mgr inż. Hanna Woźnica jest utalentowanym młodym naukowcem o wysokiej sprawności w syntezie nanorozmiarowych struktur studni kwantowych. Dysponuje Ona znajomością szerokiego wachlarza technik pomiarowych i umiejętnością ich racjonalnego stosowania w celu weryfikacji stawianych hipotez badawczych.

Nie mam żadnych wątpliwości, że rozprawa doktorska mgr inż. Hanny Woźnicy spełnia ustawowe wymagania stawiane rozprawom doktorskim określone w art. 13 ustawy z dnia 14.03.2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz.U. nr 65/03, poz. 595 z późn. zm.), w rozporządzeniu Ministra Edukacji Narodowej i Sportu z dnia 15.01.2004 r. (Dz. U. nr 15/04, poz. 128) oraz rozporządzenia Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego z dnia 30.01.2018 r. W sprawie szczegółowego trybu przeprowadzania czynności w przewodzie doktorskim, w postępowaniu habilitacyjnym oraz postępowaniu o nadanie tytułu profesora (Dz.U. 2018, poz. 261). W związku z powyższym przedkładam wniosek o dopuszczenie Kandydatki do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

  
Łukasz Marciniak