

Dr hab. Sebastian Mahlik, prof. UG  
Zakład Spektroskopii Fazy Skondensowanej  
Instytut Fizyki Doświadczalnej  
Uniwersytet Gdański

12.04.2024 r. Gdańsk

### Recenzja rozprawy doktorskiej mgr inż. Zuzanny Korczak

Rozprawa doktorska Pani mgr inż. Zuzanny Korczak pod tytułem: *Evaluation of luminescent properties of photon avalanching nano-, micro- and bulk crystals: novel materials, characterization methods and applications* powstała w wyniku badań przeprowadzonych w Instytucie Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych im. Włodzimierza Trzebiatowskiego Polskiej Akademii Nauk we Wrocławiu. Promotorem rozprawy jest Pan prof. dr hab. Artur Bednarkiewicz, natomiast rolę promotora pomocniczego pełni Pan dr inż. Marcin Szalkowski.

Praca doktorska jest pracą eksperymentalną i w całości dotyczy badania zjawiska lawinowej emisji fotonów (PA) w materiałach dielektrycznych domieszkowanych jonami lantanowców:  $Tm^{3+}$ ,  $Nd^{3+}$ ,  $Pr^{3+}$  oraz  $Ho^{3+}$ . Doktorantka uczestniczyła w projektowaniu oraz optymalizacji układu pomiarowego, na którym następnie wykonała szereg badań spektroskopowych materiałów, w których spodziewano się zaobserwować PA. Badania obejmowały pomiary widm fotoluminescencji oraz kinetyki luminescencji w zależności od mocy wzbudzenia, co pozwoliło na wyznaczenie szeregu parametrów określających zjawisko PA. W pracy zbadano w sumie kilkadziesiąt materiałów w postaci nano i mikro kryształów domieszkowanych różnymi stężeniami i kombinacjami trójwartościowych jonów lantanowców.

Tematyka podjęta w rozprawie jest bardzo aktualna, gdyż dotyczy zrozumienia mechanizmu lawinowej emisji i jej kontroli poprzez odpowiedni dobór matryc krystalicznych oraz rodzaju i koncentracji domieszek. Zjawisko to w nanomateriałach zostało odkryte dopiero w ostatnich latach i obecnie trwają bardzo intensywne prace nad optymalizacją procesu PA w możliwie szerokim zakresie mocy wzbudzenia. Uzasadnionym wydaje się stwierdzenie, iż kontrola PA pozwoli w niedługim czasie na wykorzystanie tego zjawiska w optoelektronice, zwłaszcza w obszarze detekcji i obrazowania.

Struktura pracy w moim przekonaniu jest optymalna, zarówno pod względem doboru treści, jak i objętości każdego z rozdziałów. Co prawda, rozdział 6 zawierający rezultaty i dyskusje liczący aż 79 stron może budzić w pierwszej chwili zastrzeżenia, jednakże po przeczytaniu stwierdzam, iż Doktorantka poprzez wprowadzenie podsumowań do każdego podrozdziału bardzo dobrze zorganizowała i opracowała tak duży zbiór informacji.

Pozostałe rozdziały zawierają niezbędne informacje, zawarte treści są przemyślane, kompletne i jasno zaprezentowane. Należy tu wyróżnić pojawiający się na początku spis skrótów, który bardzo ułatwia czytanie dysertacji. Za bardzo cenne uważam również przeprowadzanie szczegółowych badań wpływu temperatury oraz natężenia prądu zasilającego na widmo laserów wzbudzających PA, często ignorowane w pracach naukowych. Wspomniane wcześniej podsumowania podrozdziałów pozwalają w łatwy sposób odnaleźć informacje dotyczące konkretnej modyfikacji układu i jej wpływu na proces PA. Zgadzam się z większością konkluzji wyciągniętych w każdym z podrozdziałów i zebranych w rozdziale 7. Pewien niedosyt może jedynie pozostawiać w nich brak głębszej fizycznej analizy obserwowanych procesów, na przykład poprzez próbę rozwiązania równań kinetycznych dla prezentowanych układów. Moją wątpliwość w podsumowaniu podrozdziału 6.1.6 (s. 98) budzi również stwierdzenie, iż „zastosowanie powłoki w materiałach typu rdzeń-powłoka zwiększa PA”. Zaprezentowane wyniki nie wskazują na to jednoznacznie (Rysunek 46 oraz 52), w zasadzie trudno w tych przypadkach określić wpływ grubości powłoki na proces PA.

Na uznanie zasługuje, iż Doktorantka badała nowe układy w celu znalezienia emisji lawinowej, co nie zawsze kończyło się sukcesem, a pomimo to wyniki tej pracy zostały zawarte w niniejszej dysertacji. W przypadku publikacji trudno opisywać nieudane próby, natomiast dzięki niniejszej pracy przyszli badacze tego zagadnienia mogą bazować na wynikach zaprezentowanych przez Doktorantkę.

**Cel pracy, którym było opracowanie nowego systemu pomiarowego i zbadanie szeregu nano i mikro materiałów, w których spodziewano się obserwacji zjawiska lawinowej emisji został przez Doktorantkę w pełni zrealizowany.** Praca zawiera nowe i interesujące dane doświadczalne oraz szeroką analizę otrzymanych wyników, co jednoznacznie dowodzi dobrego przygotowania Doktorantki do pracy naukowej.

