



WYDZIAŁ FIZYKI TECHNICZNEJ
I MATEMATYKI STOSOWANEJ

prof. dr hab. inż. Barbara Kościelska

Gdańsk, 05.09.2025

Zakład Fizyki Nanomateriałów

Instytut Nanotechnologii i Inżynierii Materiałowej

Wydział Fizyki Technicznej i Matematyki Stosowanej

Politechnika Gdańska

Recenzja rozprawy doktorskiej Pana mgr. inż. Taras Zhezhera pt.

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

wykonanej w Instytucie Badań Materiałowych i Inżynierii Kwantowej Politechniki Poznańskiej, w Zakładzie Spektroskopii Optycznej, pod kierunkiem Pani dr. hab. Dobrosławy Kaspróvicz, profesor Politechniki Poznańskiej.

Przedstawiona mi do recenzji rozprawa doktorska została przygotowana w formie spójnego tematycznie zbioru artykułów, składającego się z pięciu oryginalnych publikacji, opublikowanych w międzynarodowych czasopismach naukowych: *Journal of Alloys and Compounds*, *Journal of Materials Science*, *Journal of Luminescence* (2 prace) oraz *The Journal of Physical Chemistry C*. Na rozprawę, oprócz zbioru publikacji, składają się streszczenia w języku polskim i angielskim, przewodnik po publikacjach stanowiących rozprawę doktorską, wykaz osiągnięć naukowych i organizacyjnych Doktoranta, kopie artykułów naukowych o tematyce zgodnej z tytułem rozprawy oraz oświadczenia współautorów artykułów wchodzących w skład rozprawy doktorskiej. Pan mgr inż. Taras Zhezhera w sposób nie budzący zastrzeżeń określił swój wkład w badania i przygotowanie wszystkich publikacji stanowiących przedmiot rozprawy doktorskiej. Należy podkreślić, iż w pierwszej z nich (P1) jest on drugim autorem, a w pozostałych czterech (P2-P5) pierwszym autorem, co wskazuje na jego znaczący wkład w badania związane z tematyką rozprawy i potwierdza jego kompetencje do prowadzenia pracy naukowej.

Tematyka badawcza podjęta przez Doktoranta znakomicie wpisuje się w aktualną problematykę naukową poszukiwania nowych materiałów służących do wytwarzania energii bezpiecznej dla środowiska, mogących znaleźć zastosowanie w szeroko pojętych fotowoltaice, optoelektronice czy fotonice. Dużym zainteresowaniem cieszą się tu materiały luminescencyjne o wysokiej wydajności, pożądanej długości fali emitowanego promieniowania, którą można sterować domieszkowaniem jonami ziem rzadkich RE^{3+} . Ponadto, odpowiedni dobór jonów RE^{3+} w matrycy pozwala na konwersję energii pomiędzy nimi, co rozszerza zakres emitowanego promieniowania.

Pan mgr inż. Taras Zhezhera postawił sobie ambitny cel pracy, jakim było *wytworzenie oraz charakteryzacja materiałów mikrokrystalicznych w postaci proszków i ceramiek, które dzięki transferowi energii pomiędzy aktywnymi optycznie jonami matrycy krystalicznej oraz domieszkami jonów RE^{3+} skutecznie konwertują energię promieniowania z zakresu UV/VIS do NIR*. Materiałem wybranym przez niego do badań są mikrokrystaliczne proszki i ceramiki Bi_3TeBO_9 (nazywane później BTBO), domieszkowane jonami ziem rzadkich Nd^{3+} , Yb^{3+} lub Er^{3+} oraz podwójnie domieszkowanych jonami Yb^{3+} i Er^{3+} . Wybór jonów wynikał ze strategicznego połączenia ich właściwości luminescencyjnych, zdolności do udziału w procesach transferu energii oraz kompatybilności strukturalnej z matrycą BTBO, umożliwiającą optymalizację właściwości luminescencyjnych domieszkowanych układów przy jednoczesnym zachowaniu uporządkowanej struktury krystalicznej. Do wytworzenia krystalicznego proszku BTBO Doktorant wybrał zmodyfikowaną metodę Pechiniego (proszki wykonano na Wydziale Nowych Technologii i Chemii Wojskowej Akademii Technicznej w Warszawie), zaś ceramiki powstały metodą ściskania krystalicznych proszków pod wysokim ciśnieniem, w niskiej temperaturze (High-Pressure Low-Temperature – HPLT), w Instytucie Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych Polskiej Akademii Nauk we Wrocławiu. Badania były realizowane według dobrze przemyślanego schematu, a kompleksowe badania strukturalne umożliwiły precyzyjne opisanie możliwych mechanizmów odpowiedzialnych za właściwości luminescencyjne wytworzonych materiałów. Z przedstawionego dorobku wynika, iż tematyka niniejszej rozprawy związana jest ze stażami naukowymi, które odbył Doktorant, a które niewątpliwie pomogły mu opanować odpowiedni warsztat badawczy i uczestniczyć w procesie wytwarzania badanych w ramach niniejszej rozprawy materiałów.

