

DF-63/114/2025

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

Recenzja rozprawy doktorskiej pt.

**Badania właściwości luminescencyjnych mikrokrystalicznych materiałów Bi_3TeBO_9
domieszkowanych wybranymi jonami ziem rzadkich**

mgra inż. Tarasa Zhezhery

wykonanej pod kierunkiem dr hab. Dobrosławy Kasprowicz profesor Politechniki
Poznańskiej

na Wydziale Inżynierii Materiałowej i Fizyki Technicznej

Politechniki Poznańskiej

Przedmiotem badań doktoranta były luminofory Bi_3TeBO_9 (BTBO) w postaci proszków oraz ceramiki domieszkowane jonami Yb^{3+} , Er^{3+} oraz Nd^{3+} . Materiały proszkowe otrzymano metodą Pechini'ego a ceramiki poprzez spieknięcie w niskiej temperaturze pod wysokim ciśnieniem (ang. high-pressure low-temperature (HPLT)).

Badania doktoranta są nowatorskie, dotychczas, wg. bazy Scopus, opublikowano zaledwie 13 prac przedstawiających właściwości spektroskopowe tych materiałów z czego pięć jest współautorstwa doktoranta. **Kandydat postawił sobie za cel wytworzyć te materiały a następnie zbadać jak skutecznie konwertują energię promieniowania z zakresu UV/VIS do NIR. W przypadku wydajnej konwersji może to pozwolić na ich zastosowanie w fotowoltaice w celu zwiększenia sprawności ogniw słonecznych.**

Niedomieszkowane kryształy BTBO zawierają trzy rodzaje optycznie aktywnych jednostek: planarne grupy boranowe BO_3 , zniekształcone oktaedry TeO_6 i stereochemicznie aktywną parę elektronów w kationach Bi^{3+} . Matryce z grupami BO_3 lub TeO_6 charakteryzują się dużymi energiami drgań sieci krystalicznej, a zwłaszcza matryce boranowe mają najwyższe energie fononów, rzędu 1400 cm^{-1} co wpływa znacząco na ich właściwości spektroskopowe promując wielofononowe przejścia niepromieniste (WFPN) pomiędzy poziomami o odległościach mniejszych niż 4000 cm^{-1} . BTBO krystalizuje w strukturze heksagonalnej, w grupie

przestrzennej $P6_3$, komórka elementarna zawiera 2 jednostki strukturalne ($Z = 2$). Jony ziem rzadkich podstawiają się w miejsce Bi^{3+} ze względu na identyczny ładunek i podobne promienie jonowe. Symetria punktowa domieszki jest niska $C1$, co również ma swoje konsekwencje w widmach elektronowych.

Przedmiotem oceny jest pięć publikacji, które kandydat zestawił w swojej dysertacji. Zbiór ten poprzedzony został przewodnikiem składającym się z czterech rozdziałów poprzedzonych streszczeniem w języku polskim i angielskim, po którym następują następujące rozdziały:

1. Wstęp
 2. Badane materiały oraz techniki pomiarowe
 3. Opis prac wchodzących w skład rozprawy
 4. Podsumowanie i wnioski
- Bibliografia

W przewodniku autor umieścił również „Wykaz osiągnięć naukowych i organizacyjnych doktoranta”, zestawił artykuły naukowe wchodzące w skład rozprawy doktorskiej. Przewodnik uzupełniony jest również o oświadczenia współautorów artykułów wchodzących w skład rozprawy doktorskiej.

Przedstawię poniżej omówienie poszczególnych publikacji a następnie ocenę czy ich zestawienie stanowi spójną całość spełniającą postawione przez doktoranta cele.

Artykuł 1

„*Lattice dynamics of Bi_3TeBO_9 microcrystals: μ -Raman/IR spectroscopic investigation and ab initio analysis*”, D. Kasprowicz, T. Zhezhera, A. Lapinski, M. Chrunik, A. Majchrowski, A.V. Kityk, Ya. Shchur, Journal of Alloys and Compounds 782 (2019) 488-495.

