



Politechnika Wroclawska

**Prof. dr hab.inż.
Marek SAMOĆ
KIEROWNIK
KATEDRY**

Katedra Inżynierii i Modelowania Materiałów Zaawansowanych (K1/W3)
Wrocław, 19.11.2016

OPINIA

o pracy doktorskiej mgr inż. Grzegorza Gąbki "Wieloskładnikowe nanokryształy nietoksycznych półprzewodników nieorganicznych: otrzymywanie, modyfikacja powierzchni, właściwości spektroskopowe i elektrochemiczne"

Pan mgr inż. Grzegorz Gąbka przedstawił pracę doktorską wykonaną pod opieką prof. dr hab. inż. Adam Pronia jako promotora, przy udziale dr inż. Piotra Bujaka jako promotora pomocniczego. Ta obszerna (221 strony) rozprawa dotyczy zagadnień intensywnie w tej chwili badanych w wielu zespołach naukowych na świecie. Niemal eksplozywny rozwój nanotechnologii od lat dziewięćdziesiątych XX wieku doprowadził do zrozumienia praw rządzących właściwościami materii i oddziaływaniami w skali nano. W ostatnich dwóch dekadach zaproponowano wiele zastosowań rozmaitych nanomateriałów. Wśród nich szczególnie popularne okazały się nanokryształy półprzewodników zawierających kadm lub ołów, takie jak CdS, CdSe, CdTe czy PbS, PbSe i PbTe. Nie jest to przypadkowe. Akurat te nanocząstki wykazują doskonałe właściwości jako luminofory, w tym wysokie wydajności kwantowe emisji, możliwość łatwej modyfikacji długości fali emisji poprzez wykorzystanie efektu rozmiarowego (size effect), dobrą stabilność. Szerokie zastosowanie takich luminoforów jest jednak ograniczone przez oczywiste problemy dotyczące szczególnie wysokiej toksyczności soli tych metali ciężkich. Nic więc dziwnego, że już od pewnego czasu wielu badaczy stara się wytworzyć materiały alternatywne, które wykazywałyby wszystkie te same pozytywne cechy jak nanocząstki zawierające kadm bądź ołów, ale miały znacznie obniżoną toksyczność.

Mgr Gąbka postanowił więc przeprowadzić badania dotyczące syntezy i badania właściwości nanokryształów nieorganicznych półprzewodników nie zawierających silnie toksycznych kationów metali ciężkich. Warto zaznaczyć, że badania te były prowadzone w ramach projektu TEAM finansowanego przez Fundację na Rzecz Nauki Polskiej.

Ogólnie, w nanotechnologii metody syntezy nanomateriałów dzieli się na metody typu „top-down” preferowane przez fizyków oraz metody typu „bottom-up” będące domeną chemików, choć istnieją procedury łączące elementy obu tych technik. W omawianej pracy stosowano metody typu „bottom-up” prowadzące do powstawania nanocząstek w postaci zawiesin koloidalnych.

Autor rozprawy podzielił ją na część literaturową (część A), zawierającą ponad 90 stron tekstu i część eksperymentalną (część B), podobnej długości, zakończoną podsumowaniem i wnioskami.

W starannie przygotowanej części literaturowej pracy autor omawia najpierw specyfikę nanomateriałów, a więc ogólne podstawy fizyczne będące przyczyną tego, że materiały w skali nano wykazują właściwości odmienne od właściwości mikroskopowych i makroskopowych próbek takiego samego materiału, następnie zaś omawia w sposób ogólny metody typu „top-down” i „bottom-up”.

