

Warszawa, 6 czerwca 2023

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

## **Recenzja pracy doktorskiej**

**Mgr. inż. Hanny Woźnicy**

**zatytułowanej:**

### **„Synteza i charakteryzacja koloidalnych studni kwantowych na bazie kadmu i ich heterostruktur”**

**W dziedzinie nauk ścisłych i przyrodniczych, w dyscyplinie nauki fizyczne.**

Praca doktorska Pani mgr. inż. Hanny Woźnicy wykonana została na Politechnice Wrocławskiej. Promotorem rozprawy jest Profesor dr hab. inż. Artur Podhorodecki, a promotorem pomocniczym dr inż. Mateusz Bański.

#### **Wstęp**

Nanostruktury na bazie CdS i CdSe badane były i są intensywnie od wielu lat. Miedzy innymi testowano je do zastosowań jako znaczniki fluorescencyjne do wczesnej detekcji nowotworów. Wynikało to z wysokich wydajności kwantowych emisji światła w zakresie światła widzialnego. Akurat to zastosowanie jest wątpliwe co wynika z wysokiej toksyczności kadmu. Możliwe są jednak liczne inne zastosowania. Bieżący doktorat jest więc ważny z tego punktu widzenia.

Powyższe oznacza, że technologia otrzymywania odpowiednich nanostruktur CdS i CdSe rozwijana była od wielu lat. W pracy doktorskiej Pani Hanna Woźnica zastosowała technologię z obszaru tzw. „mokrej chemii”. Koloidalne nanostruktury były już badane przez liczne grupy na świecie więc pierwsze pytanie które sobie zadałem było czy bieżąca praca jest z kategorii „Polak też potrafi”, czy też zawiera nowe, oryginalne wyniki i może być uznana,

że jest w kategorii ‘Polak potrafi’. Po przeczytaniu jestem przekonany, że ma miejsce ta druga kategoria. Praca zawiera wiele ważnych i oryginalnych wyników!

### **Cele rozprawy**

Na stronie 15 rozprawy („Cel i motywacja badań”) autorka przedstawia hipotezy badawcze i cel pracy. Celem pracy było (cytuję za autorką doktoratu) „opracowanie metod syntezy dwuwymiarowych nanokryształów selenku i siarczku kadmu oraz metody wzrostu płaszcza na wspomnianych strukturach, a także zbadanie wpływu wybranych parametrów syntezy oraz procesów jej towarzyszących ... na właściwości optyczne NC”. Co prawda w doktoracie omawiane są jako pierwsze wyniki dla CdS a nie dla CdSe ale jest to tylko drobna uwaga.

Aby to zrealizować autorka przedstawia cztery hipotezy badawcze do zweryfikowania i opracowania odpowiednich procesów technologicznych. Jeśli chodzi o procesy technologiczne to zastosowano dwa z obszaru tzw. „mokrej chemii” – procesy „heating-up” i „hot-injection”. Podaję nazwy w języku angielskim bo brak ogólnie stosowanych polskich odpowiedników.

**Już na tym etapie recenzji zaznaczam, że wymieniony za autorką rozprawy cel został zrealizowany. Praca zawiera wiele ważnych danych dotyczących optymalnej technologii wytwarzania danych nanostruktur.**

### **Konstrukcja pracy doktorskiej**

Praca jest poprzedzona wspaniałym mottem – „**Brylant w ciemności nie zaświeci – jak wiedza bez wątpliwości**” (ja na szczęście nie mam wątpliwości, że mam do czynienia z bardzo dobrym doktoratem), spisem symboli i użytych akronimów („Wykaz skrótów”), krótkim streszczeniem, w tym w języku angielskim, oraz przedstawieniem celów i motywacji pracy. Zasadnicza część pracy składa się z 7-miu rozdziałów: Rozdział 1. - Wstęp, Rozdział 2. - Materiały i metody, Rozdział 3. - Kropki, pręty i płytki kwantowe CdS – metoda kontrolowania kształtu w syntezie nanokryształów, Rozdział 4. - Porównanie syntezy heating-up i hot-injection dla nanopłytek CdSe, Rozdział 5. - Dwuwymiarowe heterostrukтуры CdSe z grubym płaszczem wzrastanym w temperaturze pokojowej, Rozdział 6. - Wpływ modyfikacji

