

dr hab. inż. Grzegorz Soboń, prof. uczelni
Politechnika Wrocławska
Wydział Elektroniki, Fotoniki i Mikrosystemów
Wybrzeże Wyspiańskiego 27
50-370 Wrocław
grzegorz.sobon@pwr.edu.pl

Wrocław, dn. 30.04.2024 r.

Recenzja rozprawy doktorskiej mgra inż. Macieja Ćwierzony

zatytułowanej:

„*Nanooptyka nielokalnych procesów fotoluminescencyjnych*”

Recenzję wykonano na podstawie pisma Przewodniczącego Rady Naukowej Dyscypliny Nauki Fizyczne Uniwersytetu Mikołaja Kopernika w Toruniu z dnia 21.02.2024 r.

1. Wprowadzenie

Jednym z intensywnie rozwijanych obecnie nurtów fotoniki jest tzw. nanooptyka. Jest to obszar badawczy poruszający takie zagadnienia jak obserwacja plazmonów i polarytonów, nowe materiały dla nanofotoniki, oddziaływanie światła z materią na skali nano, transmisja, czy wreszcie pułapkowanie i manipulacja światła w skali nano wykorzystując plazmonikę. Są to zagadnienia stanowiące relatywnie młody nurt fotoniki, niemniej jednak są bardzo silnie zaznaczone obecnością na najważniejszych konferencjach i licznymi publikacjami naukowymi w najlepszych czasopismach. Zaobserwować można ciągle rosnące zainteresowanie środowiska nanooptyką i jej zastosowaniami. W tym kontekście, praca doktorska mgra inż. Macieja Ćwierzony osadzona jest absolutnie w głównym nurcie światowych badań dotyczących nanofotoniki i oddziaływania światła z materią. Praca została zrealizowana na Uniwersytecie Mikołaja Kopernika w Toruniu, w Instytucie Fizyki, w zespole badawczym kierowanym przez dra hab. inż. Dawida Piątkowskiego.

2. Zawartość pracy

Zagadnienie naukowe rozpatrywane w pracy dotyczy wzbudzenia powierzchniowych polarytonów plazmonowych (ang. *surface plasmon polariton*, SPP) w cienkich nanodrutach metalicznych oraz wzbudzenia luminescencji w nanokryształach domieszkowanych lantanowcami. Głównym trzonem pracy jest badanie struktury hybrydowej łączącej oba te zjawiska, czyli tzw. hybrydowej zapałki: nanodrutu metalicznego z nanokryształem luminescencyjnym umieszczonym na jego końcu. Autor badał proces oddziaływania światła z tego typu strukturą, analizując m.in. wpływ grubości drutu, wpływ kształtu wiązki laserowej, czy też wpływu długości drutu (innymi słowy – pomiar tłumienności nanodrutu).

Praca liczy łącznie 109 stron i jest podzielona na 7 rozdziałów (odejmując podziękowania, streszczenia, spis literatury, etc., netto zawartości merytorycznej jest 89 stron). Podział struktury nie jest przesadnie rozdrobniony i podzielony jest klasycznie, tj.: prezentacja stanu wiedzy, opis technik i użytej metodologii, wyniki badań, podsumowanie. Bibliografia liczy

144 pozycje i w zdecydowanej większości są to odnośniki do artykułów naukowych z ostatniej dekady. Należy więc podkreślić, że Autor przeprowadził bardzo dogłębną i szczegółową analizę źródeł i niewątpliwie ma duże rozeznanie w aktualnym stanie wiedzy.

Rozdział 1 pracy stanowi wprowadzenie do omawianych zagadnień: konfokalnej mikroskopii luminescencyjnej, wzbudzenia plazmonów i polarytonów w metalach, oraz procesów emisji światła w lantanowcach. Czytelnik ma okazję dowiedzieć się pewnych elementarnych definicji i poznać zagadnienia omawiane w dalszej części pracy. Pewnym zaskoczeniem jest rozpoczęcie pracy doktorskiej od opisu mikroskopu. W swojej pracy Autor używał mikroskopu konfokalnego jako głównego urządzenia do przeprowadzania eksperymentów i sam to urządzenie skonstruował, stąd też pewnie potrzeba wyeksponowania tego fragmentu. Niemniej jednak, główną istotą pracy są badania nad zjawiskiem wzbudzenia SPP w nanodrutach, do czego mikroskop jest jedynie narzędziem i sam w sobie (mimo prawdopodobnie ogromnego nakładu pracy włożonego w jego zestawienie) nie jest interesujący z naukowego punktu widzenia. Z punktu widzenia czytelnika, od pracy poświęconej badaniu powierzchniowych polarytonów plazmonowych oczekiwałbym na pierwszej stronie wyjaśnienia czym jest plazmon i polaryton, oraz wyjaśnienia dlaczego Autor w ogóle się tym tematem zajmuje.