Praca przedstawia metodę syntezy zmodyfikowaną metodą Pechiniego sub-mikrokryształów Bi_3TeBO_9 (średni rozmiar 149 nm) oraz kompleksową analizę dynamiki sieci w temperaturze pokojowej opartą o pomiary spektroskopii μ -Ramana oraz w podczerwieni z transformacją Fouriera (FT-IR) a także analizy ab initio. Wyniki dyfraktometrii proszkowej (XRD) potwierdziły heksagonalną, niecentrosymetryczną strukturę przestrzenną $P6_3$. Autorzy przypisali mody drgań sieci w oparciu o analizę teorii grup i obliczenia pierwszych zasad. Jest to pierwsze kompleksowe badanie dynamiki sieci kryształu BTBO w temperaturze pokojowej, obejmujące eksperymentalne widma Ramana i IR, analizę teorii grup oraz obliczenie widma modów fononowych w centrum strefy Brillouina.

Artykuł 2

“*Efficient near-infrared quantum cutting by cooperative energy transfer in $Bi_3TeBO_9:Nd^{3+}$ phosphors*”, T. Zhezhera, P. Gluchowski, M. Nowicki, M. Chrunik, A. Majchrowski, K. M. Kosyl and D. Kasprowicz, Journal of Materials Science, 57 (2022) 185–203

Badano mikrokryształiczne proszki $BTBO:Nd^{3+}$ dla różnych stężeń domieszki od 0,5 do 10 at.% Nd^{3+} . Badania XRD potwierdziły czystość fazową próbki oraz strukturę $P6_3$. Według autorów pomiary wykazały skuteczne cięcie kwantowe w zakresie bliskiej podczerwieni 878 i 1064 nm przy wzbudzeniu 327 nm (sensybilizacja przez Bi^{3+}) oraz przy 586,4 nm (bezpośrednie

wzbudzenie Nd^{3+}). Optymalne stężenie Nd^{3+} dla wzbudzenia w UV to 5.0 at.% natomiast dla wzbudzenia z zakresu widzialnego 0,5 at.%. Zaobserwowano wygaszanie koncentracyjne przy wyższych stężeniach Nd^{3+} w wyniku, którego skróceniu uległy czasy życia emisji na 1064 nm z 108 μs dla 0.5 at.% do $\sim 72 \mu\text{s}$ 2,5 at.%.

Artykuł 3

“Enhanced near-infrared emission of Er^{3+} as a synergistic effect of energy transfers in $\text{Bi}_3\text{TeBO}_9:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ phosphors”, T. Zhezhera, P. Gluchowski, M. Nowicki, M. Chrunik, A. Majchrowski and D. Kasprovicz, Journal of Luminescence, 258 (2023) 119774,

W tym artykule przedstawiono wyniki badań luminoforów BTBO domieszkowanych jonami Yb^{3+} i/lub Er^{3+} w celu sprawdzenia czy mogłyby zostać wykorzystane jako konwertery widmowe dla ogniw fotowoltaicznych c-Si (zakres pracy około 980 nm) i/lub wieloskładnikowych ogniw półprzewodnikowych (maksimum czułości około 1531 nm). Próbkę wykonano zmodyfikowaną metodą Pechini’ego. Stężenia jonów domieszki wynosiły dla próbek BTBO: Er^{3+} 1,0 at.%, BTBO: Yb^{3+} 5,0 at.% oraz BTBO: $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 5,0/1,0 at.%. Zaobserwowano wzmocnioną emisję Er^{3+} przy 1531 nm dzięki sensybilizacji Bi^{3+} i (lub) Yb^{3+} . Potwierdzono czystość fazową próbek oraz strukturę P6_3 przy pomocy XRD. Wykazano, że transfer energii $\text{Bi} \rightarrow \text{Yb}$ oraz $\text{Yb} \rightarrow \text{Er}$ działa stosunkowo wydajnie. Obliczone współczynniki efektywności transferu energii η_{ET} wynoszące 22,65% i 37,37% dla transferu $\text{Bi} \rightarrow \text{Yb}$ oraz $\text{Bi} \rightarrow \text{Er}$, odpowiednio. Policzone również wydajność kwantową η_{QE} przy wzbudzeniu w UV oraz IR, która wynosi odpowiednio 122,65% i 137,37%.

