

Autoreferat

dr inż. Jacek M. Żmojda

Politechnika Białostocka
Wydział Elektryczny
ul. Wiejska 45D, 15-351 Białystok
j.zmojda@pb.edu.pl

Spis treści:

1. Imię i nazwisko.....	3
2. Posiadane dyplomy, stopnie naukowe/artystyczne - z podaniem nazwy, miejsca i roku ich uzyskania oraz tytuł rozprawy doktorskiej.....	3
3. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych/artystycznych.....	3
4. Wskazanie osiągnięcia wynikającego z art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. nr 65, poz. 595 ze zm.):.....	4
4.1. Tytuł osiągnięcia naukowego	4
4.2. Wyszczególnienie pozycji osiągnięcia naukowego	4
4.3. Omówienie jednotematycznego cyklu prac wchodzących w zakres habilitacji.....	5
A) <i>Luminescencja szkieł antymonowo-germanianowych SGS w zakresie widzialnym</i>	7
B) <i>Wpływ modyfikacji szkieł antymonowo-germanianowych na profil widma luminescencji przy jednoczesnym zachowaniu ich właściwości optycznych i termicznych</i>	10
C) <i>Efekt plazmonowy w szklach antymonowo-germanianowych</i>	14
5. Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo – badawczych.....	27
A) <i>Przebieg pracy naukowej przed uzyskaniem stopnia doktora nauk technicznych</i>	27
B) <i>Przebieg pracy naukowej po uzyskaniu stopnia doktora nauk technicznych</i>	28
C) <i>Posumowanie dorobku naukowego</i>	30

1. Imię i nazwisko

Jacek Mariusz Żmojda

2. Posiadane dyplomy, stopnie naukowe/artystyczne - z podaniem nazwy, miejsca i roku ich uzyskania oraz tytuł rozprawy doktorskiej

22.06.2006 - magister inżynier

Wydział Elektryczny Politechniki Białostockiej, specjalność optoelektronika

Praca magisterska:

„Pomiar właściwości luminescencyjnych szkieł optycznie aktywnych”

Promotor dr Dominik Dorosz

24.11.2011 - doktor nauk technicznych

Wydział Elektryczny Politechniki Białostockiej, specjalność elektronika

Rozprawa doktorska:

„Opracowanie światłowodu aktywnego domieszkowanego jednocześnie dwoma lantanowcami”

Promotor prof. dr hab. inż. Jan Dorosz

3. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych/artystycznych

2009 – 2010 asystent naukowy w Katedrze Promieniowania Optycznego Politechniki Białostockiej

2010 – 2011 asystent naukowo-dydaktyczny w Katedrze Optoelektroniki i Techniki Światłowej Politechniki Białostockiej

od 2012 adiunkt w Katedrze Elektroenergetyki, Fotoniki i Techniki Światłowej Politechniki Białostockiej

4. Wskazanie osiągnięcia wynikającego z art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. nr 65, poz. 595 ze zm.):

4.1. Tytuł osiągnięcia naukowego

Jako osiągnięcie naukowe, w rozumieniu art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. nr 65, poz. 595 z późn. zm.) będące podstawą do wszczęcia i przeprowadzenia postępowania habilitacyjnego, habilitant przedstawia cykl publikacji powiązanych tematycznie ujętych pod wspólnym tytułem:

**„Kształtowanie właściwości luminescencyjnych szkieł antymonowo-germania-
nowych na potrzeby współczesnej fotoniki światłowodowej”**

4.2. Wyszczególnienie pozycji osiągnięcia naukowego

Cykl publikacji powiązanych tematycznie tworzących wskazane osiągnięcie naukowe:

- H1. J. Żmojda**, D. Dorosz, M. Kochanowicz, P. Miluski, J. Dorosz, *White upconversion in Yb³⁺/Tm³⁺/Ho³⁺ co-doped antimony-germanate glasses*, Acta Physica Polonica A 124, 598-601 (2013), [IF= 0,604][pkt. MNiSW = 15]
- H2. M. Kochanowicz**, D. Dorosz, **J. Żmojda**, P. Miluski, J. Dorosz, J. Pisarska, W. A. Pisarski, *Upconversion emission in antimony-germanate double-clad optical fiber co-doped with Yb³⁺/Tm³⁺ ions*, Optical Materials 41, 108-111, (2015), [IF = 2,183] [pkt. MNiSW = 30]
- H3. J. Żmojda**, M. Kochanowicz, P. Miluski, J. Dorosz, J. Pisarska, W. A. Pisarski, D. Dorosz, *Investigation of upconversion luminescence in antimony-germanate double-clad two cores optical fiber co-doped with Yb³⁺/Tm³⁺ and Yb³⁺/Ho³⁺ ions*, Journal of Luminescence 170, 795-800, (2016), [IF=2,686] [pkt. MNiSW = 35]
- H4. J. Żmojda**, M. Kochanowicz, P. Miluski, G. C. Righini, M. Ferrari, D. Dorosz, *Investigation of upconversion luminescence in Yb³⁺/Tm³⁺/Ho³⁺ triply doped antimony-germanate glass and double-clad optical fiber*, Optical Materials 58, 279-284, (2016), [IF=2,238] [pkt. MNiSW = 30]
- H5. J. Żmojda**, M. Kochanowicz, P. Miluski, M. Leśniak, M. Sitarz, W. Pisarski, J. Pisarska, D. Dorosz, *Effect of GeO₂ content on structural and spectroscopic properties of antimony glasses doped with Sm³⁺ ions*, Journal of Molecular Structure 1126, 207-212, (2016), [IF=1,753] [pkt. MNiSW = 20]
- H6. J. Żmojda**, M. Kochanowicz, P. Miluski, A. Baranowska, W. A. Pisarski, J. Pisarska, R. Jadach, M. Sitarz, D. Dorosz, *Optical Characterization of Nano- and Microcrystals of EuPO₄ Created by One-Step Synthesis of Antimony-Germanate-Silicate Glass Modified by P₂O₅*, Materials 10(9), 1059 (2017) [IF=2,467] [pkt. MNiSW = 35]
- H7. J. Żmojda**, M. Kochanowicz, P. Miluski, A. Lukowiak, W. A. Pisarski, J. Pisarska, M. Marciniak, M. Ferrari, G. Righini, M. Sitarz, and D. Dorosz, *Rare-earth doped optical fibers with nano-phase glass-ceramic structures*, in Proc. of IEEE, 18th ICTON, 1-4 (2016) [IF = brak] [pkt. MNiSW = 15], artykuł zaproszony

- H8. J. Żmojda**, P. Miluski, A. Baranowska, R. Jadach, M. Kochanowicz, *Local Field Effect in antimony-germanate glasses co-doped with Rare-Earth ions and silver nanoparticles*, *Photonics Letters of Poland*, 9 (4), 107-109 (2017), [IF = brak] [pkt. MNiSW = 15], artykuł zaproszony
- H9. J. Żmojda**, M. Kochanowicz, P. Miluski, A. Baranowska, A. Basa, R. Jadach, M. Sitarz, D. Dorosz, *The influence of Ag content and annealing time on structural and optical properties of SGS antimony-germanate glass doped with Er³⁺ ions*, *Journal of Molecular Structure* 1160 428-433, (2018) [IF=2,011*] [pkt. MNiSW = 20]
- H10. J. Żmojda**, M. Kochanowicz, P. Miluski, *Nanocomposite antimony-germanate-borate glass fibers doped with Eu³⁺ ions with self-assembling silver nanoparticles for photonic applications*, *Applied Science* 8, 790 (2018) [IF = 1,689*] [pkt. MNiSW = 25], artykuł zaproszony
- H11. J. Żmojda**, M. Kochanowicz, P. Miluski, A. Baranowska, R. Jadach, W. A. Pisarski, J. Pisarska, M. Sitarz, D. Dorosz, *Structural and optical properties of antimony-germanate-borate glass and glass fiber co-doped Eu³⁺ and Ag nanoparticles*, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 201, 1-7, (2018), [IF = 2,880*] [pkt. MNiSW = 30]

*wskaznik IF podany na 2017 rok.

Sumaryczny Impact Factor dla publikacji [H1-H11] wynosi 18,511.

Liczba punktów MNiSzW dla publikacji [H1-H11] wynosi 270.

Precyzyjne określenie mojego wkładu do powstania wyżej wymienionych publikacji przedstawiłem w zał. nr 4, natomiast oświadczenia pozostałych współautorów wymienionych w cyklu prac zestawilem w zał. nr 3.

4.3. Omówienie jednotematycznego cyklu prac wchodzących w zakres habilitacji

Wprowadzenie

Jednym z kierunków badań współczesnej fotoniki są materiały funkcjonalne posiadające właściwości luminescencyjne w zakresie od nadfioletu do środkowej podczerwieni. Umożliwiają one konstruowanie nowych źródeł promieniowania, w tym zarówno laserowego jak i emisji szerokopasmowej, mających zastosowanie w układach zintegrowanych, czujnikach i medycynie. W fotonice szkło, oprócz materiałów krystalicznych i polimerowych, odgrywa szczególną rolę. Wynika to z jego specyficznych cech optycznych i strukturalnych. Jest bowiem materiałem transparentnym w różnych zakresach spektralnych, a jednocześnie amorficznym, co umożliwia proponowanie różnych składów o właściwościach odmiennych niż kryształy. Wprawdzie bezpostaciowość strukturalna zwykle wpływa negatywnie na właściwości optyczne szkieł, ale z drugiej strony sprawia, iż technologia ich wytwarzania jest dużo łatwiejsza i tańsza, co implikuje ich funkcjonalność. Ponadto, szeroki zakres modyfikacji składu szkła pozwala na łatwe wprowadzanie jonów pierwiastków aktywnych (lantanowców), również kilku jednocześnie, umożliwiając w ten sposób kształtowanie właściwości luminescencyjnych i uzyskiwanie nowych materiałów fotonicznych.

Uzyskanie powyższych właściwości polega na oddziaływaniu promieniowania optycznego z jonami lantanowców, które w wyniku wzbudzenia emitują promieniowanie w ściśle określonym zakresie widmowym, zależnym od przejść kwantowych wewnątrz struktury energetycznej danego pierwiastka. Niestety, w praktyce spotykamy się z kilkoma zasadniczymi ograniczeniami związanymi z uzyskaniem wydajnej emisji tj.: 1) wąskim zakresem transmisji widmowej szkła, 2) dużą wartością energii fononów zmniejszającą prawdopodobieństwo przejść promienistych i 3) niską stabilnością termiczną szkieł utrudniającą ich stosowanie w technologii światłowodowej. Dobrym przykładem jest szkło krzemionkowe stosowane w telekomunikacji (np. wzmacniacz EDFA, ang. Erbium Doped Fiber Amplifier) oraz źródłach promieniowania laserowego w zakresie 1-2 μm (światłowodów domieszkowanych jonami Yb^{3+} , Nd^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+}) [1-4]. Pomimo niewątpliwych zalet posiada ono jednak ograniczenia związane z krawędzią absorpcji położoną w zakresie podczerwieni eliminującą zastosowania laserowe powyżej długości fali 2 μm oraz wysoką energią fononów rzędu 1100 cm^{-1} , uniemożliwiająca np. przejścia emisyjne lantanowców w zakresie widzialnym przy wykorzystaniu transferu energii typu donor-akceptor. Stąd też poszukuje się nowych funkcjonalnych osnów szklanych umożliwiających uzyskanie wydajnej emisji promieniowania w zakresie widzialnym oraz w podczerwieni (powyżej 2 μm). Do najbardziej perspektywicznych szkieł optycznych, które stanowią alternatywę w wymienianych zakresach zalicza się układy wieloskładnikowe na bazie tlenków, fluorków oraz chalkogenidków [5-9]. W szczególności szkła beztlenowe wydają się od wielu lat dobrym rozwiązaniem, gdyż posiadają szerokie okno transmisji (nawet do 20 μm) i jedną z najniższych energii fononów (350-500 cm^{-1}). Wciąż jednak droga technologia wytwarzania, duża toksyczność związków, mała wytrzymałość mechaniczna oraz stabilność termiczna silnie ograniczają ich praktyczne wykorzystanie do wytworzenia światłowodów włóknistych [9, 10]. W efekcie wiele grup badawczych na świecie koncentruje swoje poszukiwania w kierunku szkieł tlenkowych i tlenkowo-fluorkowych [7, 11-14].

Szczególną uwagę zwraca problematyka wytwarzania osnów szklanych zawierających związki o skrajnie różnej energii fononów. Zabieg ten z jednej strony pozwala na uzyskanie wyższej sprawności przejść kwantowych w ośrodku (obecność drgań niskofononowych), z drugiej natomiast (drgania wysokofononowe) zapewnia wzrost stabilności termicznej oraz sztywności mechanicznej opracowywanej matrycy. Ponadto połączenie różnych związków szkłotwórczych prowadzi do większej separacji jonów ziem-rzadkich w szkło, co pozwala na efektywne poszerzenie widma emisji spontanicznej [15].

