

**Recenzja rozprawy doktorskiej mgr. inż. Piotra Żemojtela**

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska mgr. inż. Piotra Żemojtela pt. „Wpływ domieszkowania metalami przejściowymi na procesy optyczne w kwazi-dwuwymiarowych koloidalnych nanopłytkach selenku kadmu” stanowi wartościową i oryginalną pracę naukową, prezentującą wyniki badań wpisujących się w aktualną problematykę spektroskopii i fizykochemii nanomateriałów półprzewodnikowych. Tematyka rozprawy mieści się w dziedzinie nauk ścisłych i przyrodniczych, w dyscyplinie nauki chemiczne, w szczególności w obszarze fizykochemii i spektroskopii nanomateriałów, pozostając jednocześnie na styku z fizyką materii skondensowanej i nauką o materiałach.

Rozprawa ma charakter interdyscyplinarny, koncentrując się na właściwościach emisji defektowej oraz zmianach dynamiki rekombinacji wywołanych domieszkowaniem koloidalnych nanopłytek CdSe jonami Cu i Ag, tworzących kwazi-dwuwymiarowe nanostruktury o atomowo zdefiniowanej grubości, zachowujące jednocześnie przetwarzalność charakterystyczną dla nanocząstek koloidalnych. Szczególnie interesującym problemem jest zrozumienie, w jaki sposób wprowadzenie domieszki modyfikuje strukturę atomową i elektronową nanopłytek oraz prowadzi do pojawienia się nowych dróg relaksacji. Praca łączy syntezę koloidalnych nanopłytek CdSe i ich domieszkowanie metalami przejściowymi z kompleksową charakterystyką spektroskopową oraz modelowaniem teoretycznym opartym na obliczeniach kwantowochemicznych w ramach teorii funkcjonału gęstości (DFT). Tak szerokie podejście metodologiczne jest dobrze dostosowane do badanego problemu, ponieważ umożliwia interpretację obserwowanych właściwości spektroskopowych w oparciu o mikroskopowy obraz struktury i energetyki defektów oraz zachodzących procesów relaksacyjnych. Szczególnie istotną rolę odgrywa tu spektroskopia pojedynczych nanokryształów, w której połączenie selekcji spektralnej z analizą zależności pomiędzy intensywnością i czasem zaniku luminescencji umożliwia rozdzielenie kinetyki emisji ekscytonowej i defektowej na poziomie pojedynczego emitera oraz analizę rekombinacji promienistej i wnioskowanie o procesach rekombinacji bezpromienistej. Pozwala to na bezpośrednie powiązanie fizykochemicznej natury domieszek z kinetyką pojedynczych nanostruktur, stanowiące jeden z najbardziej interesujących i oryginalnych aspektów przedstawionych badań. W szerszej perspektywie uzyskane wyniki porządkują obraz procesów relaksacji i roli defektów w kwazi-dwuwymiarowych nanostrukturach CdSe, dostarczając jednocześnie wskazówek dotyczących kontroli ich właściwości optycznych poprzez odpowiedni dobór parametrów syntezy i domieszkowania. Wyniki te mają zatem znaczenie nie tylko dla zrozumienia podstawowych procesów fizykochemicznych



zachodzących w badanych układach, ale również dla projektowania nanostruktur o pożądanych właściwościach emisyjnych

Rozprawa została przygotowana w formie monografii, przy czym prezentowane w niej badania stanowią podstawę trzech prac naukowych, z których jedna została opublikowana, a dwie kolejne są w przygotowaniu. Rozprawa jest bardzo dobrze napisana i starannie opracowana pod względem struktury oraz graficznej prezentacji materiału. Na szczególne podkreślenie zasługuje bardzo wysoka jakość licznych schematów i rysunków, które nie pełnią jedynie funkcji ilustracyjnej, lecz stanowią integralną część prowadzonego wywodu. W sposób czytelny i przemyślany przedstawiają złożone procesy fizyczne zachodzące w badanych nanostrukturach, ułatwiając zrozumienie mechanizmów relaksacji, procesów rekombinacji promienistej i bezpromienistej oraz roli stanów defektowych. W mojej ocenie jest to jedna z wyraźnych zalet rozprawy, świadcząca zarówno o doskonałym zrozumieniu przez Autora złożonych zagadnień fizykochemicznych, jak i o umiejętności ich klarownego przedstawiania.