Pierwsza publikacja z cyklu stanowiącego rozprawę pt. *Lattice dynamics of Bi_3TeBO_9 microcrystals: μ -Raman/IR spectroscopic investigation and ab initio analysis* opisuje syntezę mikrokrystalicznych proszków BTBO metodą Pechiniego oraz wyniki badań nad ich strukturą. Należy zauważyć, iż wyniki badań eksperymentalnych, zwykle wykorzystywanych do badań

struktury, jak spektroskopia Ramana, FTIR i metoda XRD, zostały zestawione z teoretycznymi badaniami dynamiki sieci krystalicznej, obejmującymi analizę teorii grup oraz obliczenia ab initio widma modów fononowych w centrum strefy Brillouina. W projektowaniu materiałów luminescencyjnych wyznaczenie energii fononów kryształu, jako matrycy do domieszkowania jonami ziem rzadkich jest moim zdaniem kluczowe i pozwala zmniejszyć prawdopodobieństwo strat energii w procesach relaksacji wielofononowej. Tak kompleksowe badania struktury mikrokrystalicznych proszków BTBO nie były wcześniej prezentowane w literaturze i niewątpliwie umożliwiły one późniejsze precyzyjne opisanie mechanizmów odpowiedzialnych za właściwości luminescencyjne wytworzonych materiałów.

W drugiej publikacji (P2), zatytułowanej *Efficient near-infrared quantum cutting by cooperative energy transfer in $\text{Bi}_3\text{TeBO}_9:\text{Nd}^{3+}$ phosphors*, przedstawione zostały wyniki badań właściwości luminescencyjnych mikrokrystalicznych proszków BTBO domieszkowanych Nd^{3+} . Główny cel pracy związany był z badaniami nad transferem energii pomiędzy jonami Bi^{3+} oraz Nd^{3+} . Badania struktury i morfologii wytworzonych metodą Pechiniego próbek przeprowadzono metodami XRD, SEM z EDX oraz wykorzystano spektroskopię Ramana. W pracy wykazano, iż mikrokrystaliczne proszki $\text{BTBO}:\text{Nd}^{3+}$ skutecznie konwertują promieniowanie z zakresu UV/VIS do zakresu NIR. Na podstawie otrzymanych wyników określono optymalną koncentrację Nd^{3+} na poziomie 5,0 at.% w matrycy BTBO, a także stwierdzono istotną rolę niskiej energii fononów w efektywnym transferze energii pomiędzy jonami Bi^{3+} oraz Nd^{3+} . Zaobserwowano wzrost intensywności emisji w zakresie NIR, co potwierdzałoby postawioną tezę, iż mikrokryształy $\text{Bi}_3\text{TeBO}_9:\text{Nd}^{3+}$ mogłyby znaleźć zastosowanie jako konwertery spektralne z zakresu UV-VIS do NIR w nowej generacji ogniw słonecznych c-Si.

W publikacji P3, pt. *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* przedstawiono wyniki pomiarów właściwości luminescencyjnych proszków BTBO domieszkowanych jonami Yb^{3+} i/lub Er^{3+} . Strukturę i morfologię próbek zbadano metodami spektroskopii Ramana, XRD oraz SEM z EDX. Na podstawie badań XRD, metodą Debye'a-Scherrera obliczono średni rozmiar krystalitów, który wynosił około 60 nm. W pracy skupiono się na zbadaniu możliwości transferu energii z jonów Bi^{3+} (wzbudzenie w zakresie UV) do Er^{3+} oraz z Yb^{3+} (wzbudzenie w zakresie NIR) do Er^{3+} , skutkującego zwiększoną emisją jonów Er^{3+} o długości fali 1531 nm (w próbkach $\text{Bi}_3\text{TeBO}_9:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$). Wyznaczono również czas zaniku natężenia luminescencji oraz wydajność kwantową procesu transferu energii w obu przypadkach. Otrzymane parametry

jasno wskazują, że również w przypadku domieszkowania BTBO jonami Yb^{3+} i/lub Er^{3+} , można uzyskać atrakcyjne pod względem możliwości zastosowań fosfory.

