



Prof. dr hab. inż. Grzegorz Sęk

Wrocław, 26.04.2024

**Recenzja rozprawy doktorskiej mgr inż. Zuzanny Korczak
pt. „Evaluation of luminescent properties of photon avalanching nano-,
micro- and bulk crystals: novel materials, characterization methods and
applications”**

Przedstawiona mi do zaopiniowania rozprawa doktorska pani mgr inż. Zuzanny Korczak dotyczy badań nad własnościami luminescencyjnymi różnego typu krystalitów wytwarzanych metodami syntezy chemicznej i domieszkowanych jonami wybranych lantanowców. Praca koncentruje się na badaniu mechanizmów i wydajności tzw. emisji lawinowej (*ang. photon avalanching - PA*) w zależności od rodzaju i własności kryształów, koncentracji zastosowanych jonów oraz ich struktury elektronowej i możliwych kanałów transferu energii/ładunku. Tematyka ta wpisuje się w jeden z ważnych nurtów badań naukowych ostatnich lat w zakresie fizyki i inżynierii nowych materiałów i nanomateriałów, oraz ich zastosowań w różnych dziedzinach, od elektroniki i optoelektroniki, poprzez przemysł chemiczny i medycynę, do technologii kwantowych.

Praca, wraz ze spisem dorobku naukowego doktorantki, obejmuje ponad 150 stron i napisana jest w języku angielskim. Rozpoczyna się wprowadzeniem teoretycznym, następującym po streszczeniach w języku angielskim i polskim, w którym w zwięzły sposób opisano najważniejsze właściwości lantanowców, ich strukturę elektronową oraz reguły wyboru przejść optycznych. Następnie skrótowo przedstawiono kilka ważniejszych obszarów zastosowań, zarówno rozwijanych współcześnie jak i bardziej przyszłościowych. Kolejne podrozdziały wzmiankują takie zagadnienia jak oddziaływanie światła z układami atomowymi, mechanizmy transferu i konwersji energii w takich układach, oraz mechanizmy absorpcji i emisji światła, w tym w szczególności proces „photon avalanching”. Ten ostatni jest potem szczegółowiej przedyskutowany dla wybranych jonów lantanowców (Pr^{3+} , Nd^{3+} , Tm^{3+} , Ho^{3+}), wraz z podsumowaniem obecnego stanu wiedzy na ten temat i określeniem motywacji do podjęcia tej tematyki w ramach niniejszej rozprawy. Kolejna część szczegółowiej opisuje szerokie perspektywy praktycznego wykorzystania procesu PA w mikroskopii i obrazowaniu, emisji laserowej i detekcji promieniowania, termometrii luminescencyjnej oraz optycznym przetwarzaniu informacji, co też dodatkowo podkreśla znaczenie takich badań.

Rozdział piąty opisuje metody eksperymentalne oraz budowę dedykowanego, zaprojektowanego i stworzonego przez Kandydatkę mikroskopowego układu



HR EXCELLENCE IN RESEARCH

Politechnika Wroclawska

Wydział Podstawowych Problemów
Techniki

Katedra Fizyki Doświadczalnej

Wybrzeże Wyspiańskiego 27
50-370 Wrocław

T: +48 71 320 25 79
F: +48 71 328 36 96

wppt.kfd@pwr.edu.pl
www.pwr.edu.pl

REGON: 000001614
NIP: 896-000-58-51
Bank Zachodni WBK S.A.
37 1090 2402 0000 0006 1000 0434



pomiarowego do wyznaczania widm luminescencyjnych i dynamiki zachodzących procesów optycznych w zależności od warunków pobudzenia i temperatury. To zaś jest uzupełnione o charakterystyki zastosowanych źródeł laserowych oraz metodologię obróbki danych doświadczalnych.

