



Wrocław, 26 sierpnia 2026

dr hab. inż. Bartłomiej M. Szyja
Politechnika Wrocławska

Recenzja rozprawy doktorskiej
mgr inż. Piotra Żemojtela
**Wpływ domieszkowania metalami przejściowymi na procesy optyczne
w kwazi-dwuwymiarowych koloidalnych nanopłytkach selenku kadmu**
wykonanej pod opieką
prof. dr hab. Wiesława Stręka

Przedmiot recenzji

Przedstawiona mi do recenzji praca ma klasyczny układ, liczy 154 strony i jest podzielona na 5 rozdziałów poprzedzonych podziękowaniami oraz opisem osiągnięć naukowych Autora. W skład pracy wchodzi także podsumowanie, dodatki A (Moduły i kod użyty do obsługi spektrofotometru) i B (Synteza prekursorów) oraz spisy: akronimów, oznaczeń oraz literatury. Autor załącza też opis wkładu prac współpracowników. W pracy cytowanych jest 167 pozycji literaturowych, prawie wyłącznie artykułów z recenzowanych czasopism angielskojęzycznych oraz podręczników. Praca jest bogato ilustrowana – zawiera łącznie 64 rysunki i schematy.

Ocena merytoryczna

Pierwszy rozdział Rozprawy nosi tytuł „Wstęp” i zawiera omówienie najważniejszych teorii i aktualnego stanu wiedzy na temat półprzewodników. Autor opisuje te zagadnienia w jasny i przystępny sposób – jako przykład i kontekst zawsze wybiera badane przez siebie w pracy układy CdSe. I tak: po omówieniu struktury krystalicznej i elektronowej CdSe, Autor przechodzi do nanostruktur półprzewodnikowych, i omawia ekscytyny i ich kompleksy, efekt uwięzienia kwantowego/dielektrycznego w kontekście CdSe. Jest to niewątpliwie ciekawy



zabieg, w wyniku którego czytający nie ma wrażenia sztucznego podziału na opis teorii i omówienie otrzymanych wyników. Istotnie – rozdział ten stanowi niezbędne wprowadzenie, mające na celu zapoznanie czytelnika z aktualnym stanem wiedzy.

Podrozdział 1.3 opisuje rolę domieszkowania półprzewodników, znowu na przykładzie CdSe lecz w bardziej ogólnym zakresie. Autor omawia tu rodzaje defektów i ich wpływ na strukturę elektronową półprzewodników.

Procesom relaksacji ekscytonów poświęcony jest podrozdział 1.4. W kontraście do wcześniejszych, jest on chyba najbardziej ogólny, i układ CdSe pojawia się dopiero w ostatnim akapicie, lecz nie jest to w żadnym stopniu wadą.

Ostatnie dwa podrozdziały poświęca Autor opisowi metodyki pomiarowej i obliczeniowej. Stanowią one niemal połowę zawartości rozdziału 1, i podobnie jak poprzednie podrozdziały omówione są w kontekście badań przeprowadzonych w pracy. Za najciekawszą część tego rozdziału uważam klasyfikację mechanizmów migotania – właśnie ze wspomnianego już przeze mnie zabiegu – wyjaśnienia teoretyczne omawiane są w kontekście wyników pomiarów.

Jako teoretyk z największą uwagą przeczytałem podrozdział 1.6 dotyczący metodyki obliczeniowej. Uważam, że dobór metody obliczeniowej jest jak najbardziej poprawny, a Autor zadbał o osiągnięcie jak najdokładniejszych wyników. Lekki niedosyt budzi dosyć pobieżne sformułowanie „LCAO [...] pozwala [...] ograniczyć koszt obliczeniowy opisu zlokalizowanych centrów defektowych” – dla użytego przez Autora funkcjonału hybrydowego i użytej superkomórki wspomniane ograniczenie sięgałoby prawdopodobnie 2 rzędów wielkości. Na podkreślenie zasługuje użycie poprawek kompensujących dalekozasięgowe oddziaływania elektrostatyczne opisane szczegółowo w podrozdziale 1.6.3. Świadczy to o wysokiej staranności prowadzenia obliczeń.