W grupie szkieł tlenkowych, szeroko analizowane były osnowy na bazie antymonu, co wiązało się z ich dobrą odpornością chemiczną, niską energią fononów (600 cm^{-1}) oraz szerokim oknem transmisyjnym (300 - 5000 nm) [16-21]. Jednakże, mała zdolność szkłotwórcza Sb_2O_3 uniemożliwia jego wykorzystanie do wytworzenia szkła w postaci monolitycznej, istotnie z punktu praktycznego wykorzystania w aplikacjach fotonicznych. Rozwiązaniem tego problemu, a zarówno główną zaletą tlenku antymonu jest jego zdolność do łączenia się z szeroką gamą składników szkłotwórczych (Ge^{4+} , Si^{4+} , P^{5+} , B^{3+}), dzięki czemu wzrasta stabilność termiczna takich szkieł i mogą one zostać wykorzystane do produkcji włókien optycznych. Inną ciekawą zaletą tlenku antymonu (III, V) jest możliwość wykorzystania go jako reagentu do redukcji termochemicznej jonów metali szlachetnych. Dzięki temu w szklach antymonowych możliwa jest redukcja jonów srebra Ag^+ do postaci nanocząstek Ag^0 bezpośrednio

w procesie topienia masy szklistej. W ten sposób uzyskuje się relatywnie tanią i prostą metodę otrzymywania materiałów wykazujących efekt plazmonowy [22, 23].

Z kolei, szkła germanianowe należą do grupy współczesnych materiałów optycznych, które charakteryzują się korzystnymi właściwościami fizykochemicznymi i optycznymi, takimi jak: zredukowana w stosunku do szkieł krzemionkowym energia fononów (800 cm^{-1}), szerokie okno transmisyjne od zakresu widzialnego (VIS) do średniej podczerwieni (MID - IR) ok. $5,5\text{ }\mu\text{m}$ oraz możliwość wprowadzania wysokiej koncentracji jonów ziem rzadkich bez efektu krystalizacji lub separacji fazowej (do ok. 2% mol.). Ponadto, właściwości optyczne tych szkieł stosunkowo słabo zależą od temperatury, a ich szczególnie wysoka stabilność termiczna ma istotne znaczenie w technologii światłowodów aktywnych oraz falowodów planarnych, co jest przedmiotem ciągłych badań w wiodących ośrodkach naukowych na świecie [12, 14, 24-26].

Moje badania wpisują się w obecny nurt poszukiwań nowych szkieł aktywnych charakteryzujących się wskazanymi kryteriami aplikacyjnymi wymaganymi we współczesnej fotonice. Nadrzędnym celem prowadzonych prac było osiągnięcie założonych właściwości luminescencyjnych, a mianowicie uzyskanie wielobarwnej emisji w zakresie widzialnym powstałej na drodze transferu energii z konwersją wzbudzenia, kształtowanie profilu widma emisji pod wpływem modyfikacji osnowy czy uzyskaniu efektu plazmonowego. Mając to na uwadze zaproponowałem wykorzystanie matrycy szklistej opartej na tlenkach antymonu i germanu. Wybór ten, obok dobrej stabilności termicznej wymaganej w technologii światłowodów, wynikał z niskiej energii fononów opracowanych szkieł, umożliwiającej ich domieszkowanie i współdomieszkowanie jonami lantanowców. Ponadto, dodatkowa modyfikacja w postaci układów szkło-ceramicznych czy zawierających metaliczne nanocząstki srebra, pozwoliła na efektywne kształtowanie widm luminescencji w zakresie widzialnym.

Prezentowany autoreferat zawiera rezultaty moich prac nad kształtowaniem właściwości luminescencyjnych szkieł antymonowo-germanianowych określone w celu osiągnięcia następujących cech funkcjonalnych:

- uzyskanie emisji promieniowania w zakresie widzialnym na drodze procesów relaksacji stokesowskiej oraz anty-stokesowskiej;
- określenia wpływu modyfikacji szkieł antymonowo-germanianowych na profil widma luminescencji przy jednoczesnym zachowaniu ich właściwości optycznych i termicznych;
- uzyskania efektu plazmonowego na skutek redukcji termochemicznej jonów srebra w wytworzonych szklach antymonowo-germanianowych domieszkowanych lantanowcami i włóknach szklanych.

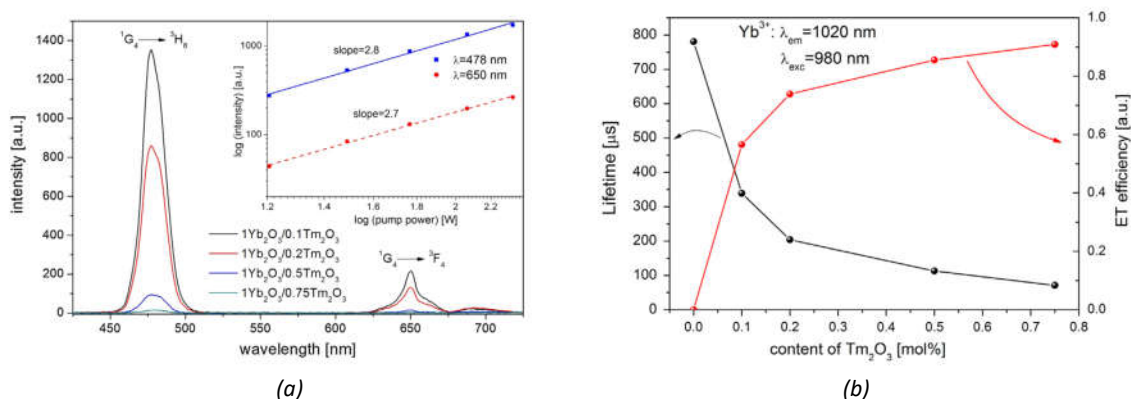
A) Luminescencja szkieł antymonowo-germanianowych SGS w zakresie widzialnym

Nadrzędnym celem moich badań po uzyskaniu stopnia doktora było opracowanie stabilnego termicznie szkła o właściwościach optycznych umożliwiającego uzyskanie efektywnej emisji w zakresie widzialnym wykorzystując proces konwersji wzbudzenia w górę (z ang. up-conversion). W ramach prowadzonych badań opracowałem nowe szkło antymonowo-germanianowe (SGS), składające się z tlenków szklotwórczych $\text{Sb}_2\text{O}_3 - \text{GeO}_2 - \text{SiO}_2$ oraz modyfikatorów Al_2O_3 i Na_2O . Szkła te współdomieszkowałem następującymi układami domieszek jo-

nów lantanowców: $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$, $\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ oraz $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ [H1-H4]. W każdym analizowanym układzie jony iterbu pełnią rolę donora, które przekazując energię wzbudzenia do pozostałych jonów akceptora (Tm^{3+} , Ho^{3+}) w procesach transferu donor \rightarrow akceptor prowadzą do obsadzenia górnych poziomów energetycznych jonów tulu i holmu. Zaproponowane współdomieszkowanie posiada również wiele istotnych zalet m.in. uzyskanie konwersji wzbudzenia poprzez wykorzystanie komercyjnie dostępnej wysokoenergetycznej diody laserowej generującej promieniowanie w zakresie bliskiej podczerwieni (976 nm), co upraszcza przyszłe wykorzystanie i integrację wytworzonych szkieł w strukturach fonicznych. Co więcej, procesy konwersji wzbudzenia w górę umożliwiają uzyskanie przejść promienistych o energii większej niż energia wzbudzenia, obserwowanej jedynie w materiałach o niskiej energii fononów, gdzie zminimalizowany jest niekorzystny wpływ przejść bezpromienistych. Ponadto, wykorzystując współdomieszkowanie więcej niż dwoma jonami ziem rzadkich możliwe jest uzyskanie emisji promieniowania jednocześnie w kilku pasmach luminescencji w zakresie widzialnym (ang. multicolour emission).

Powyższe założenia były motywacją moich badań nad nowymi szkami antymonowo-germanianowymi, które posiadają wysoką stabilność termiczną wymaganą w technologii światłowodów, niską energię fononów oraz właściwości optyczne niezbędne do realizacji emisji promieniowania w procesach konwersji energii wzbudzenia do wyżej położonych poziomów energetycznych.

W ramach prac nad układem $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ w pierwszym kroku zoptymalizowałem eksperymentalnie zawartość molową jonów ziem rzadkich w celu uzyskania emisji w zakresie widzialnym [H2]. Wytworzyłem serię szkieł o stałej zawartości jonów iterbu (1% mol) oraz różnej zawartości jonów tulu (0,1 do 0,75% mol). Na podstawie analizy zmian natężenia sygnału luminescencji przy długości fali 478 nm oraz 650 nm odpowiadających przejściom kwantowym ${}^1\text{G}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$ oraz ${}^1\text{G}_4 \rightarrow {}^3\text{F}_4$ w strukturze jonów tulu wykazałem, iż dla układu domieszek w stosunku 1% mol $\text{Yb}_2\text{O}_3/0,1\%$ mol Tm_2O_3 występuje najsilniejsza linia emisji wynikająca z efektywnego transferu energii pomiędzy jonami Yb^{3+} i Tm^{3+} (rys. 1a).

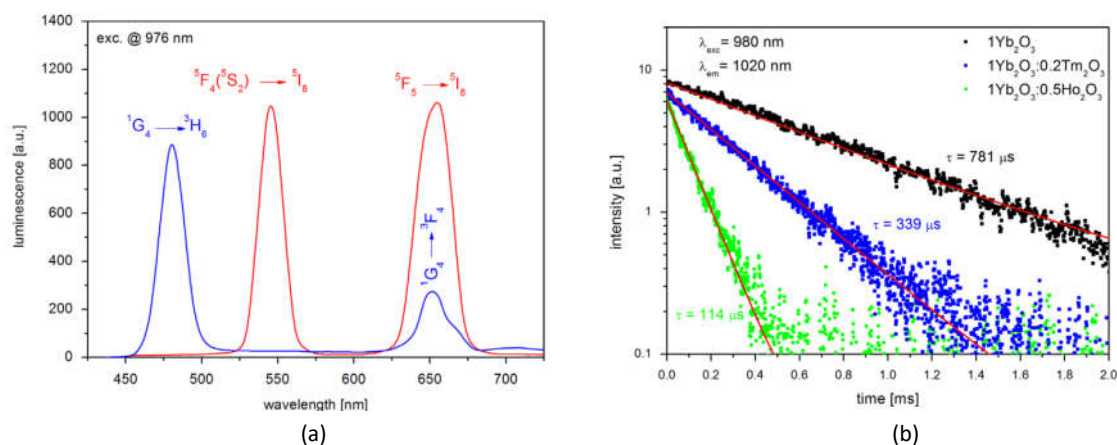


Rysunek 1. Widma luminescencji szkieł antymonowo-germanianowych współdomieszkowanych jonami Yb^{3+} i Tm^{3+} (a) oraz wpływ koncentracji jonów Tm^{3+} (b) na czas zaniku luminescencji i sprawność transferu energii $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Tm}^{3+}$.

Badania nad sprawnością transferu energii $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Tm}^{3+}$ w opracowanym szkłe przeprowadziłem wykorzystując pomiar czasu zaniku luminescencji donora (Yb_2O_3) w funkcji koncentracji jonów akceptora (Tm_2O_3). W układzie domieszek 1% mol $\text{Yb}_2\text{O}_3/0,75\%$ mol Tm_2O_3 uzyskałem sprawność transferu energii na poziomie 90%. Natomiast w układzie o najwyższym natężeniu

emisji (1% mol Yb_2O_3 /0,1% mol Tm_2O_3) poziom ten wyniósł około 60% (rys. 1b). Należy podkreślić, że zarejestrowana luminescencja osiągnięta była w wyniku procesu apkonwesji. Ponadto efekt ten związany jest ściśle z samym mechanizmem transferu energii (donor-akceptor), który w tym przypadku zachodzi w głównej mierze bezpromieniście z udziałem fononów (PAET – phonon-assisted energy transfer). Stało się to możliwe do osiągnięcia poprzez zastosowanie opracowanego szkła o kontrolowanym rozkładzie energii fononów. Kolejnym aspektem była optymalizacja koncentracji jonów akceptora (Tm^{3+}). Jej wzrost zmniejsza średnią odległość międzyjonową pomiędzy donorem a akceptorem, stąd sprawność procesu transferu energii wzbudzenia jest większa. Nie jest to łatwe do osiągnięcia, gdyż znacznym ograniczeniem w przypadku innych szkieł jest całkowita koncentracja domieszek aktywnych, powyżej której dochodzi do efektu klasterowania i w efekcie gaszenia luminescencji. W badanym przypadku dla zawartości Tm_2O_3 powyżej 0,1% mol całkowita koncentracja jonów domieszki (Yb^{3+} i Tm^{3+}) jest na tyle wysoka, iż prowadzi w większym stopniu do procesów migracji energii typu donor \leftrightarrow donor oraz wstecznego transferu energii ($\text{Yb}^{3+}\leftarrow\text{Tm}^{3+}$) we wszystkich kanałach emisji promienistej.

