

Prof. dr hab. Tomasz Story  
Instytut Fizyki Polskiej Akademii Nauk  
w Warszawie

**Recenzja rozprawy doktorskiej mgr inż. Katarzyny Celiny Nawrot  
pod tytułem  
„*Synthesis, characterisation, and functionalisation of colloidal semiconductor  
nanoparticles displaying nonlinear optical activity*”  
„**Synteza, charakterystyka i funkcjonalizacja koloidalnych nanocząstek  
półprzewodnikowych wykazujących aktywność nieliniowo optyczną**”**

Rozprawa doktorska mgr inż. Katarzyny Nawrot poświęcona jest doświadczalnemu badaniu koloidalnych nanostruktur półprzewodnikowych (kropek kwantowych CdS i nanopłytek kwantowych CdSe), wykazujących dobre właściwości optyczne (także nieliniowe) kontrolowane technologicznie poprzez funkcjonalizację materiałów w celu ich optymalizacji, np. do zastosowań w biodiagnostyce optycznej czy w procesach fotokatalitycznych.

Koloidalne nanostruktury półprzewodnikowe są bardzo intensywnie badane na całym świecie ze względu na ich znakomite absorpcyjne i luminescencyjne właściwości optyczne, ważne np. dla ogniw fotowoltaicznych, a także możliwość ich wytwarzania i funkcjonalizacji względnie prostymi, tanimi i technologicznie skalowalnymi metodami chemicznymi. Wytworzone dotychczas nanocząstki półprzewodnikowe rodzin II-VI, IV-VI czy III-V posiadają wiele unikatowych cech optycznych, które mogą być wykorzystane w nowych reżimach fizycznych, np. dobrze znane z zastosowań detekcyjnych w zakresie widmowym średniej i dalekiej podczerwieni (MIR, FIR) kryształy PbS czy PbSe w postaci nanocząstek znakomicie absorbują w bliskim podczerwonym (NIR) zakresie widma słonecznego.

W tej dynamicznie się rozwijającej i konkurencyjnej dziedzinie badań doktorantka wraz z promotorem podejmuje się opracowania metodyki wytwarzania i funkcjonalizacji nanocząstek półprzewodnikowych rodziny II-VI wykazujących zarówno liniowe (fotoluminescencja ekscytonowa) jak i nieliniowe (absorpcja dwufotonowa) właściwości optyczne z zamiarem ich oryginalnego wykorzystania w biodiagnostyce lub fotokatalizie.

Nowym aspektem zaproponowanym w tej pracy jest propozycja wykorzystania nieliniowych efektów optycznych w koloidalnych nanocząstkach CdS lub CdSe do „inteligentnego” zaprojektowania procedury biodiagnostyki z dwufotonowym pobudzeniem w zakresie spektralnym tzw. okna biologicznego z następującym fotochemicznie aktywnym procesem fotoluminescencji o wyższej energii kwantów światła. Autorka podejmuje także ważne zadania związane z opracowaniem metod sterowania właściwościami luminescencyjnymi nanocząstek poprzez kontrolę separacji fotowzbudzonych nośników ładunku i ich wykorzystanie w ważnych procesach redukcji i utleniania.

Niewątpliwie, rozprawa doktorska K. Nawrot jest ambitnym zadaniem badawczym o dużej randze, którego ważną wyróżniającą cechą jest wszechstronność: od syntezy wielu materiałów, poprzez ich funkcjonalizację po różnorodne pomiary optyczne. Doktorantka bardzo dobrze wywiązała się z tych zadań badawczych zarówno przy opracowywaniu procedur technologicznych wytwarzania oraz funkcjonalizacji nanocząstek jak i ich wielostronnej charakterystyki optycznej.

Kluczowe dla recenzowanej rozprawy prace technologiczne związane z wytwarzaniem i funkcjonalizacją koloidalnych nanomateriałów półprzewodnikowych na bazie siarczku i selenku kadmu (CdS, CdSe) oraz z ich charakteryzacją optyczną, strukturalną i chemiczną doktorantka wykonała w macierzystej jednostce naukowej - Katedrze Inżynierii i Modelowania Materiałów Zaawansowanych na Wydziale Chemii Politechniki Wrocławskiej pod kierownictwem promotora dr. hab. inż. Marcina Nyka. Umiejętnie korzystała ona także z szerokiej gamy układów optycznych dostępnych we wrocławskich grupach badawczych.

Rozprawa napisana jest w języku angielskim ale zawiera na początku bardzo obszerne (17 stron) streszczenie w języku polskim. Dobrze oddaje ono podjęte zadania technologiczne i doświadczalne oraz uzyskane wyniki badawcze i jest bardzo użyteczne, np. w uzgodnieniu terminologii i metodyki badawczej stosowanej w tej interdyscyplinarnej pracy.