Publikacja P4, zatytułowana *Pressure modified upconversion luminescence of Yb^{3+} and Er^{3+} -doped Bi_3TeBO_9 ceramics* zawiera rezultaty badań struktury i morfologii metodami XRD, SEM z EDX oraz metodą spektroskopii Ramana i właściwości luminescencyjnych ceramiki, otrzymanych z proszków BTBO wytworzonych zmodyfikowaną metodą Pechiniego, opisaną w poprzednich pracach. Ceramiki wytwarzano pod ciśnieniem 2, 4, 6 lub 8 GPa. W pracy skupiono się na wyjaśnieniu, czy i w jaki sposób jak parametry procesu wytwarzania wpływają na strukturę krystaliczną materiałów oraz ich właściwości luminescencyjne, jak intensywność emisji jonów Er^{3+} , czas zaniku natężenia luminescencji oraz mechanizm transferu energii pomiędzy aktywnymi jonami Yb^{3+} oraz Er^{3+} . W pracy stwierdzono zmniejszenie się krystalitów tworzących ceramikę wraz ze wzrostem ciśnienia przy jej wytwarzaniu. Wzrost ciśnienia wytwarzania próbek ceramicznych spowodował również polepszenie intensywności emisji oraz wydłużenie czasu zaniku natężenia luminescencji jonów Er^{3+} . Uzyskane wyniki pokazały, iż wytworzone ceramiki $\text{BTBO}:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ są obiecującym materiałem do zastosowań jako konwertery spektralne w nowej generacji półprzewodnikowych ogniw słonecznych.

Ostatnia z cyklu publikacja pt. *Efficient Yb^{3+} emission sensitized by Bi^{3+} excitation in $\text{Bi}_3\text{TeBO}_9:\text{Yb}^{3+}$ phosphors* stanowi kontynuację badań nad luminescencją proszków BTBO wytworzonych metodą Pechiniego, domieszkowanych jonami Yb^{3+} , ale w przypadku tej pracy skupiono się nad procesem konwersji energii z Bi^{3+} do Yb^{3+} . Struktura i morfologia próbek zostały zbadane metodami XRD i SEM z EDX oraz metodą spektroskopii Ramana. W szczególności badane były możliwości użycia matrycy BTBO jako sensybilizatora promieniowania UV, wspomagającego emisję jonów Yb^{3+} w zakresie NIR. Zarówno zmierzone widma emisji jak i wyznaczone czasy zaniku natężenia luminescencji oraz wydajności kwantowe procesu transferu energii wskazują jednoznacznie, iż zaproponowane materiały mogą znaleźć zastosowanie w nowej generacji ogniw słonecznych c-Si.

Podsumowując przedstawiony zbiór publikacji mogę stwierdzić, że zaproponowane do badań materiały zostały poddane kompleksowym badaniom strukturalnym i spektroskopowym, co umożliwiło precyzyjne opisanie mechanizmów odpowiedzialnych za transfer energii pomiędzy matrycą i jonami RE^{3+} oraz między jonami RE^{3+} , skutkujący wzrostem intensywności luminescencji w zakresie NIR. Udało się zatem zrealizować cel pracy i dowieść słuszności postawionej nie wprost tezy, iż badane materiały mają potencjalne możliwości aplikacyjne w technologii fotowoltaicznej, optoelektronice lub fotonice.

Do najważniejszych wyników uzyskanych w ramach realizacji pracy doktorskiej zaliczam:

- Kompleksową charakterystykę struktury proszków BTBO, w tym proszków domieszkowanych jonami RE^{3+} oraz ceramik BTBO: RE^{3+} wytworzonych pod zwiększonym ciśnieniem.
- Wyznaczenie energii fononów proszków i ceramik BTBO.
- Zaproponowanie modeli transferu energii: pomiędzy jonami matrycy Bi^{3+} i jonami domieszki Nd^{3+} (publikacja P2); pomiędzy jonami Bi^{3+} , Yb^{3+} i Er^{3+} (publikacja P3); pomiędzy jonami Bi^{3+} i Yb^{3+} (publikacja P5).
- Uzyskanie materiału o możliwościach aplikacyjnych.

Lektura recenzowanej rozprawy doktorskiej nasuwa mi jednakże kilka pytań i uwag, raczej polemicznych niż krytycznych.

1. Z przedstawionych do recenzji materiałów (przewodnik i publikacje) wynika, iż BTBO domieszkowane jonami ziem rzadkich ma szereg potencjalnych zastosowań, np. w fotowoltaice, optoelektronice lub fotonice. Z punktu widzenia zastosowań ważna jest stabilność termiczna materiałów. Chciałabym się dowiedzieć, czy Doktorant zbadał stabilność termiczną badanych materiałów? A jeśli nie, to czy są dostępne na ten temat dane literaturowe, np. wyniki badań DSC (różnicowa kalorymetria skaningowa), czy DTA (różnicowa analiza termiczna)?

