

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

Wrocław, dn. 16.09.2025 r.

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr inż. Macieja Białego

zatytułowanej:

*„Plazmonowe sprzężenie kropek kwantowych z nanodrutami srebra
w układach o kontrolowanej geometrii”*

Recenzję wykonano na podstawie pisma Dyrektora ds. Naukowych Instytutu Chemii Fizycznej
Polskiej Akademii Nauk z dnia 18.06.2025 r.

1. Wprowadzenie

Dynamiczny rozwój fotoniki i optyki kwantowej motywuje do eksploracji nowych zjawisk w strukturach o rozmiarach nanometrycznych. Jednym z kluczowych elementów układów fotonicznych następnej generacji są chociażby kropki kwantowe. Zaobserwować można ciągle rosnące zainteresowanie środowiska nanostrukturami czy wręcz nanourządzeniami fotonicznymi. Kluczową rolę w tym obszarze będą pełnić układy hybrydowe, tj. łączące różne rodzaje materiałów czy różne technologie, jak np. nanostruktury metaliczne i kropki kwantowe. W tym kontekście, praca doktorska mgr inż. Macieja Białego osadzona jest niewątpliwie w głównym nurcie światowych badań dotyczących nanofotoniki i oddziaływania światła z materią. Praca została zrealizowana w Instytucie Chemii Fizycznej PAN pod kierunkiem Prof. Joanny Niedziółki-Jönsson, oraz na Uniwersytecie Mikołaja Kopernika w Toruniu, w Instytucie Fizyki, pod kierunkiem prof. Sebastiana Maćkowskiego, i stanowi kontynuację i rozwinięcie badań prowadzonych w tej grupie w ostatnich latach.

2. Zawartość pracy

Zagadnienie naukowe rozpatrywane w pracy dotyczyło opracowania fotonicznych układów hybrydowych o kontrolowanej geometrii, składających się z nanodrutów srebra oraz kropek kwantowych, oraz zbadanie możliwości wzbudzania kropek kwantowych poprzez sprzężenie plazmonowe. Głównym celem było opracowanie techniki wytwarzania takich struktur (w tym wytwarzanie nanodrutów i ich kontrolowane układanie, oraz osadzanie kropli kropek kwantowych o ściśle określonych parametrach), a następnie przeprowadzenie eksperymentów związanych z aktywacją świecenia kropek kwantowych poprzez transfer energii za pośrednictwem nanodrutu.

Praca liczy łącznie 146 stron i jest podzielona na aż 13 rozdziałów. Struktura jest zatem dość rozdrobniona, a niektóre rozdziały bardzo krótkie, liczące po kilka stron. Bibliografia jest imponujących rozmiarów, gdyż liczy 214 pozycji. Autor przeprowadził bardzo dogłębną i szczegółową analizę źródeł i niewątpliwie ma duże rozeznanie w aktualnym stanie wiedzy. Większość z cytowanych prac to artykuły z ostatnich 10-15 lat.

Rozdziały od 1 do 5 stanowią wprowadzenie do omawianych zagadnień: wzbudzania polarytonów powierzchniowych w nanodrutach metalicznych, metod układania nanodrutów

i kropek kwantowych na powierzchni, i fizyki oddziaływać w układach hybrydowych. Czytelnik ma okazję zapoznać się z podstawowymi definicjami i poznać zagadnienia omawiane w dalszej części pracy.

W rozdziale 6 Autor omawia zastosowane techniki eksperymentalne, metodologię badań oraz sposoby przygotowywania próbek. Opis syntezy nanodrutów srebra jest bardzo szczegółowy, co uznaję za bardzo wartościowe, gdyż ułatwia reprodukcję wyników przez inne grupy badawcze. Również dość szczegółowo opisano zastosowane techniki pomiarowe (fluorescencyjną mikroskopię konfokalną i fluorescencyjną spektroskopię czasowo-rozdzielczą).