Adres pocztowy:
Wyb. Wyspiańskiego 27
50-370 Wrocław

Adres:
Wyb. Wyspiańskiego 29
50-370 Wrocław
budynek A-2/A-3

Sekretariat:
Tel: + (71) 320-43-19
Fax: + (71) 320-44-66

<http://ichfit.ch.pwr.wroc.pl>

Ponieważ własne badania doktoranta dotyczą materiałów, które mają charakter półprzewodników nieorganicznych, autor uznał za stosowne opisać następnie szczegółowo najciekawsze osiągnięcia dotyczące pewnych najbardziej popularnych w dziedzinie nanotechnologii i nanofotoniki materiałów półprzewodnikowych. Kolejne podrozdziały części literaturowej dotyczą nanokryształów CdSe, InP, CuInS₂ i CuInSe₂, nanokryształów czteroskładnikowych Cu-In-Zn-S i Ag-In-Zn-S, Cu₂ZnSnS₄ oraz CuFeS₂. Oczywiście taki wybór materiałów odzwierciedla zainteresowania doktoranta i w tej, bardzo obszernej części literaturowej nie mogło być już miejsca, co jest zrozumiałe, na opis badań prowadzonych na wielu innych materiałach (na przykład na materiałach węglowych, czy nanokryształach krzemu), również wykazujących bardzo interesujące właściwości. Część literaturową pracy kończy podrozdział o zastosowaniach koloidalnych nanokryształów półprzewodników, gdzie główny nacisk jest położony na zastosowania w fotoogniwach. Zabrakło mi tu trochę obszerniejszej informacji o biologicznych zastosowaniach tego typu nanocząstek, przede wszystkim jako znaczników fluorescencyjnych. Jest to znów kwestia wyboru, związana z zainteresowaniami doktoranta, a zrozumiałe jest też, że trudno byłoby w krótkim podrozdziale zmieścić szersze omówienie tego bardzo rozległego obszaru wiedzy i związanych z nim technologii.

Część eksperymentalna pracy została przygotowana również bardzo starannie, w jej początkowych podrozdziałach autor omawia najpierw zastosowane standardowe techniki takie jak dyfraktometria proszkowa, transmisyjna mikroskopia elektronowa, spektroskopia ramanowska i w podczerwieni, spektroskopia UV-VIS-IR, spektroskopia Mössbauera, spektroskopia fluorescencyjna, DLS, spektroskopia fotoelektronowa, NMR i woltamperometria cykliczna. Słuszną decyzją jest tu powstrzymanie się od dyskusowania podstaw tych standardowych technik (co jest częstym, dość irytującym błędem autorów niektórych rozpraw doktorskich), podano natomiast wszystkie istotne parametry pomiarów. Precyzyjnie określił też autor, które pomiary wykonywał osobiście, a w których korzystał z pomocy innych osób. Znowu jest to bardzo pozytywna cecha tej rozprawy, bo często recenzenci prac doktorskich mają do czynienia z opisami eksperymentów, w których rola doktoranta nie jest do końca jasna. Podkreślam ten punkt, bo jest oczywiste, że w pracach eksperymentalnych z dziedziny nauki o materiałach praktycznie zawsze niezbędne jest odwoływanie się do pomocy specjalistów od określonych zaawansowanych metod badawczych, bez których praca byłaby niekompletna, jednak przy ocenie takiej pracy istotne jest dokładne wyodrębnienie osobistego w niej udziału kandydata do stopnia naukowego.

Kolejne podrozdziały części eksperymentalnej to już opis syntez i badania właściwości poszczególnych typów nanostruktur wybranych przez doktoranta. I tak rozdział 7 opisuje prace dotyczące nanokryształów fosforu indu. Zastosowano tu dwie metody syntezy nanokryształów InP: w pierwszej metodzie wykorzystując mieszaninę octanu indu(III) oraz kwasu tłuszczowego, zaś w drugiej metodzie stosowano sole kwasów tłuszczowych i indu. W obu przypadkach źródłem fosforu był PH₃. Przeprowadzono również wymianę ligandów na 1,2-diaminoetan, 1,6-diaminoheksan oraz N-(4-aminofenylo)-N'-(4-nitrofenylo)-1,4-diaminobenzen. Ciekawym wnioskiem jest stwierdzenie, że otrzymane nanokrystały miały strukturę typu rdzeń-powłoka (core-shell) co oczywiście powinno mieć wpływ na ich właściwości chemiczne i fizyczne. Nie znalazłem jednak w tym rozdziale szerzej zakrojonych badań takich właściwości.

Podrozdział 8 dotyczy syntezy i charakteryzacji nanocząstek CuInS₂ i CuInSe₂. W syntezach źródłem miedzi był jej oleinian, ind był wprowadzany w postaci octanu, a prekursorami siarki i selenu były, odpowiednio, 1-dodekanotiol oraz diselenek difenyłu lub reagent Woollinsa. Ten ostatni (bliższej informacji o którym zabrakło mi przy czytaniu opisu syntezy, ale okazało się, że jego wzór autor pracy przedstawił na rys. 134, trzy strony dalej) nie był do tej pory stosowany w syntezach nanokryształów. Jak wynika z opisów przedstawionych przez doktoranta, synteza nanocząstek wspomnianych powyżej nie jest sprawą prostą gdyż istnieje możliwość uzyskania różnych struktur krystalicznych (struktura typu wurcytu czy też struktura typu chalkopirytu), a także, jak wynika z badań eksperymentalnych, założone stechiometrie nanocząstek niekoniecznie muszą odpowiadać

temu, co uzyskuje się w eksperymentach. Niemniej jednak, wydaje się, że doktorant uzyskał tu wyniki, które wnoszą istotny wkład w wiedzę dotyczącą syntezy i właściwości tych ważnych dla praktycznych zastosowań nanoukładów zawierających miedź. To, że otrzymywane nanocząstki miały skład znacząco różny od zakładanego na podstawie stosunków molowych użytych prekursorów nie stanowi przeszkody dla ich zastosowań, o ile tylko ich właściwości są dla tych zastosowań odpowiednie.

