

Prof. dr hab. Andrzej J. Wojtowicz.
Instytut Fizyki, Wydział Fizyki,
Astronomii i Informatyki Stosowanej
Uniwersytet M. Kopernika w Toruniu
ul. Grudziądzka 5
87-100 Toruń

Toruń, 27 czerwca 2022 r.

RECENZJA ROZPRAWY DOKTORSKIEJ magistra Volodymyra Tsiumry

Rozprawa doktorska magistra Volodymyra Tsiumry, zatytułowana „Bismuth doped oxide materials suitable for photovoltaic applications and white light generation”, została przygotowana w Instytucie Fizyki Polskiej Akademii Nauk w Warszawie, pod kierunkiem promotora, dra hab. Yaroslava Zhydachevskyy'ego. Niniejsza recenzja tej rozprawy została przygotowana na zlecenie prof. dra hab. Jacka Kossuta i Rady Naukowej Instytutu Fizyki PAN (pismo z dnia 01.04.2022 r).

Ogólna charakterystyka rozprawy

Tematyka rozprawy magistra Volodymyra Tsiumry jest zgodna z podanym wyżej tytułem. Rozprawa jest napisana w języku angielskim. Liczy 137 stron. Składa się z sześciu rozdziałów i podsumowania. Dodatkowo zawiera spis publikacji, wykaz ustnych komunikatów i plakatów konferencyjnych z udziałem autora rozprawy i obszerny (161 pozycji) spis literatury związanej z tematyką rozprawy.

Rozdział 1 zawiera przegląd stanu badań nad materiałami wspomagającymi działanie ogniw fotowoltaicznych i źródeł światła białego. Rozdział 2, najkrótszy, jednostronicowy, to określenie naukowych celów badań Autora. Być może lepiej by było, gdyby rozdział ten znajdował się na początku pracy, w formie wstępu. Tworzyłoby to logiczne ramy i uzasadnienie struktury całej pracy.

Rozdział 3 zawiera opis metod charakteryzacji badanych materiałów i używanych technik eksperymentalnych. Autor opisuje dokładnie te układy eksperymentalne, na których pomiary wykonywał osobiście; głównie w Instytucie Fizyki PAN w Warszawie, ale także, w ramach współpracy PAN i Estońskiej Akademii Nauk, w Instytucie Fizyki Uniwersytetu w Tartu. Pomiary te obejmują stacjonarne widma fotoluminescencji, widma wzbudzenia fotoluminescencji i kinetyki zaników fotoluminescencji oraz widm rozdzielonych w czasie przy wzbudzeniu impulsowym.

W rozdziale tym znajduje się także opis zaproponowanego przez Autora podejścia, w którym wykorzystuje się zmierzone wydajności kwantowe fotoluminescencji donora i akceptora w celu wyznaczenia współczynnika konwersji. W pomiarach wykorzystano kulę całkującą w zestawieniu ze spektrofluorymetrem stosowanym do innych pomiarów spektroskopowych. Jest to interesująca modyfikacja podejścia opisanego w literaturze (Vergeer et al.) i wcześniej w rozprawie (podrozdz. 1.1.3). Bardziej szczegółowo odniosę się do podejścia Autora do problemu współczynnika konwersji w następnej części tej recenzji.

Rozdział 3 zawiera także zestawienie i omówienie próbek badanych w pracy, a także wyniki rentgenowskich badań strukturalnych. Autor odsyła do publikacji których jest na ogół współautorem, a nierzadko pierwszym autorem, opisujących metody otrzymywania większości próbek. Więcej szczegółów podaje dla tych próbek, które otrzymywał osobiście (granat CGGG

czysty i z 5% dodatkiem Bi kosztem Ga). Badania strukturalne przeprowadzono w IF PAN, a szczegółową analizę parametrów strukturalnych przeprowadził prof. Vasylechko z Politechniki Lwowskiej. Analizy mikrostrukturalne wykonano przy pomocy elektronowego mikroskopu skaningowego w IF PAN.