Dalsza część rozprawy stanowi opis uzyskanych przez Autora wyników. W rozdziale drugim opisana jest procedura syntezy nanopłytek CdSe, która jest stosunkowo standardowa i polega na termicznym rozkładzie prekursorów, a anizotropowy wzrost nanokryształów uzyskuje się w wyniku z selektywnego wiązania ligandów karboksylanowych. Autor opisuje tu też wpływ różnych czynników na morfologię uzyskanych materiałów. Dodatkowo opisana jest też procedura syntezy materiałów domieszkowanych Cu i Ag, zarówno postsyntetyczna jak i zachodząca w trakcie nukleacji. Opis jest staranny, dodatkowo Autor potwierdza zgodność morfologii otrzymanych materiałów z wykorzystaniem obrazów TEM. Brakuje niestety opisu w jaki sposób określono końcowe stężenie Cu i Ag w otrzymanych materiałach.

W rozdziale 3 przedstawione zostały właściwości spektroskopowe roztworów koloidalnych zawierających nanopłytki CdSe. Otrzymane wyniki Autor omawia z wykorzystaniem widm absorpcji i emisji, przy czym oprócz standardowych widm emisji, przedstawione są również widma emisyjne z kamery smugowej przy wzbudzeniu impulsowym. Wyniki opisane są starannie i nie budzą zastrzeżeń. Autor porównuje także materiały własne z referencyjnymi, a wynik tego porównania jest spójny, co stanowi dodatkowe potwierdzenie założeń.



Dosyć pobieżnie opisane jest potwierdzenie założonego mecahnizmu za pomocą obliczeń metodą TD-DFT. „[...] w CdSe:Cu dominuje konfiguracja prowadząca do głębszych stanów wewnątrzprzerwowych i dłuższych czasów [...]” jest w mojej ocenie stwierdzeniem dosyć ogólnikowym – jaka jest to konfiguracja? na jakiej podstawie określono korelację czasową? w jakim stopniu opisany w literaturze model obliczeniowy odzwierciedla układ rzeczywisty badany przez autora?

Rozdział 4 jest poświęcony wynikom obliczeniowym dotyczącym energii tworzenia defektów w materiałach CdSe. Wyniki opisane tam skupiają się na obliczaniu potencjałów chemicznych, co umożliwiło autorowi oszacowanie stabilności defektów i możliwości tworzenia się faz pasożytniczych. W rozdziale tym największe moje zastrzeżenie budzi zastosowanie modelu objętościowego do symulacji nanopłytek, do czego wrócę jeszcze w dalszej części recenzji. Jest to o tyle istotnie, że Autor na stronie 85 rozprawy wskazuje na różnice interpretacyjne względem najnowszych doniesień literaturowych, które tłumaczy nie tylko rozmiarem skonstruowanego modelu, ale także większą dokładnością metody LCAO. Uważam, że konieczne będą dodatkowe wyjaśnienia.

Ostatni rozdział rozprawy stanowi jej kulminację i opisuje właściwości spektroskopowe pojedynczych nanopłytek CdSe. Autor analizuje najpierw wyniki otrzymane dla nanopłytek referencyjnych, a następnie porównuje wyniki z otrzymanymi dla materiałów zsyntezowanych samodzielnie. Porównanie to prowadzi w mojej ocenie do ciekawych wniosków, z których najciekawszym dla mnie jest określenie zależności długości emitowanej fali od grubości płytek i obecności lub braku efektu fotowytłumienia.

W rozdziale tym Autor opisuje również mechanizm aktywacji kanału emisji defektowej. Wyniki wskazują na możliwość podobnej aktywacji nie tylko w wyniku domieszkowania Ag lub Cu, lecz także w wyniku powstawania defektów powierzchniowych. Interpretacja taka jest spójna i nie budzi zastrzeżeń.

Po analizie wyników autor przechodzi do podsumowania, które stanowi również zwięzłą dyskusję całości otrzymanych wyników. Dyskusja ta jest w mojej ocenie nieco zbyt zwięzła, lecz zwięzłość ta jest zauważalna w stylu całej przedstawionej mi do oceny rozprawy.

Na słowa uznania zasługują dołączone do rozprawy dodatki w postaci kodu w języku Python, którym Autor posłużył się do zautomatyzowanego pobierania danych pomiarowych ze spektrofotometru, oraz dokładny opis procedury syntezy materiałów CdSe. Jest to niezwykle istotnie w kontekście transparentności prowadzenia badań naukowych

Na koniec tej części recenzji, chciałbym dodać, że rozprawa jest wykonana niezwykle starannie pod kątem edytorskim. Nie zauważyłem tzw. literówek, dosyć powszechnych w tekstach o zbliżonej objętości. Wszystkie odnośniki wyróżnione są kolorem niebieskim, co pozytywnie wpływa na przejrzystość pracy. Ogólnie pod kątem estetyki, rozprawę oceniam bardzo wysoko.