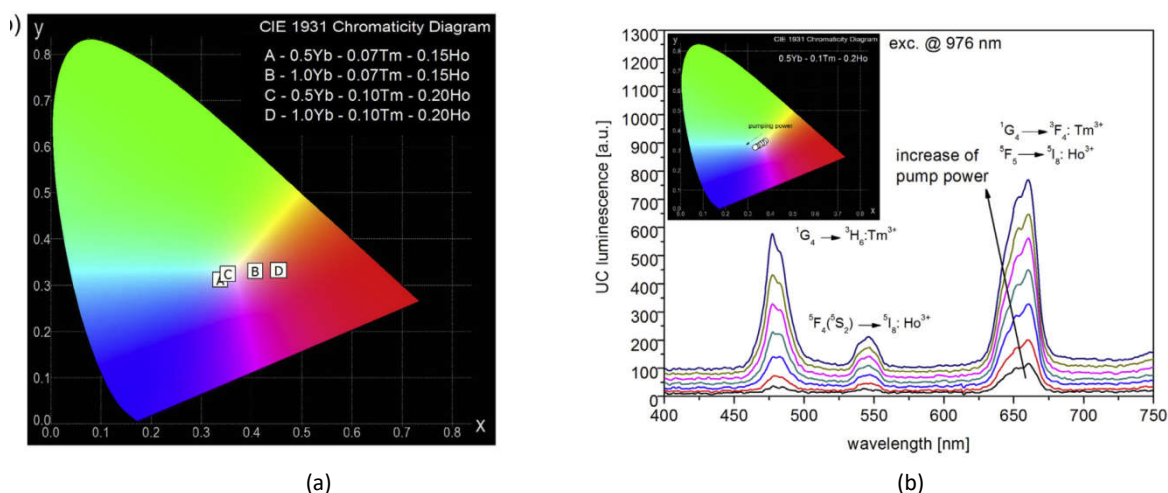
Jednocześnie prowadziłem badania nad współdomieszkowaniem szkieł SGS układem $\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$, który na skutek wzbudzenia promieniowaniem o długości fali w paśmie 976 nm charakteryzuje się emisją w zakresie widzialnym w pasmach o długościach fali 545 nm oraz 655 nm odpowiadających przejściom ($^5\text{S}_2+^5\text{F}_4$) \rightarrow $^5\text{I}_8$ oraz $^5\text{F}_5\rightarrow^5\text{I}_8$. Analogicznie do układu $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ eksperymentalnie określiłem optymalną koncentrację domieszek na poziomie 1% mol Yb_2O_3 /0,5% mol Ho_2O_3 . W analizowanym przypadku określiłem również sprawność transferu energii pomiędzy iterbem a holmem, która wyniosła 85%. W porównaniu do szkieł współdomieszkowanych 1% mol Yb_2O_3 /0,1% mol Tm_2O_3 większa wartość sprawności wynika z większej koncentracji jonów holmu (0,5% mol). Na tej podstawie stwierdziłem, iż jony holmu ze względu na swoją strukturę poziomów energetycznych charakteryzują się niższą sprawnością transferu energii z udziałem fononów, niż ma to miejsce w przypadku jonów tulu (rys. 2b).



Rysunek 2. Zestawienie widm luminescencji szkieł antymonowo-germanianowych współdomieszkowanych jonami $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ oraz $\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ (a) oraz czasy zaniku luminescencji donora Yb^{3+} (b) uzyskane w wytworzonych szkiełach o maksymalnym poziomie sygnału luminescencji.

Charakterystyka widm luminescencji (rys. 2a) wywołanej konwersją energii wzbudzenia w obu układach współdomieszkowanych ($\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ i $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$) skłoniła mnie do opracowania szkieł współdomieszkowanych jednocześnie trzema jonami ziem rzadkich

$\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ [H1, H4]. W układzie tym dzięki wykorzystaniu dwóch kanałów transferu energii z konwersją wzbudzenia pomiędzy jonami Yb^{3+} i Tm^{3+} oraz Yb^{3+} i Ho^{3+} , uzyskane widmo luminescencji w zakresie widzialnym składa się z trzech pasm emisyjnych odpowiednio przy długości fali 478 nm ($\text{Tm}^{3+}: {}^1\text{G}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$), 545 nm ($\text{Ho}: {}^5\text{S}_2 + {}^5\text{F}_4 \rightarrow {}^5\text{I}_8$) oraz 650 nm (złożenie przejść $\text{Ho}^{3+}: {}^5\text{F}_5 \rightarrow {}^5\text{I}_8$ oraz $\text{Tm}: {}^1\text{G}_4 \rightarrow {}^3\text{F}_4$). W efekcie zmieszania barw odpowiadających poszczególnym przejściom emisyjnym uzyskałem materiał optyczny, który pod wpływem wzbudzenia promieniowaniem lasera o długości fali 976 nm, charakteryzuje się emisją promieniowania zbliżoną do światła białego (rys. 3). Na podstawie przeprowadzonych badań nad optymalizacją zawartości molowej jonów ziem rzadkich zauważyłem, iż zarówno dla różnych stosunków stężeń jonów akceptora (Tm^{3+} i Ho^{3+}) [H1] jak również jonów donora (Yb^{3+}) [H4] profil widma luminescencji jest różny. W tym celu przeprowadziłem optymalizację koncentracji domieszek oraz ich wzajemnej relacji określając, iż dla szkielec SGS współdomieszkowanych molowo 0,5% mol Yb_2O_3 /0,1% mol Tm_2O_3 /0,2% mol Ho_2O_3 wyznaczone współrzędne chromatyczne (rys. 3a) wynoszą odpowiednio $x=0,34$ i $y=0,32$, oraz są zbliżone do współrzędnych iluminatu A ($x=0,33$; $y=0,33$).



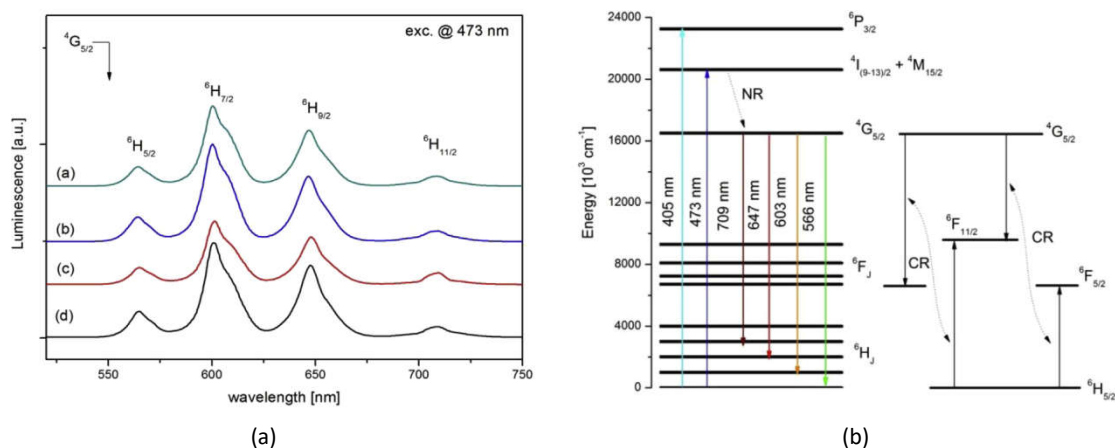
Rysunek 3. Współrzędne chromatyczne (a) uzyskane w szklach współdomieszkowanych jonami $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ oraz (b) widmo wielobarwnej luminescencji (b) dla różnej mocy promieniowania wzbudzającego.

Istotnym aspektem aplikacyjnym jest fakt, iż wzrost mocy promieniowania wzbudzającego prowadzi do przesunięcia się współrzędnych chromatycznych w wytworzonych szklach w kierunku barwy niebieskiej, tym samym umożliwia to wykorzystanie opracowanych szkielec do budowy miniaturowego źródła światła białego o zmiennej temperaturze barwowej (rys. 3b).

B) Wpływ modyfikacji szkielec antymonowo-germanianowych na profil widma luminescencji przy jednoczesnym zachowaniu ich właściwości optycznych i termicznych

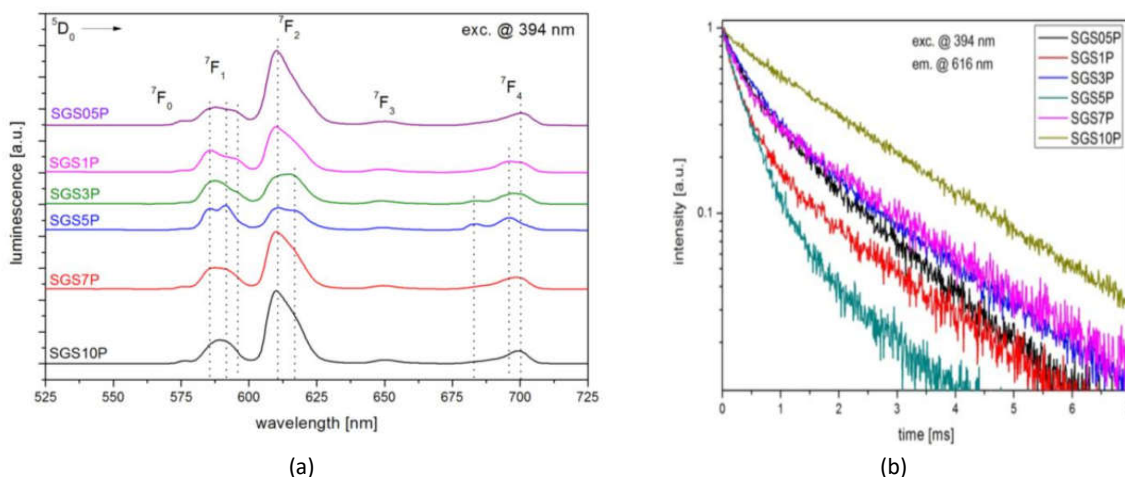
W trakcie eksperymentów nad współdomieszkowaniem szkielec antymonowo-germanianowych jonami lantanowców, rozszerzyłem swoje badania o możliwość kontrolowanego kształtowania widma emisji poprzez modyfikację składu chemicznego samej osnowy szklistej. Bezpośrednią motywacją do tego działania stał się mój udział w projekcie międzynarodowym COST Action MP1401 nt. „Advanced fiber laser and coherent source as tools for society, manufacturing, and life science”, a w konsekwencji prezentacja referatu w trakcie COST- Meeting

