



AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA
IM. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE

Akademickie Centrum Materiałów i Nanotechnologii

prof. dr hab. Konrad Szaciłowski

Kraków, 27.11.2016

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr inż. Grzegorza Gąbki

„Wieloskładnikowe nanokryształy nietoksycznych półprzewodników nieorganicznych: otrzymywanie, modyfikacja powierzchni, właściwości spektroskopowe i elektrochemiczne”

Poszukiwanie źródeł czystej energii oraz nowe technologie przetwarzania i transmisji informacji są jednymi z głównych zadań współczesnej nauki. Rozwój nowych technologii wymaga zwykle nowych materiałów o nietypowych właściwościach oraz możliwości łatwej kontroli nad właściwościami tych materiałów. Z tego względu nanocząstki metali i półprzewodników od lat znajdują się w centrum uwagi naukowców. W dużym uproszczeniu można stwierdzić, że ‘strojenie’ właściwości tych materiałów dokonuje się przede wszystkim poprzez zmianą rozmiaru poszczególnych obiektów oraz modyfikację ich powierzchni.

Tej właśnie tematyce poświęcona jest rozprawa doktorska mgr inż. Grzegorza Gąbki. Jako główny cel Doktorant postawił sobie opracowanie technik wytwarzania luminescencyjnych nanocząstek półprzewodnikowych oraz funkcjonalizowania ich powierzchni. Jako podstawowe materiały wybrano fosforek indu, złożone siarczki i selenki miedzi i indu, roztwory stałe



al. A. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków
paw. D-16, ul. Kawiorów 30, 30-055 Kraków
tel.: +4812 617 52 83
e-mail: szacilow@agh.edu.pl

w układach Cu-In-Zn-S oraz Ag-In-Zn-S oraz kesteryt i chalkopiryt. Pomimo takiej różnorodności materiałów i różnic w reaktywności chemicznej Doktorant doskonale poradził sobie z realizacją postawionych zadań.

Recenzowana praca ma klasyczny układ. Po krótkim streszczeniu i spisie stosowanych skrótów pracę otwiera obszerna część literaturowa, stanowiąca prawie kompletny przegląd literatury dotyczący syntezy materiałów półprzewodnikowych będących przedmiotem recenzowanej rozprawy. Pierwsza część tego przeglądu jest poświęcona podstawowym właściwościom nanocząstek metalicznych i półprzewodnikowych.

Cel pracy, przedstawiony na początku części literaturowej jest zwięźle i jasno zdefiniowany, a analiza literatury przygotowuje grunt do realizacji tego celu.

Po analizie literatury następuje obszerna część literaturowa, stanowiąca ponad połowę objętości pracy. Rozpoczyna ją spis używanych materiałów oraz krótki opis podstawowych technik pomiarowych. Po tym kolejno następują rozdziały poświęcone syntezie i właściwościom poszczególnych materiałów półprzewodnikowych. Czytanie pracy znacznie ułatwia wplatanie fragmentów opisów eksperymentów i pomiarów do dyskusji wyników. W większości prac opis wszystkich syntez i pomiarów znajduje się na początku części doświadczalnej – w przypadku tak obszernej pracy podzielenie opisów procedur doświadczalnych pomiędzy kolejne rozdziały jest bardzo przemyślanym zabiegiem. Wielki podziw recenzenta budzi liczba różnych materiałów otrzymanych w pracy oraz głęboko sięgająca analiza strukturalna, spektroskopowa a w szczególności badanie monomolekularnych otoczek ligandów (w tym izolacja tychże ligandów w procesach trawienia nanocząstek).

Praca jako całość jest bardzo przejrzysto napisana, wyniki są bogato ilustrowane zarówno surowymi danymi pomiarowymi (widma, dyfraktogramy, zdjęcia mikroskopowe), oraz wykresami i tabelami zbierającymi najważniejsze wyniki. W kilku miejscach wkradły się jednak nieścisłości, a niektóre wyniki zostały zinterpretowane lub przedstawione w nieprawidłowy sposób.

Na str. 41 Autor stwierdza, że wpływ ligandów na morfologię nanokryształów jest związany ze zwiększeniem szybkości wzrostu pewnych

ścian krystalograficznych pod wpływem adsorpcji ligandów na powierzchni. Wydaje mi się, że należało by raczej rozważyć model przeciwny – zablokowanie wzrostu w pewnych kierunkach na skutek obniżenia energii powierzchniowej (a więc spowolnienia wzrostu) przez ligandy wiązane na powierzchni.

Na Rys. 44. (str. 53) brakuje dwóch ważnych sytuacji, w których krawędzie pasm przewodnictwa (typ $I^{1/2}$) lub krawędzie pasm walencyjnych (typ $II^{1/2}$) mają bardzo zbliżone energie. W takich przypadkach tylko jeden z nośników (dziura w pierwszym lub elektron w drugim przypadku) są uwięzione w rdzeniu nanocząstki. Tego typu heterostruktury zwykle charakteryzują się bardzo wysokimi wydajnościami kwantowymi luminescencji, rzędu 80-90%.