Kolejny, najobszerniejszy rozdział (blisko 80 stron) prezentuje zasadnicze wyniki rozprawy, a podzielony jest na 4 części, względem zastosowanych jonów lantanowców. Wszystkie podrozdziały zaczynają się zaprezentowaniem danych strukturalnych na podstawie pomiarów mikroskopii elektronowej oraz dyfrakcji rentgenowskiej (wykonanych przez innych członków zespołu). Podrozdział 6.1 opisuje badania emisji lawinowej w kryształach LiYF_4 domieszkowanych tlem. Autorka badała kryształy o różnym stopniu domieszkowania oraz o różnych rozmiarach od makroskopowych, poprzez mikrokryształy do nanokryształów, również w postaci struktury „core-shell” (powłoka nie zawiera aktywnych jonów, czyli oddziela je od stanów powierzchniowych). Dodatkowo, zbadano wpływ współdomieszkowania jonami Tb^{3+} oraz pokrycia nanocząstkami metalicznymi. W charakterystykach zależności intensywności emisji od gęstości mocy pobudzenia dla dwóch wybranych przejść optycznych w strukturze energetycznej jonów Tm^{3+} wykazano jednoznacznie występowanie procesu PA w niemal wszystkich badanych kryształach, obserwując silnie nieliniowy wzrost intensywności powyżej mocy progowej (wykładniki prawa potęgowego powyżej 10), gdzie najwyższe nachylenia tej zależności uzyskano dla przejścia ${}^3\text{H}_4\text{-}{}^3\text{H}_6$ w nanokryształach domieszkowanych 3% Tm^{3+} oraz nanokryształach core-shell domieszkowanych 8% Tm^{3+} . Autorka pokazała, że wydajność procesu PA rośnie wraz ze wzrostem koncentracji aktywnych jonów wiążąc to ze wzrostem prawdopodobieństwa procesów typu „cross relaxation” pomiędzy sąsiadującymi jonami. Następnie zaobserwowała, że dla obu przejść optycznych (przy 475 i 800 nm) pokrycie krystalitów nanocząstkami złota osłabia efekt PA dla nanokryształów (z powodu absorpcji na cząstkach metalicznych w tych zakresach widmowych), natomiast wzmacnia dla mikrokryształów (co wyjaśniono efektem objętościowym – oddaleniem większości jonów od cząstek absorbujących na powierzchni). Rozdział 6.1.4 przedstawia charakterystyki czasowe dla wybranych nanokryształów core-shell, w szczególności dynamikę narostu PA, również w funkcji długości impulsu oraz opóźnienia czasowego pomiędzy impulsami, w kontekście obserwacji tzw. efektu „paired pulse facilitation” i zastosowania emisji PA w optycznym przetwarzaniu informacji (zasymulowano działanie bramki logicznej typu „AND”). Wreszcie pokazano, że dodatek jonów Yb^{3+} jako tzw. akceptorów działa osłabiająco na efekt PA (spadek intensywności emisji, zmniejszenie nachylenia, wzrost mocy progowej). Uzyskano też oczekiwany wynik w funkcji grubości warstwy pokryciowej w nanokryształach core-shell - obecność powłoki nawet o grubości 2 nm wpływa pozytywnie na proces PA poprzez minimalizację wpływu ewentualnych strat niepromienistych związanych ze stanami powierzchniowymi nanokryształu. Ostatni



HR EXCELLENCE IN RESEARCH

Politechnika Wroclawska

Wydział Podstawowych Problemów Techniki

Katedra Fizyki Doświadczalnej

Wybrzeże Wyspiańskiego 27
50-370 Wrocław

T: +48 71 320 25 79
F: +48 71 328 36 96

wppt.kfd@pwr.edu.pl
www.pwr.edu.pl

REGON: 000001614
NIP: 896-000-58-51
Bank Zachodni WBK S.A.
37 1090 2402 0000 0006 1000 0434



podrozdział tej części pracy pokazuje zależność PA od rodzaju materiału matrycy dla przypadków LiYF_4 , NaYF_4 , KYF_4 , Gd_2O_3 , CaF_2 , gdzie największe wzmocnienie uzyskano dla kryształów LiYF_4 (choć nie jest jasnym dlaczego).