Artykuł 4

„Pressure modified upconversion luminescence of Yb^{3+} and Er^{3+} -doped Bi_3TeBO_9 ceramics”, T. Zhezhera, P. Gluchowski, M. Nowicki, M. Chrunik, A. Miklaszewski and D. Kasprovicz, Journal of Luminescence 268 (2024) 120401

Przedstawiono wyniki badań właściwości strukturalnych, spektroskopowych i luminescencyjnych luminoforu $\text{Bi}_3\text{TeBO}_9:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ otrzymanych metodą Pechini’ego oraz wykonanych z nich ceramiek przy pomocy metody spiekania niskotemperaturowego przy wysokim ciśnieniu (ang. high-pressure low-temperature (HPLT)). Spiekano przy 2, 4, 6 i 8 GPa. XRD/SEM/EDX wykazały heksagonalną strukturę i różnice mikrostrukturalne między proszkiem a ceramiką. Ceramika wykazuje wydajną emisję konwersji w górę (UC) (obserwowano piki na 523, 540, 653 nm) po wzbudzeniu 975 nm, natomiast czasy życia rosną z ciśnieniem spiekania — maksymalne zaobserwowano dla próbek otrzymanych przy 8 GPa (ok. 172 μs).

Artykuł 5

„Efficient Yb^{3+} emission sensitized by Bi^{3+} excitation in $\text{Bi}_3\text{TeBO}_9:\text{Yb}^{3+}$ phosphors”, Poprawny tytuł opublikowanej pracy to: „Enhancement of Yb^{3+} Emission in Bi_3TeBO_9 through Efficient Energy Transfer from Bi^{3+} Ions”.

T. Zhezhera, P. Gluchowski, M. Nowicki, M. Chrunik, B. Szczęśniak, D. Kasprzowicz, *The Journal of Physical Chemistry C*, 128(34) (2024) 14357–14367

Opisano wyniki badań transferu energii UV $\rightarrow$ NIR w matrycy Bi_3TeBO_9 domieszkowanej jonami Yb^{3+} (0.5–7.5 at.%). Po wzbudzeniu 330 nm (Bi^{3+}) obserwowano efektywną emisję Yb^{3+} z maksimum na 975 nm. Maksimum intensywności emisji uzyskano dla 4,0 at.% Yb^{3+} . Czasy życia rosną od 248 do 381 μs (0,5 $\rightarrow$ 4,0 at.%), a dla 7.5% maleją (344 μs) z powodu wygaszania koncentracyjnego. Podano wydajność transferu energii η_{ET} UV $\rightarrow$ NIR, która rośnie wraz z koncentracją Yb^{3+} od 8,5 % dla 0,5 at % do 15% dla 7,5 at%, natomiast wydajność kwantowa luminoforu η_{QE} przy wzbudzeniu UV osiąga maksimum dla 7,5 at% Yb^{3+} i wynosi 115% natomiast dla próbki 4 at.% Yb^{3+} ma wartość 113,5 %.

Mocne strony doktoratu

Przedstawione publikacje stanowią spójny zestaw opisujący właściwości spektroskopowe nowego kryształu Bi_3TeBO_9 opisanego po raz pierwszy przez Xia i innych w 2016 (*M. Xia, X. Jiang, Z. Lin, R. Li, J. Am. Chem. Soc.* 138 (2016) 14190–14193). Zbadano i opisano nie tylko dynamikę sieci krystalicznej oraz właściwości tego materiału z domieszkami Nd^{3+} , Yb^{3+} , Er^{3+} , lecz przede wszystkim szczególnie nacisk położono na wydajność konwersji w dół promieniowania UV do obszaru NIR. Wyjątkową szczególną cechą tego kryształu jest jego bardzo duża efektywność w generowaniu drugiej harmonicznej, 20 razy większą niż w przypadku KDP co predestynuje go do zastosowań w optyce nieliniowej.

Zebrane publikacje stanowią cenny wkład w wiedzę o luminoforach mogących poprawić wydajność kwantową ogniw słonecznych. Pierwsza publikacja jest szczególnie cenna w tym dorobku, ponieważ po raz pierwszy przedstawia tak dogłębną analizę drgań sieci BTBO. Stanowi solidne połączenie pomiarów eksperymentalnych i obliczeń teoretycznych. Przeprowadzono rzetelną analizę teorii grup i przyporządkowanie modów fononowych oraz dokonano dokładnego porównania różnych funkcjonałów DFT uzyskując całkowite średnie odchylenie od danych Ramana $< 1,4\%$.