Jena 2017. Zgodnie z postawionymi wcześniej założeniami, iż opracowane szkło powinno charakteryzować się niską energią fononów oraz wysoką stabilnością termiczną przeprowadziłem analizę wpływu podstawienia tlenku antymonu tlenkiem germanu [H5]. Szkła o składzie chemicznym $(50-x)\text{Sb}_2\text{O}_3 - x\text{GeO}_2 - 45\text{SiO}_2 - 5\text{Al}_2\text{O}_3$ domieszkowane jonami Sm^{3+} (0,5% mol), modyfikowałem tlenkiem germanu do 45 % mol. Wprowadzenie do matrycy jonu samaru umożliwia uzyskanie silnej emisji w zakresie widzialnym o charakterystycznej pomarańczowej barwie. Ze względu na wysoką sprawność emisji, wynikającą z dużej przerwy energetycznej (c.a. 12000 cm^{-1}) pomiędzy poziomem metastabilnym ${}^4\text{G}_{5/2}$, a położonym poniżej dolnym multipletem ${}^6\text{H}_J$, pierwiastek ten jest wykorzystywany w luminoforach [27]. Dzieje się tak dlatego, iż jony Sm^{3+} posiadają pasma absorpcji położone odpowiednio przy długości fali 405 nm oraz 470 nm przez co mogą być efektywnie pobudzone diodami elektroluminescencyjnymi dużej mocy. Na skutek wzbudzenia szkła zaobserwowałem cztery charakterystyczne pasma emisji przy długościach fali 566 nm, 603 nm, 647 nm oraz 709 nm odpowiadające relaksacji promienistej z poziomu ${}^4\text{G}_{5/2}$ na niżej położone podpoziomy multipletu ${}^6\text{H}_J$ gdzie $J = 5/2, 7/2, 9/2$ i $11/2$ (rys. 4a). Analizując zmiany natężenia poszczególnych pasm luminescencji stwierdziłem, iż niezależnie od zawartości GeO_2 wszystkie wytworzone próbki szkła charakteryzują się najsilniejszą luminescencją przy długości fali 603 nm. Z kolei najwyższą wartość natężenia luminescencji uzyskałem dla szkła SGS o zawartości molowej 15% Ge_2O . Wyjaśnienie zaobserwowanych właściwości można tłumaczyć specyfiką jonów samaru, których przejścia promieniste są zależne od ich otoczenia [28]. Według teorii wyboru przejść $\Delta J = 0, \pm 1$, dwa pierwsze pasma są opisywane jako przejścia magnetyczno-dipolowe (MD) jak również częściowo elektryczno-dipolowe, natomiast kolejne dwa jako przejścia ściśle elektryczno-dipolowe (ED). Analizując stosunek natężenia przejścia ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{9/2}$ (ED) do natężenia przejścia ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{5/2}$ (MD) uzyskałem wartość większą od 1 co dowodzi, iż wszystkie wytworzone próbki charakteryzują się asymetrią otoczenia (całkowicie amorficzne) wokół jonu Sm^{3+} . Istotnym elementem przeprowadzonych badań był pomiar i analiza krzywych zaniku luminescencji w szklach. Na podstawie uzyskanych wyników stwierdziłem, iż kształt krzywej zaniku dla każdej z próbek ma charakter dwuwykładniczy, wynikający z dwóch procesów relaksacji-krzyżowej pomiędzy poziomami energetycznymi jonów domieszki (${}^4\text{G}_{5/2}, {}^6\text{H}_{5/2}$) \rightarrow (${}^6\text{F}_{5/2}, {}^6\text{F}_{11/2}$) i (${}^4\text{G}_{5/2}, {}^6\text{H}_{5/2}$) \rightarrow (${}^6\text{F}_{11/2}, {}^6\text{F}_{5/2}$) (rys. 4b). Ponadto wraz ze wzrostem zawartości molowej GeO_2 wydłuża się czas życia poziomu ${}^4\text{G}_{5/2}$, co jak wyjaśniłem jest związane z redukcją ilości tlenów niemostkowych, niekorzystnych z punktu widzenia stabilności struktury szklistej.

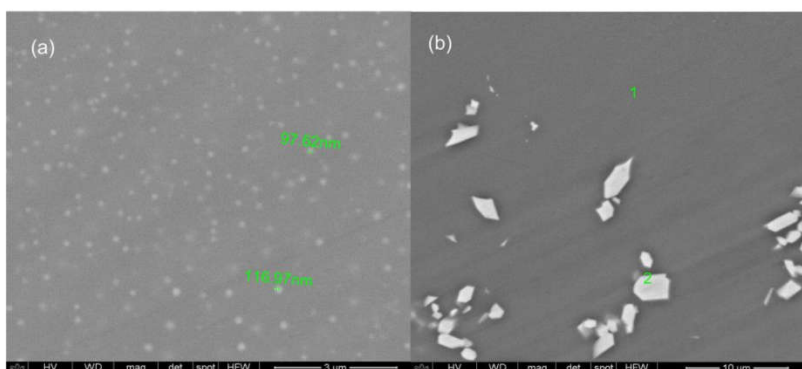


Rysunek 4. Widma luminescencji szkieł antymonowo-germanianowych domieszkowanych jonami Sm^{3+} (a) dla różnej zawartości molowej związków GeO_2 oraz (b) uproszczony schemat poziomów energetycznych wraz z możliwymi kanałami transferu energii.

Analiza właściwości strukturalnych i luminescencyjnych szkieł antymonowo-germanianowych umożliwiła przeprowadzenie kolejno badań mających na celu uzyskanie transparentnej szkło-ceramik [H6]. Zagadnienie to jest wciąż wyzwaniem w kontekście otrzymania aktywnych nanostruktur optycznych w technice światłowodowej. W tym celu szkło o składzie molowym $25Sb_2O_3-25Ge_2O_3-10Al_2O_3-5Na_2O-35SiO_2$ zmodyfikowałem pięciotlenkiem fosforu w zakresie stężeń do 0,5 do 10 % mol, domieszkując je 0,5% mol. Eu_2O_3 . Wybór domieszki podyktowany został również, jak w przypadku jonu samaru wysoką sprawnością emisji w zakresie widzialnym wynikającą z dużej przerwy energetycznej (c.a. 12000 cm^{-1}) pomiędzy poziomem wzbudzonym 5D_0 a dolnym multipletem 7F_j . Jako szczególne osiągnięcie w opracowanej matrycy uważam uzyskanie materiału szklano-ceramicznego już na etapie syntezy szkła w skutek modyfikacji P_2O_5 (do 10% mol). Jest to nowatorskie podejście do zagadnienia nukleacji, a następnie wzrostu nanokryształów (w moim przypadku $EuPO_4$) już w trakcie schładzania masy szklistej w kontekście dalszych prac nad otrzymaniem światłowodu o rdzeniu szkło-ceramicznym. W przypadku wzbudzenia wytworzonych szkieł promieniowaniem laserowym o długości fali 394 nm uzyskałem widma luminescencji o różnym rozkładzie natężeń w zależności od zawartości P_2O_5 (rys. 5a). Zaobserwowane zmiany w kształcie oraz natężeniu dwóch znaczących przejść emisyjnych przy długości fali 594 nm oraz 613 nm świadczą o zachodzących zmianach stopnia uporządkowania struktury wokół jonu Eu^{3+} . Analizując te zmiany wykazałem, iż dla szkła zmodyfikowanego 5% mol P_2O_5 współczynnik asymetrii lokalnego pola domieszki, zdefiniowany przez stosunek natężenia przejść ($^5D_0 \rightarrow ^7F_2$)/($^5D_0 \rightarrow ^7F_1$), wyniósł 0,92. Osiągnięty wynik potwierdza jednoznacznie, iż dla analizowanej próbki otoczenie jonu europu charakteryzuje się wysokim stopniem uporządkowania, charakterystycznym dla kryształów. Obecność otrzymanych form uporządkowania w postaci nanokryształów $EuPO_4$ zaobserwowałem na dyfraktogramach XRD. Potwierdzeniem uzyskania materiału szklano-ceramicznego są obserwacje morfologii wytworzonych próbek przeprowadzone za pomocą mikroskopu SEM, gdzie na obrazach zaobserwowałem mikro- i nanokryształy $EuPO_4$ na tle amorficznej struktury szkła SGS (rys. 6). Zmiany w lokalnym otoczeniu potwierdziłem również w oparciu analizę czasu zaniku luminescencji z poziomu 5D_0 . Dwueksponencjalny charakter krzywych zaniku świadczy o występowaniu jednocześnie dwóch struktur szkła: amorficznej oraz krystalicznej (rys. 5b).

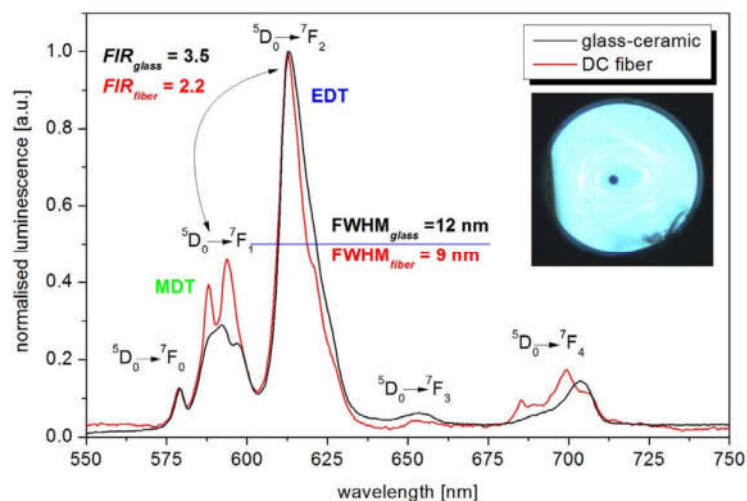


Rysunek 5. Widma luminescencji (a) szkła antymonowo-germanianowych domieszkowanych jonami Eu^{3+} dla różnej zawartości P_2O_5 oraz (b) krzywe zaniku luminescencji poziomu $^5\text{D}_0$ uzyskane przy wzbudzeniu o długości fali 394 nm.



Rysunek 6. Obrazy SEM morfologii szkła SGS z widocznymi (a) nano- i (b) mikrokrystalami EuPO_4 .

Dzięki zachowaniu powtarzalności procesu technologicznego oraz kontrolowaniu zawartości związków P_2O_5 określiłem, iż możliwe jest wytworzenie dwu-płaszczyznowego światłowodu o szklano-ceramicznym rdzeniu z nanocząstkami EuPO_4 [H7]. Na podstawie badań luminescencyjnych zaobserwowałem, iż profil widma uzyskany dla światłowodu różni się od widma dla materiału rdzenia jakim było szkło antymonowo-germanianowe zmodyfikowane 0,5% mol P_2O_5 (rys. 7). Zmiany powstałe na skutek dodatkowej obróbki termicznej szkła rdzeniowego w procesie wyciągania światłowodu związane są z częściowym strukturalnym porządkowaniem się otoczenia jonów europu.



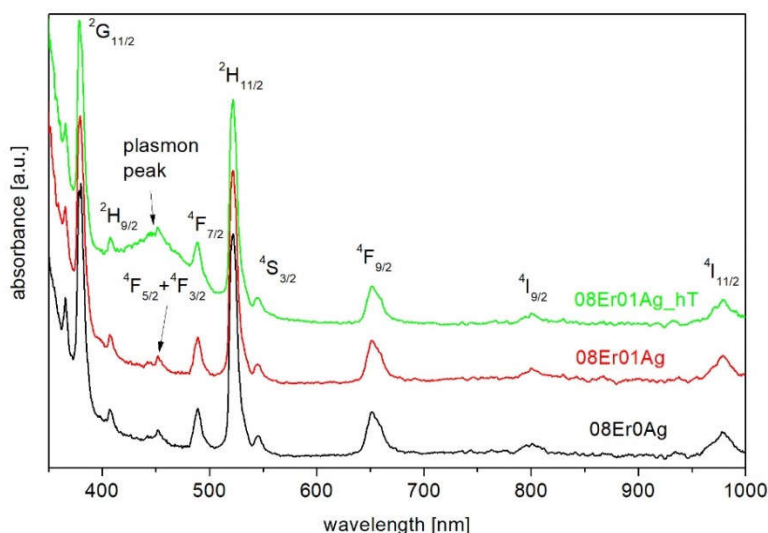
Rysunek 7. Porównanie widma luminescencji jonów Eu^{3+} uzyskanych dla szkło-ceramiki oraz dwupłaszczowego światłowodu. (wewnątrz) Zdjęcie wytworzonego światłowodu.

W rezultacie zaobserwowałem spadek luminescencyjnego współczynnika asymetrii FIR (ang. Fluorescence Intensity Ratio), zwężenie szerokości połówkowej pasma emisji przy długości fali 616 nm (${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$) oraz znaczące rozszczenie pasma emisji odpowiadające przejściu ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$. Osiągnięte wyniki jednoznacznie wskazują, iż w wytworzonym światłowodzie o rdzeniu ze szkła antymonowo-germanianowych nanokryształizacja fazy EuPO_4 zachodzi bezpośrednio w trakcie procesu wyciągania.

