

Poznań, 04.05.2024

dr hab. inż. Łukasz Piątkowski, prof. PP
Instytut Fizyki,
Wydział Inżynierii Materiałowej i Fizyki Technicznej
ul Piotrowo 3, 60-965 Poznań

Recenzja rozprawy doktorskiej pana Macieja Ćwierzony pt. *Nanooptyka nielokalnych procesów fotoluminescencyjnych*

Przedstawiona mi do recenzji rozprawa doktorska autorstwa pana Macieja Ćwierzony powstała w Katedrze Nanofotoniki, w Instytucie Fizyki, na Wydziale Fizyki, Astronomii i Informatyki Stosowanej Uniwersytetu Mikołaja Kopernika, pod opieką pana dr. hab. Dawida Piątkowskiego, prof. UMK.

Praca dotyczy badania efektów nieliniowych procesów fotoluminescencyjnych zachodzących w układach hybrydowych - nanodrut metaliczny-nanokryształki domieszkowane jonami ziem rzadkich. W układach tych wzbudzenie pojedynczych emiterów/nanokryształków może być realizowane poprzez wykorzystanie propagujących w nanodrutach powierzchniowych polarytonów plazmonowych. Poza szczegółową charakteryzacją oddziaływań we wspomnianych układach hybrydowych istotnym aspektem pracy jest opracowanie metodologii badań: od sprzężenia ze sobą kilku technik mikroskopowych, do nietrywialnej preparatyki układów sprzężonych nanodrut-nanokryształki.

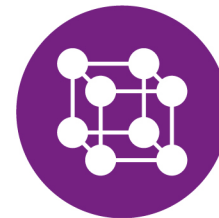
Obecne technologie coraz częściej wykorzystują efekty zachodzące w nanoskali. Dotyczy to głównie technologii fotowoltaicznych, czy też szeroko pojętej optoelektroniki, w której to duży nacisk kładzie się na rozwój różnego rodzaju układów zdolnych do przenoszenia, a także manipulacji sygnałów optycznych w nanoskali. To niesie ze sobą konieczność charakteryzacji układów złożonych z różnego rodzaju materiałów, w różnych środowiskach w celu określenia mechanizmów oddziaływań pomiędzy elementami aktywnymi w takich układach (np. falowód metaliczny, pojedynczy emiter) jak i zależności obserwowanych efektów od lokalnego środowiska w nanoskali. Ogromne znaczenie ma również opracowywanie nowych metod eksperymentalnych dających wgląd w niedostępne dotąd aspekty funkcjonowania luminescencyjnych układów nanoskopowych.



Ocena merytoryczna

Rozprawa doktorska została przygotowana w języku polskim, w formie tradycyjnej książki (nie tzw. zszywką). Kontekst i motywacja dla przeprowadzonych badań nakreślone są w krótkim rozdziale wprowadzającym. Autor podkreśla w nim znaczenie badania podstawowych mechanizmów oddziaływań pomiędzy różnymi strukturami w nanoskali. Szerszy kontekst, z odniesieniem do aktualnych osiągnięć w tej dziedzinie przedstawiony jest w osobnym rozdziale poświęconym przeglądowi literatury oraz omówieniu motywacji do badań na konkretnych układach hybrydowych tj. nanodrut-nanokryształ. Rozdziały 1-3 pracy zawierają dość obszerne wprowadzenie teoretyczne obejmujące w mojej ocenie najważniejsze informacje potrzebne do zrozumienia przeprowadzonych eksperymentów. W tej części pracy autor prezentuje zarówno kwestie czysto eksperymentalne dotyczące skonstruowanego mikroskopu pozwalającego na charakteryzację statyczną jak i czasowo-rozdzielczą badanych nanostruktur, jak i szczegółowy opis metodologii przygotowania i manipulacji przygotowanych układów. Rozdziały te napisane są bardzo dobrze i zapewniają informacje niezbędne do lektury kolejnej części pracy. Klarowność, zwięzłość, a zarazem duża wartość merytoryczna (odnośniki do blisko 150 pozycji literaturowych) wskazują na gruntowne opanowanie omawianej tematyki przez Doktoranta.