Następny podrozdział, 6.2, przedstawia analogiczne badania, ale dla nanokryształów NaYF_4 domieszkowanych prazeodymem. Tutaj także, dla wybranych dwóch przejść optycznych, zaobserwowano występowanie emisji lawinowej, jednakże wyłącznie w połączeniu ze współdomieszkowaniem jonami iterbu (nie zaobserwowano PA dla kryształów domieszkowanych wyłącznie Pr^{3+}). Obserwację tę wyjaśniono mechanizmem wymiany energii pomiędzy jonami Yb^{3+} i Pr^{3+} . Dalsza część rozdziału poświęcona jest wpływowi temperatury w kontekście zastosowania procesu PA w nanotermometrii. Wpierw pokazano, że optymalny w tym kontekście jest zakres temperatur nanokryształu ok. $0 - 25^\circ\text{C}$, a potem poszukiwano parametru o największej czułości na zmiany temperatury. Wyznaczono względne czułości temperaturowe uzyskując wartości powyżej $0.5\%/^\circ\text{C}$ dla mocy progowej oraz ok. $7.5\%/^\circ\text{C}$ dla intensywności emisji, co potwierdziło poszukiwany potencjał aplikacyjny.

W kolejnych dwóch podrozdziałach Autorka opisała swoje próby zaobserwowania procesu „photon avalanching” w jonach neodymu i holmu, umieszczonych w nanokryształach, również core-shell, NaGdF_4 i NaYF_4 . W obu przypadkach jednak emisji lawinowej nie zaobserwowano. Zgromadzone dane posłużyć jednak mogą jako punkt wyjścia do dalszych badań. W podsumowaniu Autorka próbuje nawet proponować w jakich kierunkach takie badania należałoby poprowadzić. Rezultatem pobocznym tej części prac było wykazanie, że dla przypadku zależności temperaturowej intensywności emisji z jonów Nd^{3+} można uzyskać wysokie czułości względne na poziomie $12.5\%/^\circ\text{C}$.

Rozprawa zakończona jest dość obszernym podsumowaniem jej najważniejszych osiągnięć wraz z przedstawieniem perspektyw praktycznego zastosowania niektórych z uzyskanych wyników. Praca jest w większości napisana przystępnie i poprawnie merytorycznie. Jednak Autorka nie ustrzegła się pewnych niedociągnięć i niejasności. Słabością niektórych części pracy, w mojej opinii, jest fakt, że czasami dyskusja rezultatów oraz zjawisk fizycznych za nimi stojących jest bardzo ograniczona. Autorka koncentruje się przede wszystkim na obszernym i detalicznym zaraportowaniu zgromadzonych danych doświadczalnych, których rzeczywiście jest bardzo dużo jak na pojedynczy doktorat, potem jednak tylko skrótowo proponuje pewne interpretacje. Czasem jest to zaledwie jedno lub dwa zdania uzasadnienia, brzmiącego wręcz spekulacyjnie. Dowiadujemy się co wychodzi, ale nie zawsze dlaczego tak akurat jest. Dotyczy to w szczególności rozdziału 6.1 i dość lakonicznego zwykle wyjaśnienia przyczyn fizycznych stojących za obserwowanymi tam własnościami optycznymi w funkcji różnych parametrów badanych układów. Kolejne rozdziały, w tym 6.2, wyglądają pod tym względem



HR EXCELLENCE IN RESEARCH

Politechnika Wroclawska
Wydział Podstawowych Problemów
Techniki

Katedra Fizyki Doświadczalnej

Wybrzeże Wyspiańskiego 27
50-370 Wrocław

T: +48 71 320 25 79
F: +48 71 328 36 96

wppt.kfd@pwr.edu.pl
www.pwr.edu.pl

REGON: 000001614
NIP: 896-000-58-51
Bank Zachodni WBK S.A.
37 1090 2402 0000 0006 1000 0434



znacznie lepiej – tam dyskusja jest przeważnie bardziej dogłębna i obszerniejsza. Na szczęście nie umniejsza to jednak bardzo znacząco wartości uzyskanych, oryginalnych wyników jako swego rodzaju bazy danych własności wcześniej nie badanych tak szczegółowo w tych układach w kontekście emisji lawinowej. Warto w tym miejscu podkreślić, iż dodatkowymi, niezaprzeczalnymi walorami rozprawy jest, że Autorka samodzielnie zaprojektowała i skonstruowała niekonwencjonalny jednak układ doświadczalny oraz, że część z uzyskanych przez nią rezultatów została opublikowana w czasopiśmie międzynarodowych bardzo wysokiej rangi.

