Wrocław 05 marca 2018

Prof. dr hab. inż. Przemysław Dereń
Instytut Niskich Temperatur
i Badań Strukturalnych, PAN
im. W. Trzebiatowskiego
ul. Okólna 2, 50-422 Wrocław

RECENZJA

pracy doktorskiej mgr Joanny Janek pt.:

"Bezołowiowe szkła aktywowane jonami erbu dla technologii optycznych wykorzystujących procesy konwersji energii w górę"

wykonanej pod opieką promotora prof. dr hab. Wojciecha Pisarskiego w Instytucie Chemii Wydziału Matematyki, Fizyki i Chemii Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach

Praca doktorska pani Joanny Janek to zbiór ośmiu prac opublikowanych w uznanych międzynarodowych czasopismach, a w szczególności są to następujące publikacje:

1) **Joanna Janek**, Marta Sołtys, Lidia Żur, Ewa Pietrasik, Joanna Pisarska, Wojciech A. Pisarski, Luminescence investigations of rare earth doped lead-free borate glasses modified by MO (M=Ca, Sr, Ba), Material Chemistry and Physics 180 (2016) 237-243.
2) Lidia Żur, **Joanna Janek**, Marta Sołtys, Tomasz Goryczka, Joanna Pisarska, Wojciech A. Pisarski, Structural and optical investigations of rare earth doped lead-free germanate glasses modified by MO and MF2 (M = Ca, Sr, Ba), Journal of Non-Crystalline Solids 431 (2016) 145-149.
3) Lidia Żur, **Joanna Janek**, Ewa Pietrasik, Marta Sołtys, Joanna Pisarska, Wojciech A. Pisarski, Influence of MO/MF2 modifiers (M=Ca, Sr, Ba) on spectroscopic properties of Eu^{3+} ions in germanate and borate glasses, Optical Materials 61 (2016) 59-63.
4) Lidia Żur, **Joanna Janek**, Marta Sołtys, Joanna Pisarska, Wojciech A. Pisarski, Effect of BaF2 content on luminescence of rare-earth ions in borate and germanate glasses, Journal of the American Ceramic Society 99 (2016) 2009–2016.

5) **Joanna Janek**, Radosław Lisiecki, Witold Ryba-Romanowski, Joanna Pisarska, Wojciech A. Pisarski, Up-conversion luminescence of Er^{3+} ions in lead-free germanate glasses under 800 nm and 980 nm cw diode laser excitation, Optical Materials 74 (2017) 105-108.
6) Wojciech A. Pisarski, **Joanna Janek**, Joanna Pisarska, Radosław Lisiecki, Witold Ryba-Romanowski, Influence of excitation wavelengths on up-converted luminescence sensing behavior of Er^{3+} ions in lead-free germanate glass, Journal of Luminescence 193 (2018) 34–38.
7) Wojciech A. Pisarski, **Joanna Janek**, Joanna Pisarska, Radosław Lisiecki, Witold Ryba-Romanowski, Influence of temperature on up-conversion luminescence in Er^{3+}/Yb^{3+} doubly doped lead-free fluorogermanate glasses for optical sensing, Sensors and Actuators B 253 (2017) 85–91.
8) Wojciech A. Pisarski, **Joanna Janek**, Joanna Pisarska, Marcin Kochanowicz, Jacek Żmojda, Jan Dorosz, Maciej Sitarz, Dominik Dorosz, Green up-conversion luminescence of erbium-doped oxyfluoride germanate fiber under continuous-wave laser-diode excitation, Materials Letters 216 (2018) 131–134.

We wszystkich pracach pani Janek jest drugim lub pierwszym autorem. Oświadczenia współautorów poświadczają jej decydujący wkład w powstanie prac. Współczynnik oddziaływania prac tzw. IF jest zawsze wysoki jak również liczba punktów z listy MNiSW, która oscyluje między 30 a 45 (50 jest maksymalną wartością). Mamy zatem do czynienia z zespołem prac po pierwsze ważnych w dziedzinie nowych materiałów optycznych, a po drugie czytanych i cytowanych. Prace mgr Janek były już cytowane piętnastokrotnie chociaż ukazały się nie dalej niż dwa lata temu.

Spowodowane jest to doniosłością tematyki badawczej podjętej przez panią Joannę Janek. Szkła od wieków stanowiły bardzo ważny materiał w rozwoju zarówno techniki jak i sztuki użytkowej. Nie tylko można z nich wykonać przedmioty codziennego użytku ale również są niezbędne w telekomunikacji, zastępują kryształy jako materiały laserowe, są stosowane jako luminofory lub inne czynne materiały optyczne. Technologia szkieł zmieniała i rozwijała się przez wieki a obecnie ze względu na większe zagrożenie dla środowiska i zdrowia w Unii Europejskiej odchodzi się od produkcji szkieł ołowiowych. Stało się zatem konieczne prowadzenie badań nad nowymi szkłami bezołowowymi i określenie ich przydatności w szeroko rozumianej fotonice.