C) Efekt plazmonowy w szklach antymonowo-germanianowych

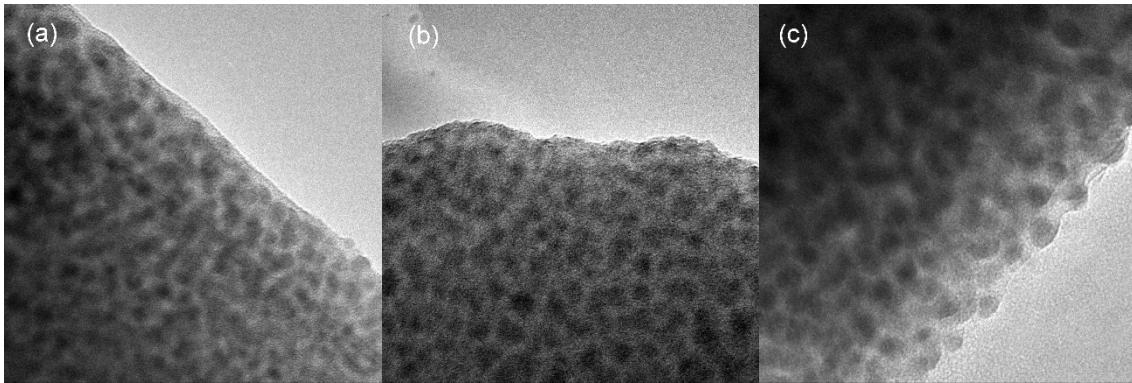
Kolejny etap badań wpisujących się ściśle w moje osiągnięcia naukowe to prace prowadzone w ramach uzyskanego w 2017 roku projektu NCN pt.: „Światłowody ko-domieszkowane lantanowcami i nanocząstkami metali szlachetnych”, dotyczące analizy możliwości uzyskania efektu plazmonowego dla nanocząstek srebra i złota umieszczonych w rdzeniu światłowodu. Zagadnienie rezonansu plazmonowego w szklach to nowatorski obszar badań z zakresu nanofotoniki, u podstaw których leży wyjaśnienie zależności wpływających na kształtowanie sygnału luminescencji poprzez kontrolę wzmocnienia lokalnego pola domieszki (LFE - ang. Local Field Enhancement) oraz transferu energii pomiędzy nanocząstkami metali szlachetnych, a pierwiastkami lantanowców. Głównym celem wprowadzania nanocząstek metali szlachetnych do szklanego rdzenia jest możliwość kształtowania sygnału luminescencji w zakresie widzialnym, osiągnięta na drodze transferu energii pomiędzy nanocząstkami metali, a pierwiastkami ziem rzadkich oraz w efekcie wzmocnienia pola elektrycznego w obrębie jonów pierwiastków ziem rzadkich, wywołanego powierzchniowym rezonansem plazmonowym. Prace dotyczące mechanizmów oddziaływania nanocząstek metali szlachetnych na właściwości luminescencyjne szkieł aktywnych są obecnie tematem badań wielu ośrodków naukowych na całym świecie [29-31]. W efekcie prowadzą one do osiągnięcia nowych możliwości urządzeń optoelektronicznych, w tym źródeł oraz sensorów światłowodowych wykorzystywanych obecnie w medycynie, optyce i nanofotonice (SERS - ang. Surface Enhanced Raman Scattering, LSPR - ang. Local Surface Plasmon Resonance) [32,33].

Obok wspomnianych właściwości termicznych jak i strukturalnych szkieł antymono-germanianowych zawarte w nich jony antymonu posiadają jeszcze jedną szczególną cechę. Mianowicie, ze względu na swój potencjał chemiczny ($\text{Sb}^{5+}/\text{Sb}^{3+}$, $E_0 = 0,649 \text{ V}$) umożliwiają selektywną redukcję jonów metali szlachetnych bezpośrednio w trakcie procesu syntezy. Zjawisko to wykorzystałem w swoich badaniach w celu uzyskania efektu wzmocnienia sygnału luminescencji w polu lokalnym domieszki aktywnej. Do badań zastosowałem opracowane przeze mnie szkło SGS o składzie chemicznym: $25\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}25\text{Ge}_2\text{O}_3\text{-}5\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}5\text{Na}_2\text{O}\text{-}40\text{SiO}_2$, które domieszkowałem 0,8% mol Er_2O_3 oraz AgNO_3 kolejno 0; 0,1; 0,2 i 0,4 % mowego [H9]. Wybór jonu erbu podyktowany był jego rozbudowaną strukturą poziomów energetycznych, która oprócz znamiennej cechy jaką jest wzmocnienie optyczne w III oknie telekomunikacyjnym (wzmacniacz EDFA), charakteryzuje się silną emisją w zakresie widzialnym (ok. 540 nm) powstałą na drodze konwersji wzbudzenia. Wprowadzając do wytworzonych szkieł jony srebra oraz kontrolując proces ich redukcji do postaci nanocząstek pod wpływem temperatury, na widmie absorpcji uzyskałem dodatkowe (oprócz pasm absorpcji jonów Er^{3+}) pasmo o maksimum przy długości fali 450 nm, charakterystyczne dla nanocząstek Ag^0 (rys. 8).



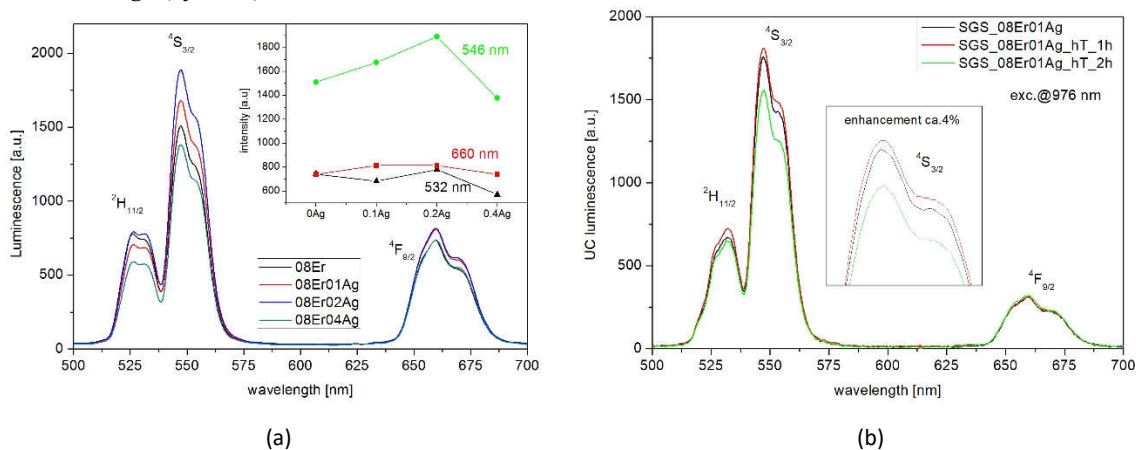
Rysunek 8. Widma absorpcji szkieł antymono-germanianowych współdomieszkowanych jonami Er^{3+} oraz Ag^+ .

Potwierdzeniem wystąpienia efektu plazmonowego są przeprowadzone przeze mnie obserwacje morfologii szkieł za pomocą transmisyjnej mikroskopii elektronowej (TEM), dzięki której zaobserwowałem, iż nanocząstki srebra powstały już na etapie syntezy szkła (rys. 9a). Następnie proces wygrzewania szkieł w temperaturze nieco powyżej temperatury transformacji ($T_g + 30^\circ\text{C}$) spowodował dalszą redukcję jonów srebra zwiększając ich koncentrację w strukturze szkła (rys. 9b), aż ostatecznie do powstania aglomeratów (rys. 9c). Wytworzone nanocząstki są w większości sferyczne a ich średnica wyniosła w przybliżeniu 6 nm.



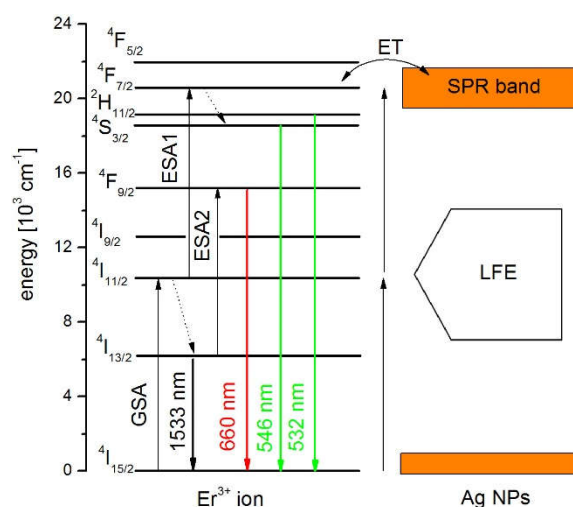
Rysunek 9. Obrazy TEM wytworzonych szkieł SGS domieszkowanych 0,1Ag (a) wygrzewanych 1 godzinę (b) oraz 2 godziny (c) w temperaturze 400°C.

W badaniach nad luminescencją wykazałem, iż możliwe jest uzyskanie zarówno wzmocnienia jak i tłumienia (gaszenia) sygnału luminescencji w zależności od koncentracji jonów Ag^+ oraz czasu wygrzewania. Na rysunku 10 przedstawiłem zmiany w widmie emisji jonów Er^{3+} w zakresie widzialnym uzyskane w szklach antymonowo-germanianowych wzbudzanych promieniowaniem przy długości fali w paśmie 976 nm, przy różnej koncentracji jonów srebra. Pasma luminescencji jonów erbu w zakresie widzialnym, kolejno przy długości fali 532 nm, 546 nm oraz 660 nm przypisane są odpowiednim przejściom promienistym z górnych poziomów energetycznych $^2\text{H}_{11/2}$, $^4\text{S}_{3/2}$ oraz $^4\text{F}_{9/2}$ na poziom podstawowy $^4\text{I}_{15/2}$ (rys. 11). W wyniku przeprowadzonej analizy stwierdziłem, iż uzyskane wzmocnienie sygnału jest następstwem efektu rezonansu plazmonowego nanocząstek srebra, w otoczeniu których znajdują się jony erbu oraz częściowo transferem energii pomiędzy $\text{Ag}^0 \rightarrow \text{Er}^{3+}$. Ponadto, wzrost koncentracji Ag^0 powoduje redukcję sygnału luminescencji co wskazuje na niekorzystne zjawisko wstecznego transferu energii $\text{Er}^{3+} \rightarrow \text{Ag}^0$ (rys. 10a). Mając na uwadze przyszłe aplikacje wytworzonych szkieł w postaci światłowodów, przeprowadziłem analizę wpływu dodatkowej obróbki termicznej szkieł na kształt luminescencji jonów Er^{3+} (rys. 10b). W efekcie procesu wygrzewania szkieł w temperaturze 30°C powyżej temperatury T_g w czasie 1 godziny, uzyskałem wzrost natężenia sygnału luminescencji przy długości fali 546 nm o ok. 4% w stosunku do próbki niewygrzewanej. Dalsze wygrzewanie (czas trwania 2h) prowadzi do tłumienia sygnału luminescencji na skutek transferu energii pomiędzy jonami Er^{3+} a aglomeratami nanocząstek Ag^0 (rys. 9c).



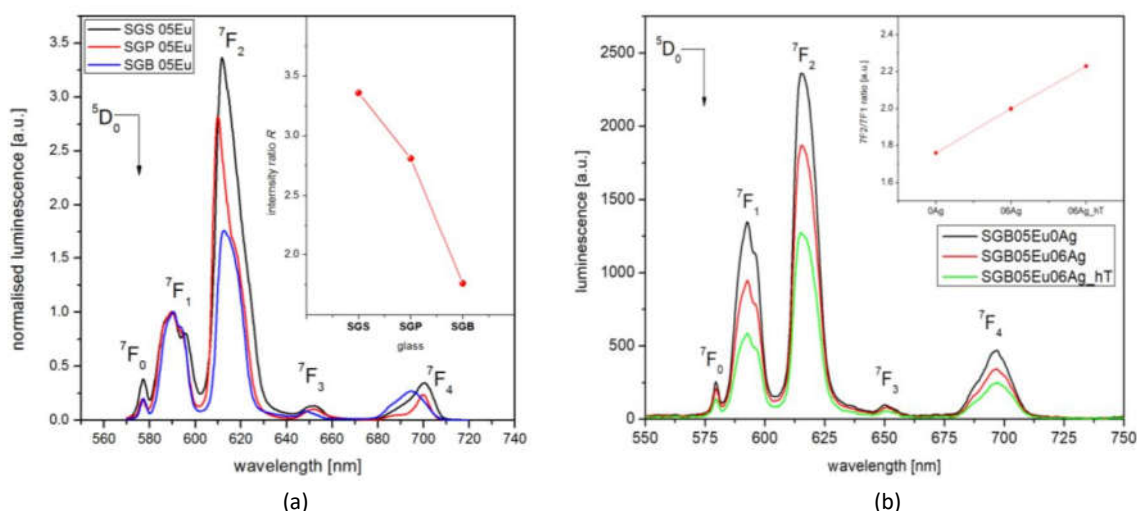
Rysunek 10. Widmo luminescencji (a) szkieł antymonowo-germanianowych SGS współdomieszkowanych Er^{3+} i Ag^0 oraz (b) wpływ czasu wygrzewania na poziom sygnału luminescencji przy wzbudzeniu promieniowaniem 976 nm.

Uzyskane rezultaty pozwalają jednoznacznie stwierdzić, iż zarówno koncentracja jonów srebra, jak i czas wygrzewania mają kluczowe znaczenie przy kształtowaniu sygnału luminescencji w szklach antymonowo-germanianowych współdomieszkowanych $\text{Er}^{3+}/\text{Ag}^0$.