Część wstępną rozprawy stanowią rozdziały 1 (Introduction) i 2 (Purpose and scope of the work), w których krótko omówione są, wspomniane już powyżej, koncepcja oraz zakres i cele badawcze pracy doktorskiej. W rozdziale 3 przedstawiona jest literaturowa wiedza na temat zjawisk optycznych, w szczególności nieliniowych, zachodzących w nanostrukturach półprzewodnikowych. Kluczowe, oryginalne wyniki badawcze autorki zawarte są w rozdziale 4. Podsumowania całości rozprawy doktorskiej dokonano w rozdziale 5. Ostatnimi elementami rozprawy są spis literatury przedmiotu (123 pozycje) oraz dodatki zawierające informacje o publikacjach i prezentacjach konferencyjnych doktorantki.

W rozdziale 3 (*Theory*) podane są bardzo użyteczne informacje o koloidalnych nanocząstkach półprzewodnikowych oraz linowych i nieliniowych optycznych procesach wzbudzenia luminescencji. Przedstawione są metody ilościowej analizy efektów nieliniowych i metodyka pomiaru przekroju czynnego na dwufotonową absorpcję (metoda Z-skanu i metoda dwufotonowo wzbudzonej emisji). Opisane są także procedury technologiczne wytwarzania nanocząstek koloidalnych o różnych rozmiarach oraz sposoby ich funkcjonalizacji przez domieszkowanie metalami Cu lub Ag, częściowe pokrycie nanopowłoką ze złota czy też enkapsulację w nośniku polimerowym.

Choć informacje podane w tym rozdziale są powielane w innych rozdziałach rozprawy to spełniają one funkcję wprowadzającą do nanomateriałów półprzewodnikowych i technik optycznych stosowanych przez autorkę w przedstawionych w rozdziale 4 jej oryginalnych badaniach nanocząstek CdS i CdSe.

Czytając ten rozdział rozprawy można jednak odnieść wrażenie, że nanocząstki koloidalne to cały świat nanostruktur półprzewodnikowych. Tymczasem cały szereg podstawowych badań struktury elektronowej i procesów optycznych dotyczy kropek epitaksjalnych o jeszcze lepiej kontrolowanych parametrach i wyższej rozdzielczości spektralnej oraz różnorodności obserwowanych doświadczalnie wzbudzeń optycznych. Pośród wymienionych najważniejszych nanomateriałów półprzewodnikowych nie pojawia się kluczowy epitaksjalny układ InAs/(In,Ga)As.

Rozdział 4 (*Experimental*) zawiera oryginalne wyniki badawcze uzyskane przez autorkę dla dwóch rodzajów funkcjonalizowanych nanocząstek półprzewodnikowych: kropek kwantowych CdS i nanopłytek kwantowych CdSe o różnych charakterystycznych rozmiarach.

Szczegółowe informacje o stosowanej procedurze chemicznej syntezy nanocząstek koloidalnych a także opisy wykorzystywanych układów optycznych i mikroskopowych podane są w podrozdziale 4.1.

W podrozdziale 4.2.1 przedstawione są metody wytwarzania nanocząstek CdS i ich funkcjonalizacji (poprzez osadzenie złota na powierzchni nanocząstek) a także wyniki pomiarów wpływu nanohybryd CdS-Au na właściwości optyczne takich ośrodków jak błękit metylenowy czy surowicza albumina wołowa. Główne wnioski autorki wskazują na możliwość sterowania właściwościami optycznymi takich ośrodków dzięki procesowi separacji fotowzbudzonych nośników ładunku (np. poprzez transfer do powłoki Au) umożliwiającą ich wykorzystanie w procesach chemicznych wymagających ładunków ujemnych lub dodatnich. Wyznaczone zostały także parametry charakteryzujące nieliniowości optyczne układów z nanocząstkami CdS lub CdS-Au.

Na rys. 15 przedstawione są wyniki pomiarów spektralnej zależności absorpcji, dla których stosując liniową ekstrapolację do zakresu długich fal autorka wyznacza przerwę energetyczną nanocząstek. Nie jest jednak jasne czy jest tylko przyjęty praktyczny sposób przybliżonej analizy takich danych doświadczalnych czy też jest to procedura znajdująca swoje uzasadnienie w jakiejś znanej spektralnej zależności współczynnika absorpcji w półprzewodnikach?

Na rys. 16, a także w kilku innych miejscach w rozprawie, autorka analizując czasowo-rozdzielone pomiary fotoluminescencji wskazuje na dobry ich opis w modelu z dwoma stałymi czasowymi. Nigdzie jednak nie jest pokazane jak dobre jest dopasowanie danych eksperymentalnych do takiego modelu oraz czy dwie stałe czasowe można łatwo zaobserwować analizując te dane w skali logarytmicznej?

Obszerny podrozdział 4.2.2 obejmuje opis procesu syntezy i obrazowania nanopłytek CdSe o grubości 0,9, 1,2 i 1,5 nm oraz ich funkcjonalizacji poprzez enkapsulację w nośnikach polimerowych (hydrofilizacja, redukcja toksyczności) czy domieszkowanie metalami szlachetnymi Ag lub Cu (silniejsze nieliniowe efekty optyczne). Przedstawione są także ważne wyniki pomiarów właściwości optycznych, w tym zależności spektralne fotoluminescencji, absorpcji oraz efektu fotoakustycznego (współpraca z dr. Szymonem Zelewskim). Zaprezentowane są także ważne wyniki pomiarów optycznych metodą Z-skanu i wyznaczone obszary spektralne o dużym przekroju czynnym na absorpcje wielofotonową. Doświadczalnie zbadano także cytotoksyczność nanopłytek CdSe określając stopień przeżywalności komórek zdrowych i komórek rakowych w roztworze o różnym stężeniu nanopłytek CdSe. Rezultaty opisane w tym rozdziale to najbardziej oryginalne i wartościowe wyniki rozprawy.