#### Uwagi:

1. W pracy zabrakło mi szczegółowego omówienia parametrów opisujących proces lawinowej emisji fotonów, które wyznaczano dla wszystkich badanych materiałów tj. Slope,  $D_{av}$ , threshold, jak również opisu sposobu ich wyznaczania. Bardzo zdawkowa informacja o współczynniku  $D_{av}$  pojawia się dopiero na stronie 111, natomiast jedyne dopasowanie nachylenia (slope) prostej (w skali logarytmicznej) zobaczyć można dopiero na stronie 123. Ponadto, warto byłoby wyjaśnić jakie dodatkowe informacje uzyskujemy dzięki parametrowi  $D_{av}$ , zwłaszcza w porównaniu do parametru Slope. Co zaskakujące, w pracy pojawiają się wartości średnie na zmianę z wartościami maksymalnymi parametrów Slope oraz  $D_{av}$ , na przykład na rysunku 66.

2. W pracy zaprezentowano wyniki dyfrakcji rentgenowskiej (XRD) dla wszystkich materiałów. Jedynym wnioskiem z tej analizy było stwierdzenie czystości fazy w przypadku wszystkich materiałów. Wyniki XRD zaprezentowane w pracy jednak znacząco różnią się od wzorca, w zasadzie w każdej serii widać dość duże odstępstwa zarówno we względnych intensywnościach poszczególnych refleksów, jak i w ich położeniach. Na przykładzie serii materiałów  $\text{LiYF}_4$  domieszkowanych jonami  $\text{Tm}^{3+}$  o różnej koncentracji (Rysunek 37) wyraźnie widać zmianę względnego natężenia linii na  $29^\circ$  w stosunku do linii na  $40^\circ$ . Ponadto, linie te zmieniają położenie wraz z koncentracją w sposób niejednoznaczny tj. zmiana koncentracji  $\text{Tm}^{3+}$  z 0.01% na 0.05% powoduje przesunięcie w kierunku niższych, następnie wzrost koncentracji do 0,1 % w kierunku wyższych wartości kątów. Ze wzrostem koncentracji pojawia się nowa linia około  $38^\circ$  niewystępująca we wzorcu. Linia ta dla próbki o koncentracji 3% w zasadzie jest wyższa niż linia  $40^\circ$  występująca we wzorcu. Co jeszcze bardziej zaskakujące ze wzrostem koncentracji pojawiają się gigantyczne refleksy w okolicy  $60^\circ$ . Trudno na podstawie tych wyników uznać, że próbki były czyste fazowo.
3. W pomiarach czasów narastania oraz zaniku luminescencji należy wziąć pod uwagę kształt impulsów wzbudzających. Warto by wyjaśnić w jaki sposób modulowano pracę laserów w tych eksperymentach oraz ile trwały czasy narastania oraz zaniku impulsów wzbudzających.

#### Uwagi edytorskie:

1. Brak numeracji wzorów w całej pracy, ponadto wzory w opisie teoretycznym sprzężenia LS są błędne (str. 17)
2. W przypadku Rysunków nie zachowano jednolitego formatowania, ich wielkości różnią się znacząco mimo prezentacji podobnych wyników, w niektórych przypadkach brakuje niepewności pomiarowych (np. Rysunek 58). Brak jest w tekście pracy opisu szeregu Rysunków, nie są one wywoływane w żadnym miejscu tekstu. Opis Rysunku 12 dotyczy Rysunku 13. Na Rysunku 40 brakuje podpisu.
3. Podpisy diagramów zaprezentowanych w opisie teoretycznym są nieskładne np. „Energy scheme energy tranfer upconversion” (str. 27).
4. Skrót GS- oznacza ground state a nie “grand state” (str. 7).
5. Zastosowanie formy pierwszosobowej, w celu podkreślenia roli doktorantki w danym zadaniu jest zrozumiałe, jednakże w niektórych fragmentach tekstu pojawiające się wielokrotnie określenie „ja” (str. 10 pierwszy fragment I confirmed, I investigated, I explored, I studied) jest nieco niezręczne.

6. Na Rysunku 1 powinno się opisywać gęstość prawdopodobieństwa, a nie prawdopodobieństwo. Ponadto Rysunek ten jest bardzo nieczytelny, a ponieważ jest to znany Rysunek uważam, iż można go było skopiować w lepszej rozdzielczości.
7. Przejścia optyczne opisywane na stronie 15 są przejściami w układach zawierających jony lantanowców, a nie przejściami w jonach lantanowców. Ponadto opis przejścia CT jest błędny i opisuje transfer energii a nie przejście CT.
8. Błędnie przypisano cechę parzystości przejściom optycznym (str. 15).

Powyższe uwagi nie umniejszają wartości poznawczej pracy doktorskiej mgr inż. Zuzanny Korczak, którą oceniam wysoko. **Uważam, że rozprawa doktorska prezentuje dobry poziom naukowy i stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego oparte na technologicznym opracowaniu wykonanym przez Doktorantkę. Praca wykonana została w sposób przemyślany i jest oryginalnym oraz cennym osiągnięciem Doktorantki.**

Część zawartych w niniejszej pracy wyników została umieszczona w 5 publikacjach naukowych, których Doktorantka jest współautorem. Pani mgr inż. Zuzanna Korczak prezentowała wyniki swoich badań na 6 konferencjach oraz brała udział w 2 projektach naukowych. Ponadto wyjeżdżała kilkakrotnie na krótkie staże badawcze. Biorąc pod uwagę te aspekty stwierdzam, iż Pani mgr inż. Zuzanna Korczak opanowała umiejętności niezbędne w pracy naukowej.

W moim przekonaniu rozprawa doktorska Pani mgr inż. Zuzanny Korczak pod tytułem *Evaluation of luminescent properties of photon avalanching nano-, micro- and bulk crystals: novel materials, characterization methods and applications* spełnia w całości ustawowe wymagania określone w art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz.U. 2020 poz 85 z późn. zm.) stawiane rozprawom doktorskim, w związku z powyższym wnioskuję o jej dopuszczenie do dalszych etapów przewodu doktorskiego.