

Warszawa, 07.02.2021 r.

Prof. dr hab. inż. Michał Malinowski  
Zakład Optoelektroniki IMiO  
Wydział Elektroniki i Technik Informatycznych PW

**Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Kariny Grzeszkiewicz zatytułowanej:  
„Energy conversion and quantum cutting mechanisms in selected inorganic compounds  
co-doped with Pr<sup>3+</sup> and Yb<sup>3+</sup> ions”**

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska Pani mgr Kariny Grzeszkiewicz została przygotowana pod kierownictwem naukowym dr hab. Dariusza Hreniaka w Oddziale Spektroskopii Optycznej Instytutu Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN we Wrocławiu.

Celem pracy jest usystematyzowanie i poszerzenie wiedzy o materiałach wykazujących zjawisko konwersji energii w dół (ang. downconversion DC) jak i o samym zjawisku DC. Głównym celem badań prowadzonych w ramach przedstawionej rozprawy doktorskiej jest eksperymentalne i teoretyczne określenie warunków występowania procesów DC, w tym zjawiska cięcia kwantowego, zachodzących w wybranych matrycach nano- i mikro-kryształicznych domieszkowanych jonami lantanowców: Pr<sup>3+</sup> i Yb<sup>3+</sup>. Cel był realizowany poprzez staranny wybór zarówno matryc kryształicznych, takich jak Y<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, MeLaP<sub>4</sub>O<sub>12</sub> (gdzie Me=Rb i Li) i nano-rozmiarowych fluorków SrF<sub>2</sub>, jak i jonów domieszki Pr<sup>3+</sup> i ko-domieszki Yb<sup>3+</sup>.

Rozprawa dotyczy bardzo aktualnej tematyki badawczej obejmującej otrzymywanie oraz optymalizację właściwości fizykochemicznych materiałów, wykazujących konwersję energii wzbudzenia, o potencjalnych możliwościach aplikacyjnych, głównie w fotowoltaice. Głównym problemem ograniczającym wydajność obecnych ogniw słonecznych są braki ich czułości w pełnym zakresie widma promieniowania słonecznego. Dla rozwiązania tego problemu mogą być przydatne luminescencyjne metody modyfikacji widma promieniowania słonecznego; konwersja energii w górę lub konwersja energii w dół, umożliwiające przetworzenie energii fotonów słonecznych do zakresu maksymalnej czułości ogniw słonecznych.

Podjęte przez Panią Karinę Grzeszkiewicz zagadnienia badawcze są więc bardzo aktualne i posiadają duże potencjalne znaczenie praktyczne. Metodyka badań jest adekwatna, nowoczesna i pozwala uzyskać odpowiedzi na postawione pytania. Rozprawa jest napisana w języku angielskim, jest starannie i przejrzysto zorganizowana, a raczej nieliczne uwagi i drobne usterki redakcyjne przedstawiam poza tekstem recenzji.

Praca liczy 128 stron i składa się z 8 rozdziałów oraz spisu dorobku naukowego Autorki. W rozdziale 1 Autorka przedstawia zagadnienia, którymi się będzie zajmować.

Rozdział 2 poświęcony jest przedstawieniu podstaw fizycznych rozważanych w pracy zagadnień. Doktorantka w przejrzysty i wyczerpujący sposób przedstawiła właściwości spektroskopowych lantanowców, procesy koncentracyjnego wygaszania luminescencji, mechanizmy konwersji energii ze szczególnym uwzględnieniem następujących zjawisk; konwersji w dół, przeniesienia w dół (downshifting) oraz kaskadowej emisji fotonów (inaczej cięcia kwantowego, ang. quantum cutting). W tym kontekście przedstawiono właściwości spektroskopowe jonu  $\text{Pr}^{3+}$ . W rozdziale 3 zaprezentowano szczegóły syntezy i wyniki badań strukturalnych i optycznych, w tym zjawiska DC w domieszkowanych jonami  $\text{Pr}^{3+}$  i  $\text{Yb}^{3+}$  krzemianach typu  $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ . Prowadzone badania doprowadziły do odkrycia progowego charakteru zjawiska konwersji energii w dół w badanych krzemianach.

Kolejne dwa rozdziały 4 i 5 koncentrują się na badaniach czterofosforanów typu  $\text{RbLaP}_4\text{O}_{12}$  i  $\text{LiLaP}_4\text{O}_{12}$  domieszkowanych jonami  $\text{Pr}^{3+}$  i  $\text{Tb}^{3+}$  i kodomieszkowanych  $\text{Yb}^{3+}$ . Pokazano, że stosunkowo duże odstępstwa między jonowe, prowadzące do mało wydajnych zjawisk relaksacji krzyżowej, uniemożliwiają procesy DC na drodze oddziaływań kooperatywnych. Rozdział 6 poświęcony jest badaniom nanowymiarowych kryształów  $\text{SrF}_2$  domieszkowanych podwójnie jonami  $\text{Pr}^{3+}$  i  $\text{Yb}^{3+}$ . Opisano syntezę próbek i ich badania strukturalne. Przeprowadzono pomiary kaskadowej emisji fotonów z użyciem wysokoenergetycznego wzbudzenia z zakresu próżniowego ultrafioletu. Zbadano wpływ wielkości kryształitów, stężenia domieszki oraz powierzchniowych centrów wygaszających na występowanie obu procesów: kaskadowej emisji oraz transferu energii. W rozdziale 7 przedstawiono wyniki badań nad zwiększeniem absorpcji krótkofalowego promieniowania z wykorzystaniem kropek węglowych (ang. carbon dots CD), a następnie wpływu ich obecności na zjawiska DC. Rozprawę kończy podsumowanie, rozdział 8, w którym Autorka jeszcze raz wymienia cele rozprawy i krótko przypomina najważniejsze otrzymane wyniki.