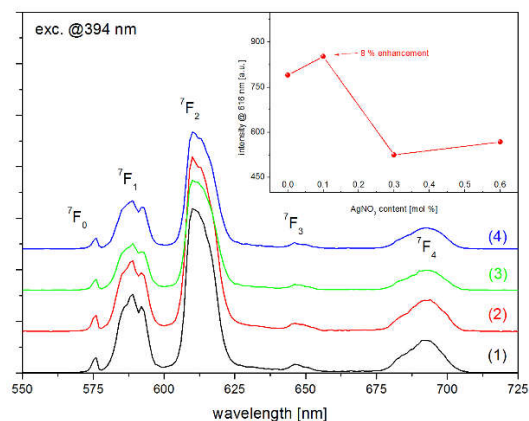
Rysunek 11. Schemat poziomów energetycznych jonów Er^{3+} oraz nanocząstek Ag^0 z zaznaczonymi mechanizmami przejść kwantowych oraz transferu energii.

Oprócz wspomnianych mechanizmów kształtujących sygnał luminescencji należy jeszcze uwzględnić wpływ samej matrycy szklistej. Kontynuując badania nad rezonansem plazmonowym oraz uwzględniając położenie pasma „plazmonowego” w szklach antymonowo-germanianowych SGS ($\lambda_{\text{SPR}} = 450 \text{ nm}$) ponownie wykorzystałem jony europu, które charakteryzują się efektywną emisją przy długości fali 612 nm oraz znakomitą dopasowaniem górnych poziomów meastabilnych 5L_6 i 5D_3 z pasmem „plazmonowym” [H7]. Jednocześnie, zmodyfikowałem opracowane wcześniej szkła SGS związkami B_2O_3 oraz P_2O_5 w następujący sposób: $25\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}25\text{Ge}_2\text{O}_3\text{-}5\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}5\text{Na}_2\text{O}\text{-}40\text{B}_2\text{O}_3/\text{P}_2\text{O}_5$. Wzbudzając szkła promieniowaniem przy długości fali 395 nm określiłem, iż wprowadzona modyfikacja struktury szkła ma istotne znaczenie przy określaniu właściwości luminescencyjnych wytworzonych szkieł. Ponadto, przeprowadzona przeze mnie analiza współczynnika asymetrii (R) otoczenia jonu Eu^{3+} w zależności od wprowadzonych modyfikatorów pokazała, iż największy wpływ na kształt luminescencji mają związki B_2O_3 (rys. 12a). Stąd, dalsze badania nad rezonansem plazmonowym skierowałem w stronę tych szkieł współdomieszkowanych jonami Eu^{3+} i Ag^+ oraz ich dodatkowej obróbce termicznej. Pomiary widm luminescencji pokazały ponownie silną zależność natężenia sygnału zarówno od domieszkowania jonami srebra, jak i dalszego ich wygrzewania (rys. 12b). W analizowanym przypadku wytworzone szkła charakteryzowały się największym poziomem sygnału luminescencji dla próbki bez jonów Ag^+ . Natomiast, w szkłe współdomieszkowanym 0,6% mol $\text{AgNO}_3/0,5\%$ mol Eu_2O_3 oraz po procesie wygrzewania zaobserwowałem spadek emisji w każdym paśmie emisji, co sugeruje na odwrócenie roli nanocząstek Ag^0 (absorpcja luminescencji) i wzrost udziału transferu energii z $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Ag}^0$.

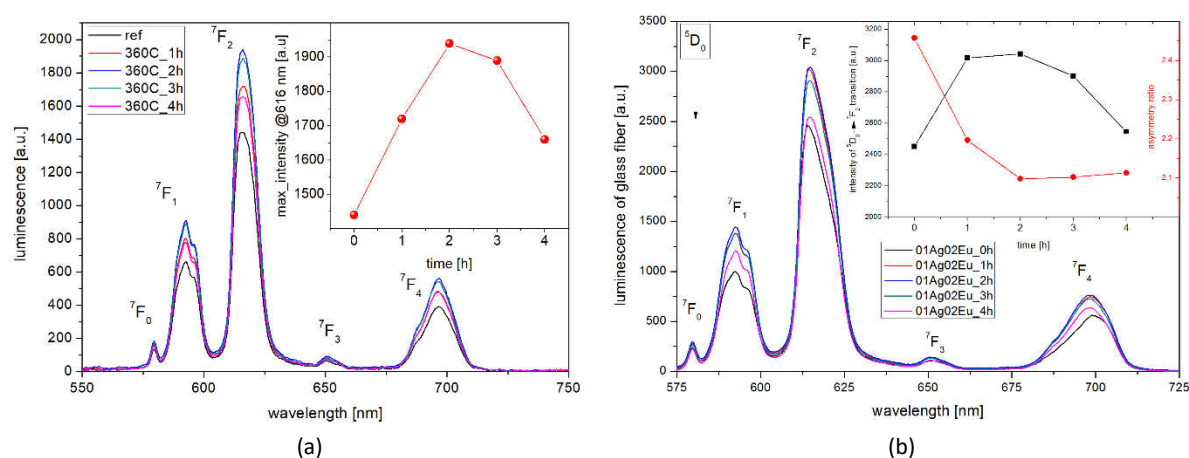


Rysunek 12. Widma luminescencji (a) szkiele antymonowo-germanianowych domieszkowanych jonami Eu^{3+} i modyfikowanych wysokofononowymi pierwiastkami szklotwórczymi oraz (b) widma luminescencji szkiele antymonowo-germanianowo-boranych SGB współdomieszkowanych jonami Eu^{3+} i Ag^+ .

W celu wyjaśnienia mechanizmów odpowiedzialnych za kształtowanie luminescencji na drodze oddziaływania nanocząstek srebra z jonami pierwiastków ziem rzadkich przeprowadziłem dalsze badania nad szklami antymonowo-germanianowo-boranowymi SGB pod kątem uzyskania wzmocnienia sygnału luminescencji oraz możliwości wytworzenia z nich włókna optycznego [H10]. Do badań wyselekcjonowałem szkło SGB: $25\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}25\text{Ge}_2\text{O}_3\text{-}5\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}5\text{Na}_2\text{O}\text{-}40\text{B}_2\text{O}_3$, które współdomieszkowałem $\text{Eu}_2\text{O}_3/\text{AgNO}_3$. W pierwszym kroku zbadałem wpływ koncentracji jonów Ag^+ na widma wzbudzenia i emisji szkiele SGB domieszkowanych 0,2 % mol Eu_2O_3 . W rezultacie wzbudzenia szkiele promieniowaniem przy długości fali 394 nm, uzyskałem 8% wzmocnienie sygnału luminescencji jonów europu dla przejścia $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (616 nm) w szklach domieszkowanych 0,1% mol AgNO_3 w odniesieniu do szkiele bez domieszki AgNO_3 , będące następstwem zjawiska rezonansu plazmonowego oraz transferu energii $\text{Ag}^0 \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ (rys. 13). W pozostałych przypadkach zaobserwowałem gaszenie luminescencji związane z wstecznym transferem energii $\text{Ag}^0 \leftarrow \text{Eu}^{3+}$. W kolejnym kroku szkło o największym poziomie luminescencji poddałem procesowi wygrzewania w temperaturze 360°C w różnych przedziałach czasowych (rys. 14). W efekcie uzyskałem dalszy wzrost sygnału luminescencji w szklach wygrzewanych przez 2 godziny, co sugeruje postęp redukcji jonów srebra w szkiele i tym samym zwiększenie oddziaływania powstałych nanocząstek Ag^0 z sąsiadującymi jonami Eu^{3+} na drodze rezonansu plazmonowego. Wytworzone szkiele wykorzystywałem do produkcji włókien optycznych przy użyciu klasycznej metody wyciągania preformy w piecu grzanym oporowo.



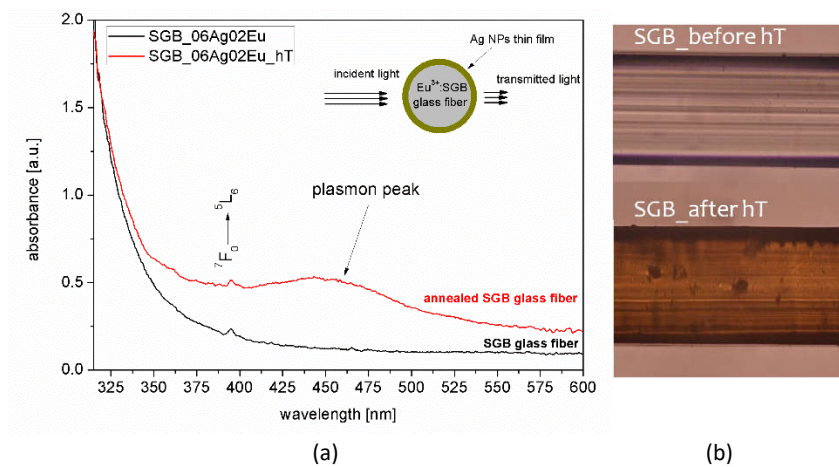
Rysunek 13. Widma luminescencji szkieł SGB dla różnej koncentracji jonów srebra.



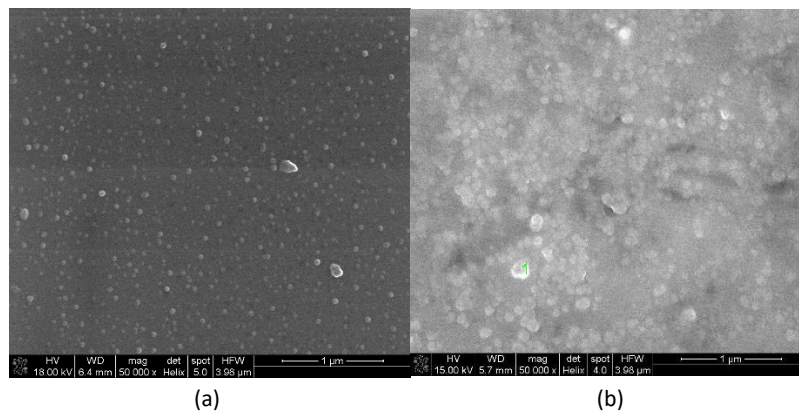
Rysunek 14. Widma luminescencji (a) dla różnych czasów wygrzewania szkieł SGB domieszkowanych 0,1Ag/0,2Eu oraz (b) światłowodów.

Rysunek 14b przedstawia porównanie widm luminescencji dla włókna szklanego współdomieszkowanego 0,1 % mol AgNO₃/0,2 % mol Eu₂O₃ wygrzewanego w takich samych warunkach jak próbka objętościowa. Analizując uzyskane widma stwierdziłem, iż uformowanie szkła we włókno nie wniosło znaczących różnic w charakterze zmian luminescencji, co sugeruje dobrą stabilność termiczną wytworzonych szkieł SGB oraz właściwie opracowany proces wyciągania światłowodu. Jedyną różnicą jest większe natężenie luminescencji dla próbek wygrzewanych przez 1 godzinę, dla której w światłowodzie uzyskałem wartość zbliżoną do próbki wygrzewanej przez 2 godziny. Efekt ten jest związany z dodatkowym procesem oddziaływania termicznego na szkło podczas procesu wyciągania włókna. Eksperyment z wygrzewaniem włókna szklanego ze szkieł SGB przyniósł również dodatkowy rezultat. Mianowicie, podczas wygrzewania włókien o zawartości molowej 0,6% AgNO₃ na ich powierzchni powstał cienki film o charakterystycznym bursztynowym zabarwieniu. Przeprowadzanie pomiarów absorpcji oraz obserwacji włókna pod mikroskopem elektronowym pozwoliło mi stwierdzić jednoznacznie, iż zaobserwowane zjawisko to skutek redukcji jonów Ag⁺ na powierzchni włókna. Zjawisko to związane jest z mechanizmem samoorganizacji molekuł srebra wewnątrz struktury szkła w warunkach termicznego oddziaływania powyżej temperatury transformacji T_g. Na widmie absorpcji (rys. 15a) widać wyraźne pasmo przy długości fali

450 nm uzyskane dla włókna wygrzewanego przez 2 godziny. Natomiast na rysunku 15b pokazałem uzyskane przy pomocy mikroskopu optycznego obrazy powierzchni włókna przed i po procesie wygrzewania.