post-syntetycznych na wydajność kwantową nanopłytek CdSe/CdZnS typu rdzeń/płaszcz, Rozdział 7. - Podsumowanie. Na końcu poszczególnych rozdziałów umieszczane są wnioski podsumowujące wyniki danej części doktoratu. Na końcu rozprawy podana jest informacja o dorobku naukowym autorki rozprawy, a także obszerna bibliografia.

### **Podsumowanie najważniejszych wyników rozprawy**

Jestem pod wrażeniem wiedzy autorki rozprawy na temat podjętych zadań. W Rozdziale pierwszym („Wstęp”) autorka przedstawia krótkie wprowadzenie do tematyki badań. Rozpoczyna się ono od opisu właściwości fizycznych nanostruktur. W dalszej części tego Rozdziału autorka przedstawia bardzo dobrze opracowany opis koloidalnych studni kwantowych, mechanizmu ich wzrostu i metod syntezy. To opracowanie jest dokumentowane licznymi danymi na temat stosowanych procesów przez inne grupy badawcze i informacjami o stosowanych odczynnikach. **Może warto na podstawie tego bardzo fachowo napisanego wstępu przygotować artykuł przeglądowy?** Rozdział pierwszy zakończony jest opisem zastosowań nanokryształów koloidalnych. To nawiązuje do mojej uwagi zamieszczonej na początku recenzji, że badany układ nanostruktur może znaleźć liczne zastosowania praktyczne.

W Rozdziale drugim autorka opisuje materiały stosowane przy syntezie i metody badawcze. To ważne, że kluczowe informacje na temat uzyskiwanych struktur można było otrzymać stosując proste i szeroko dostępne metody spektroskopowe. W tej części bardzo ciekawy jest opis opracowanej metody badań optycznych in-situ – patrz schemat układu optycznego przedstawiony na stronie 54 rozprawy. Dla części wytwarzanych nanomateriałów prowadzono także pomiary TEM i EDX. Wnioski o właściwościach nanostruktur są więc bardzo dobrze udokumentowane odpowiednimi wynikami badań.

Kluczowe wyniki rozprawy przedstawione są w następnych rozdziałach – w rozdziałach 3-6. Poniżej po krótko omawiam ich zawartość. Już w tym momencie podkreślam, że przedstawione są tam bardzo ważne wyniki dotyczące opracowania i optymalizacji odpowiednich procesów technologicznych.

W Rozdziale trzecim autorka opisuje metody wytwarzania struktur na bazie nanokryształów CdS. Bardzo obszernie badano wpływ parametrów technologicznych na

kształt i właściwości wytwarzanych struktur CdS. W wyniku tych prac autorka rozprawy opracowała powtarzalną i „prostą” technologię wytwarzania różnych nanostruktur korzystając z octanu jako prekursora metalu w nanostrukturach. W moim odczuciu doktorantka mistrzowsko wykorzystwała technologię „heating-up” aby wytworzyć nanostruktury CdS. **Bardzo wysoko oceniam przedstawione w tym Rozdziale (a także w następnych Rozdziałach) wyniki prac technologicznych.**

Analogiczne badania, ale dotyczące nanostruktur CdSe przedstawiono w Rozdziale czwartym rozprawy. Podobnie jak w przypadku nanostruktur CdS porównane są dwie metody technologiczne z obszaru tzw. „mokrej chemii” – „heating-up” i „hot-injection”. Dla CdSe obie metody okazały się być użyteczne. Pierwsza z nich jest prostsza i umożliwia lepsze skalowanie procesu syntezy, a druga daje nanostruktury o lepszej jakości optycznej. **To bardzo ważny wynik!**

