

Wrocław, 04.01.2024

autor **mgr inż. Zuzanna Korczak**

promotor **prof. dr hab. inż. Artur Bednarkiewicz**

promotor pomocniczy **dr inż. Marcin Szalkowski**

“Evaluation of luminescent properties of photon avalanching nano-, micro- and bulk crystals: novel materials, characterization methods and applications”

Streszczenie

Po raz pierwszy lawinową emisję fotonów (PA) zaobserwowano w 1979 roku przez Jaya S. Chiviana w kryształach $\text{LaCl}_3:\text{Pr}^{3+}$, podczas poszukiwania materiałów odpowiednich do zliczania fotonów z zakresu średniej podczerwieni [1]. Do niedawna zjawisko to obserwowano głównie w niskich temperaturach w kryształach objętościowych lub światłowodach. Dopiero w 2021 roku wszystkie charakterystyczne cechy emisji PA zostały po raz pierwszy zademonstrowane w nanorozmiarowych kryształach NaYF_4 domieszkowanych 8% Tm^{3+} . PA zachodzi w kryształach domieszkowanych jonami lantanowców i prowadzi do anty-Stokesowskiej emisji tzn. pozwala uzyskać fotony o energii większej niż energia fotonów wzbudzających. Ponadto, emisja PA charakteryzuje się wysoce nieliniowym wzrostem intensywności wielokolorowej luminescencji przy niewielkim wzroście intensywności fotowzbudzenia, który występuje powyżej pewnego progu gęstości mocy lasera wzbudzającego. Zależność ta może osiągać nieliniowości znacznie powyżej 10. Kolejną charakterystyczną cechą PA jest wydłużenie (nawet do setek ms) czasu narastania luminescencji w zależności od intensywności pobudzenia dla mocy wzbudzenia bliskich wartości progowej.

Dlatego główną motywacją stojącą za badaniami zrealizowanymi w ramach obecnej rozprawy doktorskiej było zaprojektowanie i optymalizacja narzędzi do badania zjawiska PA, a także ocena nowych nano- i mikromateriałów pod kątem możliwości obserwacji emisji PA. Ponieważ na rynku nie istnieje komercyjne oprzyrządowanie do badania właściwości PA, w ramach pracy doktorskiej byłam zaangażowana w projektowanie, budowę i optymalizację unikalnego systemu pomiarowego, który był w stanie zliczać strumień fotonów w szerokim zakresie od 1 do 10^9 zliczeń na sekundę i w szerokim zakresie gęstości mocy fotowzbudzenia (10^2 - 10^7 Wcm^{-2}). Układ pomiarowy oparty jest na mikroskopie optycznym, a detekcja odbywa się na różne alternatywne sposoby: spektrofotometr umożliwia rejestrację widm emisji

zależnych od mocy pompy, podczas gdy intensywność luminescencji i kinetyka luminescencji mogą być rejestrowane przy użyciu zestawu trzech PMT podłączonych do wielokanałowego licznika fotonów.

Korzystając z tego niestandardowego systemu mikroskopowego, badałam właściwości spektroskopowe i lawinowe nano- i mikrokryształów domieszkowanych różnymi stężeniami i kombinacjami jonów lantanowców, takich jak Tm^{3+} , Nd^{3+} , Pr^{3+} , Yb^{3+} , Ho^{3+} . Między innymi zmierzyłam zależność intensywności luminescencji od gęstości mocy pompy, a także czasy narostu i zaniku PA dla jonów Tm^{3+} . Niniejsza rozprawa doktorska zagłębia się również w fundamentalne zasady stojące za PA w nano- i mikrokryształach, badając rolę rozmiaru, składu, matrycy i struktury kryształów w optymalizacji tego procesu. Ponadto, omawiałam mechanizmy, dzięki którym PA może być inicjowana i kontrolowana w tych kryształach. Dodatkowo zbadalam wpływ wielkości kryształu, stężenia domieszki w mikrokryształach, oceniłam wpływ różnych matryc i grubości powłoki w nanokryształach na emisję PA w jonach Tm^{3+} . Ponadto, po raz pierwszy potwierdziłam występowanie PA w nanokryształach LiYF_4 domieszkowanych jonami Tm^{3+} . Co więcej, zbadalam jak obecność nanoprętów złota na powierzchni kryształów wpływa na emisję PA. Oprócz tego, sprawdzałam również zachowanie PA w nanokryształach $\text{NaYF}_4:\text{Pr}^{3+}$ współdomieszkowanych Yb^{3+} przy długości fali 852 nm oraz wpływ temperatury na widzialną emisję PA. Ponadto zweryfikowałam wpływ temperatury na anty-Stokesowską emisję w kryształach domieszkowanych jonami Nd^{3+} przy wzbudzeniu długością fali 1059 nm.

Możliwość obserwacji PA jest szczególnie interesujące w nanokryształach i mikrokryształach ze względu na ich unikalne właściwości zależne od rozmiaru. Te małe struktury krystaliczne, o średnicy od kilkunastu nanometrów do kilkunastu mikrometrów średnicy/długości, wykazują niezwykle właściwości optyczne, które czynią je idealnymi kandydatami do wykorzystania zjawiska PA w nano-bio-technologii. PA może być zastosowana m.in. w (bio)detekcji, (bio)obrazowaniu, optoelektronice, optycznym przetwarzaniu sygnałów lub optycznych obliczeń. Materiały wykazujące PA mogą również poprawić rozdzielczość optyczną w mikroskopach fluorescencyjnych i służyć jako luminescencyjne nanotermometry o wysokiej względnej czułości temperaturowej. Niektóre z wymienionych zastosowań również wchodziły w zakres moich badań w rozprawie doktorskiej.

Podsumowując, w ramach moich obowiązków związanych z przygotowaniem rozprawy doktorskiej, zajmowałam się projektowaniem układu optycznego. Dodatkowo, prowadziłam

badania spektroskopowe, skupiając się na charakterystyce PA w nano- i mikrokryształach. Ponadto, analizowałam ich zdolność do zastosowań w dziedzinie termometrii luminescencyjnej czy obliczeniach komputerowych.