W rozprawie przeprowadzono szeroką analizę źródeł, w tym literatury światowej, stanu wiedzy i zastosowań w przemyśle. Autorka cytuje 149 prac z obszaru literatury światowej, ich dobór jest właściwy i obejmuje wszystkie najważniejsze wątki pracy. Przedstawione studia literaturowe zapoznają czytelnika ze stanem wiedzy o zjawiskach konwersji wzbudzenia i możliwości ich praktycznego wykorzystania. Świadczą o dobrej znajomości literatury i wiedzy autorki, a wnioski wynikające z tych studiów zostały sformułowane w pełni poprawnie.

W aneksie na końcu rozprawy doktorantka zamieściła wykaz swoich publikacji obejmujący 10 artykułów o obiegu międzynarodowym, z których 5 dotyczy bezpośrednio tematyki rozprawy. Wśród artykułów są prace opublikowane w dobrych czasopismach, takich jak *Journal of Luminescence*, *Journal of Chemical Physics*, *Optical Materials* i innych. W 3 z wymienionych 10 prac mgr Karina Grzeszkiewicz jest pierwszym autorem. Ponadto, uczestniczyła w realizacji 7 projektów badawczych, w tym kierowała dwoma grantami NCN Preludium i Etiuda oraz odbyła 3 miesięczny pobyt badawczy w University of Verona. Uważam, że dorobek naukowy Autorki jest oryginalny, bogaty i znaczący.

W mojej opinii, wśród szeregu oryginalnych wyników prezentowanych w rozprawie, na szczególną uwagę i podkreślenie zasługują następujące wątki:

- zaobserwowanie wydajnej sensybilizacji jonów  $\text{Yb}^{3+}$  na drodze transferu energii z jonów  $\text{Pr}^{3+}$  w  $\beta\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  w obszarze słabego pobudzenia, poniżej 180 mW. Powyżej tej wielkości dominujące staje się przekazanie energii do dwóch jonów  $\text{Yb}^{3+}$ , które jest silnie zależne zarówno od mocy pobudzenia jak i od koncentracji jonów  $\text{Yb}^{3+}$ . Wskazano, że depopulacja wzbudzonego poziomu  $^3\text{P}_0$  donora na drodze termicznie indukowanych przejść bezpromienistych prowadzi do wygaszania emisji DC. Są to bardzo interesujące wyniki.

W tym miejscu nasuwa się pytanie czy Autorka dysponuje eksperymentalnymi dowodami potwierdzającymi tezę o termicznie indukowanym obniżeniu wydajności DC dla wysokich mocy pobudzenia? Jaka jest fizyczna interpretacja występowania, niezależnego od koncentracji akceptorów, progu mocy oddzielającego dwa jakościowo różne zjawiska DC?

Uważam, że ta część pracy zyskała by znacznie po uzupełnieniu o propozycje modelu teoretycznego obserwowanych zjawisk,

- zbadanie koncentracyjnego wygaszania emisji jonów  $\text{Ln}^{3+}$  w czterofosforanach typu  $\text{MLn}_{1-x}\text{La}_x(\text{PO}_3)_4$ , gdzie  $\text{M}=\text{Rb}$  i  $\text{Li}$ ,  $\text{Ln}=\text{Yb}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  i  $\text{Ce}^{3+}$ , to jest ośrodkach charakteryzujących się stosunkowo dużymi odległościami między węzłami sieci zajmowanymi przez jon  $\text{La}^{3+}$ , rzędu 6.6 Å. Otrzymane w tej części pracy wyniki, dotyczące dynamiki przejść promienistych jonów  $\text{Nd}^{3+}$  i  $\text{Tm}^{3+}$ , zostały analizowane z wykorzystaniem modelu uwzględniającego rozkład najbliższych sąsiadów wokół jonu centralnego (ang. shell model). Wydaje się jednak, że przyjęte na str. 57 uogólnienie, że ten sam mechanizm oddziaływania jest odpowiedzialny za koncentracyjne wygaszanie różnych jonów  $\text{Ln}^{3+}$  wprowadzonych do tej samej matrycy, wymaga bardziej szczegółowego uzasadnienia. Mimo to, w przybliżeniu oddziaływania elektrycznego dipolowego uzyskano dobrą zgodność danych doświadczalnych z modelem, potwierdzającą, że w czterofosforanach domieszkowanych jonami  $\text{Nd}^{3+}$  i  $\text{Tm}^{3+}$  koncentracyjne wygaszanie luminescencji, odpowiednio z poziomu  $^4\text{F}_{3/2}$  i  $^1\text{D}_2$  jest słabe. W obu przypadkach prawdopodobieństwo przejść promienistych przeważa nad prawdopodobieństwem relaksacji skrośnej,