Rozdział 1 stanowi obszerne wprowadzenie do tematyki rozprawy i przedstawia podstawy fizyczne niezbędne do interpretacji wyników prezentowanych w dalszej części pracy. Autor omawia strukturę elektronową półprzewodników i wynikające z ograniczenia kwantowego właściwości nanostruktur, ze szczególnym uwzględnieniem koloidalnych nanopłytek CdSe oraz wpływu domieszkowania na ich właściwości optyczne. Istotną część rozdziału poświęcono procesom relaksacji i rekombinacji nośników, emisji ekscytonowej i defektowej oraz mechanizmom migotania luminescencji pojedynczych nanostruktur. Omówione zostały również podstawy stosowanych w pracy metod spektroskopowych oraz podejścia obliczeniowego opartego na teorii funkcjonu gęstości, w tym modelowanie defektów i ich energetyki. Rozdział tworzy spójne i dobrze dobrane podstawy teoretyczne dla części eksperymentalnej i obliczeniowej rozprawy.

Rozdział 2 poświęcony jest syntezie badanych nanostruktur. Autor przedstawia procedury otrzymywania koloidalnych nanopłytek CdSe o kontrolowanej grubości i wymiarach w płaszczyźnie, ich domieszkowania jonami Ag i Cu oraz modyfikacji geometrii prowadzącej do otrzymania bardziej złożonych struktur, w tym nanopierścieni. Omówione zostały również metody charakteryzacji otrzymanych materiałów oraz wpływ warunków syntezy na ich morfologię i właściwości. Rozdział ten dokumentuje szeroki zakres wykonanych prac preparatywnych i stanowi eksperymentalną podstawę dalszych badań spektroskopowych.

Rozdział 3 przedstawia charakterystykę spektroskopową otrzymanych nanostruktur w roztworach koloidalnych. Autor analizuje widma absorpcji i fotoluminescencji oraz czasowo-rozdzielcze pomiary luminescencji dla niedomieszkowanych nanopłytek CdSe, nanopierścieni oraz nanopłytek domieszkowanych Ag i Cu. Porównanie poszczególnych układów pozwala określić wpływ geometrii nanostruktur oraz rodzaju i stężenia domieszki na położenie i charakter pasm emisyjnych oraz dynamikę ich zaniku. Szczególnie istotne dla dalszej części



rozprawy jest rozdzielenie emisji ekscytonowej i defektowej w próbkach domieszkowanych, stanowiące podstawę późniejszej analizy na poziomie pojedynczych nanostruktur.

Rozdział 4 przedstawia wyniki obliczeń kwantowochemicznych dotyczących struktury i energetyki defektów w CdSe. Dla szeregu defektów rodzimych oraz związanych z domieszkowaniem Cu i Ag Autor analizuje energie tworzenia w różnych warunkach chemicznych oraz wyznacza termodynamiczne poziomy przejść pomiędzy stanami ładunkowymi. Istotnym elementem zastosowanej metodyki jest wykorzystanie zlokalizowanej bazy funkcyjnej, pozwalające na dokładniejszy opis silnie zlokalizowanych stanów domieszkowych związanych z orbitalami *d* metali przejściowych. Uzyskane wyniki pozwalają określić względną stabilność poszczególnych konfiguracji defektowych i ich położenie względem pasm energetycznych, a następnie powiązać przewidywane stany defektowe z obserwowanymi właściwościami spektroskopowymi. Szczególnie wartościowe jest wykorzystanie wyników obliczeń do interpretacji eksperymentalnie obserwowanej emisji defektowej oraz wskazania możliwych mechanizmów leżących u jej podstaw.