W rozdziale 2 Autor omawia przegląd literatury prezentujący aktualny stan wiedzy dotyczący wzbudzenia plazmonów w nanocząstkach metalicznych. Nieco rozczarowujący jest fakt, że rozdział ten liczy zaledwie 4 strony. W dobie prawdziwej eksplozji tego obszaru badań, przełomowych osiągnięć, o których można by wspomnieć, jest dużo więcej. W rozdziale tym Autor również krótko wyjaśnia motywację do podjęcia tej tematyki badawczej, co w mojej opinii powinno znaleźć się na początku pracy. Zagadnienie naukowe zostało przez Autora dobrze i jasno sformułowane, niemniej jednak, zaskakujące jest, iż Autor sformułował cel pracy dopiero na 48. stronie pracy – a zazwyczaj rozprawy doktorskie zaczyna się od zdefiniowania celu i zakresu. Autor nie sformułował natomiast żadnej tezy, co stanowi dla recenzenta spore zaskoczenie.

Rozdział 3 zawiera prezentację użytej metodologii, wykorzystanych technik eksperymentalnych i sposobu przygotowywania badanych próbek. Autor bardzo zwięźle i konkretnie zdefiniował jakie parametry mierzył i w jaki sposób, podając wiele szczegółów technicznych. Rozdział ten zawiera również charakterystyki użytych nanokryształów domieszkowanych erbem i iterbem ($\text{NaYF}_4:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$).

Rozdział 4 stanowi zasadniczą część pracy i poświęcony jest uzyskanym wynikom eksperymentalnym. Stanowi on ciekawą opowieść z logicznym ciągiem przyczynowo skutkowym. Autor zaczyna swoje badania od wstępnej analizy oddziaływań między nanodrutem i nanocząstkami w zależności od odległości między nimi. Zaobserwowano, że wzbudzone nanokryształy sąsiadujące z nanodrutem mogą aktywować w nim powierzchniowe polarytony plazmonowe, jak również że luminescencja może zostać stłumiona przez obecność nanodrutu. Następnie analizowana jest struktura, w której kropla nanokryształów naniesiona jest na końcówkę nanodrutu (nazwana przez Autora hybrydową zapałką). Tej strukturze Autor poświęca najwięcej miejsca i uzyskuje najbardziej spektakularne wyniki, badając m.in. wpływ grubości nanodrutu czy rodzaju wiązki laserowej. Następnie zaprezentowana jest autorska metoda pomiaru tłumienności nanodrutów srebrnych. Rozdział kończy krótka wzmianka o możliwych innych, bardziej skomplikowanych geometriach układu nanodrut-nanokryształ, co pokazuje, że pole do kolejnych badań jest bardzo szerokie.

W bardzo skromnym, jednostronicowym rozdziale 5 Autor podsumowuje uzyskane wyniki. Umiejętność sformułowania konkretnego i syntetycznego podsumowania własnych osiągnięć jest niezwykle cenną cechą naukowca. Jedyne czego w podsumowaniu zabrakło, to ponowne przywołanie pewnych konkretnych liczb, jak i odniesienia ich do aktualnego stanu wiedzy światowej.