Rozdziały 4, 5 i 6 zawierają wyniki eksperymentalne. Pracę kończy Podsumowanie i spis literatury, a także informacje o dorobku Autora. W szczególności spis wcześniejszych publikacji i konferencyjnych prezentacji jest dość istotny, gdyż część wyników Autora zawartych w pracy była w nich wcześniej opublikowana. Przegląd tych publikacji wskazuje, że mgr Tsiumra jest aktywnym i ważnym członkiem zespołu wnoszącym do publikacji zespołu istotny wkład (jest pierwszym autorem dwóch, a drugim kolejnych trzech publikacji).

Rozprawa jest napisana jasno i przejrzysto; nie mam żadnych uwag co do formy, wykonania rysunków itp.

Merytoryczna analiza zawartości rozprawy.

Z przeglądu stanu badań przedstawionego w podrozdziałach 1.1 i 1.2 rozdziału 1, *Converting phosphors in photovoltaics and solid-state light sources*, wynika, że w obu dziedzinach (fotowoltaika i źródła światła białego oparte na diodach elektroluminescencyjnych), obiecującą opcję stanowi zastosowanie jonu Bi^{3+} . Między innymi z tego powodu, aktywacja Bi jest jednym z głównych wątków tej rozprawy. W związku z tym Autor poświęcił materiałom luminescencyjnym aktywowanym Bi sporo miejsca, m.in. w podrozdz. 1.3. Omawia w nim stan badań nad mechanizmem luminescencji w tych materiałach zwracając uwagę na specyficzne cechy tej luminescencji związane z oddziaływaniem spin-orbita, możliwym efektem Jahn-Tellera i silnym sprzężeniem elektron-fonon. Zwraca też uwagę na komplikacje związane z występowaniem stanu trypletowego a także, dla niektórych materiałów, dwóch rodzajów emisji, UV i VIS. Wysoka wydajność kwantowa tej ostatniej w YVO_4 spowodowała wzrost zainteresowania materiałami aktywowanymi Bi.

W odniesieniu do fotowoltaiki koncepcja i cel pracy polegają na szukaniu możliwości podniesienia wydajności krzemowego ogniwa słonecznego poprzez efektywniejsze wykorzystanie fotonów z krótkofalowej części widma słonecznego. Chodzi o stworzenie warunków, by każdy z tych fotonów, po absorpcji przez jon Bi^{3+} w dodatkowej warstwie nałożonej na ogniwo, miał szansę poprzez kolektywny transfer energii jednocześnie do dwóch jonów Yb^{3+} , wygenerować statystycznie więcej niż jeden foton podczerwony wyemitowany przez jony Yb w kierunku ogniwa. Dałoby to zwiększoną liczbę par elektron-dziura, generowanych w ogniwie, a więc wyższy generowany przez to ogniwo prąd. Oczywiście wybór Yb nie jest przypadkowy; chodzi o wykorzystanie dobrego dopasowania emisji podczerwonej tego jonu do przerwy energii wzbronionych krzemu a także ze względu na dobrze znaną zdolność jonów Yb^{3+} do wzbudzenia kolektywnego. Konsekwentnie, prawie wszystkie badane w ramach tego celu materiały są podwójnie domieszkowane Bi i Yb. Wyjątek stanowi YAG:Ce,Yb , w którym powielenie liczby fotonów podczerwieni miałyby się opierać na kolektywnym transferze energii z jonu Ce^{3+} do jonów Yb^{3+} . Materiałom z tej grupy poświęcony jest obszerny rozdział 4, zawierający wyniki eksperymentalne.

Jak już wspominałem wcześniej, Autor opracował metodę wyznaczania współczynnika konwersji w badanych materiałach, adaptując i rozszerzając metodę zaproponowaną przez Vergeera ze współpracownikami w pracy z 2005 r. W podrozdz. 1.1.3 opisuje metodę w wersji oryginalnej, natomiast w podrozdziale 3.6 przedstawiona jest wersja rozszerzona na ogólniejszy przypadek gdy wydajności kwantowe emisji z jonów donora i akceptora są mniejsze od jedności. Podstawą obu metod są wzory 1.1 i 1.2 z podrozdz. 1.1.3, oraz wzory, trochę nieoczekiwanie, z numerami 2.4 i 2.5. z podrozdziału 3.6.