Rozdział 5 poświęcony jest właściwościom spektroskopowym pojedynczych nanostruktur i stanowi kluczową część eksperymentalną rozprawy. Badania prowadzone na poziomie pojedynczych emiterów pozwalają Autorowi wyjść poza obraz uzyskiwany z pomiarów zespołowych i bezpośrednio analizować niejednorodność oraz czasową ewolucję właściwości emisyjnych poszczególnych nanopłytek. Porównanie ewolucji spektralnej poszczególnych emiterów wskazuje na konkurencję kanału ekscytonowego i defektowego o nośniki, przy czym jej charakter i stopień zmieniają się pomiędzy badanymi układami. Szczególnie istotna jest analiza zależności pomiędzy intensywnością i czasem zaniku luminescencji, prowadzona oddzielnie dla emisji ekscytonowej i defektowej. Umożliwia ona scharakteryzowanie dynamiki obu kanałów emisji oraz procesów odpowiedzialnych za obserwowane zmiany właściwości emisyjnych. Porównanie nanopłytek domieszkowanych Ag i Cu przy różnych stężeniach domieszki pozwala następnie powiązać wyniki spektroskopii pojedynczych emiterów z obrazem stanów defektowych uzyskanym w poprzednich częściach rozprawy. Rozdział ten w szczególnie przekonujący sposób pokazuje komplementarność zastosowanych metod eksperymentalnych i obliczeniowych.

Rozprawę zamyka podsumowanie, w którym Autor syntetycznie zestawia najważniejsze wyniki badań eksperymentalnych i obliczeniowych oraz formułuje wynikające z nich wnioski dotyczące roli domieszkowania i stanów defektowych w kształtowaniu właściwości optycznych nanopłytek CdSe. Uzupełnieniem rozprawy są obszerne dodatki zawierające informacje techniczne i metodologiczne, dobrze dokumentujące przeprowadzone badania. Na podkreślenie zasługuje również bogata i

kompetentnie dobrana bibliografia, obejmująca ponad 150 pozycji i dobrze odzwierciedlająca aktualny stan wiedzy w zakresie tematyki rozprawy.

Podsumowując, rozprawę doktorską mgr. inż. Piotra Żemojtela oceniam bardzo wysoko. Przedstawione badania tworzą spójną i konsekwentnie przeprowadzoną całość, łączącą syntezę i charakterystykę nanostruktur, zaawansowane badania spektroskopowe oraz modelowanie kwantowo-chemiczne. Na szczególne podkreślenie zasługuje szeroki zakres kompetencji naukowych Autora oraz umiejętność twórczego połączenia różnorodnych metod w celu rozwiązania jednego, spójnego problemu badawczego. Praca została przygotowana bardzo starannie pod względem merytorycznym, redakcyjnym i graficznym i nie znajduję w niej istotnych uchybień wymagających sformułowania uwag krytycznych. **Oryginalność uzyskanych wyników, interdyscyplinarny charakter badań oraz szeroki zakres wykazanych kompetencji stanowią, w mojej ocenie, podstawę do wyróżnienia rozprawy doktorskiej.**

Stwierdzam, że rozprawa doktorska mgr. inż. Piotra Żemojtela pt. „Wpływ domieszkowania metalami przejściowymi na procesy optyczne w kwazi-dwuwymiarowych koloidalnych nanopłytkach selenku kadmu” stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego w dyscyplinie nauki chemiczne i spełnia warunki określone w art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz.U.2024.1571 t.j. z dnia 2024.10.24). W związku z powyższym wnioskuję o dopuszczenie rozprawy doktorskiej mgr. inż. Piotra Żemojtela do jej obrony oraz o wyróżnienie rozprawy doktorskiej.

Z poważaniem,

Prof. dr Małgorzata Biczysko
Zespół Spektroskopii Molekularnej i Fotochemii,
Wydział Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego



PODPIS ZAUFANY
MAŁGORZATA
BICZYSKO
22.09.2026 23:38:12 GMT+0200
Dokument podpisany elektronicznie
podpisem zaufanym