3. Wartość naukowa prezentowanych rezultatów

Za najważniejsze, samodzielne osiągnięcia Autora należy uznać zaobserwowanie i opisanie efektu zdalnej aktywacji oraz detekcji luminescencji nanokryształów za pośrednictwem polarytonów propagujących w nanodrucie srebrnym. W tym celu Autor wytworzył strukturę, którą nazwał hybrydową zapałką. Strukturę tę Autor przeanalizował na wszystkie możliwe sposoby, badając m.in. transport światła (drut działający jako falowód), zdalne wzbudzenie luminescencji kryształu (poprzez wzbudzenie SPP w nanodrucie i transport energii z jednego końca drutu do drugiego), aktywację polarytonów przez wzbudzone nanokryształy (tj. pobudzana była końcówka zapałki z nanokryształem, a fotoluminescencja była „transportowana” poprzez SPP na drugi koniec), czy wreszcie zjawisko nazwane bumerangiem plazmonowym, łączącym dwa poprzednie efekty (zdalna aktywacja luminescencji i wzbudzenie SPP transportującego luminescencję). Dodatkowo, Autor zbadał wpływ kształtu wiązki laserowej na efekty zachodzące w hybrydowej zapałce (wiązka Gaussowska oraz mod typu *donut*). Zaproponował również autorską metodę pomiaru tłumienności nanodrutu, badając natężenie fotoluminescencji w nanodrutach o różnej długości. Wymagało to przeprowadzenia serii eksperymentów w jednakowych warunkach, a także opracowania techniki precyzyjnego i kontrolowanego laserowego cięcia nanodrutów. Opracowana metoda stanowi pewną alternatywę dla metody zaprezentowanej w pracy [60].

Aby osiągnąć stawiane cele, Autor wykazał się bardzo dużymi umiejętnościami eksperymentatorskimi (praktycznymi), takimi jak:

- opracowanie mikroskopu konfokalnego z różnymi metodami detekcji (spektrometr, kamera, fotodetektor lawinowy),
- opracowanie metody wytwarzania próbek (m.in. z kontrolowaną odległością między nanodrutami i nanokryształami), jak również metody nanoszenia małych objętości nanomateriałów na próbkę, w celu stworzenia struktur takich jak hybrydowa zapałka,
- opracowanie metody kontrolowanego cięcia nanodrutów.

Na dorobek naukowy Autora składa się łącznie 6 prac w czasopismach z Listy Filadelfijskiej, z których tylko w jednej (*Applied Physics Letters* 120, 261108 (2022)) doktorant jest pierwszym autorem. Mimo krótkiego czasu jaki minął od opublikowania prac, są one dość często cytowane, wg bazy Web of Science na dzień 30.04.2024 cytowane były 25 razy bez autocytowań. Przy czym należy zwrócić uwagę na fakt, że spora część z tych cytowań to cytowania z grupy naukowej promotora oraz współpracowników.

Praca w *Applied Physics Letters*, której doktorant jest w pierwszym autorem, zawiera wyniki dotyczące pomiaru tłumienności nanodrutów zawarte w podrozdziale 4.2.5 pracy. Pozostałe publikacje nie zawierają wyników bezpośrednio zawartych w pracy doktorskiej. W związku z tym trudno jest dokonać jednoznacznej oceny jaki był wkład doktoranta w te prace (jedynie w dwóch publikacjach znajduje się sekcja „Author contributions” określająca wkład poszczególnych współautorów). Sporym ułatwieniem byłoby umieszczenie w podsumowaniu każdego z podrozdziałów informacji o tym, że uzyskane wyniki opublikowano i wskazanie pozycji bibliograficznej.

Dorobek publikacyjny doktoranta, biorąc pod uwagę etap kariery oraz reprezentowaną dyscyplinę, należy uznać za dobry. Obecność jako współautor w dużej liczbie publikacji świadczy o tym, że doktorant jest cennym członkiem zespołu i posiada umiejętności pożądane „na rynku”.

4. Uwagi do pracy

Na podstawie lektury pracy, recenzentowi ujawnia się obraz pracowitego i sumiennego badacza, wyraźnie nastawionego na eksperyment niż rozważania teoretyczne, silnie zmotywowanego, który cierpliwie przeprowadza żmudne eksperymenty laboratoryjne na setkach próbek i nie zniechęca się porażkami. Uzyskane przez doktoranta i zaprezentowane w pracy wyniki są oryginalne i niewątpliwie stanowią cenną wartość wniesioną do

reprezentowanej dyscypliny naukowej. Niemniej jednak, rolą recenzenta jest krytyczne spojrzenie na pracę, zadawanie pytań zwrócenie uwagi na nieściśności merytoryczne. Podzieliłem je na dwie grupy: uwagi merytoryczne oraz uwagi redakcyjne i typograficzne.