W obu przypadkach Autor zakłada, że ubytek emisji Bi w próbkach podwójnie domieszkowanych jest spowodowany transferem energii do jonów Yb. Ten ubytek szacuje porównując pola pod całkami z zaników emisji Bi w próbce referencyjnej bez Yb i dla danej próbki domieszkowanej podwójnie Bi i Yb. Oczywiście zaniki te powinny być odpowiednio znormalizowane. Zakładając, że tak jest, można obliczyć średnią całkowitą wydajność kwantową układu Bi + Yb porównując liczbę fotonów wyemitowanych łącznie w danej próbce przez Bi i Yb z liczbą fotonów wzbudających jon Bi. Obliczoną w ten sposób wielkość Autor oznacza symbolem η_{sample} w podrozdz. 1.1.3 i QY_{sample} w podrozdziale 3.6. Jednak wydaje mi się, że wyrażenie, które stosuje Autor (wzór 2.4) w swoim podejściu, w którym uwzględnia rzeczywiste wydajności kwantowe jonów Bi i Yb, nie jest prawidłowe gdyż Autor w pierwszym wyrazie uwzględnia η_{don} , rzeczywistą wydajność kwantową jonu Bi (izolowanego), ale nie uwzględnia jej w wyrazie drugim. Podobnie sytuacja wygląda w podrozdz. 1.1.3, z tym że tam nie ma to znaczenia, gdyż i tak zakłada się że obie wydajności kwantowe, i Bi i Yb, są równe 1. Pierwszy wyraz to liczba fotonów (na jeden foton "słoneczny") wyemitowana w danej próbce przez wzbudzony jon Bi, a więc będzie miał on postać, tak jak pisze Autor:

$$\eta_{\text{don}}(1 - \eta_{\text{ETE}})$$

gdzie η_{ETE} to wydajność transferu energii z donora (Bi) do akceptora (Yb). Na iloczyn obu członów tego wyrażenia można patrzeć jak na prawdopodobieństwo, że jon Bi, który zaabsorbował foton "słoneczny", nie zrelaksuje bezpromieniście ale także NIE przetransferuje swojej energii wzbudzenia do jonów Yb. Jedyne zatem co może zrobić, to wyemitować foton ultrafioletowej luminescencji Bi. Będzie to wobec tego wkład jonu Bi do całkowitej wydajności kwantowej układu rozumianej jako stosunek liczby wyemitowanych fotonów Bi i Yb do całkowitej liczby fotonów "słonecznych" zaabsorbowanych przez jony Bi. Drugi wyraz, który będzie wkładem do tak rozumianej całkowitej wydajności kwantowej układu od podczerwonej luminescencji jonów Yb, powinien wówczas mieć postać:

$$\eta_{\text{don}}\eta_{\text{ETE}}\eta_{\text{acc}}, \text{ a nie: } \eta_{\text{ETE}}\eta_{\text{acc}} \text{ jak pisze Autor.}$$

Przy okazji, krytyka Autora metody Vergeera i współpracowników, str 22, zdanie przed tabelą 1.1, jest chyba nie całkiem uzasadniona; metoda może co prawda nie pozwolić na konkluzję że proces jest kolektywny (mimo, że w rzeczywistości jest kolektywny) ale to może się zdarzyć tylko w przypadku gdy wyznaczona wartość η jest mniejsza od 1. Przyczyną jest wówczas nieuwzględnienie mniejszych od 1 wydajności kwantowych obu jonów.

Jeśli zatem rzeczywiście Autor pominął η_{don} , a nie powinien tego zrobić, to wartościom wyliczonym ze wzoru 2.5 odpowiada nie η , tylko iloczyn η_{don} z i prawdziwa wartość współczynnika konwersji jest w rzeczywistości znacząco większa. Z drugiej strony znaczenie tego faktu nie jest zbyt duże i stanowi właściwie ciekawostkę naukową; to co jest ważne z punktu widzenia zastosowań, to czy ubytek liczby fotonów Bi jest całkowicie i najlepiej z dużą nadwyżką zrekomensowany przez przyrost liczby fotonów Yb. Z dużą, bo przecież wkład do zwiększonej wydajności ogniwa będą mieć tylko te fotony Yb, które zostaną wyemitowane w kierunku ogniwa. Ale muszę z przyjemnością przyznać, że tak naprawdę to nie widzę potrzeby uświadamiania Autorowi tego faktu; jego nacisk na zastosowania nie jest przesadny i co najważniejsze nie pomija okazji, by poczynić różne niby mniej ważne ale interesujące obserwacje związane z fizyką procesów w badanych przez siebie układach. Skoro już piszę o błędach, czy nieścisłościach, to w opisie metody Vergeera i współpracowników w podrozdz. 1.1.3 Autor pisząc o założeniach stanowiących podstawę metody, chyba niesłusznie twierdzi, że potrzebne jest założenie o występowaniu w badanym materiale transferu kolektywnego. Ale możliwym wytłumaczeniem jest tak naprawdę nieporozumienie językowe; być może inaczej, Autor i ja, rozumiemy czasowniki „to occur” i „to exist”. Metoda nie ma w ogóle sensu, jeśli