Kolejny podrozdział dotyczy syntezy nanokryształów czteroskładnikowych Ag-In-Zn-S. Autor pracy modyfikował tu skład nanokryształów poprzez zmiany wyjściowych stosunków molowych poszczególnych prekursorów i uzyskał dzięki temu rozmaite właściwości optyczne, w tym nanokryształy o wysokich wydajnościach kwantowych luminescencji. Autor zauważa tu, że emisja obserwowana w tych nanokryształach nie ma charakteru przejścia ekscytonowego, lecz raczej rekombinacji spulchokowanych dziur i elektronów.

Istotnym dla zastosowań koloidalnych nanokryształów otrzymanych z rozmaitych materiałów jest możliwość wymiany ligandów pierwotnych, których obecność wynika z procesu syntezy, na ligandy inne, na przykład zapewniające biokompatybilność dla zastosowań biologicznych, czy też na ligandy ułatwiające transport ładunku elektrycznego dla zastosowań elektronicznych. Tym zagadnieniem mgr Gąbka poświęcił podrozdział 10 pracy, dotyczący procesu wymiany ligandów w czteroskładnikowych nanokryształach Cu-In-Zn-S i Ag-In-Zn-S. Jako ligandów użył on pirydyny, butyloaminy i kwasu 11-merkaptoundekanowego. Badania, w których w sposób komplementarny użyto spektroskopii w podczerwieni, NMR i XPS pozwoliły prześledzić odpowiednie zmiany zachodzące na powierzchni nanokryształów wymiany ligandów pierwotnych na ligandy funkcjonalne.

Podrozdział 11 dotyczy w zasadzie podobnego zagadnienia, z tym, że ligandy wymieniono tu na molekuly pochodnych difenyloaminy, które autor rozprawy traktuje jako modelowe związki wykazujące „elektroaktywność”, co jest rozumiane jako zdolność do utlenienia/redukcji obserwowalnej w cyklicznej voltamperometrii. Ligandy te, po przyłączeniu do powierzchni nanokryształów zachowują nadal tę zdolność.

Kolejny podrozdział opisuje syntezę nanocząstek $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, o strukturze kesterytu oraz pseudoheksagonalnej. Otrzymane nanokryształy miały rozmiary wystarczająco małe, by mógł pojawić się w nich efekt uwięzienia kwantowego. Nie znalazłem jednak w tym rozdziale bardziej szczegółowych badań właściwości optycznych tych nanokryształów, mgr Gąbka był tu bardziej zainteresowany określeniem rodzaju ligandów, które znajdują się na powierzchni otrzymanych nanocząstek. Autor wykazał, że przypadku nanokryształów o strukturze kesterytu występuje niekonwencjonalny typ ligandu stabilizującego. Łańcuchy alkilowe tworzą tu wiązanie kowalencyjne bezpośrednio z powierzchniowymi atomami siarki. Dowodem na to jest obecność 1-oktadekenu w odzyskanej części organicznej, którego cząsteczki tworzą się w wyniku reakcji eliminacji w trakcie roztwarzania nieorganicznego rdzenia, nawet jeśli 1-oktadekenu nie stosowano go jako rozpuszczalnika.

Z kolei podrozdział 13 to opis syntez i charakteryzacji nanokryształów Cu-Fe-S o różnej stechiometrii. W rozdziale tym autor przedstawił jeden z najciekawszych dla mnie wyników: obserwację nieoczekiwanego, bardzo intensywnego przejścia absorpcyjnego w zakresie widzialnym (około 485 nm), którego położenie mogło być nieco zmieniane przez zmianę stosunku wyjściowego prekursorów miedzi i żelaza. Mgr Gąbka zwrócił tu uwagę na podobieństwo tego pasma absorpcyjnego do przejścia absorpcyjnego w nanosferach złota, pochodzącego od zlokalizowanego plazmonu powierzchniowego. Oczywiście, trudno byłoby użyć takiego podobieństwa jako argumentu na to, że w badanych nanokryształach rzeczywiście występuje wzbudzenie o charakterze plazmonu. Trzeba wziąć pod uwagę, że plazmony powierzchniowe mogą powstawać tylko w materiałach zawierających odpowiednią gęstość nośników prądu, co wyraża się też odpowiednimi wartościami współczynników w zespolonej przenikalności dielektrycznej. Niemniej jednak koncepcja, że obserwowane przejście rzeczywiście ma charakter plazmonowy jest warta dalszych badań, zarówno o charakterze badań optycznych jak i badań innych właściwości tych nanokryształów.

