

Warszawa, 25.04.2019 r.

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

**Recenzja rozprawy doktorskiej mgra Roberta Tomali zatytułowanej:
„Zbadanie zjawiska anty-stokesowskiej szerokopasmowej białej emisji w
nanorozmiarowych dikrzemianach domieszkowanych jonami lantanowców”**

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska magistra Roberta Tomali powstała pod kierownictwem naukowym profesora dr hab. Wiesława Stręka w Zakładzie Spektroskopii Stanów Wzbudzonych Instytutu Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN we Wrocławiu.

Celem pracy jest zbadanie zjawiska laserowo indukowanej białej emisji w, wytworzonych metodą zol-żel, nanokryształach dikrzemianu itrowego ($Y_2Si_2O_7$) oraz dikrzemianu itrowego domieszkowanego jonami neodymu i iterbu. Wybór matrycy oraz jonów domieszki, tj. Yb^{3+} lub Nd^{3+} , uważam za prawidłowy i właściwie uzasadniony.

Problematyka poszukiwania nowych, energooszczędnych źródeł światła białego o charakterystyce zbliżonej do światła słonecznego jest bardzo aktualna i ma duże znaczenie praktyczne. Tematyka badań nad zjawiskiem laserowo indukowanej białej emisji, LIWE (ang. Laser Induced White Emission), została zainicjowana w 2010 r. przez Wanga i Tannera, którzy zaobserwowali, że umieszczenie tlenku lantanowca w ściśle określonych warunkach przy wzbudzeniu próbki promieniowaniem podczerwonym powoduje generowanie intensywnej szerokopasmowej białej emisji. Zjawisko LIWE jest stosunkowo mało zbadane. Mimo gwałtownego wzrostu zainteresowania tym procesem, jego mechanizm fizyczny nie jest do końca wyjaśniony i istnieje kilka sprzecznych hipotez oraz modeli emisji typu LIWE. Tak więc kontynuowanie tej tematyki przez mgr. Roberta Tomalę jest nadal bardzo aktualne i wpisuje się w ogólnościatowe poszukiwania nowych, wydajnych luminoforów światła białego.

Cele i zadania pracy oraz zakres zaplanowanych prac eksperymentalnych zostały jasno przedstawione we wstępie. Praca ma charakter doświadczalny. Jej nowatorstwo i oryginalność naukowa nie budzą wątpliwości. Znaczna część wyników uzyskanych w trakcie realizacji pracy została już opublikowana, a tym samym zweryfikowana przez międzynarodowe środowisko naukowe. W aneksie na końcu rozprawy doktorant zamieścił wykaz swoich prac obejmujący 23 artykuły o obiegu międzynarodowym, z których 9 dotyczy bezpośrednio tematyki rozprawy. Wśród artykułów są prace opublikowane w tak renomowanych czasopismach jak Carbon, Physical Chemistry Chemical Physics, Journal of Alloys and Compounds i innych. W 5 z wymienionych 23 prac mgr Robert Tomala jest

pierwszym autorem. Ponadto, jest on współautorem 11 prac konferencyjnych, 8 patentów oraz uczestniczył w realizacji 8 projektów badawczych, w tym w 3 z nich był kierownikiem. Uważam, że jest to bogaty i znaczący dorobek naukowy.

Przedstawiona rozprawa liczy 107 stron, w tym 9 stron bogatej bibliografii obejmującej 167 pozycji literaturowych, 6 stron spisu ilustracji, wykaz tabel oraz wykaz publikacji Autora. Jest podzielona formalnie na 3 części, które zostały poprzedzone spisem treści i opisem głównych celów pracy, obejmujące 18 rozdziałów. Rozprawa jest napisana w języku polskim, jest starannie i przejrzysto zorganizowana, a raczej nieliczne uwagi i drobne usterki redakcyjne przedstawiam poza tekstem recenzji.

Część pierwsza, opisowa składa się z 6 rozdziałów i poświęcona jest przedstawieniu podstaw fizycznych rozważanych w pracy zagadnień. Doktorant w przejrzysty i wyczerpujący sposób przedstawił podstawy zjawisk będących przedmiotem badań w części następnej. Rozdziały 1.1 – 1.3 poświęcone są opisowi właściwości spektroskopowych lantanowców, w rozdziale 1.4 przedstawiono właściwości luminescencyjne materiałów aktywowanych jonami lantanowców ze szczególnym uwzględnieniem procesów odpowiedzialnych za powstawanie emisji anty-stokesowskiej. Opis metod generacji światła białego zawiera rozdział 1.5. Między innymi Autor omawia w nim zjawisko szerokopasmowej anty-stokesowskiej białej emisji indukowanej promieniowaniem laserowym z zakresu bliskiej podczerwieni. Pewien niepokój budzi stwierdzenie, że proces ten ma charakter lawiny fotonów w sensie zjawiska opisanego wcześniej przez M.F. Joubert (ang. Photon Avalanche Upconversion) – czy oprócz progowego charakteru LIWE są inne przesłanki potwierdzające to stwierdzenie? W rozdziale 1.6 rozprawy przedstawiono charakterystykę struktury matrycy krzemianowej.