„the cooperative energy transfer doesn't exist” ale można ją oczywiście stosować, nawet jeśli „the cooperative energy transfer doesn't occur”. Wyznaczony eksperymentalnie współczynnik η nie może być wówczas większy od 1, oczywiście po uwzględnieniu wydajności kwantowych obu jonów.

W podsumowaniu wyników opisanych w rozdz. 4, Autor stwierdza, że proces transferu energii w podwójnie domieszkowanych (Bi, Yb): Gd_2O_3 , YVO_4 , YAM ($Y_4Al_2O_9$) i YAG:Ce, Yb nie ma charakteru kolektywnego; jest to zwykły proces prowadzący do obniżenia częstości emitowanego fotonu. Proces ten może być stosunkowo wydajny i prowadzić do różnych ciekawych efektów; np. w YAM gdzie występują 4 różne położenia Y, konsekwencją domieszkowania Bi jest występowanie czterech różnych emisji Bi, a konsekwencją domieszkowania Yb i występowania transferu Bi – Yb, o różnej wydajności dla różnych centrów, jest zmiana widma emisji Bi dla rosnących koncentracji Yb.

Z kolei dla podwójnie domieszkowanych granatów GGG i YAG Autor stwierdza, że proces kolektywnego transferu energii Bi – Yb występuje, choć całkowita wydajność kwantowa obu emisji Bi i Yb, ze względu na niskie wydajności kwantowe obu jonów nie jest zbyt wysoka. Inny wniosek Autora dotyczy pożądanego dopasowania energetycznego emisji Bi i wzbudzenia Yb. Warunku tego swoistego rezonansu nie spełniają materiały z pierwszej grupy, a spełniają materiały z drugiej grupy, czyli GGG i YAG.

Drugą dziedziną leżącą w polu zainteresowania autora to fosfory wspomagające diody elektroluminescencyjne (LED) w celu uzyskania światła białego o pożądanym zakresie widmowym. Autor przedstawia różne stosowane strategie (fosfory wykorzystujące jony Eu, Tb i Ce jako aktywatory w związkach takich jak tlenki, azotki, siarczki i halogenki). Ze względu na wysokie ceny ziem rzadkich, rosnące znaczenie mają materiały wykorzystujące pierwiastki inne niż pierwiastki ziem rzadkich. Autor wymienia tu Mn i Bi, wskazując na korzystne własności obu tych jonów, takie jak szeroki zakres długości fali emisji różnych materiałów aktywowanych tymi jonami (Mn^{4+} , Mn^{2+} , Bi^{3+}). W ramach tego celu pracy (fosfory wspomagające LEDy; rozwój źródeł światła białego) Autor koncentruje się na materiałach domieszkowanych Bi (podrozdz. 1.3, rozdz. 5) i podwójnie domieszkowanych Bi i Eu (rozdz. 6).