Na str. 79 Doktorant analizuje metody spektroskopowe szacowania średnicy nanocząstek półprzewodnikowych. Rozważania te dotyczą jedynie intensywności przejścia ekscytonowego (równania 15-17). Istnieją inne, chyba bardziej niezawodne modele, (takie jak np. model Brusa, czy model pasm parabolicznych). Warto by było porównać różne metody spektroskopowe szacowania rozmiarów nanocząstek półprzewodnikowych. Niedopatrzenie to znajduje kontynuację na str. 140, gdzie Autor analizuje korelację średnicy nanokryształów InP wykorzystując empiryczne równanie Reissa, zamiast odwołać się do modeli opartych o uwięzienie kwantowe, zwłaszcza że te modele, pomimo pewnych wad eliminują konieczność bardzo dokładnego określenia stężenia badanych roztworów.

Na str. 147 Autor stwierdza, że „(...) voltamperogramy roztworów koloidalnych nanokryształów zazwyczaj nie wykazują żadnych charakterystycznych pików oraz nie pozwalają na wyciągnięcie dodatkowych informacji o ich strukturze”. Zdaniem recenzenta taki wniosek może być słuszny dla konkretnego przypadku, ale nie może mieć charakteru ogólnego wniosku z badań. Znanych jest wiele przypadków (opisanych np. przez Alberto Crediego czy Nicolaia Gaponika) w których zarówno nieodwracalne jak i odwracalne procesy elektrochemiczne z udziałem nanokryształów półprzewodnikowych dają bardzo silne sygnały niosące informację o strukturze i rozmiarach nanocząstek.

Do wyznaczenie wartości szerokości pasma wzbronionego w nanocząstkach Doktorant wykorzystuje równanie Tauca (str. 158-159, 163). W przypadku nanocząstek może to być mało wiarygodne (o czym świadczą bardzo arbitralne dopasowania na Rys. 136, 137, 140 i 141 – w kilku przypadkach linia prosta jest styczna do widma, a nie stanowi aproksymacji znaczącego fragmentu widma). Może to świadczyć innym niż skośne charakterze przejścia fundamentalnego, obecności prostego i skośnego przejścia przy bardzo zbliżonych energiach, albo też nieparabolicznej zależności gęstości stanów od energii, albo też o częściowo amorficznym charakterze krystalitów (np. struktura warstwy powierzchniowej mocno odbiegająca od struktury wnętrza nanocząstek). W takiej sytuacji należało by wykorzystać bądź analizę McLeana (i z odpowiedniego dopasowania wyznaczyć zarówno szerokość pasma wzbronionego jak i wykładnik równania Tauca) albo wykonać analizę według Singha i Shimakawy (*Advances in Amorphous Semiconductors*, Taylor&Francis 2003).

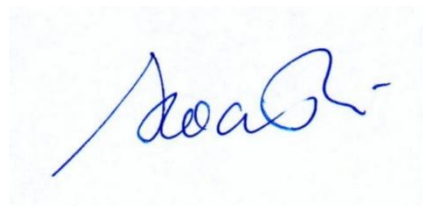
Na stronie 168 są pomyłone oznaczenia w równaniu 18 opisującym prawo Vegarda.

Nie jest jasne, co Autor miał na myśli pisząc o hydratowanym kwasie 11-merkaptoundekanowym, który jest cząsteczką raczej hydrofobową. Sygnał XPS w tym przypadku chyba z większym prawdopodobieństwem można by przypisać do cząsteczek wody związanych w hydrofilową powierzchnią nanokryształów.

Powyższe uwagi krytyczne nie wpływają na zdecydowanie pozytywną ocenę recenzowanej rozprawy lecz wskazują na konieczność nieco głębszej (lub staranniejszej) analizy danych doświadczalnych. Doktorant podjął się niezwykle trudnego tematu, zgromadził olbrzymi zbiór danych doświadczalnych i wyciągnął bardzo istotne wnioski. O jakości prac pana Grzegorza Gąbki jednoznacznie świadczą jego osiągnięcia publikacyjne: w czasie trwania studiów doktoranckich opublikował (wg bazy Scopus, dostęp dnia 27.11.2016) osiem publikacji w czasopiśmie z tzw. *listy filadelfijskiej*, które były łącznie cytowane 31 razy. Jak na młodego naukowca, na samym początku kariery, jest to znakomity wynik. Uważam, że przedstawiona mi do

recenzji praca spełnia z nawiązką wszystkie kryteria zwyczajowe i formalne stawiane rozprawom doktorskim zgodnie z ustawą z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki. Wobec powyższego wnoszę o dopuszczenie pana mgr. inż. Grzegorza Gąbki do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Ponadto zwracam się do Rady Wydziału Chemicznego Politechniki Warszawskiej z wnioskiem o wyróżnienie pracy.

Rozprawa doktorska mgr inż. Grzegorza Gąbki jest niezwykle obszernym i szczegółowym studium nad syntezą nanocząstek półprzewodnikowych. Wprawdzie tematyka ta jest dosyć popularna, to znalezienie prac tak obszernych, a jednocześnie sięgających głęboko we właściwości fizykochemiczne badanych obiektów. Na szczególną uwagę zasługuje ogromna staranność wykonywanych pomiarów i wielka inwencja badawcza, zwłaszcza w przypadku badania ligandów wiązanych przez nanocząstki, a także biegłość w interpretacji wyników uzyskiwanych wieloma różnymi technikami pomiarowymi. Praca pana Gąbki jest w tym względzie unikatowa i zasługuje na wyróżnienie.

A handwritten signature in blue ink, appearing to be 'Grzegorz Gąbka', written on a light-colored background.