Dobór przywoływanej literatury jest właściwy i obejmuje wszystkie najważniejsze wątki pracy. Cała część pierwsza dobrze wprowadza czytelnika w obszar zagadnień dyskutowanych pracy i jasno pokazuje, że Autor jest dobrze zaznajomiony z podstawami i metodologią badań, uwzględniającą syntezę materiałów, pomiary spektroskopowe, komplementarność stosowanych technik oraz analizę teoretyczną.

Część druga, doświadczalna jest zasadniczą część rozprawy, w której Autor przedstawia i analizuje wyniki syntezy oraz badań nanokryształów dioksydów itrowego niedomieszkowanego oraz dioksydów itrowego zawierającego jony Nd^{3+} i Yb^{3+} . Ta część poprzedzona jest opisem technik pomiarowych, które wykorzystano w ramach rozprawy. Głównymi narzędziami badawczymi doktoranta były techniki spektroskopowe obejmujące pomiary absorpcyjne i fotoluminescencyjne. Do charakteryzacji otrzymanych próbek Autor wykorzystał ponadto szeroki wachlarz technik pomiarowych obejmujący: dyfraktometrię rentgenowską, skaningową mikroskopię elektronową, fotoprzewodnictwo oraz atomową spektrometrię emisyjną. Należy podkreślić, że przeprowadzone badania mają kompleksowy charakter tzn. zawierają zarówno metody otrzymywania nanomateriałów, syntezę związków, oraz ich pełną charakteryzację strukturalną, morfologiczną i optyczną. Ta wszechstronność bez wątpienia pozytywnie wyróżnia rozprawę.

Praca zawiera obszerny materiał badawczy, która została przedstawiona w rozdziale 2.3. Wyniki eksperymentalne Autor analizuje bardzo skrupulatnie, konsekwentnie dążąc do uzyskania spójnego opisu obserwowanego zjawiska. W rzetelny sposób przedstawiono kolejne etapy analiz i eksperymentów, podsumowując ich wyniki formułowanymi szczegółowymi wnioskami. Uważam, że cel rozprawy został w pełni zrealizowany. Do najbardziej wartościowych wyników pracy zaliczam:

- zsyntetyzowanie metodą zol-żel niedomieszkowanych oraz domieszkowanych jonami Yb^{3+} i Nd^{3+} nanokryształów $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$,
- szczegółową charakteryzację, w tym spektroskopową, nanokryształów $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ domieszkowanych jonami Nd^{3+} oraz Yb^{3+} . Badania te obejmowały dyfraktometrię rentgenowską, skaningową mikroskopię elektronową, atomową spektroskopię emisyjną oraz pomiary absorpcyjne, emisyjne i kinetyki luminescencji,
- zbadanie zjawiska szerokopasmowej anty-stokesowskiej emisji w zakresie widzialnym w niedomieszkowanych nanokryształach $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$,
- zbadanie zjawiska szerokopasmowej anty-stokesowskiej emisji w zakresie widzialnym w domieszkowanych jonami Nd^{3+} oraz Yb^{3+} nanokryształach $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$.

Laserowo indukowaną białą emisję obserwowano zarówno w niedomieszkowanych jak i domieszkowanych jonami Nd^{3+} i Yb^{3+} nanokryształach dioksydianu itru. Zbadano intensywność LIWE od mocy pobudzania w zakresie podczerwieni i potwierdzono progowy charakter tego zjawiska. W przypadku niedomieszkowanego $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ rząd procesu wynosił ok. 6 wskazując, że 6 fotonów bierze udział w generacji anty-stokesowskiej szerokopasmowej emisji. Zaobserwowano również, że w przypadku nanokryształów domieszkowanych rząd procesu zależał od koncentracji domieszki i był najwyższy dla $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ osiągając wartość ok. 8. Uzyskane wyniki wskazują, że korzystne dla generacji LIWE jest wykorzystanie jonu aktywnego o wysokim przekroju czynnym na absorpcję na długości fali pobudzania.

Wykazano, że w obserwowanym zjawisku grają rolę zarówno efekty optyczne, jak i termiczne. W celu zbadania temperatury nanokryształów i ocenienia udziału wysoko temperaturowej emisji ciała doskonale czarnego (zjawiska inkandescencji) przeprowadzono pomiary temperatury białej emisji przy wykorzystaniu erbowych nanosensorów luminescencyjnych. Zaobserwowano, że temperatura próbki zmienia się liniowo z mocą lasera pobudzającego i osiąga dla maksymalnej mocy pobudzania wynoszącej ok. 1.7 W temperaturę 900 K, co wyklucza sposób generacji światła wyłącznie poprzez promieniowanie ciała doskonale czarnego.