- poszukiwanie kooperatywnej DC w podwójnie domieszkowanych jonami  $\text{Tb}^{3+}$  i  $\text{Yb}^{3+}$  kryształach czterofosforanów  $\text{LiLaP}_4\text{O}_{12}$ . Przeprowadzono szereg badań spektroskopowych, które, a szczególnie wyniki zależności natężenia emisji jonów  $\text{Yb}^{3+}$  od mocy pobudzającej wskazujące na jej liniowy charakter, wskazały na mechanizm pierwszego rzędu. Tak więc pokazano, że duże odległości międzyjonowe w czterofosforanach z jednej strony ograniczają niepożądany efekt koncentracyjnego wygaszania luminescencji, z drugiej jednak uniemożliwiają, pożądane w przypadku DC, efekty kooperatywne,

- badania zależność wydajności konwersji wzbudzenia DC od rozmiarów nano-kryształitów i związanych z rozmiarami gęstością defektów powierzchniowych. Potwierdzono, że w  $\text{SrF}_2$  domieszkowanym jonami  $\text{Pr}^{3+}$  i  $\text{Yb}^{3+}$  wydajność DC maleje wraz ze zmniejszaniem rozmiarów nanokryształitów. Wskazano, że emisja jonów  $\text{Yb}^{3+}$  jest znacząco modyfikowana obecnością powierzchniowych grup hydroksylowych i karboksylowych oraz, że efekt ten, na skutek wzrostu stosunku powierzchni do objętości, jest większy dla nanokryształitów o małych

średnicach. W konsekwencji wskazano na potrzebę odizolowania powierzchni nanokrystalitów od otoczenia dodatkową warstwą.

W tej części pracy, pomiary względnego natężenia linii widmowych jonu  $\text{Yb}^{3+}$  (Rys.6.10) dla różnych, stosunkowo wysokich koncentracji domieszki, mogą być silnie zniekształcane przez zjawisko reabsorpcji i mogą być bardzo wrażliwe na geometrię układu pomiarowego. Byłoby dobrze poznać szczegóły tego eksperymentu.

- zaproponowanie, po raz pierwszy, wykorzystania kwantowych kropek węglowych (CQD) do zwiększenia wydajności DC w układach jonów lantanowców. CQD charakteryzują się wysokimi przekrojami czynnymi na absorpcje promieniowania krótkofalowego co, w przypadku transferu energii wzbudzenia do jonów  $\text{Ln}^{3+}$ , może pozwolić na zwiększenia wydajności DC. Ta część pracy, o charakterze wstępnych badań, została poparta pomiarami spektroskopowymi nanokrystalicznych próbek  $\text{SrF}_2$  domieszkowanych jonami  $\text{Pr}^{3+}$  i  $\text{Yb}^{3+}$  w obecności nanokropek węglowych. Obserwowany brak emisji jonów  $\text{Pr}^{3+}$  przy pobudzaniu na długości fali 380 nm interpretowano transferem zwrotnym do CQD. Zaproponowano ograniczanie tego niepożądanego zjawiska poprzez odpowiedni dobór rozmiarów nanocząstki bądź modyfikację jej stanów powierzchniowych, mających wpływ na położenie poziomu emitującego kropek węglowych. Przedstawiony wstępnie kierunek badań uważam za interesujący i obiecujący. Do podstawowych zagadnień wymagających wyjaśnienia należy określenie charakteru (promienisty czy bezpromienisty?) i mechanizmu transferu energii, również transferu zwrotnego, między CQD a jonem  $\text{Pr}^{3+}$ . W mojej opinii do pewnych niedostatków tej części rozprawy należy brak próby ilościowego opisanie obserwowanych zjawisk

Podsumowując, wyniki badawcze przedstawione w rozprawie doktorskiej Pani mgr Kariny Grzeszkiewicz uważam za oryginalne i interesujące. Doktorantka wykazała się umiejętnością syntezy materiałów, ich charakteryzacją strukturalną, prowadzeniem badań spektroskopowych oraz umiejętnością analizy i interpretacji wyników.

Stwierdzam, że rozprawa doktorska Pani mgr Kariny Grzeszkiewicz spełnia z nadmiarem wymagania ustawy o tytule i stopniach naukowych (art. 13 ustawy z dnia 14.03.2003 r.) oraz rozporządzenia Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego z dnia 30.01.2018 r. i z pełnym przekonaniem wnoszę o dopuszczenie jej Autorki do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