Uwagi merytoryczne:

1. Rysunek 1.16(c) pokazuje spektrum światła transmitowanego przez nanodrut mono- i polikrystaliczny. W przypadku nanodrutu monokrystalicznego wyraźnie widoczne są rezonanse, które Autor wyjaśnia poprzez formowanie się rezonatora Fabry'ego-Pérot w wyniku odbić od końców. Dlaczego taki rezonator nie występuje w przypadku nanodrutu polikrystalicznego? W jaki sposób można oszacować współczynnik odbicia światła od granicy nanodrut-powietrze, w przypadku gdy prowadzenie światła nie odbywa się na zasadzie całkowitego wewnętrznego odbicia?
2. Na rysunkach 1.16(c) oraz 1.18(c) pojawiają się charakterystyki spektralne nanodrutów. W przypadku 1.16 oś Y podpisana jest jako „Natężenie”, a na 1.18 jako „Ekstynkcja”. Czym w zasadzie jest owa ekstynkcja? W jaki sposób należy rozumieć charakterystykę na rysunku 1.15(c) pokazującą dobroć w funkcji długości fali – jak dobroć przekłada się następnie na charakterystykę transmisyjną oraz ekstynkcji?
3. Na stronie 39 Autor pisze o „wąskich liniach absorpcyjnych” lantanowców. Nie do końca mogę się zgodzić z tym stwierdzeniem, gdyż właśnie za tak szerokim zastosowaniem lantanowców w optyce stoją właśnie bardzo szerokie pasma absorpcyjne (np. erbu, iterbu czy tulu), mające po kilkadziesiąt nanometrów szerokości.
4. Na rys. 3.13 przedstawiono schematy energetyczne układu jonów $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$. Czy w badanych nanokryształach występują zjawiska takie jak emisja światła o długości fali $1,03 \mu\text{m}$ z jonów iterbu, długości fali $1,55 \mu\text{m}$ z jonów erbu, jak również transfer powrotny z Er^{3+} do Yb^{3+} ?
5. Czy podane średnie czasy zaników fluorescencji (np. Rys. 3.14(c)) to czasy połówkowe (FWHM)?
6. W rozdziale 4.1 przedstawiono wyniki eksperymentalne obserwacji luminescencji z nanokryształów w trzech rodzajach próbek: gdy nanokrystały rozlokowane są w pobliżu nanodrutów, gdy odległość między nanokryształami i nanodrutami jest duża (poprzez umieszczenie między nimi warstwy polimeru), oraz gdy nie ma dodatkowego polimeru i krystały wręcz przyklejają się do nanodrutów. Po przeczytaniu opisu tych wyników nasuwają się następujące komentarze:
 - dla przypadku grubej warstwy polimeru między nanodrutami i nanokryształami pojawia się stwierdzenie, iż „odległość dzieląca nanokrystały i nanodrutu była zbyt duża, aby doszło między nimi do jakiegokolwiek oddziaływania”. Nasuwa się pytanie jaka jest zatem odległość graniczna, powyżej której zanika jakiegokolwiek oddziaływanie? Od czego ona zależy? Czy ma na to wpływ rozmiar nanodrutu?
 - w przypadku małej odległości nanokryształów od nanodrutów zaobserwowano wzmocnienie luminescencji z nanokryształów, natomiast braku warstwy polimerowej separującej, zaobserwowano niemal całkowite wygaszenie luminescencji nanokryształów w pobliżu nanodrutów. Niestety obserwacje te pozostawiają spory niedosyt, gdyż Autor nie pokusił się o jakiegokolwiek wyjaśnienie podstaw fizycznych tych zjawisk, jedynie stwierdza fakt, że taki efekt zaobserwował.
7. Na rys. 4.20 pojawia się porównanie map fotoluminescencji zmierzonych oraz obliczonych. W przypadku (e) pojawiają się w eksperymencie wyraźne składowe, które nie są widoczne w rozkładach obliczonych. Skąd pochodzą te różnice?
8. W rozdziale 4 Autor analizuje wpływ polaryzacji światła na efektywność oddziaływania z nanodrutem. W podrozdziale 4.2.4 pojawia się stwierdzenie, iż zastosowanie modu typu *donut* zapewni niezależność efektywności oddziaływania od polaryzacji, gdyż w modzie *donut* zawsze będzie dostępna składowa pola równoległa do nanodrutu. Nasuwa się pytanie, co w przypadku gdyby po prostu zastosować wiązkę Gaussowską ale niespolaryzowaną?