Cel pracy zdefiniowany jest dopiero w rozdziale 7 – co jest dość zaskakujące, gdyż w klasycznym układzie dysertacji cele pracy prezentuje się na samym początku.

Kolejne rozdziały (8-13) opisują kolejne eksperymenty przeprowadzane przez Autora w ramach swojej pracy. Kolejność jest logiczna i prowadzi czytelnika od syntezy nanodrutów, przygotowania próbek (tj. układania nanodrutów i kropek z kropkami kwantowymi na podłożach), charakterystyki emisji kropek kwantowych, poprzez kolejne badania układów hybrydowych.

Pracę wieńczy podsumowanie uzyskanych rezultatów. Jest zwięzłe i konkretne, aczkolwiek zabrakło w nim odniesienia wyników do aktualnego stanu wiedzy światowej.

3. Wartość naukowa prezentowanych rezultatów

Najważniejszym, samodzielnym osiągnięciem Autora jest opracowanie metody wytwarzania układów hybrydowych złożonych z nanodrutów srebrnych oraz kropek zawierających kropki kwantowe. W takich układach Autor przeprowadził szereg badań uzyskując oryginalne i wartościowe wyniki naukowe. Aby osiągnąć stawiane cele, Autor wykazał się licznymi praktycznymi umiejętnościami eksperymentatorskimi, takimi jak:

- opanowanie metody wytwarzania (syntezy) nanodrutów srebrnych o różnych długościach,
- opracowanie metody przygotowywania próbek: umieszczenie nanodrutów oraz kropek w określonym miejscu, możliwość przesuwania ich (bez uszkodzenia), co wymagało różnego rodzaju modyfikacji chemicznych powierzchni szklanej, jak i mikrokapilary nakrapiającej kropki kwantowe,
- zestawienie układów pomiarowych, wykorzystujących bardzo różne techniki pomiarowe (mikroskopia konfokalna, mikroskopia fluorescencyjna, czy też spektroskopia czasowo-rozdzielcza).

Rozpiętość stosowanych technik pomiarowych i eksperymentalnych jest imponująca. Wyraźnie widoczne jest, że Autor posiadał umiejętności z zakresu nie tylko chemii, ale też inżynierii materiałowej, fizyki, optyki i optoelektroniki.

Trzy główne eksperymenty przeprowadzone przez Autora to: 1) pobudzanie kropek kwantowych poprzez oświetlanie końcówki nanodrutu, którego drugi koniec był w bezpośrednim kontakcie z nanodrutem; 2) nieinwazyjny pomiar długości propagacji polarytonów powierzchniowych w nanodrucie oraz wyznaczenie długości propagacji dla różnych długości fali pobudzenia, 3) transfer energii między dwoma nanodrutami srebra, połączonymi kropką z kropkami kwantowymi.

Oryginalność i wartość wyników uzyskanych w pierwszym eksperymencie nieco osłabia podobieństwo eksperymentu do przeprowadzonego już wcześniej w tej samej grupie badawczej z UMK (praca Macieja Ćwierzonego z 2024 r.). W pracy tej badano zbliżone zagadnienie, tj. wzbudzenie luminescencji lantanowców umieszczonych na końcu nanodrutu srebrnego wzbudzanego światłem. Tutaj Autor użył kropek kwantowych, jednak obserwowane były te same mechanizmy fizyczne (transfer energii poprzez polarytony powierzchniowe do cząsteczki emitującej światło). Nie ukazano tu jakiejś szczególnej przewagi jeśli chodzi o zastosowanie kropek kwantowych zamiast lantanowców, również nie dostrzegłem aby obserwowane było jakieś inne zjawisko fizyczne.

Drugi przeprowadzony eksperyment przedstawia już nowe podejście do pomiaru długości propagacji polarytonu powierzchniowego w nanodrucie. Za bardzo wartościowe uznaję przeprowadzenie pomiaru dla różnych długości fali pobudzenia. Pewien niedosyt pozostawia brak szczegółowego wyjaśnienia zjawiska różnego tłumienia dla różnych długości fali, podsumowane tylko jednym zdaniem (cyt.: „Krótsza długość propagacji polarytonów powierzchniowych dla krótszych długości fal wynika z większego wnikania pola elektromagnetycznego w głąb struktury metalicznej”).