W przypadku Bi badany materiał to granat $Ca_3Ga_2Ge_3O_{12}:Bi$ (CGGG:Bi). Materiał nie jest dobrze poznany i opisany szczególnie w kontekście domieszkowania Bi, a może mieć potencjalne znaczenie jako materiał względnie tani i łatwy technologicznie. Autor przedstawia wyniki szczegółowych badań fotoluminescencji niedomieszkowanego CGGG i CGGG domieszkowanego Bi proponując interpretacje różnych zidentyfikowanych centrów. Domieszkowanie Bi upraszcza trochę sytuację ale nadal występują tam co najmniej trzy różne centra związane z Bi i dodatkowo jest jeszcze podejrzenie, że w materiale występuje druga niepożądana faza (Ca_5GeO_{11}). W niedomieszkowanym GGGG pojawia się też emisja Cr (a może, jak chce Autor, Cr^{3+} lub Mn^{4+}), a także „coś” co Autor nazywa „the broad emission line” (ostre linie w tej emisji występują mniej więcej na 3,15-3,35 eV); raczej nie, ale mimo wszystko sprawdziłbym, czy nie jest to przypadkiem emisja 1,79 eV w drugim rzędzie siatki monochromatora w torze detekcji. Pomiary profili czasowych emisji dla energii fotonu 1,79 i 1,92 eV dają różne czasy zaników co raczej potwierdza interpretację Autora. Autor zamieścił też pomiary profili czasowych (zaników) a także widm rozdzielonych w czasie, niedomieszkowanych i domieszkowanych Bi próbek CGGG, pokazujących występowanie przynajmniej dwóch składowych w każdym wypadku. Ostatnia grupa pomiarów to pomiary temperaturowych zależności czasów zaniku różnych pasm emisji dla różnych energii wzbudzenia. Wyniki przedstawione w tym rozdziale były już publikowane w dwóch pracach z 2021 roku. Autor był odpowiedzialny za syntezę materiałów i wykonanie pomiarów luminescencyjnych. Jest trzecim autorem jednej i drugim kolejnej pracy. Te wyniki,

zróznicowane i z pewnością świadczące o złożonym charakterze fotoluminescencji w tym granacie, Autor podsumował w Konkluzjach do Rozdz. 5. Wylicza wszystkie zidentyfikowane emisje w niedomieszkowanym i domieszkowanym Bi materiale i podaje interpretacje odpowiedzialnych za nie centrów emisji. Choć trudno uznać sprawę za ostatecznie rozwiązana, wykonane przez Autora pomiary i ich interpretacje są prawdopodobne, ciekawe i zgodne z wiedzą na temat materiałów tego typu (tzn innych granatów).

W szczególności zainteresował mnie fakt występowania dwóch do pewnego stopnia „powiązanych” emisji 3,96 i 2,77 eV. Interpretacja Autora, domyślam się, że przedstawiona wcześniej w już opublikowanych pracach [128,129], postuluje dwa stany wzbudzone jonu Bi^{3+} , jeden odpowiedzialny za stosunkowo mało poszerzoną emisję 2,77 eV, oczywiście z małym przesunięciem Stokesa i małym parametrem Huang-Rhysa S i drugą, ze znacznie większym poszerzeniem, przesunięciem Stokesa i parametrem H-S. To co mnie zdziwiło, to pierwszy z tych stanów Autor nazywa RES (rozumiem że to akronim od relaxed excited state), a drugi ekscytonem związanym na Bi, jeśli się nie pogubiłem w oznaczeniach Autora. Pierwszy wydaje mi się raczej słabo zrelaksowany (małe przesunięcie Stokesa, małe S) i naturalną interpretacją wydaje mi się $^3\text{P}_1$ jonu Bi^{3+} , a drugi, ze względu na fakt, że stanem podstawowym i końcowym zarazem dla obu emisji jest $^1\text{S}_0$ mało przypomina ekscyton. W ekscytonie nie tylko elektron ale także dziura, powinny mieć większy udział stanów pasmowych. Mnie ten stan bardziej przypomina stan wzbudzony donora, jakim byłby w tej interpretacji niewzbudzony jon Bi^{3+} , o ile oczywiście jon ten wprowadza poziom w przerwie energii wzbronionych trochę powyżej pasma walencyjnego.

Ta dyskusja nie ma charakteru krytycznego i, moim zdaniem, mieści się w zakresie naturalnych różnic w interpretacjach o niemałej niepewności typowej dla interpretacji opartych na pomiarach spektroskopowych. Moim zdaniem Autor osiągnął cel, którym było zbadanie i zrozumienie mechanizmu luminescencji Bi w tym materiale. Wydaje się także, że szerokie pasma absorpcji dają dużą swobodę jak chodzi o długość fali wzbudzenia, a zróznicowanie i zakres długości fali w emisji, świadczą o potencjalnych możliwościach zastosowań w białych źródłach światła opartych na LEDach.