Badając wydajność transferu energii UV oraz Vis do Nd^{3+} i wydajność kwantową tego luminoforu (publikacja druga) autorzy przeprowadzili systematyczne badanie zależności emisji od stężenia i warunków wzbudzenia (UV vs VIS). Pozwoliło to na jasne rozróżnienie optymalnych stężeń dla różnych dróg wzbudzenia. Ważnym wynikiem jest pokazanie synergii kilku ścieżek transferu energii w próbkach domieszkowanych Er^{3+} , Yb^{3+} oraz współdomieszkowanych $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ i ich ilościowe oszacowanie (publikacja trzecia) oraz rzetelnie przeprowadzono analizę widm i podano dane dotyczące czasów życia emisji.

Doskonale, że autorzy sprawdzili wydajność nowych próbek ceramicznych uzyskanych na bazie luminoforu BTBO (publikacja czwarta). Dostarczyło to dodatkowej wiedzy o nowych materiałach wykonanych interesującą technologią HPLT. Wykazano korelację warunków spiekania z własnościami luminescencyjnymi a porównanie proszek vs ceramika jest wartościowe z punktu widzenia aplikacji. Okazało się, że nowe próbki są o wiele wydajniejsze niż proszkowe co stanowi ważny asumpt do przyszłych zastosowań. Wyniki przedstawiające wydajność transferu energii UV $\rightarrow$ IR oraz kwantową wydajność luminoforu przy wzbudzeniu UV (publikacja piąta) są znakomitą uzupełnieniem przeprowadzonych badań. Dobrze

udokumentowana zależność intensywności i czasu życia od stężenia domieszki Yb^{3+} pozwoliła określić optymalne jej stężenie w celu uzyskania wydajnego cięcia kwantowego.

Podsumowując stwierdzam, że cele postawione w doktoracie zostały osiągnięte. Uzyskano podstawową wiedzę o mechanizmach i wydajności nowych luminoforów.

Pytania do dyskusji podczas obrony

- (1) Proszę o podanie definicji materiału o niskiej energii fononów. Stwierdzenie, że BTBO to matryca o niskiej energii fononów pojawia się niemal w każdej (oprócz pierwszej) publikacji dysertacji. A jednak w tej pierwszej autorzy napisali: „*Widmo Ramana wykazało mody o średniej intensywności przy 1298, 1247 i 1221 cm^{-1} , natomiast widmo IR zawierało silne i bardzo silne mody odpowiednio przy 1282 i 1248 cm^{-1}* ”. Pojawia się pytanie jaką matrycą w porównaniu do BTBO jest np. LaCl_3 , albo NaYF_4 gdzie maksymalne fonony mają dużo niższe energie? Być może autorzy, pisząc, że jest to kryształ o niskiej energii fononów, mieli na myśli mody efektywne? Pojęcie to nie odnosi się on do konkretnego modu, lecz do „średniej” energii fononu, która efektywnie przyczynia się do przejść bezpromienistych.
- (2) Wciąż dyskutuje się o weryfikacji procesu QC przez jednoznaczne eksperymenty. Można przez pomyłkę przypisać QC najczęściej spotykanemu procesowi linowemu tj. przesunięciu w dół (*ang. down shifting*). Jedną z metod weryfikacji jest dosyć wyszukana i trudna technika zaproponowana ostatnio przez grupę Andriesa Meijerinka polegająca na sprawdzaniu korelacji rejestrowanych fotonów (*Vincent R.M. Benning, et al. Photon Statistics as a Tool to (Dis)Prove Cooperative Energy Transfer Quantum Cutting in Near-Infrared Emitting Materials, ACS Energy Lett. 2025, 10, 4620–4626*). I tak brak korelacji wykluczył np. QC w parach Ce^{3+} - Yb^{3+} w kryształach YAG’u. Jednak oprócz tej skomplikowanej techniki istnieje prostsza potwierdzająca czy obserwowany proces to QC, jest to mianowicie sprawdzenie jak intensywność emisji akceptora (I_A) np. Yb^{3+} zmienia się w funkcji gęstości mocy wzbudzenia (I_P). Powinna ona spełniać zależność $I_A = I_P^n$, gdzie „n” to liczba fotonów biorących udział we wzbudzeniu, oczywiście n powinno być bliskie 0,5. (*W. Strek, A. Bednarkiewicz, P.J. Dereń, Power dependence of luminescence of Tb^{3+} -doped $\text{KYb}(\text{WO}_4)_2$ crystal, Journal of Luminescence 92 (2001) 229-235*). Zabrakło tu niestety takiego jednoznacznego potwierdzenia. Dotyczy to obu publikacji w których zaprezentowano QC.
- (3) Bardzo podobają mi się wyniki uzyskane dla ceramic. Według danych z publikacji, w próbkach ceramicznych nastąpił znaczny wzrost intensywności emisji oraz wydajności konwersji w górę (UC). Spowodowane zostało to zwiększeniem ziaren, prawdopodobnie również pozbyciem się resztek grup OH^- obecnych często w próbkach uzyskanych metodą Pechini’ego. Krzywe zaniku emisji z ceramic (w odróżnieniu od proszkowych) mają charakter wykładniczy, co świadczy o obecności domieszki w jednym położeniu w sieci krystalicznej. Jednak uważam, że nie wyjaśniony został mechanizm konwersji w górę. W parach $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ jest to APTE (*F. Auzel, Proc. IEEE 61, 758 (1973)*) a potwierdzeniem tego jest analiza krzywych zaniku emisji a w szczególności porównanie zaników przy wzbudzeniu Stokesowskim i anty-Stokesowskim. Obserwowany zanik emisji UC ma inny charakter niż emisji Stokesowskiej. Jej stała zaniku jest równa połowie czasu życia