Podrozdział 14 to już podsumowanie pracy i wnioski. Zostały tu podkreślone najważniejsze, zdaniem autora, wyniki jak również umieszczono krótką refleksję na temat dalszego rozwoju badań w dziedzinie reprezentowanej przez rozprawę.

Rozprawę kończy lista publikacji autora pracy (8 publikacji, wszystkie w poważnych czasopismach) oraz lista cytowanej literatury (aż 441 pozycji).

Oceniając pracę mgr Gąbki muszę stwierdzić od razu, że jestem pod wrażeniem szerokiego zakresu materiału przedstawionego w rozprawie, dotyczącego zarówno samych syntez jak i interpretacji otrzymanych wyników. Jest to bez wątpienia praca wyróżniająca się. Sama rozprawa została przygotowana w sposób staranny, logiczny, jest napisana precyzyjnym językiem.

Nie znalazłem w rozprawie żadnych istotnych uchybień, które wymagałyby aby o nich wspomnieć w recenzji. Oczywiście, w kilku momentach miałem czytając tę rozprawę poczucie pewnego niedosytu, bo chętnie zobaczyłbym więcej wyników dotyczących właściwości optycznych otrzymanych nanostruktur, zwłaszcza takich, które mogłyby być istotne dla ich zastosowań w fotonice i biofotonice, ale to oczywiście wynika z moich personalnych zainteresowań. Wiele z otrzymanych wyników może być punktem wyjścia do dalszych badań, zarówno dotyczących syntezy nowych układów jak i określenia ich właściwości.

Pod względem technicznym praca została przygotowana dobrze, jedynym elementem, który chciałbym tu skrytykować jest brak skali absorbancji na większości rysunków podających widma absorpcyjne otrzymanych układów a także brak informacji o warunkach w jakich widma takie, a także widma emisji otrzymywano (stężenie nanocząstek, użyty rozpuszczalnik, długość fali wzbudzenia dla widm emisji).

Praca mgr Gąbki wnosi duży wkład do wiedzy o metodach syntezy koloidalnych nanokryształów o rozmaitych składach, ważnym elementem tej pracy jest staranna charakteryzacja otrzymywanych nanostruktur. Niektóre z otrzymanych wyników mogą i powinny być punktem wyjścia do dalszych badań, ukierunkowanych na zastosowania elektrycznych i optycznych właściwości tych nanostruktur.

Stawiam wniosek o dopuszczenie mgr inż. Grzegorza Gąbki do dalszych etapów przewodu mającego na celu przyznanie stopnia doktora. Biorąc pod uwagę wysoką jakość rozprawy przedstawionej przez doktoranta, fakt, że wyniki tam przedstawione były podstawą aż ośmiu publikacji w wysoko cenionych czasopismach naukowych, stawiam również wniosek o wyróżnienie rozprawy.

Uzasadnieniem dla wyróżnienia tej rozprawy jest przede wszystkim bardzo szeroko zakrojony i bardzo dobrze zrealizowany program badawczy, którego częścią centralną było opracowanie metod syntezy znanych i mniej znanych nanokryształów. O poziomie i znaczeniu uzyskanych wyników świadczy fakt, że prace wynikające z tych badań były opublikowane m.in. w czasopismach ACS jak Inorg. Chem. i J. Phys. Chem C, czy też bardzo wysoko notowanym Chem. Communications. Autor pracy prezentował także wyniki na licznych konferencjach, uzyskując m.in. nagrodę za najlepszy poster. Podkreślić należy ogrom pracy włożonej w charakteryzację otrzymanych nanokryształów i wnikliwą analizę szczegółów procesów ich syntezy i modyfikacji poprzez wymianę ligandów. Autor wykazał tu bardzo dobrą znajomość użytych technik eksperymentalnych. Czynnikiem wyróżniającym tę rozprawę jest również bardzo szczegółowo przygotowana część literaturowa, która może stanowić punkt wyjścia dla opracowania pracy przeglądowej z tej dziedziny.