W rozdz 6 Autor przedstawia wyniki dla dwóch materiałów, granatu $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$, porównując materiał domieszkowany Bi i domieszkowany podwójnie Bi, Eu, i LuNbO_4 , także w dwóch wersjach, $\text{LuNbO}_4:\text{Bi}$ i $\text{LuNbO}_4:\text{Bi}, \text{Eu}$. Potencjalne znaczenie i zarazem cel podwójnego domieszkowania w obu materiałach są oczywiste; Bi daje szerokie pasmo wydajnej emisji w obszarze widzialnym a Eu miałby poprawić jakość barwną fosforu tak by spełniał wymagania dla źródeł światła białego sprzężonych z LEDami. Otrzymane wyniki były publikowane w dwóch pracach, jednej z 2019 i drugiej z 2022 r. Mgr Tsiumra jest współautorem obu tych prac i pierwszym autorem pracy z 2019 r.

Wyniki eksperymentalne w zasadzie potwierdzają te przewidywania, choć rzeczywisty stan jest bardziej skomplikowany. W GGG w temperaturze pokojowej występuje jedno pasmo emisji (480 nm) ale w niskich temperaturach pojawia się drugie pasmo z maksimum około 605 nm. Dla niskiej koncentracji Bi w temperaturze pokojowej pojawiają się krótkofalowe (niebieskie) linie Tb co świadczy o niskiej koncentracji Tb. Oba pasma emisji Bi mają swoje charakterystyczne pasma w widmie wzbudzenia co umożliwia ich niezależne badania, które Autor wykonał (parametry są zebrane w tabeli 6.1.). Autor wykonał także pomiary zależności natężenia luminescencji Bi od koncentracji jonów Bi dla obu pasm, oraz zależności temperaturowe dla przypadku wzbudzenia stacjonarnego i rozdzielonego w czasie.

Dodatkowe domieszkowanie Eu powoduje pojawienie się typowej czerwonej emisji Eu ($^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_{1,2}$) Podobnie jak dla GGG:Bi, w próbkach GGG:Bi, Eu występują także linie niebieskiej emisji Tb. Przy wzbudzeniu w pasma absorpcji obu centrów Bi występują obie emisje Bi i

emisja Eu. Występowanie emisji Eu przy wzbudzeniu w pasma absorpcji Bi potwierdza występowanie transferu energii Bi – Eu. Ciekawe są też temperaturowe zależności natężenia emisji Bi (dla próbek GGG:Bi i GGG:Bi, Eu, domieszkowanie Eu nie ma wpływu) i emisji Eu przy wzbudzeniu w pasmo absorpcji Bi i Eu (nie duże różnice), które można łatwo zrozumieć zakładając, że tłumienie bezpromieniste w jonach Bi i Eu ma różny charakter i że proces transferu nie konkuruje z przejściami bezpromienistymi w jonach Bi, a więc raczej ma charakter promienisty. Wniosek ten potwierdzają pomiary zaników; porównanie zaników emisji Bi w próbkach domieszkowanych Bi i Bi, Eu pokazuje brak wpływu obecności Eu na zaniki emisji Bi. Zaniki emisji Eu nie pokazują także składowej z czasem narastania równym czasowi zaniku emisji Bi. Składową taką obserwuje się natomiast w próbce w której występuje Tb przy wzbudzeniu dla którego obserwuje się emisję Tb. Świadczy to o występowaniu bezpromienistego transferu pomiędzy jonami Tb i Eu.

By zweryfikować możliwości zastosowania GGG:Bi, Eu jako fosforu do wLEDów, Autor dodatkowo wykonał pomiary wydajności kwantowej QY, współrzędnych CIE i współczynnika odwzorowania barw CRI. Najwyższa osiągnięta wartość CRI wynosiła 87%. Zmierzone parametry zebrane są w dwóch tabelach, 6.2 i 6.3.