W pracy badano również fotoprzewodnictwo otrzymanych nanomateriałów, pokazano że LIWE towarzyszy generacja fotoprądu. Do pomiarów fotoprzewodnictwa nanokryształy dioksydianów sprasowano w wysokiej temperaturze do postaci pastylek ceramicznych na które naniesiono elektrody. Efekt fotoprzewodnictwa obserwowano zarówno dla związków niedomieszkowanych jak i domieszkowanych jonami lantanowców. W dyskusji otrzymanych wyników Autor wskazuje, że obecność wolnych elektronów w

układzie domieszkowanym może prowadzić do redukcji jonów w nim obecnych i utworzenia dwudodatnich jonów Nd^{2+} oraz Yb^{2+} . Ostatecznie zaproponowano, że biała emisja jest wynikiem międzywalencyjnych przejść promienistych z przeniesieniem ładunku wzbudzonych par jonowych $\text{RE}^{3+}\text{-RE}^{2+}$.

Zaobserwowano również istotny wpływ ciśnienia atmosferycznego na intensywność luminescencji. Wpływ ciśnienia gazów otaczających nanomateriał aktywny optycznie na intensywność emisji światła białego dobrze aproksymowano funkcją wykładniczą co pozwoliło na wyznaczenie wartości ciśnienia krytycznego przy którym emisja LIWE zanika.

Ponadto, dla trzech badanych systemów określono koordynaty barwowe laserowo indukowanej emisji białej oraz zaobserwowano przesuwanie się barwy emisji w zależności od stężenia jonów domieszki w aktywowanych neodymem i iterbem $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$.

Uważam, że niektóre z wątków pracy zasługują na szerszą dyskusję, na przykład podczas publicznej obrony rozprawy, należą do nich według mnie:

- natura przejść emisyjnych jonu Nd^{3+} w zakresie 400 – 800 nm, pokrywających się z widmem absorpcji (str. 60 i 61 rys. 50), oraz wyjaśnienie czy przejścia te były obserwowane w przypadku jednofotonowego, krótkofalowego pobudzania wysokich poziomów wzbudzonych jonów Nd^{3+} ,

- wyjaśnienie zjawiska bardzo silnej absorpcji podczerwonego promieniowania pobudzającego w materiale niedomieszkowanym ($\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$) decydującego o powierzchniowym charakterze LIWE. Czy i w jakim sposób absorpcja w materiale niedomieszkowanym zależy od długości fali?

- dynamika narastania i zaniku LIWE oraz wyjaśnienie czy można ją powiązać z mechanizmami transportu cieplnego w nanomateriałach pod wpływem oddziaływania wiązki laserowej,

- rozmiar i morfologia nanocząstek oraz ich wpływ na właściwości spektroskopowe badanych ośrodków w tym szczególnie na raportowaną szerokopasmową białą emisję.

Otrzymane w pracy wyniki nie pozwalają na jednoznaczne wskazanie mechanizmu odpowiedzialnego za generowanie szerokopasmowej białej emisji w nanokryształach dikrzemu itrowego. Uważam równocześnie, że praca zawiera szereg ciekawych i oryginalnych wyników, które wraz z ich interpretacją, znacznie poszerzają naszą wiedzę o właściwościach luminescencyjnych słabo zbadanych kryształach dikrzemianów oraz wnoszą istotny wkład w wyjaśnienie mechanizmów generacji szerokopasmowej białej emisji w nanomateriałach dielektrycznych domieszkowanych jonami lantanowców

Przedstawiona rozprawa i zawarte w niej wyniki wskazują, że Autor rozprawy jest dobrym eksperymentatorem, potrafiącym prawidłowo dobrać zestaw narzędzi badawczych dla dogłębnego scharakteryzowania nowego optycznego zjawiska. Potrafi również logicznie i przekonująco analizować wyniki z różnych typów badań i wyciągać prawidłowe wnioski. Podsumowując, chciałbym podkreślić, że rozprawa doktorska mgra Roberta Tomali prezentuje wysoki poziom merytoryczny i świadczy o dojrzałości i wiedzy naukowej jej

Autora. Dzięki przeprowadzonym w ramach pracy badaniom zbliżamy się do zrozumienia mechanizmów zaobserwowanego, ale nie do końca wytłumaczonego zjawiska generacji białej anty-stokesowskiej emisji w warunkach wzbudzenia tanimi i powszechnie dostępnymi źródłami laserowymi pracującymi w zakresie bliskiej podczerwieni.

Stwierdzam, że rozprawa doktorska Pana mgr Roberta Tomali 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 wnoszę o dopuszczenie jej Autora do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

A handwritten signature in blue ink, consisting of several loops and a long, sweeping tail that extends downwards and to the left.