Uwagi ogólne i dyskusyjne

Poniżej umieszczam kilka uwag, które chciałbym przedyskutować w czasie obrony:

- Rozdział 1.6.2: *Dla domieszki podstawioeniowej srebra i luki kadmowej zmodyfikowano atom o indeksie 50, położony blisko geometrycznego środka superkomórki (współrzędne ułamkowe: 0,50, 0,33, 0,50).* – Czy Autor wspomina o tym jedynie z obowiązku, czy jest jakieś uzasadnienie dla wybrania atomu leżącego blisko geometrycznego środka superkomórki? Czy dla odległości 18 Å również występują znaczące sztuczne oddziaływania między kopiami periodycznymi defektu?
- Rozdział 2: Jako laika w dziedzinie syntezy i charakteryzacji zastanawia mnie, czy poza potwierdzeniem morfologii nanopłytek nie powinno się również potwierdzić struktury krystalicznej CdSe za pomocą widm XRD. Autor wspominał we wstępie istnienie dwu różnych struktur krystalicznych CdSe – czy warunki syntezy uniemożliwiają powstanie CdSe o strukturze wurcytu?
- Rozdział 4: Nanopłytki o grubości 3 monowarstw mają grubość rzędu 1 nm, a komórka elementarna CdSe ma stałą sieciową 6 Å. Jak Autor uzasadnia wykorzystanie do obliczeń periodycznej superkomórki $3 \times 3 \times 3$, zamiast modelu o periodyczności 2D i grubości odpowiadającej syntezowanemu NPL? W mojej ocenie Zastosowanie modelu 2D nie dość że tańszego obliczeniowo w metodzie LCAO i bardziej adekwatnego jeśli chodzi o jego grubość, to umożliwiające określenie różnic dla defektów powierzchniowych względem wewnątrzkrystalicznych?
- Zgodnie ze swoim zwyczajem chciałbym wreszcie poznać nieco intuicję Autora i proszę o pospekulowanie na temat możliwości domieszkowania innymi metalami niż Ag i Cu. Jakie przeszkody na swojej drodze i jakie ewentualne korzyści mogłoby przynieść zastosowanie innych metali przejściowych w syntezie nanopłytek CdSe?

Ocena osiągnięć naukowych

Ustawa „Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce” nakłada wymóg opublikowania przynajmniej jednego atrykułu w recenzowanym czasopiśmie lub materiałach konferencyjnych. Wymóg ten jest spełniony, jednakże w stopniu minimalnym. Materiał stanowiący część rozprawy doktorskiej został opublikowany w atrykule „Fine tuning of the spectroscopic properties of semiconductor CdSe nanorings by size” (DOI: 10.1016/j.molstruc.2025.144127), którego Doktorant jest pierwszym autorem. Doktorant wskazuje również na dwa kolejne artykuły będące w przygotowaniu – jednakże jako jeszcze nieopublikowane nie mogą one zostać uwzględnione. Należy również dodać, że Doktorant jest współautorem 3 innych atrykułów nie powiązanych tematycznie z przedstawioną mi do recenzji rozprawą.

Do dodatkowych osiągnięć należy również zaliczyć prezentacje konferencyjne

- 4 ustne i 3 postery, oraz udział w projekcie NCN SONATA BIS „Transfer ładunku/energii pomiędzy kropkami kwantowymi sprzężonymi w bliskim polu
- wstęp do kwantowych sieci neuronowych i obliczeń opartych o konfiguracje” kierowanym przez dr hab. inż. Bartłomieja Cichego.

Podsumowanie

Biorąc pod uwagę powyższe, stwierdzam że przedstawiona mi do recenzji rozprawa doktorska mgr inż. Piotra Żemojtela pt. Wpływ domieszkowania metalami przejściowymi na procesy optyczne w kwazi-dwuwymiarowych koloidalnych nanopłytkach selenku kadmu, spełnia warunki stawiane rozprawom doktorskim zapisane w ustawie Prawo o Szkolnictwie Wyższym i Nauce. Wnoszę do Rady Naukowej o dopuszczenie mgr inż. Piotra Żemojtela do dalszych etapów postępowania o nadanie stopnia doktora.

Bartłomiej M. Szyja