Druga część rozdziału 6, oznaczona numerem 6.2, jest poświęcona LuNbO₄:Bi, Eu (niobian lutetu). LuNbO₄ domieszkowany Bi był wcześniej badany i wyniki były publikowane w pracy [127], której mgr Tsiumra jest współautorem. Autor twierdzi, i nie znalazłem powodu, by mu nie wierzyć, że LuNbO₄:Bi, współdomieszkowany Eu, a nawet więcej, jakkolwiek z ziem rzadkich, nie był wcześniej badany i publikowany, co dodaje znaczenia pracy Autora. Wzbudzenia są selektywne i dla odpowiednio dobranych długości fal, dopasowanych do odpowiednich pasm w widmie wzbudzenia, widma emisji pokazują pasmo emisji własnej charakterystyczne dla niedomieszkowanego LuNbO₄, oraz przesunięte w stronę podczerwieni podwójne pasmo emisji Bi i w końcu liczne linie czerwonej, niebieskiej i zielonej emisji, charakterystyczne dla Eu i Tb. Widmo wzbudzenia emisji Eu pokazuje pasmo z maksimum około 2.3 eV, o którym Autor nic nie pisze, a które może być pasmem charge transfer (CT) Eu, co świadczyłoby o istnieniu quasi-stabilnego Eu²⁺ z głębokim poziomem akceptorowym raczej obsadzonym przez dziurę w niewzbudzonej próbce (poziom Fermiego nie wyżej niż 2.3 eV nad pasmem walencyjnym).

Widma fotoluminescencji i widma wzbudzenia fotoluminescencji pokazują, że możliwości manipulowania kolorem emisji poprzez zmianę długości fali światła wzbudzającego są znaczne. Pomiary widm wzbudzenia, a także pomiary widm fotoluminescencji dla próbek o różnej nominalnej koncentracji Eu wskazują, jak podkreśla Autor, na wydajny transfer bezpromienisty energii do Eu zarówno dzięki nakładaniu się emisji własnej grupy NbO₄³⁻, którą wcześniej Autor interpretuje jako ekscytony samospełnione STE, na linie absorpcji Eu, a także poprzez taki sam mechanizm związany z położeniem mało zresztą różniących się emisji charakterystycznych dla Bi. Wydaje się, że ta interpretacja jest bardzo prawdopodobna; myślę, że chyba w każdym wypadku, gdy udało się zmierzyć fotoEPR i określić geometrię centrum emisji własnej w tlenkach, okazywało się, że jest z nią związany defekt własny w postaci dziury zlokalizowanej na tlenie, O¹⁻, tzw mały polaron. Absolutnie nie robię zarzutu z tego powodu, że Autor takich pomiarów nie wykonał, ale byłoby bardzo interesujące porównać widma radioluminescencji przy wzbudzeniu promieniowaniem jonizującym z widmami Autora. Jest bardzo prawdopodobne, że wystąpiłaby bardzo silna emisja własna STE, trochę mniej oczywiste, ale raczej też, emisje Bi, natomiast pozostaje otwartą sprawą mechanizmu transferu energii do Eu, ze względu na znaną tendencję tego jonu do quasi-stabilnego stanu ładunkowego 2+.

Wyniki eksperymentalne uzupełniają pomiary zależności temperaturowych emisji Eu i Bi w próbkach domieszkowanych Bi i Eu, lub tylko Bi. Autor wyznacza "temperatury połówkowe" i

energii aktywacji termicznej dla obu przypadków i wyciąga oczywisty wniosek, że przyczyną jest termiczne tłumienie emisji własnej i związanej z Bi dla stosunkowo niskich temperatur. Oczywiście wniosek ten jest słuszny, od siebie dodałbym jeszcze, że jeśli przyjmujemy, że obie emisje pochodzą z rekombinacji elektronów z dziurami samospułakowanymi albo związanymi na Bi, to wyznaczone przez Autora energie aktywacji byłyby po prostu głębokościami odpowiednich poziomów w pobliżu pasma walencyjnego, a może raczej energiami aktywacji hoppingowego transportu dziur.

No i, przynajmniej jakościowo, można zrozumieć różnicę pomiędzy względnie słabym termicznym tłumieniem emisji Eu (Rys. 6.18a) i Bi (Rys. 6.18b i c), oczywiście przy założeniu quasi-stabilności stanu Eu^{2+} , jako skutku rozdzielania ładunku uniemożliwiającego rekombinację promienistą.