2. Zarówno w przewodniku, jak i w publikacjach wytworzone zmodyfikowaną metodą Pechiniego proszki nazywane są proszkami mikrokrystalicznymi. Jednakże w publikacji P3, korzystając z wyników XRD, metodą Debye'a-Scherrera oszacowano średni rozmiar krystalitów i stwierdzono, że jest on poniżej 60 nm. Wskazano, iż są to rozmiary typowe dla zastosowanej metody. Rozmiary krystalitów w próbkach proszkowych zostały podane również w publikacji P4 i ich wielkość wynosiła 97 nm. Prosiłabym zatem o wyjaśnienie, dlaczego proszki zostały nazwane mikrokrystalicznymi, skoro ich rozmiar wskazuje na to, że są nanokrystaliczne. Mikrokrystalicznymi nazwałabym wielkości ziaren (złożonych z nanokrystalitów) widocznych na obrazach SEM, gdzie np. w publikacji P2 rozmiary ziaren wynosiły od kilku do kilkunastu μm , w publikacji P3 obserwowano ziarna o wielkości od jednego do setek mikrometrów (z rozmieszczonymi na ich powierzchni znacznie mniejszymi ziarnami) w zależności od rodzaju domieszek, a w publikacji P5 stwierdzono różnice w rozmiarach ziaren od 1 do 30 μm .

3. W publikacjach P2 (Tabela 4) i P5 (Tabela 3) zostały podane obliczone i otrzymane eksperymentalnie (metodą EDX) stężenia atomowe próbek. Czy Doktorant mógłby spróbować wyjaśnić przyczynę tych różnic? W publikacji P2 za możliwą przyczynę podano to, iż w

przypadku metody EDX badana jest głównie powierzchnia mikrokryształów (chyba w znaczeniu ziaren proszku BTBO?), a nie ich wnętrze. Dlaczego sygnał miałby zależeć od wielkości mikrokryształicznych ziaren w badanym materiale, jak zasugerowano w publikacji P5? Na podstawie jakich przesłanek Doktorant zakłada zmienny rozkład przestrzenny pierwiastków w krystalicznym ziarnie?

Chciałabym prosić o przedstawienie, w jaki sposób zostały do badań EDX przygotowane próbki i w jaki sposób został przeprowadzony pomiar oraz obliczenia składu?

Wskazane w recenzji uwagi, poczynione zarówno z obowiązku recenzenta, jak i z ciekawości badawczej, w najmniejszym stopniu nie umniejszają wartości rozprawy, którą oceniam bardzo pozytywnie. Mogę śmiało stwierdzić, że praca stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego, dowodzi gruntownej wiedzy teoretycznej i praktycznej Doktoranta w zakresie inżynierii materiałowej, a także umiejętności samodzielnego prowadzenia pracy naukowej. Ponadto uważam, że zaproponowane materiały mają potencjał aplikacyjny, a uzyskane wyniki badań wnoszą istotny wkład w rozwój nauk inżynierijno-technicznych. Podsumowując stwierdzam, że rozprawa doktorska Pana mgr. inż. Taras Zhezhera pt. *Badania właściwości luminescencyjnych mikrokryształicznych materiałów Bi_3TeBO_9 domieszkowanych wybranymi jonami ziem rzadkich* z wyraźnym nadmiarem spełnia prawne wymogi stawiane pracom doktorskim zgodnie z art. 187 ust. 1, 2 i 3 ustawy prawo o szkolnictwie wyższym i nauce z dnia 20 lipca 2018 r. (z późn. zm.) i wnioskuję do Rady Naukowej Dyscypliny Inżynieria Materiałowa Politechniki Poznańskiej o dopuszczenie Doktoranta do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Jednocześnie, biorąc pod uwagę zakres przeprowadzonych prac, uzyskane wyniki, które już zostały poddane naukowej weryfikacji poprzez publikacje w czasopismach takich jak *Journal of Alloys and Compounds*, *Journal of Materials Science*, *Journal of Luminescence* oraz *The Journal of Physical Chemistry C*, wysoki poziom merytoryczny dyskusji wyników, jak również aktualność tematyki pracy i znaczenie aplikacyjne zaproponowanych materiałów, wnioskuję do Rady Naukowej Dyscypliny Inżynieria Materiałowa Politechniki Poznańskiej o wyróżnienie rozprawy doktorskiej.



Barbara Kościelska