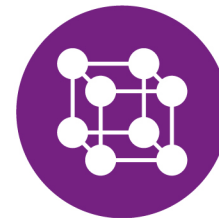
Kluczowy w mojej ocenie jest rozdział 4, który zawiera ok. 25-stronicowy opis przeprowadzonych eksperymentów i pozyskanych wyników. Omówiony jest szereg różnych eksperymentów, z których pierwszy dotyczył wyznaczenia optymalnej, dla sprzężenia nanokryształ-polaryton, odległości pomiędzy nanokryształkami a nanodrutami srebra. Kontrolę odległości osiągnięto poprzez zastosowanie rozdzielającej warstwy polimerowej (PVA) o różnej grubości. Eksperyment ten nie tylko pozwolił na określenie optymalnych warunków sprzężenia, ale również wykazał możliwość projektowania bardziej złożonych układów, np. wielowarstwowych, w których to sprzężenie konkretnych struktur pomiędzy sobą może być kontrolowane poprzez grubość warstw rozdzielających. W kolejnym eksperymencie scharakteryzowana została struktura, przewrotnie nazwana hybrydową zapalką, a zbudowana z pojedynczego nanodrutu srebra z naniesionym metodą powlekania (nano)kropelkowego roztworem nanokryształków domieszkowanych jonami lantanowców. W eksperymencie wykazano zdolność do zdalnej aktywacji, a także detekcji fotoluminescencji poprzez propagujący w nanodrucie powierzchniowy polaryton plazmonowy. W dalszych badaniach określono wpływ grubości nanodrutu srebra na efektywność wzbudzenia plazmonowego oraz wpływ rozkładu przestrzennego składowych pola elektrycznego wiązki wzbudzającej z wykorzystaniem wiązek spolaryzowanych radialnie oraz azymutalnie. Jednym z ciekawszych eksperymentów przedstawionych w pracy dotyczy pomiaru tłumienności propagacji wzbudzenia plazmonicznego w pojedynczym nanodrucie. Pomiar ten przeprowadzono z wykorzystaniem struktury hybrydowej zapalki, przy czym długość nanodrutu była w eksperymencie zmieniana -skracana poprzez kontrolowaną ablację nanodrutu z powierzchni próbki. W ostatniej części pracy przedstawiono po krótkce wyniki pomiarów na bardziej złożonych strukturach, z których na szczególne uznanie zasługuje układ hybrydowej zapalki, w którym użyto



pojedynczego nanokryształu sprzężonego z pojedynczym nanodrutem. Taka konfiguracja ma ogromny potencjał badawczy - można sobie wyobrazić jeszcze bardziej złożoną konfigurację, gdzie pojedynczy nanodrut byłby zdobiony wzdłuż różnymi nanokryształkami a wzbudzenie pierwszego z nich powodowałoby (poprzez propagujące wzbudzenie plazmonowe) sekwencyjne wzbudzanie kolejnych nanokryształków. Bardzo doceniam dyskusję i wskazanie potencjalnych dalszych kierunków badań - pokazuje to nie tylko ile jeszcze pozostaje do zrobienia w tej materii ale również odzwierciedla zainteresowanie Doktoranta badaną tematyką.

Praca doktorska pana Macieja Ćwierzony od strony merytorycznej jest bardzo dobra i trudno w niej znaleźć słabe punkty. Niemniej jednak w trakcie lektury pracy pojawiło się kilka kwestii, które wzbudziły moje zainteresowanie oraz w niektórych przypadkach drobne wątpliwości, co do których chciałbym aby Doktorant się odniósł. Oto one:

- 1. Str. 66, Rys. 3.12 Czy krótszy czas życia obserwowany dla stanów $H_{11/2}$ oraz $S_{3/2}$ - czyli tzw. zielona emisja - może wynikać z faktu iż, w części przypadków może dochodzić do efektywnego przejścia bezpromienistego do stanu $F_{9/2}$?
- 2. Str. 68-72, kolejno rysunki 4.2, 4.5, 4.6 - opisana jest seria eksperymentów fotoluminescencji nanokryształków naniesionych na nanodruły srebra, pokryte cienką oraz grubą warstwą polimeru (PVA), a także bez rozdzielającej warstwy polimeru - moja wątpliwość dotyczy braku jakiegokolwiek sprzężenia między nanokryształami, a nanodrutami w ostatnim przypadku - na stronie 72 napisano, że wyeliminowanie polimeru wpływa niekorzystnie na właściwości emisyjne nanokryształów, a przede wszystkim uniemożliwia aktywowanie za ich pomocą powierzchniowych polarytonów plazmonowych w nanodrucie - czy istnieją przypuszczenia albo być może już dowody eksperymentalne jaki mechanizm za tym stoi? Przy tak gęstym upakowaniu nanokryształów powinny być takie które są oddalone od nanodrutu o kilkanaście, czy kilkadziesiąt nm, a więc intuicyjnie sprzężenie nadal powinno być obserwowane. Ponadto, w odniesieniu do tego komentarza - w kolejnych eksperymentach omówionych w rozdziale 4.2 - nie wspomniano czy w badanych próbkach była użyta warstwa rozdzielająca nanodrut-nanokryształki? Jeśli nie to dlaczego w przypadku eksperymentów przedstawionych w tym rozdziale (4.2) nie było problemów ze wzbudzeniem SPPs w nanodrutach?
- 3. Podrozdział 4.2.4 - eksperymenty polegające na wzbudzeniu hybrydowej zapalki z wykorzystaniem wiązki laserowej spolaryzowanej azymutalnie, bądź radialnie - przy analizie danych przydatne byłyby informacje co do jakości wiązki azymutalnej i radialnej, np. obrazy luminescencji jakichś nano-emiterów typu mikrosfery o rozmiarze <100 nm, tak aby zweryfikować jakość tych wiązek. Pozyskanie wysokiej jakości wiązek spolaryzowanych radialnie i azymutalnie nie jest trywialne i warto byłoby wykazać, że