Trzeci eksperyment polegał na zbadaniu bardzo ciekawego układu nanodrut-kropla-nanodrut. W układzie tym badano propagację energii pomiędzy nanodrutami srebra sprzężonymi kroplą z kropek kwantowych, dla różnych ułożeń nanodrutów. Zbadano także propagację dwukierunkową przez taki układ i wykazano, że propagacja energii jest efektywniejsza w jednym z kierunków.

Na dorobek naukowy Autora składają się łącznie 3 prace w czasopismach z Listy Filadelfijskiej:

- 1) M. Biały i in., „Optical Interfacing of Plasmonic Waveguides with Colloidal Quantum Dots”, J. Phys. Chem. C 129, 1260–1269 (2025).
- 2) M. Biały i in., „Controlled encapsulation of colloidal semiconductor quantum dots in a microdroplet”, Phys. Chem. Chem. Phys. 27, 346–354 (2024).
- 3) A. Jakimińska i in., „Remote Photocatalysis—The Photocatalytic Activity of TiO₂ Excited Via Surface Plasmon Polariton Propagation in a Single Silver Nanowire”, J. Phys. Chem. C 128, 21343–21348 (2024).

Wyniki zawarte w pracy doktorskiej stanowią zawartość prac nr 1 i 2, natomiast praca nr 3 nie dotyczy bezpośrednio badań z ocenianej pracy doktorskiej. Prace nie mają jeszcze cytowań (praca nr 2 jest jedynie autocytowana przez pracę nr 1). Prawdopodobnie wynika to z niewielkiego czasu jaki upłynął od opublikowania artykułów.

Dorobek publikacyjny doktoranta, biorąc pod uwagę etap kariery oraz reprezentowaną dyscyplinę, należy uznać za dobry. Oba artykuły, w których Pan mgr inż. Maciej Biały jest wiodącym autorem są opublikowane w renomowanych czasopismach o wysokim współczynniku wpływu, powszechnie uznanych za bardzo dobre i chętnie czytane w tej dyscyplinie naukowej.

4. Uwagi do pracy

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 nieścisłości merytoryczne. Podzieliłem je na dwie grupy: uwagi merytoryczne oraz uwagi redakcyjne i typograficzne.

Uwagi merytoryczne:

1. Opisy przygotowania próbek jak i przygotowania eksperymentów są bardzo szczegółowe, jednak pewne aspekty zostały pominięte. Na stronach 77 i 86, w rozdziale dotyczącym organizacji nanodrutów za pomocą szklanego mikropręta, bardzo krótko opisano metodę wytwarzania mikropręta za pomocą stacji do obróbki szkła z laserem CO₂. Czy zajmował się tym doktorant, czy były to struktury pozyskane z zewnątrz? Jakiej aparatury użyto do wytworzenia tych mikrokapilar?
2. W pracy bardzo często mowa jest o wiązce laserowej, jednak nie znalazłem nigdzie informacji o:
 - profilu wiązki laserowej (z poprzednich badań dra Ćwierzonego wiemy, że rozkład modu ma znaczenie dla wzbudzenia plazmonowego). Tutaj ta kwestia została pominięta. Zakładam, że skoro nie zdefiniowano inaczej, to profil modu był Gaussowski. Czy zastosowanie innego rozkładu modowego mogłoby przynieść jakieś korzyści?