9. Na stronie 87 Autor używa stwierdzenia, że nanodrutu mogą transportować światło na „względnie duże odległości”. Jest to stwierdzenie bardzo nieprecyzyjne i nienaukowe. Można się domyślać, że owa „względność” dotyczy relacji odległości transmisji do średnicy przekroju nanodrutu. W pracy wykazano, iż można transportować światło na odległości rzędu mikrometrów przy średnicy nanodrutu ok. 100 nm. Typowy światłowód ma średnicę rdzenia, zaokrąglając, 100 razy większą, ale może transmitować światło na odległości setek kilometrów (z tłumieniem 0,2 dB/km).
10. Na rys. 4.25 przedstawiono obrazy nanodrutów przeciętych laserem. Można zauważyć, iż końcówki nanodrutów są zaokrąglone (robi się na nich kulka). Czy to zakończenie będzie coś zmieniać w procesie aktywacji lub propagacji polarytonów? Autor jedynie stwierdza, iż „*geometria końca nanodrutu (...) może prowadzić do zmian efektywności oddziaływania wiązki z nanodrutem*”. Zapewne wart przeprowadzenia byłby eksperyment porównujący aktywację SPP w nanodrucie „oryginalnym” (tj. nie uciętym laserowo, ale takim jaki wyszedł z procesu) oraz nanodrucie o identycznej długości i średnicy, ale „dociętym” laserowo.
11. Na stronie 91 pojawia się literaturowa wartość tłumienie srebrnego nanodrutu wynosząca 0,41 dB/ μ m, bez wskazania pozycji bibliograficznej.
12. W pracy Autor prezentuje niesamowicie szeroką rozpiętość eksperymentów: od konstrukcji instrumentów optycznych (mikroskopu konfokalnego), przez preparatykę próbek po bardzo zaawansowane metody pomiarowe (np. SEM czy nawet AFM). W pracy brak jest jednoznacznego sprecyzowania które konkretnie badania i pomiary wykonał Autor samodzielnie, a które wykonywali członkowie zespołu czy współpracownicy z innych zespołów. Jedyną wskazówką dla czytelnika o własnym, autorskim wkładzie doktoranta jest strona z podziękowaniami, w której Autor wymienia pewne osoby i dziękuje im, na przykład, za przygotowanie próbek. W przypadku pracy doktorskiej wskazane jest jednoznaczne zdefiniowanie własnego wkładu, a informacja o tym kto wykonał dane próbki powinna znaleźć się każdorazowo przy opisywaniu eksperymentu na danej próbce.

Uwagi redakcyjne i typograficzne:

1. W całej pracy pozostawiono liczne wiszące jednoliterowe spójniki oraz przymyki na końcach (tzw. sierotki), co w języku polskim jest uchybieniem typograficznym.
 2. Strona nr 9, drugi akapit: „(...) *sięgają końcówki lat '50 (...)*” – powinno być „lat 50.”, lub jeszcze lepiej „lat 50. XX wieku”. Ten sam błąd pojawia się również na stronie 24.
 3. Praca zawiera rysunki, które są nie wywołane w tekście (np. Rys. 1.6).
 4. Na stronie nr 21 znajduje się linia z pojedynczym wyrazem „*radialną*”.
 5. Strona 29: „Fabry-Perota” – powinno być „Fabry’ego-Pérola”.
 6. Strona 72: „(...) *podjęto próbę oszacowania grubość (...)*” – powinno być „*grubości*”.
 7. W całej pracy Autor używa kropki jako separatora dziesiętnego (np. 1.5 ml, 0.41 dB/ μ m, itd.) zamiast obowiązującego w języku polskim przecinka.
- Należy podkreślić, iż powyższe uwagi edytorskie nie umniejszają walorów naukowych pracy.

5. Podsumowanie

Podsumowując, praca mgr inż. Macieja Ćwierzony przedstawia oryginalne wyniki naukowe, wnoszące nową wiedzę do dyscypliny Nauki Fizyczne. Autor rozwiązał postawione problemy naukowe i osiągnął stawiane cele. Praca pozbawiona jest błędów merytorycznych czy większych uchybień. Pytania zawarte w recenzji wynikają z czystej ciekawości recenzenckiej, a zwrócenie uwagi na pewne nieścisłości czy braki nie wpływa na pozytywny odbiór pracy. Moja ogólna ocena przedstawionej do recenzji pracy jest jednoznacznie **pozytywna**. W mojej opinii, praca spełnia zwyczajowe oraz ustawowe wymagania stawiane rozprawom doktorskim, może być zatem podstawą do ubiegania się o stopień doktora nauk ścisłych i przyrodniczych. W związku z powyższym wnoszę o dopuszczenie Autora do kolejnych etapów przewodu doktorskiego.

Grzegorz Sobota 5