potencjalne niedoskonałości tych wiązek nie wpływają na pozyskane mapy fotoluminescencji w omawianych eksperymentach.

- 4. Rozdział 4.3 - krótko umówiono bardzo ciekawy eksperyment w konfiguracji jeden nanodrut - jeden nanokryształ. Moje pytanie - czy, a jeśli tak to w jaki sposób, zweryfikowano, że rzeczywiście na końcu nanodrutu, czy też w jego pobliżu, znajduje się jeden nanokryształ? Czy zmierzono np. tzw. photon antibunching (pomiar grupowania się wyemitowanych fotonów)?

Ocena formalna

Rozprawa napisana jest w języku polskim, składa się z 7 rozdziałów i jako całość obejmuje 109 stron. Składają się na nią: rozdział wprowadzający czytelnika w świat mikroskopii w nanoskali, który zawiera zwięzły opis techniki konfokalnej mikroskopii fluorescencyjnej, właściwości optycznych nanostruktur metalicznych oraz nanokryształów zawierających jony lantanowców. Rozdział ten zatem stanowi bazę teoretyczną niezbędną do zrozumienia eksperymentów opisanych w dalszej części pracy. W kolejnym rozdziale autor przedstawia motywację oraz prezentuje przegląd literatury, prezentując najciekawsze doniesienia ze świata nauki bezpośrednio związane z przeprowadzonymi badaniami. Trzeci rozdział poświęcony jest szczegółowemu opisowi wykorzystanych technik eksperymentalnych, zarówno mikroskopowych jak i tych dotyczących preparatyki próbek. Kolejny, czwarty rozdział przedstawia wyniki przeprowadzonych eksperymentów. Pracę zamyka krótkie podsumowanie w języku polskim oraz angielskim, obszerna lista odnośników literaturowych oraz syntetyczny opis dorobku naukowego.

Układ pracy jest typowy dla rozpraw mających formę książki. W tym kontekście, na uznanie zasługuje część wstępna rozprawy. Ma ona dobrze przemyślaną strukturę, odpowiedni stopień szczegółowości, napisana jest w sposób przystępny dla czytelnika. Zawarte w pracy rysunki są wysokiej jakości, wykonane bardzo starannie i w spójnym stylu. Całość prezentuje się też dobrze od strony typograficznej. Czytając rozprawę znalazłem niewiele błędów edytorskich. Mają one raczej charakter pewnego braku precyzji w formułowanych stwierdzeniach i ostatecznie nie wpływają negatywnie na moją ocenę jakości pracy doktorskiej. Wymieniam je poniżej w porządku w jakim się pojawiają w pracy:

- Str. 10 - literówka - 'w skali mirko';
- Str. 13 - "Przesuwając punkt skupienia wiązki laserowej wzdłuż osi optycznej, możliwe jest rejestrowanie sygnału pochodzącego z kolejnych, głębszych obszarów próbki." W zasadzie to w standardowym podejściu nie przesuwają punktu skupienia wiązki, a próbkę względem punktu skupienia wiązki;
- Str. 15 - autor pisze, że "zdolność mikroskopów konfokalnych do selektywnego wzbudzania i zbierania sygnału z wybranej płaszczyzny sprawia, że są one idealnym



narzędziem do badania nielokalnych procesów fotoluminescencyjnych, które zostały opisane w niniejszej rozprawie.” Nieco nieprecyzyjne sformułowanie, ponieważ wszystkie badane w pracy układy można potraktować jako dwuwymiarowe - przynajmniej w porównaniu do głębokości ogniska wiązki laserowej. Innymi słowy w tych konkretnych eksperymentach ‘konfokalność’ nie została wykorzystana;