Przyjmując ten punkt widzenia, trochę szkoda, że Autor pomiary profili czasowych (Rys. 6.20) wykonał tylko dla jednej temperatury i to na dodatek stosunkowo niskiej dla której, jak wynika z Rys. 18, niewiele się dzieje. Z drugiej strony niska temperatura daje być może duży kontrast pomiędzy krótkimi i długimi czasami. Wydaje mi się także, że Autor pomylił się w podpisie pod rysunkiem, zamieniając kolory. Tym niemniej pomiary przedstawione na tym rysunku potwierdzają transfer bezpromienisty z centrów STE i Bi do Eu (początkowa faza szybkiego zaniku), a wolny zanik emisji Eu po wyświeceniu populacji wzbudzonych centrów STE i Bi wynika z separacji ładunku (Eu^{2+} i STH oraz Bi^{4+} , lub raczej kompleks ($\text{Bi}^{3+} + \text{STH}$), gdzie STH to samospułakowana dziura na jednym z jonów tlenu w najbliższym otoczeniu jonu Bi^{3+}). Dla jonów Tb (panel c na Rys. 16.21) wytłumaczenie Autora (transfer do Eu) wydaje się bardzo prawdopodobne. Wzbudzone jony Tb tworzą się w wyniku rekombinacji w trakcie wzbudzenia i zanikają wskutek emisji (dzięki czemu je widzimy) i wskutek transferu do Eu co powoduje krótszy niż własny czas zaniku. Dla wyższych temperatur rosnąca ruchliwość dziur powinna poprzez intensywniejszą rekombinację z Eu^{2+} przyspieszyć zaniki emisji Eu^{3+} . Wzbudzenie jonów Tb może także zachodzić przez transfer promienisty, wydaje mi się, że widać to bezpośrednio jako "ubytki" w pasmach emisji STE i Bi np na Rys. 6.15, gdzie "ubytek" nieźle koreluje się z linią w widmie wzbudzenia emisji Eu odpowiadającą jednej z niebieskich linii Tb. Widać takie efekty także na widmach z Rys. 6.16. Wyjaśnienie tych efektów, przede wszystkim potwierdzenie ich występowania, skorelowanie ich ze strukturą poziomów elektronowych jonu Tb^{3+} byłoby bardzo interesujące.

Podobnie jak dla GGG:Bi i GGG:Bi, Eu w celu weryfikacji możliwości zastosowania $\text{LuNbO}_4:\text{Bi}$, Eu jako fosforu do wLEDów, Autor wykonał pomiary wydajności kwantowej QY, i parametrów charakteryzujących własności barwne tego materiału przedstawione na Rys. 6.23. i zebrane w tabeli 6.4.

Rozdział 6 zakończony jest podsumowaniem (Conclusions to Chapter 6), w którym Autor powtarza konkluzje przedstawione wcześniej w trakcie prezentacji danych. .

Rozprawę kończy krótkie Podsumowanie, zestawienie publikacji i prezentacji konferencyjnych, związanych z tematyką rozprawy oraz Bibliografia. Zestawienie publikacji i prezentacji ujmuje 12 publikacji, 4 prezentacje ustne i 4 postery. Bibliografia liczy 161 pozycje; tak naprawdę jest ich 160, gdyż zauważyłem jedną pozycję wyliczoną dwukrotnie, [79] i [120].

Uwagi końcowe i konkluzja.

Rozprawa zawiera bardzo dużą ilość wyników eksperymentalnych, które są przez Autora interpretowane i wykorzystane do opisu przebiegu procesów fizycznych w badanych materiałach, jakościowo a w przypadku kolektywnego transferu energii do dwóch jonów Yb, także ilościowo. Autor wykorzystał prosty model, który jest uogólnioną wersją modelu wcześniej zaproponowanego i opisanego w literaturze. Uważam, że rozprawa nie tylko spełnia

kryteria sformułowane w ustawie z 14 marca 2003 roku dla prac doktorskich, ale także zasługuje na wyróżnienie. W związku z tym rekomenduję Radzie Naukowej Instytutu Fizyki PAN dopuszczenie magistra Volodymyra Tsiumrę do dalszych etapów przewodu doktorskiego a także stawiam wniosek o wyróżnienie jego rozprawy.

A. Wojtowicz