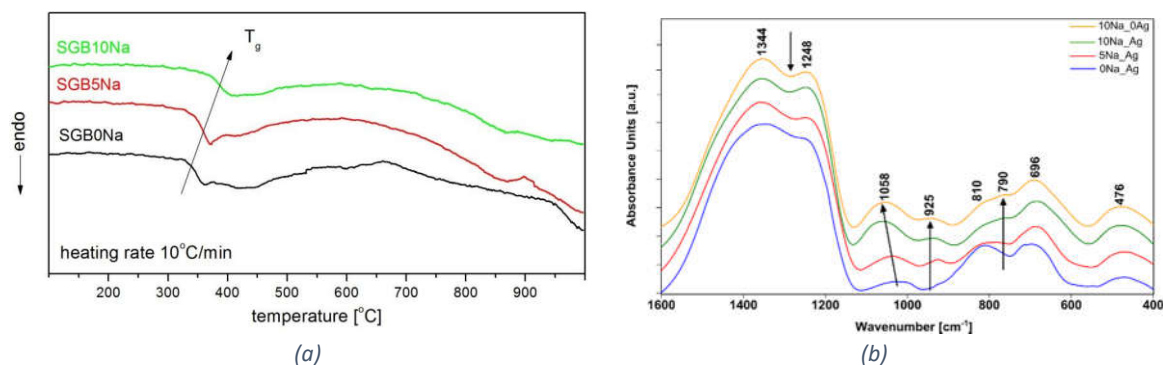
Rysunek 15. Widma absorpcji włókna szklanego SGB (a) oraz zdjęcie powierzchni (b) przed i po procesie wygrzewania w temperaturze 360°C



Rysunek 16. Obrazy SEM powierzchni wytworzonych włókien szklanych (a) przed i (b) po procesie wygrzewania w temperaturze 360°C

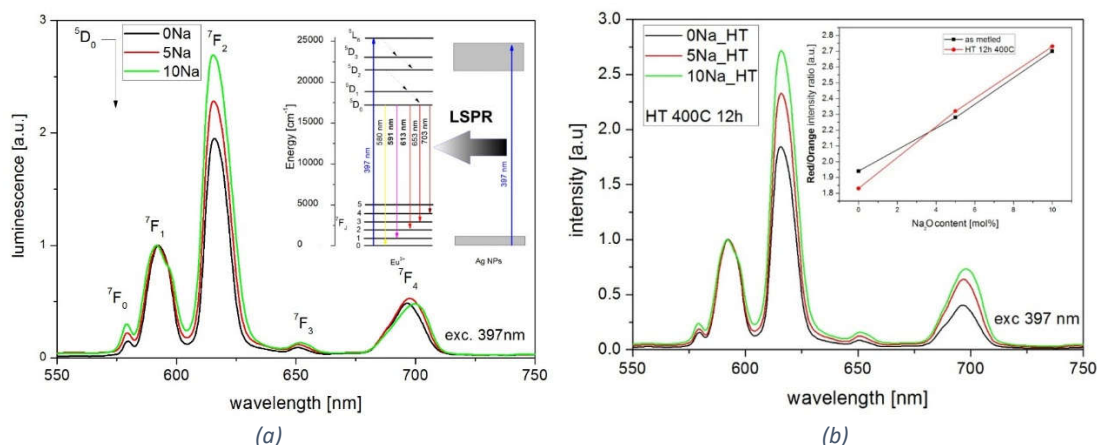
Potwierdzeniem opisanego efektu są obrazy SEM na których widać uzyskane przeze mnie morfologie powierzchni badanego włókna ze szkła SGB (rys. 16). Na podstawie obserwacji określiłem, iż opisany powyżej efekt jest możliwy jedynie w szklach o największej koncentracji jonów Ag^+ . Swoistym uzupełnieniem moich badań jest obszerna charakteryzacja właściwości strukturalnych oraz spektroskopowych wytworzonego szkła antymonowo-germanianowo-boranowego SGB współdomieszkowanego jonami 0,2%mol Eu_2O_3 oraz 0,6 %mol AgNO_3 [H11]. W tym przypadku skoncentrowałem się na określeniu wpływu modyfikacji struktury szkła o składzie $25\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}25\text{Ge}_2\text{O}_3\text{-}5\text{Al}_2\text{O}_3\text{-(}40\text{-x)B}_2\text{O}_3$ związkami Na_2O na stabilność termiczną oraz korelacją cech strukturalnych szkła z efektywnością redukcji termochemicznej jonów srebra na skutek procesu wygrzewania w temperaturze 400°C. Na podstawie analizy krzywych DSC (rys. 17a) określiłem, iż opracowane szkła są stabilne termicznie (brak pasm egzotermicznych). Ponadto, zaobserwowane „nietypowe” przesunięcie temperatury transformacji T_g w kierunku wyższych temperatur wraz ze wzrostem zawartości Na_2O , jest charakterystyczne dla tzw. „anomalii germanianowej” [34]. Efekt ten został również potwier-

dzony w badaniach widm absorpcji w podczerwieni (FTIR), na podstawie których zaobserwowałem przekształcenie grup GeO_6 w grupy GeO_4 powstałe wraz ze wzrostem udziału związków sodu (rys. 17b).



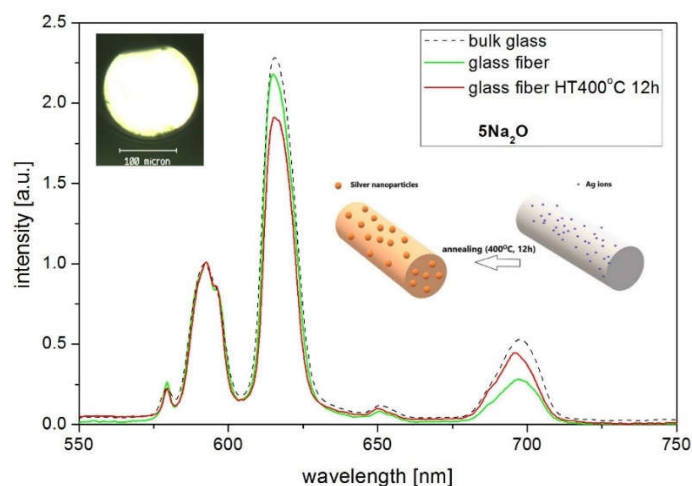
Rysunek 17. Krzywe (a) DSC oraz (b) widma FTIR szkieł SGB dla różnej zawartości związków Na_2O .

Konsekwencja anomalii szkieł germanianowych widoczna jest w badaniach luminescencyjnych. Potwierdziłem, że tlenek Na_2O zwiększa stopień nieuporządkowania lokalnego pola domieszki aktywnej, co związane jest ze wzrostem udziału w strukturze szkła tlenów niemostkowych. Na rysunku 18a przedstawiłem widma luminescencji szkieł SGB współdomieszkowanych 0,6 % mol AgNO_3 /0,2 % mol Eu_2O_3 dla różnej koncentracji Na_2O , uzyskane na skutek ich wzbudzenia promieniowaniem laserowym przy długości fali 397 nm. Na podstawie przeprowadzonej analizy luminescencyjnego współczynnika asymetrii wykazałem, iż zarówno dla szkieł wygrzewanych jak i niewygrzewanych wpływ Na_2O jest identyczny (wykres wewnątrz rys. 18b), co świadczy o ich wysokiej stabilności termicznej, istotnej z punktu przetwarzania we włókna optyczne.



Rysunek 18. Widma luminescencji (a) szkieł SGB współdomieszkowanych jonami Ag^+ i Eu^{3+} dla różnej zawartości związków Na_2O przed i (b) po wygrzewaniu.

Optimalizacja modyfikacji szkła tlenkiem sodu jest istotna w omawianym przypadku, bowiem z jednej strony, zbyt duża ilość tlenów niemostkowych prowadzi do depolimeryzacji szkła co utrudnia jego dalsze wykorzystanie praktyczne, a z drugiej wpływa na kinetykę redukcji wprowadzonych do matrycy jonów Ag^+ , która silnie zależy od cech materiałowych, jak i samej koncentracji [H10].



Rysunek 19. Porównanie widm luminescencji szkieł SGB, włókna SGB przed i po wygrzewaniu.

W rezultacie przeprowadzonych badań spektroskopowych zaobserwowałem, iż oprócz samoorganizacji nanocząstek srebra w postaci cienkiego filmu na powierzchni włókna, zachodzi wzrost uporządkowania struktury wokół jonu Eu^{3+} (rys. 19). Uzyskane wyniki dotyczące powierzchniowej redukcji i samoorganizacji nanocząstek srebra w szklach i światłowodach SGB mają unikalny charakter, niezbędny do funkcjonalizacji materiałów optycznych wykorzystywanych w optycznych czujnikach biofotonicznych opartych o zjawisko powierzchniowo wzmocnionego rozpraszania Ramana – SERS [32, 33].

Podsumowanie

Głównym celem prowadzonych przeze mnie badań było pogłębienie wiedzy na temat kształtowania właściwości luminescencyjnych szkieł antymonowo-germanianowych i wytworzonych z nich światłowodów charakteryzujących się emisją promieniowania w zakresie widzialnym. Zaletą zaproponowanych składów szkieł było wykorzystanie tlenków (Sb_2O_3 , GeO_2 , SiO_2 , B_2O_3) tworzących wiązania o skrajnie różnej energii drgań fononów (od 600 cm^{-1} do 1400 cm^{-1}). W efekcie opracowałem szkła o unikalnych właściwościach optycznych i fizykochemicznych, a przy tym stabilnych termicznie spełniających warunki istotne z punktu widzenia technologii wytwarzania włókien światłowodowych o sfunkcjonalizowanych parametrach spektroskopowych. W mojej ocenie do najważniejszych osiągnięć opisanych w publikacjach stanowiących osiągnięcie naukowe w rozumieniu art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz.U. nr 65, poz. 595 z późn. zm.) stanowiących jednocześnie istotny wkład autorski do nauki w obszarze dyscypliny naukowej elektronika, należą:

1. Uzyskanie wielopasmowej luminescencji w zakresie widzialnym powstałej na drodze transferu energii pomiędzy jonami domieszek aktywnych.

W pracach [H1-H4]:

- Opracowanie stabilnych termicznie szkieł antymonowo-germanianowych umożliwiających formowanie z nich światłowodów;

- Określenie właściwości luminescencyjnych szkieł antymonowo-germanianowych współdomieszkowanych jonami $\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ oraz $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ w zakresie widzialnym powstałych na drodze transferu energii pomiędzy domieszkami;
- Optymalizacja zawartości domieszek aktywnych $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ w kierunku wielobarwnej emisji promieniowania o współrzędnych chromatycznych charakterystycznych dla światła białego;
- Określenie sprawności uzyskanego transferu energii na podstawie czasu zaniku luminescencji poziomu wzbudzonego jonów donora (Yb^{3+});
- Wykorzystanie szkieł do budowy dwupłaszczowych światłowodów charakteryzujących się wielobarwną emisją;

2. Określenie wpływu modyfikacji szkieł antymonowo-germanianowych na kształt sygnału luminescencji przy jednoczesnym zachowaniu ich właściwości optycznych i termicznych.

W pracy [H5]:

- Optymalizacja składu chemicznego szkieł w kierunku efektywnej emisji promieniowania w zakresie widzialnym poprzez wzbudzenie ($\lambda_p=405$ nm) optyczne jonów Sm^{3+} ;
- Określenie dynamiki luminescencji jonów samaru oraz uzyskanie dłuższych czasów życia poziomu metastabilnego $^4\text{G}_{5/2}$ jonów Sm^{3+} pod wpływem modyfikacji struktury szkła związkami GeO_2 .

W pracy [H6 i H7]:

- Wytworzenie transparentnej szkło-ceramik domieszkowanej jonami Eu^{3+} oraz określenie warunków procesu kierowanej krystalizacji związku EuPO_4 w trakcie syntezy szkła;
- Kształtowanie właściwości luminescencyjnych szkła domieszkowanego Eu^{3+} poprzez kontrolę zmian strukturalnych (nanokrystalizacja) otoczenia lantanowca;
- Wytworzenie dwupłaszczowego światłowodu o szkło-ceramicznym rdzeniu domieszkowanym Eu^{3+} oraz określenie wpływu procesu wyciągania włókna na jego właściwości luminescencyjne.

3. Uzyskanie efektu plazmonowego w szklach i światłowodach antymonowo-germanianowych współdomieszkowanych jonami lantanowców oraz nanocząstkami metali szlachetnych.

W pracy [H9]:

- Uzyskanie wzmocnienia sygnału luminescencji w szklach SGS domieszkowanych Er^{3+} na drodze rezonansu plazmonowego;
- Określenie optymalnej zawartości jonów srebra oraz czasu wygrzewania szkieł SGS w celu osiągnięcia wzmocnienia luminescencji w szkłe;
- Analiza możliwych kanałów transferu energii pomiędzy nanocząstkami srebra i jonami erbu.

W pracach [H8] oraz [H10 i H11]:

- Określenie warunków wzmocnienia sygnału luminescencji Eu^{3+} w szklach i włóknach SGB domieszkowanych jonami Ag^+ ;
- Uzyskanie powierzchniowej redukcji nanocząstek Ag^0 we włóknach szklanych na skutek samoorganizacji molekuł srebra;
- Analiza mechanizmów wpływających na kształt widma luminescencji jonów Eu^{3+} .