Rys. 21 i 22 pokazują najbardziej ilościowo dociekliwą analizę właściwości optycznych nanopłytek CdSe o różnych grubościach przeprowadzoną z wykorzystaniem pomiarów luminescencyjnych, absorpcyjnych i fotoakustycznych. Jest to jedyne miejsce w rozprawie gdzie taka analiza jest wykonana. Dysponując, jak wynika z rozprawy, wsparciem teoretycznym (rachunki metodą  $k \cdot p$  struktury elektronowej nanocząstek CdSe) można np. podjąć pełniejszą analizę obserwowanej niemonotonicznej zależności spektralnej absorpcji?

Rozprawa ma czytelny układ i czyta się dobrze. Nie jest jednak wolna od szeregu niedociągnięć redakcyjnych takich jak, np.:

- zły format niektórych rysunków (prawie nieczytelne w formie drukowanej, rys. 2, 14, 29) a także dziwna ich numeracja w tekście (czasem 3 lub 4 cyfrowa);
- niefortunne literówki, np. na str. 21 „...osiąga wartość  $10^{-74}$  „, na str. 24 „*nanophononics*”;
- mylące sformułowania, np.: na str. 9 „...energii wiązania ekscytonu...” a nie „...wiązania ekscytonowego”, na str. 25 „*process of excitation*”, nie „*excitement*”, na str. 25 „*band gap*” nie „*size of band gap*”, na str. 30 „*relaxation from the lowest*”

*energy vibrational*” czy „...to the lowest energy ...”, na str. 31 “*in the valence/conduction band*”, nie “*on the valence/conduction band*”.

Niezależnie od powyższych uwag merytorycznych i edytorskich, należy stwierdzić, że mgr inż. Katarzyna Nawrot podjęła i z sukcesem zrealizowała projekt badawczy stanowiący ważny wkład do poszukiwania nowych półprzewodnikowych nanoukładów koloidalnych, wykazujących nieliniowe efekty optyczne i umożliwiających, poprzez funkcjonalizację, optymalizację właściwości kluczowych dla zastosowań w biodiagnostyce czy fotokatalizie.

Praca doktorska Katarzyny Nawrot zawiera szereg bardzo wartościowych wyników badawczych, które można podsumować następująco:

- wytworzenie szeregu koloidalnych nanomateriałów półprzewodnikowych (kropek kwantowych CdS i nanopłytek CdSe) o kontrolowanych rozmiarach i dobrych właściwościach optycznych (wykazujących także silne efekty nieliniowe) i dokonanie ich charakteryzacji strukturalnej i chemicznej;
- opracowanie metodyki funkcjonalizacji tych nanocząstek, poprzez enkapsulację w nośnikach polimerowych (hydrofilia, biokompatybilność), domieszkowanie metalami Ag, Cu (wzmocnieni efektów nieliniowych) lub częściowe pokrycie Au (zwiększenie roli procesów separacji fotowzbudzonych nośników ładunku);
- wykonanie wszechstronnych pomiarów właściwości optycznych tak funkcjonalizowanych nanocząstek przy wykorzystaniu szeregu metod badawczych: spektroskopii absorpcyjnej, fotoluminescencyjnej, czasowo-rozdzielczej emisyjnej i fotoakustycznej;
- dokonanie analizy możliwości wykorzystania efektów nieliniowych w takich funkcjonalizowanych nanopłytkach CdSe i kropkach kwantowych CdS do bioobrazowania czy fotostymulacji procesów redukcji i utleniania.

Warto także podkreślić, że mgr inż. Katarzyna Nawrot ma już bardzo dobry dorobek publikacyjny w postaci 6 prac oryginalnych opublikowanych w latach 2019 - 2022 w uznanych czasopismach międzynarodowych (*ACS Photonics*, *Journal of Physical Chemistry Letters*, *Nanomaterials* czy *International Journal of Nanomedicine*). Tematyka 4 z tych prac jest ściśle związana z przedmiotem rozprawy doktorskiej, a w 4 publikacjach doktorantka jest pierwszym autorem.

**Podsumowując stwierdzam, że rozprawa doktorska mgr inż. Katarzyny Celiny Nawrot pt. „*Synthesis, characterisation, and functionalisation of colloidal semiconductor nanoparticles displaying nonlinear optical activity*” („Synteza, charakterystyka i funkcjonalizacja koloidalnych nanocząstek półprzewodnikowych wykazujących aktywność nieliniowo optyczną”) bardzo dobrze spełnia odnośne wymagania Ustawy Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce z 20 lipca 2018 r. stawiane pracom doktorskim z chemii i wnoszę o dopuszczenie do jej publicznej obrony.**

Tomasz Stoj