- Str. 24, podrozdział 1.2.1 - pierwsze zdanie - literówka - ‘Langimuir’;
- Str. 35 - rys. 1.24 - co przedstawiają linie przerywane na obu panelach? Czego dotyczą wartości liczbowe podane przy krzywych w paśmie b (20, 40, 60, 80, 100) - domniemam że jest to średnica kulki - d.
- Str. 39 - opisy na rysunku są wymieszane językowo - skróty (np. ESA) po angielsku, a ‘emisja’ po polsku;
- Str. 41 - Niespójność opisu procesu pokazanego na Rys. 1.27a - W tekście: ”W wyniku absorpcji drugiego fotonu jon przechodzi z pierwszego stanu wzbudzonego do wyższego stanu wzbudzonego 3, z którego następuje emisja promienista...”, wg Rys. 1.27a emisja promienista następuje z 2 poziomu, a między 3 a 2 jest zaznaczona relaksacja bezpromienista (NR).
- Str. 52 - “stopień polaryzacji lasera” i w wielu innych miejscach “polaryzacja lasera” albo “laser jest spolaryzowany” (np. str. 77, str. 84) - jest to oczywiście potoczny, laboratoryjny skrót myślowy, niemniej jednak powinno być - polaryzacja wiązki laserowej;
- Str. 64 - Rys. 3.12 - opis rysunku w tekście głównym - podawanie rozkładu intensywności fotoluminescencji różnych nanokryształów, czy też średniej intensywności wydaje się być mało informatywne, jeśli nie są podane inne dane eksperymentalne, w szczególności moc wiązki laserowej w płaszczyźnie wzbudzenia. Tylko znając parametry wzbudzenia można pokazać na Rys. 3.12b intensywności odnieść do innych pomiarów.
- Str. 65, Rys. 3.13 - struktura energetyczna i przejścia w nanokryształ domieszkowanym jonami Er^{3+} oraz Yb^{3+} - zakładam, że na rysunku brakuje przejścia bezpromienistego pomiędzy stanami $2H_{11/2}$ oraz $4S_{3/2}$?

Podsumowanie

Rozprawę doktorską autorstwa pana Macieja Ćwierzonego oceniam bardzo wysoko. Doktorant z powodzeniem zrealizował dwa ambitne cele. Pierwszym z nich było zaprojektowanie, zestawienie i optymalizacja układu mikroskopowego pozwalającego na prowadzenie wielu ciekawych eksperymentów - od tradycyjnej mikroskopii luminescencyjnej, poprzez pomiary mapy czasów życia, aż w końcu do przestrzennego badania efektów nieliniowych zachodzących w nanoskali. Drugim osiągnięciem było wykorzystanie bazy eksperymentalnej do przeprowadzenia unikatowych eksperymentów na układach sprzężonych nanodrut metaliczny - nanokryształ. Przedstawione wyniki mają



niewątpliwie wysoką wartość naukową. Doktorant jest autorem 6 prac naukowych opublikowanych w prestiżowych recenzowanych czasopismach o zasięgu międzynarodowym. I chociaż autorem wiodącym jest tylko w jednej z tych prac, jego wkład w pozostałe prace był niewątpliwie bardzo ważny od strony technicznej. Oceniając dorobek naukowy Doktoranta należy również wspomnieć o dużej aktywności konferencyjnej - wziął on udział w 9 konferencjach naukowych, z czego w 4 międzynarodowych, na których zaprezentował 4 plakaty naukowe oraz 5 wystąpień ustnych. Poza czysto naukowymi aspektami praca doktorska pana Macieja Ćwierzonego posiada ogromne walory dydaktyczne, które zapewne zostaną docenione przez kolejne pokolenia studentów Katedry Nanofotoniki. Przedstawiłam mi do recenzji rozprawę doktorską przeczytałam z wielkim zainteresowaniem a jej lektura nie pozostawia wątpliwości iż pan Maciej Ćwierzone jest głównym autorem prezentowanych badań oraz, że w sposób perfekcyjny opanował warsztat badawczy jak i zjawiska fizyczne zachodzące w badanych nanoukładach.

Podsumowując, w mojej opinii rozprawa w zupełności spełnia warunki stawiane rozprawom doktorskim określone w ustawie *Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce* z dnia 20 lipca 2018 roku (z późniejszymi zmianami) i z pełnym przekonaniem wnoszę o dopuszczenia pana Macieja Ćwierzonego do dalszych etapów przewodu doktorskiego, w szczególności do publicznej obrony niniejszej rozprawy doktorskiej.

Z wyrazami szacunku,
Łukasz Piątkowski