- rozmiaru plamki lasera na próbce oraz wpływu na wzbudzenie plazmonu w nanodrucie. W pracy mowa jest jedynie o tym, że wiązka była skupiana. Jaki był rozmiar plamki dla poszczególnych laserów na końcu nanodrutu? Czy zastosowanie mniejszej plamki zmieni warunki pobudzenia? Czy zmiana rozmiaru plamki wpłynie na odległość propagacji polarytonu powierzchniowego w nanodrucie?
3. Rysunek 61 przedstawia natężenie fluorescencji kropli z kropkami kwantowymi w różnych odstępach czasu. Ponieważ nie jest obserwowana zmiana kształtu emisji, a jedynie spadek natężenia, to tego typu dane należałoby przedstawić klasycznie, jako funkcję czasu. Byłoby to dużo bardziej czytelne i umożliwiłoby oszacowanie np. czasu zaniku sygnału. Co by się działo po dłuższym czasie? Czy nastąpi całkowite wygaszenie emisji? Nie przedstawiono wyjaśnienia z czego wynika ta degradacja świecenia kropek kwantowych.
 4. Wobec zjawiska wspomnianego powyżej, czy kropki kwantowe są najlepszym źródłem światła do tworzenia układów hybrydowych, lub badania zjawisk, którymi zajmował się Autor? Czy jednak nie lepsze są lantanowce, które też świecą, a są łatwiej dostępne i bardziej stabilne długoterminowo.
 5. W swoich badaniach Autor wykazał, że użycie kapilary o średnicy $6\text{ }\mu\text{m}$ pozwala uzyskać dużo lepszą jakość kropli (pod względem rozkładu świecenia), niż kapilary o większych średnicach (np. $24\text{ }\mu\text{m}$, co pokazano na Rys. 59). Dlaczego zatem w kolejnym eksperymencie, opisanym na stronie 96, użyto kapilary o średnicy $7,5\text{ }\mu\text{m}$? Czy taka różnica znaczenie?
 6. W rozdziale 13.4 Autor bada propagację energii w układzie dwóch nanodrutów połączonych ze sobą kropłą z kropkami kwantowymi. Pojawia się dość nieprecyzyjne stwierdzenie: „Rozbieżność efektywności transferu zależy od wielu czynników, takich jak średnica czy długość nanodrutu, przez co jeden z kierunków transferu zwykle jest efektywniejszy”. Czy to jest tak, że zawsze transfer energii będzie wydajniejszy przechodząc z cieńszego drutu do grubszego? Wskazane byłoby bardziej obszerne wyjaśnienie tego zjawiska.

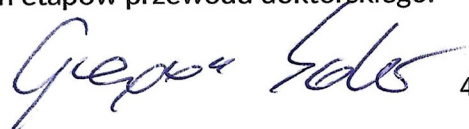
Uwagi redakcyjne i typograficzne:

1. W całej pracy pozostawiono liczne wiszące jednoliterowe spójniki oraz przyimki na końcach (tzw. sierotki), co w języku polskim jest uchybieniem typograficznym.
2. Tekst na niektórych rysunkach adaptowanych z innych prac jest tłumaczony na język polski, a w niektórych nie jest. Z korzyścią dla pracy byłoby, gdyby tekst na rysunkach został przetłumaczony.
3. W całej pracy rysunki pojawiają się zanim zostaną wywołane w tekście. Utrudnia to czytanie pracy – w tekście najpierw powinno znaleźć się odwołanie do rysunku, a potem powinien znaleźć się sam rysunek.
4. Zaskakuje numeracja rysunków. Dla przykładu, po rysunku 64 następuje rysunek numer 39.1.

Należy podkreślić, iż powyższe uwagi edytorskie nie umniejszają walorów naukowych pracy.

5. Podsumowanie

Podsumowując, praca mgr inż. Macieja Białego przedstawia oryginalne wyniki naukowe. Autor rozwiązał postawione problemy naukowe i osiągnął stawiane cele. Praca pozbawiona jest błędów merytorycznych czy większych uchybień. Moja ogólna ocena przedstawionej do recenzji pracy jest jednoznacznie **pozytywna**. W mojej opinii, praca spełnia warunki określone w art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2024 r., poz. 1571 ze zm.), może być zatem podstawą do ubiegania się o stopień doktora. W związku z powyższym wnoszę o dopuszczenie Autora do kolejnych etapów przewodu doktorskiego.

 4