Pani Janek postawiła sobie z cel swojej pracy doktorskiej otrzymanie bezołowiowych szkieł i włókien szklanych domieszkowanych jonami lantanowców i zbadanie ich metodami spektroskopowymi a następnie przeprowadzenie prób konwersji promieniowania wzbudzającego w górę. Zatem w pierwszej kolejności dokonała syntezy szkieł boranowych i germanowych a następnie przeprowadziła (wraz z zespołem prof. Pisarskiego) badania nad określeniem ich właściwości w procesach konwersji w górę (ang. up-conversion) i potencjalnych możliwości wykorzystania ich jako czujników temperatury. Do badań właściwości optycznych otrzymanych szkieł zastosowano sondę optyczną, którą stanowiły przede wszystkim jony Eu^{3+} oraz Pr^{3+} i Er^{3+}.

Dobór szkieł jest ciekawy, bowiem matryce boranowe i germanowe różnią się znacznie. Wynika to z dużej różnicy masy i średnicy tych dwóch jonów, co przekłada się na drgania sieci matrycy. Po drugie mgr Janek modyfikowała matryce szklane poprzez dodatek tlenków lub fluorków metali ziem alkalicznych takich jak Ba, Sr i Ca. Seria szczegółowych badań wykazała, że najkorzystniejsze do dalszych zastosowań jest szkło germanowe zawierające 5% domieszki BaF_2. Wybrano, zatem taką matrycę domieszkowaną jonami Er^{3+} oraz Er^{3+} i Yb^{3+} do badań procesów konwersji energii w górę. Po stwierdzeniu efektywności procesów konwersji wykonano badania nad przydatnością szkieł do zastosowań, jako bezprzewodowe czujniki temperatury. Określono czułość pomiarów temperatury dla dwóch różnych wzbudzeń tj. 800 i 980 nm. Wykazano, że otrzymany materiał może znaleźć zastosowanie w optycznych czujnikach temperatury

Zakres prac wykonanych do doktoratu pani Joanny Janek oraz uzyskane wyniki oceniam bardzo wysoko, dowiedziałem się z niej bardzo dużo, zwłaszcza na temat przygotowania i formowania szkieł. Praca jest bardzo przydatna w dalszym rozwoju spektroskopii materiałów szklistych oraz dla potencjalnych ich zastosowań .

Korzystając z przywilejów recenzenta chciałbym dowiedzieć się więcej o otrzymanych wynikach badań i pozwolę sobie przedstawić swoje uwagi i pytania w formie krótkiej listy która, jak jestem pewien, zostanie omówiona i wyjaśniona podczas publicznej obrony rozprawy.

1. Wykazano w pierwszej pracy, przy użyciu sondy optycznej, Eu^{3+}, że stosunek intensywności przejść dipola magnetycznego i elektrycznego „R" zmienia się wraz ze zmianą tlenków (modyfikatorów szkła) MO (gdzie M = Ca, Sr, Ba). Autorka wykazała, że dla próbki z BaO wartość R jest największa i maleje, gdy zmieniamy modyfikator w szeregu SrO, CaO. Następnie Autorka zauważa, że zmiana czasów życia emisji Eu^{3+} dla tak uszeregowanych modyfikatorów szkła jest odwrotna, tzn. najdłuższy czas życia jest dla CaO. Komentarz tej obserwacji wydaje mi się niewystarczający. Czy nie sądzi Pani, że można by tą odwrotną zależność przypisać zmianom symetrii lokalnej jonów europu? Wraz ze zwiększeniem symetrii położenia (R rośnie) obowiązują ściślej reguły wyboru i przejście $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ staje się mniej dozwolone niż dla R największego? W konsekwencji czas życia musi ulec wydłużeniu. Co więcej mechanizm wygaszania luminescencji z poziomu $^5D_0$ dla Eu^{3+} będzie – dla zastosowanego wzbudzenia 4f-4f i niskiej koncentracji domieszki - związany jedynie z przejściami wielo-fononowymi. Zatem powyższe tłumaczenie wydaje się zasadne. Dyskutując natomiast czasy zaników jonów Pr^{3+} można by wspomnieć o niezwykle wydajnym kanale dezaktywacji poziomu $^1D_2$, jakim jest relaksacja krzyżowa. Można by podać opis tej relaksacji i powiązać zmiany czasów życia z obecnością różnych modyfikatorów szkła i prawdopodobnie zmieniających się energiach fononów efektywnych. Prawdopodobnie dla CaO drgania matrycy są bardziej efektywne niż dla BaO. Podobne uwagi dotyczą pracy drugiej i trzeciej gdzie Eu^{3+} był sondą optyczną