Lektura zasadniczej części pracy nasuwa też pewne pytania i wątpliwości, wymienione poniżej, które mam nadzieję, że pani mgr inż. Korczak będzie w stanie rozwiązać podczas obrony:

- W rozdz. 6.1 nie jest jasnym dlaczego czasami Autorka bada przejście $^1G_4-^3H_6$ (475 nm), a w następnym podrozdziale już koncentruje się na innym - $^1D_2-^3F_4$ (450 nm), a potem znów wraca do tego przy 475 nm?
- Na str. 57-58, przy opisie rys. 21, Autorka charakteryzuje pierwszy zakres zależności intensywności (poniżej progu) jako odpowiadający nachyleniu 2 (w sensie wykładnika w prawie potęgowym). Choć trudno jest to ocenić jednoznacznie w skali rysunku, to widać, że to nachylenie się istotnie różni pomiędzy przypadkami różnych kryształów – czasami zdaje się być znacząco niższe, nawet poniżej 1 (analogicznie potem na rys. 22, i wielu kolejnych z tego typu charakterystykami). Jakie byłoby wyjaśnienie fizyczne, że ta potęga poniżej progu wynosi akurat 2?
- Na rys. 37 z wynikami pomiarów dyfrakcji rentgenowskiej niektóre z linii dla przypadku 3% są przesunięte. Co to oznacza?
- Czy Kandydatka mogłaby na obronie rozwinąć wyjaśnienie istotnych jednak różnic w charakterystykach PA dla koncentracji 3% i 8% TM^{3+} w podrozdziale 6.1.1?
- W jaki sposób na wykresach takich jak na rys. 46 czy 52, wyznaczono pola niepewności pomiarowych? Dlaczego dla niektórych analogicznych wykresów tych pól niepewności nie podano (np. rys. 58)?
- Na rys. 61 pokazano charakterystyki emisyjne w zależności od materiału matrycy. Jak wytłumaczyć niższą moc progową dla CaF_2 pomimo znacznie mniejszego nachylenia i intensywności emisji powyżej progu dla tego przypadku?
- Jak wytłumaczyć niemonotoniczną zależność progowej gęstości mocy od koncentracji Pr^{3+} na rys. 66f?
- Na rys. 67h pokazano dane EDS i rozkład przestrzenny domieszki. Czy istnieją podobne dane dla innych przypadków (np. tych z rozdz. 6.1)? Informacja o faktycznej koncentracji domieszki albo o separacji domieszek od powierzchni



HR EXCELLENCE IN RESEARCH

Politechnika Wroclawska

Wydział Podstawowych Problemów Techniki

Katedra Fizyki Doświadczalnej

Wybrzeże Wyspiańskiego 27
50-370 Wrocław

T: +48 71 320 25 79
F: +48 71 328 36 96

wppt.kfd@pwr.edu.pl
www.pwr.edu.pl

REGON: 000001614
NIP: 896-000-58-51
Bank Zachodni WBK S.A.
37 1090 2402 0000 0006 1000 0434



mogłyby być pomocna w interpretacji niektórych obserwacji spektroskopowych.

- W rozdz. 6.2.2 wyznaczono zależności intensywności emisji od temperatury, które określono jako eksponencjalne. Czy próbowano w takim razie wyznaczyć charakterystyczne energie aktywacji procesów zaniku luminescencji?

Z obowiązku recenzenta muszę też wspomnieć, że w rozprawie można znaleźć różnorakie usterki w warstwie redakcyjnej i językowej, których przykłady podaję poniżej:

- Uwagi ogólne: (i) podział na części i podrozdziały jest niedopracowany i przez to mało przejrzysty, np. bez zmiany czcionki czy jakiegokolwiek podkreślenia, albo pozostawiając sam tytuł sekcji na stronie poprzedzającej (patrz dół strony 25); (ii) bardzo często, szczególnie w części opisującej wyniki własne, nie ma bezpośredniego odniesienia w tekście do rysunków (podania odpowiedniego numeru); przeważnie z kontekstu wiadomo, o których wynikach mowa, ale są przykłady, gdy o danym rysunku w ogóle nie wspomniano (np. rysunki 4 c, 31, 47, 53, 59); (iii) czasami Autorka na przestrzeni kilku stron powtarza te same informacje nawet trzy lub czterokrotnie (np. w rozdz. 6.2 kilkakrotnie powtórzono uzasadnienie dlaczego zastosowano pobudzenie długością fali 852 nm, czasem w dodatku pisząc 850 nm).
- Usterki językowe: str. 13: „and Lu³⁺, z 14 electrons”; str. 16: “of the positively charged of the positively charged”; “In this model in this model”; str. 17: “This results in the splitting of energy levels are known as the crystal electron orbitals.”; str. 21: “Europium are used in ..”; str. 25: „electron-photon interactions” → „electron-phonon interactions”; str. 43: “shown schematically in Figure 12.” → “shown schematically in Figure 13.”; str. 49: „which in the case of lanthanides, which have narrow absorption”; str. 44: “spectrogram” → “spectrometer”; str. 63: „emission occurs from the visible range” → „emission occurs in the visible range”; str. 65: “s-shaped shape”; str. 121: “shells without doped”; str. 129: “also registered .clearly”; “smaller/larger materials” → “smaller/larger crystals”.
- Inne: (i) paragraf na str. 22 pt. “Electronic transitions in optical spectroscopy” nie pasuje do podrozdziału o zastosowaniach; (ii) część układu pomiarowego z rys. 13 z detektorami APD oraz PMT3 nie została opisana w tekście; (iii) w Tabeli 2 na str. 49 wymieniono listę zastosowanych filtrów optycznych - szkoda, że nie podano zakresów widmowych ich przepuszczalności; (iv) na stronach 50-51 pokazano charakterystyki przestrajania zastosowanych laserów emitujących przy 1059 oraz 976 nm - czemu nie pokazano ich dla lasera 852 nm? (v) str. 56: napisano, że na rys. 19 są zarówno dane TEM jak i



HR EXCELLENCE IN RESEARCH

Politechnika Wroclawska
Wydział Podstawowych Problemów
Techniki

Katedra Fizyki Doświadczalnej

Wybrzeże Wyspiańskiego 27
50-370 Wrocław

T: +48 71 320 25 79
F: +48 71 328 36 96

wppt.kfd@pwr.edu.pl
www.pwr.edu.pl

REGON: 000001614
NIP: 896-000-58-51
Bank Zachodni WBK S.A.
37 1090 2402 0000 0006 1000 0434



XRD, kiedy te pierwsze są na rys. 18; (vi) na rys. 70 nie ma oznaczeń literowych a), b), c), itd.

W podsumowaniu chciałbym jednak podkreślić, iż wymienione wątpliwości merytoryczne ani też usterki redakcyjne, nie obniżają dużej wartości naukowej uzyskanych przez panią mgr inż. Zuzannę Korczak rezultatów, których część stała się podstawą czterech publikacji w renomowanych czasopismach. Wnoszą one istotny wkład do tego obszaru badań, oraz przynoszą nową wiedzę nt. własności emisyjnych kryształów domieszkowanych lantanowcami oraz fizyki zjawisk związanych z transferem ładunku i energii w tych złożonych układach. Rozprawa bez wątpienia stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego, a jej treść jednoznacznie potwierdza, że Kandydatka posiada także ugruntowaną wiedzę ogólną w tym zakresie oraz umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej. Powyższe wypełnia wymogi określone w art. 187 ust. 1 i ust. 2 Ustawy prawo o szkolnictwie wyższym i nauce z dnia 20 lipca 2018 r. (z późn. zm.). Dlatego też z pełnym przekonaniem wnioskuję o dopuszczenie pani mgr inż. Zuzanny Korczak do dalszych etapów postępowania doktorskiego.



HR EXCELLENCE IN RESEARCH

Politechnika Wroclawska

Wydział Podstawowych Problemów
Techniki

Katedra Fizyki Doświadczalnej

Wybrzeże Wyspiańskiego 27
50-370 Wrocław

T: +48 71 320 25 79
F: +48 71 328 36 96

wppt.kfd@pwr.edu.pl
www.pwr.edu.pl

REGON: 000001614
NIP: 896-000-58-51
Bank Zachodni WBK S.A.
37 1090 2402 0000 0006 1000 0434