poziomu pośredniego. Ten wniosek nasunęła mi obserwacja krzywych zaniku, tego, że zanik z poziomu $^2H_{11/2}$ jest taki sam jak z $^4S_{3/2}$ oraz to, że czas życia wzbudzonego poziomu Yb^{3+} jest około 300 μs (to dwukrotnie więcej niż obserwowany czas życia UC). Być może nie mam racji, ale należało to sprawdzić wykonując więcej pomiarów. Zaniki z poziomu $^2H_{11/2}$ są zawsze krótsze niż z $^4S_{3/2}$, jeżeli zostały zaobserwowane takie same w obu poziomach to może oznaczać, że w UC wzbudzenie obsadza najpierw $^2H_{11/2}$.

- (4) Osobną ciekawą kwestią z tej pracy pozostaje niewyjaśniona przez autorów zależność $I_A = I_P^n$ gdzie n jest bliskie jedności. Wskazuje to wg mnie na bardzo wydajną UC. Do koniecznej dyskusji tego zjawiska polecam pracę Pollnau'a i innych (M. Pollnau, D. R. Gamelin, S. R. Luthi, and H. U. Gudel, M.P. Helen, *Power dependence of upconversion luminescence in lanthanide and transition-metal-ion systems Phys. Rev. B. vol 61(5) 3337*).

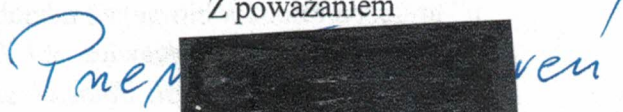
Podsumowanie

Powyższe moje uwagi nie obniżają mojej wysokiej oceny tej dysertacji. Jak wspomniałem wyżej, cele postawione przez autora zostały osiągnięte a moje uwagi mają na celu pogłębić dyskusję nad ciekawymi wynikami uzyskanymi przez doktoranta. Nie oczekuję również jakichkolwiek dodatkowych pomiarów w celu przygotowania się do obrony.

Podsumowując stwierdzam, że przedstawiona mi do recenzji dysertacja mgra inż. Tarasa Zhezhery pt. „*Badania właściwości luminescencyjnych mikrokrystalicznych materiałów Bi_3TeBO_9 domieszkowanych wybranymi jonami ziem rzadkich*” spełnia wymogi określone w art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. „Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce”, tekst ujednolicony ogłoszony w Dzienniku Ustaw: Dz.U. 2022 poz. 574 i wnioskuję o dopuszczenie mgr inż. Tarasa Zhezhery do publicznej obrony w celu uzyskania stopnia doktora.

Wrocław 18 września 2025

Z poważaniem



Prof. Dr hab. inż. Przemysław Jacek Dereń