2. Tak bardzo krótkie czasy życia poziomu $^1D_2$ jonów Pr^{3+} spowodowały, że w pierwszej chwili miałem wątpliwości czy Autorka dobrze przyporządkowała to przejście, ale uważne przejrzenie wszystkich prac zdaje się potwierdzać, że przypisanie przejścia jest poprawne. Sugerowałbym w przyszłości, (jeżeli Autorka ma takie możliwości) wykonać tzw. spektroskopię rozdzielczą czasowo (ang. „time resolved spectroscopy"). W tym materiale prawdopodobnie emisja z poziomu $^3P_0$ wygasza się prawie natychmiast, zatem widmo emisji po krótkim opóźnieniu będzie czystą emisja z poziomu $^1D_2$.

3. W pracy czwartej Autorka stosując teorię Judda-Ofelta obliczyła promieniste czasy życia, współczynniki podziału i wydajności kwantowe emisji szkieł boranowych i germanowych domieszkowanych jonami Er^{3+} i Pr^{3+}. Otrzymane wyniki są bardzo interesujące i pozwalają dobrze porównać ze sobą wydajności różnych matryc szklanych oraz wybrać poprawnie tą najlepszą matrycę do dalszych zastosowań. Jednak otrzymane wyniki poprawne jakościowo są chyba błędne ilościowo zwłaszcza dla jonów Er^{3+}. Mianowicie Autorka nie uwzględniła (albo uwzględniła tylko o tym nie wspomniała) udziału w dipola magnetycznego w przejściu $^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, które jak mi wiadomo jest znaczne i porównywalne (jak nie większe) z udziałem dipola elektrycznego. Przejście $^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ ma jeszcze większy proporcjonalnie do DE udział dipola magnetycznego. Natomiast, rzeczywiście dla jonów Pr^{3+} tylko przejście $^3H_4 \rightarrow {}^3H_5$ ma około 10 % udział dipola magnetycznego więc można go było pominąć.

   Ciekawy jestem również jak Autorka poradziła sobie z problemem występującym dla Pr^{3+} niespełnienia założeń teorii Judda-Ofelta. Mianowicie konfiguracja 5d jest blisko konfiguracji 4f i wpływa na obliczane parametry Omega czasami prowadząc do ujemnych wartości Omega 2. Czy tu nie było żadnych problemów obliczeniowych?

4. Z zainteresowaniem przeczytałem (jak i inne prace) piątą pracę w której Autorka bada konwersję energii w górę wzbudzając zielona emisję jonów erbu wzbudzając albo to 800 albo 980 nm. Zauważyła, że dla wzbudzenia 980 nm pojawia się dodatkowo jeszcze czerwona emisja z poziomu $^4F_{9/2}$ ledwie widoczna dla wzbudzenia 800 nm. Tutaj zabrakło mi komentarza Autorki, że energia wzbudzenia 800 nm – pasuje prawie rezonansowo w temperaturze pokojowej do przejścia ESA z poziomu $^4I_{13/2}$ do poziomu $^2H_{11/2}$. Poziom poziomu $^4I_{13/2}$ ma długi czas życia, zatem wybudzenie ciągłe powoduje, ze nawet w 300 K poziom ten jest znacznie obsadzony i nie można go pominąć w rozważaniach mechanizmu konwersji w górę. Natomiast energia wzbudzenia 980 nm nie sięga poziomu $^2H_{11/2}$. Zatem dla 800 nm mamy dwa kanały pompowania zielonej emisji a dla 980 nm tylko jeden i co więcej w 300 K możliwe jest z asystą fononów pompowanie poziomu $^4F_{9/2}$.

Oczywiście moje uwagi nie umniejszają jakości prac Autorki. Uważam, że to co zostało przez nią dokonane znacznie przekracza wymagania stawiane przez ustawę. Stwierdzam, zatem, że praca doktorska mgr Joanny Janek spełnia warunki określone w art. 13 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. z dnia 16 kwietnia 2003 r.), tekst jednolity ogłoszony w Dz.U. 2014 poz. 1852 przez Marszałka Sejmu Rzeczypospolitej Polskiej z dnia 2 grudnia 2014 r. i wnioskuję o dopuszczenie jej Autorki do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Przemysław Deren