W Rozdziale piątym autorka opisuje wyniki kluczowych prac dotyczących układów typu „core-shell” czyli, jak to określono w doktoracie, rdzeń- płaszcz, choć ja wolę określenie rdzeń-otoczka. Tego typu układy są kluczowe dla wielu z możliwych zastosowań przewidywanych dla badanych układów. Omawiane są szczegóły odpowiednich procesów syntezy oraz uzyskane wyniki. Bardzo ciekawe wyniki dotyczą wpływu procesu wygrzewania na zdefektowanie struktur jak i zaskakujący wpływ osadzenia płaszczu na wydajność kwantową emisji. Uzyskano także wąskie linie emisyjne. Są to kluczowe wyniki prac technologicznych dla przyszłych zastosowań badanych nanostruktur.

Rozdział szósty dotyczy modyfikacji nanostruktur typu rdzeń-płaszcz CdSe/CdZnS w celu osiągnięcia wysokich wydajności kwantowych emisji światła. Badany był wpływ wygrzewania, mycia, wyboru dodatków wprowadzanych w procesie technologicznym. Osiągnięta finalna wydajność kwantowa emisji światła rzędu 40% jest bardzo dobra. Ta część pracy doktorskiej dobrze dokumentuje jak mozolna praca technologiczną należało dokonać aby wytworzyć nanostruktury o pożądanym właściwościach. **Jestem pod dużym wrażeniem osiągniętych finalnych rezultatów!**

Rozdział siódmy to podsumowanie osiągniętych wyników i wskazania najważniejszych osiągnięć doktoratu.

## Uwagi. podsumowanie

Biorąc pod uwagę rozmiar rozprawy to muszę zaznaczyć, że jest ona napisana bardzo dobrze. Ilość usterek jest znikomo mała. Jest tylko kilka niezręczności językowych. Kilka z nich to oczywiście skróty myślowe używane w dyskusjach w laboratorium. Cytuję na przykład „ruchome gaussowskie pasmo”. Co to znaczy? Na szczęście takich określeń w pracy jest bardzo mało.

Co ważniejsze nie mam żadnych uwag krytycznych do treści/wyników rozprawy. Praca jest napisana bardzo starannie i potwierdza dużą wiedzę doktorantki w zakresie prowadzonych badań. Podanych jest aż 149 referencji do prac w tematyce doktoratu. Każdy etap prac jest jasno napisany z wyjaśnieniem co dotychczas było wiadomo i co jest nowym oryginalnym osiągnięciem doktorantki. Pod tym względem praca jest wzorowa! Dlatego też (brak uwag krytycznych) moja recenzja jest wyjątkowo krótka.

## Podsumowanie recenzji

Podsumowując, uważam że uzyskane w rozprawie wyniki są **bardzo wartościowe**. **Stwierdzam więc, że praca doktorska mgr. inż. Hanny Woźnicy spełnia wszystkie wymagania formalne stawiane pracom doktorskim w odpowiednich ustawach. Wnioskuje dopuszczenie doktorantki do dalszych etapów postępowania. Jednocześnie będąc pod dużym wrażeniem rezultatów zaprezentowanych w doktoracie składam wniosek o wyróżnienie doktoratu.**

## Uzasadnienie wniosku o wyróżnienie

Prace dotyczące nano-objektów na bazie CdS i CdSe prowadzone są od lat przez wiele laboratoriów badawczych na całym świecie. Mimo tego faktu przedłożona praca doktorska zawiera wiele nowych, oryginalnych wyników technologicznych. W moim odczuciu doktorantka uzyskała znaczące wyniki. Opracowała ona prostą i wydajną technologię wytwarzania odpowiednich struktur wykazujących wysoką wydajność kwantową emisji. Należy więc docenić osiągnięte wyniki.