Przedstawione rezultaty prowadzonych przeze mnie badań dotyczących możliwości kształtowania widm luminescencji nowych szkielek antymonowo-germanianowych wpisują się w osiągnięcia współczesnej fotoniki, a w szczególności technologii światłowodów specjalnych. Wyniki prac zawarte w tym opracowaniu tworzą spójny i logiczny ciąg tematyczny, w którym stworzono nową wiedzę oraz unikatowy warsztat badawczy, pozwalające na analizę mechanizmów odpowiedzialnych za kształtowanie profilu luminescencji poprzez opracowanie składu chemicznego osnowy o wysokiej stabilności termicznej, a także optymalizacji koncentracji domieszek jonów ziem rzadkich, modyfikatorów oraz nanocząstek metali szlachetnych. Przedstawione wyniki badań związane są z oryginalnymi osiągnięciami naukowymi i stanowią znaczący wkład do stanu wiedzy, dotyczącego kształtowania właściwości luminescencyjnych szkielek i światłowodów w zakresie widzialnym, na potrzeby współczesnej fotoniki światłowodowej.

Należy podkreślić na mój istotny wkład w powstanie wszystkich prac przedstawionych w cyklu, w tym koordynacji przeprowadzonych badań. Część z nich wykonałem w ramach kierowanego projektu NCN 2016/21/D/ST7/03453, pt. „Światłowodowy ko-domieszkowane lan-tanowcami i nanocząstkami metali szlachetnych”.

Jednocześnie chciałbym zaznaczyć, że tematyka pracy habilitacyjnej nie pokrywa się z tematyką pracy doktorskiej, w której prowadziłem badania nad uzyskaniem szerokopasmowej emisji w szklach krzemianowo - antymonowych w zakresie środkowej podczerwieni tj. powyżej $1,5 \mu\text{m}$.

W mojej opinii istotne jest, że kierunki zrealizowanych prac badawczych wybrane zostały m.in. w oparciu o określone cele postawione w ramach szerokiej współpracy międzynarodowej, głównie projektu COST Action MP1401, „Advanced fibre laser and coherent source as tools for society, manufacturing and life science”. Posiadany stan wiedzy nt. szkielek antymonowo-germanianowych pozwala mi jednoznacznie stwierdzić, iż przedstawiona tematyka nie była dotąd realizowana, ani prezentowana przez inne krajowe lub zagraniczne grupy badawcze. Jestem pomysłodawcą przedstawionych szkielek oraz metodologii badań nad kształtowaniem ich widm luminescencji. Wszystkie artykuły powstałe w latach 2013 – 2018 oraz stanowiące zgłaszane osiągnięcie naukowe znajdują się na liście JCR lub są cytowane w bazie Web of Science Emerging Sources Citation Index (49 cytowań¹).

¹ Wg WoS na dzień 15.07.2018.

Literatura:

- [1] J.-C. G. Bünzli and S. V. Eliseeva, "Lanthanide NIR luminescence for telecommunications, bioanalyses and solar energy conversion," *Journal of Rare Earths*, vol. 28, pp. 824-842, (2010).
- [2] B. Jacquier, "Rare Earth-Doped Fiber Lasers and Amplifiers," in *Wide-Gap Luminescent Materials: Theory and Applications*, S. R. Rotman, Ed., ed Boston, MA: Springer US, pp. 303-365 (1997).
- [3] M. Kochanowicz, J. Zmojda, and D. Dorosz, "Fluorosilicate and fluorophosphate superfluorescent multicore optical fibers co-doped with Nd³⁺/Yb³⁺," *Optical Fiber Technology*, vol. 20, pp. 245-249, (2014).
- [4] S. Tanabe, "Rare-earth-doped glasses for fiber amplifiers in broadband telecommunication," *Comptes Rendus Chimie*, vol. 5, pp. 815-824, (2002).
- [5] S. Q. Gu, S. Ramachandran, E. E. Reuter, D. A. Turnbull, J. T. Verdeyen, and S. G. Bishop, "Novel broad-band excitation of Er³⁺ luminescence in chalcogenide glasses," *Applied Physics Letters*, vol. 66, pp. 670-672, (1995).
- [6] J. Heo, W. J. Chung, "11 - Rare-earth-doped chalcogenide glass for lasers and amplifiers," in *Chalcogenide Glasses*, J.-L. Adam and X. Zhang, Eds., ed: Woodhead Publishing, 347-380, (2014).
- [7] A. Jha, B. Richards, G. Jose, T. Teddy-Fernandez, P. Joshi, X. Jiang, and J. Lousteau, "Rare-earth ion doped TeO₂ and GeO₂ glasses as laser materials," *Progress in Materials Science*, vol. 57, pp. 1426-1491, (2012).
- [8] L. Li, J. Bian, Q. Jiao, Z. Liu, S. Dai, and C. Lin, "GeS₂-In₂S₃-CsI Chalcogenide Glasses Doped with Rare Earth Ions for Near- and Mid-IR Luminescence," *Scientific Reports*, 6, 37577, (2016).
- [9] J. Lucas, J.-L. Adam, "Rare-earth doped fluoride glass fibres," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 180, pp. 27-35, (1992).
- [10] Z. Tang, D. Furniss, M. Fay, H. Sakr, L. Sójka, N. Neate, N. Weston, S. Sujecki, T. M. Benson, A. B. Seddon, "Mid-infrared photoluminescence in small-core fiber of praseodymium-ion doped selenide-based chalcogenide glass," *Optical Materials Express*, vol. 5, pp. 870-886, (2015).
- [11] P. P. Fedorov, A. A. Luginina, A. I. Popov, "Transparent oxyfluoride glass ceramics," *Journal of Fluorine Chemistry*, vol. 172, pp. 22-50, (2015).
- [12] W. A. Pisarski, J. Pisarska, D. Dorosz, and J. Dorosz, "Rare earths in lead-free oxyfluoride germanate glasses," *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol. 134, pp. 587-591, (2015).
- [13] S. A. Polishchuk, L. N. Ignat'eva, Y. V. Marchenko, V. M. Bouzник, "Oxyfluoride glasses (A review)," *Glass Physics and Chemistry*, vol. 37, pp. 1-20, (2011).
- [14] R. Wang, Z. Yang, D. Zhou, Z. Song, J. Qiu, "Structure and luminescent property of Er³⁺-doped germanate glasses," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 383, pp. 200-204, (2014).
- [15] D. Dorosz, J. Zmojda, M. Kochanowicz, "Investigation on broadband near-infrared emission in Yb³⁺/Ho³⁺ co-doped antimony-silicate glass and optical fiber," *Optical Materials*, vol. 35, pp. 2577-2580, (2013).
- [16] M. Nalin, M. Poulain, M. Poulain, S. J. L. Ribeiro, and Y. Messaddeq, "Antimony oxide based glasses," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 284, pp. 110-116, (2001).
- [17] H. W. A. and K. B. W., "Antimony Oxide Glasses," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 39, pp. 218-222, (1956).
- [18] D. Dorosz, J. Zmojda, M. Kochanowicz, P. Miluski, P. Jelen, M. Sitarz, "Structural and optical study on antimony-silicate glasses doped with thulium ions," *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol. 134, pp. 608-613, (2015).
- [19] K. Ouannes, M. T. Soltani, M. Poulain, G. Alombert-Goget, Y. Guyot, A. Pillonnet, K. Lebbou, "Spectroscopic properties of Er³⁺-doped antimony oxide glass," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 603, pp. 132-135, (2014).
- [20] T. Som, B. Karmakar, "Structure and properties of low-phonon antimony glasses and nano glass-ceramics in K₂O-B₂O₃-Sb₂O₃ system," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 356, pp. 987-999, (2010).
- [21] T. Som, B. Karmakar, "Nephelauxetic effect of low phonon antimony oxide glass in absorption and photoluminescence of rare-earth ions," *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol. 79, pp. 1766-1782, (2011).
- [22] T. Som, S. P. Singh, B. Karmakar, "Chapter 9 - Plasmonic Antimony and Bismuth Oxide Glass Nanocomposites: Synthesis and Enhanced Photoluminescence," in *Glass Nanocomposites*, B.

- Karmakar, K. Rademann, and A. L. Stepanov, Eds., ed Boston: William Andrew Publishing, pp. 215-238 (2016).
- [23] T. Som, B. Karmakar, "One-step synthesis and properties of monolithic photoluminescent ruby colored cuprous oxide antimony oxide glass nanocomposites," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 509, pp. 4999-5007, (2011).
- [24] M. Cai, B. Zhou, Y. Tian, J. Zhou, S. Xu, J. Zhang, "Broadband mid-infrared 2.8 μ m emission in Ho³⁺/Yb³⁺-codoped germanate glasses," *Journal of Luminescence*, vol. 171, 143-148, (2016).
- [25] G. E. Rachkovskaya G. B. Zakharevich, "Germanate lead-tellurite glasses for optical light filters," *Glass and Ceramics*, vol. 68, pp. 385-388, (2012).
- [26] R. Balda, J. Fernández, A. d. Pablos, J. M. Fdez-Navarro, "Spectroscopic properties of Pr³⁺ ions in lead germanate glass," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 11, p. 7411, 1999.
- [27] M. Zhao, Y. Liu, S. Ma, D. Liu, K. Wang, "Investigation of energy transfer mechanism and luminescence properties in Eu³⁺ and Sm³⁺ co-doped ZnWO₄ phosphors," *Journal of Luminescence*, vol. 202, pp. 57-64, (2018).
- [28] K. Binnemans, "Interpretation of europium(III) spectra," *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 295, pp. 1-45, (2015).
- [29] P. Kik, M. Brongersma, "Surface Plasmon Nanophotonics" v. 131. Springer Netherlands, (2007).
- [30] T. Som, B. Karmakar, "Surface Plasmon Resonance and Enhanced Fluorescence Application of Single-step Synthesized Elliptical Nano Gold-embedded Antimony Glass Dichroic Nanocomposites," *Plasmonics*, vol. 5, pp. 149-159, (2010).
- [31] M. Reza Dousti, "Plasmonic effect of silver nanoparticles on the upconversion emissions of Sm³⁺-doped sodium-borosilicate glass," *Measurement*, vol. 56, pp. 117-120, (2014).
- [32] P. Candeloro, E. Iuele, G. Perozziello, M. L. Coluccio, F. Gentile, N. Malara, V. Mollace, E. Di Fabrizio, "Plasmonic nanoholes as SERS devices for biosensing applications: An easy route for nanostructures fabrication on glass substrates," *Microelectronic Engineering*, 175, 30-33, (2017).
- [33] R. Schneider, R. Schneider, E. A. de Campos, J. B. Santos Mendes, J. F. Felix, P. A. Santa-Cruz, "Lead-germanate glasses: an easy growth process for silver nanoparticles and their promising applications in photonics and catalysis," *RSC Advances*, vol. 7, 41479-41485, (2017).
- [34] G. S. Henderson, "The Germanate Anomaly: What do we know?," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 353, pp. 1695-1704, (2007).

5. Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo – badawczych

A) Przebieg pracy naukowej przed uzyskaniem stopnia doktora nauk technicznych

Studia na Wydziale Elektrycznym Politechniki Białostockiej (PB) rozpocząłem w 2001 roku. W czerwcu 2006 roku obroniłem na ocenę bardzo dobrą pracę dyplomową, pt. „*Pomiar właściwości luminescencyjnych szkieł optycznie aktywnych*” uzyskując tytuł mgra inż. na kierunku elektronika i telekomunikacja o specjalności optoelektronika. W tym samym roku rozpocząłem również studia doktoranckie na Wydziale Elektrycznym PB. Rozprawę doktorską pt. „*Opracowanie światłowodu aktywnego domieszkowanego jednocześnie dwoma lantanowcami*” obroniłem w 2011r. Promotorem rozprawy był prof. dr hab. inż. Jan Dorosz. W ramach pracy doktorskiej prowadziłem badania nad uzyskaniem emisji w szklach i światłowodach krzemiano-antymonowych zakresie środkowej podczerwieni (powyżej 1,5 μm) powstałej na skutek transferu energii pomiędzy dwoma wybranymi lantanowcami. Zakres ten jest powszechnie uznawany za bezpieczny dla wzroku tzw. „eye-safe” stąd moje zainteresowanie tą tematyką w kierunku wytworzenia światłowodu do zastosowań w szerokopasmowych źródłach emisji wymuszonej. Oprócz odpowiedniego doboru pierwiastków ziem rzadkich, prowadziłem liczne syntezy szkieł w celu uzyskania materiału stabilnego termicznie i zdolnego do uzyskania sprawnej emisji promieniowania w zakresie środkowej (1,7 - 2,3 μm) podczerwieni. Moim autorskim rozwiązaniem była modyfikacja szkieł krzemianowych związkami antymonu, co przyczyniło się do minimalizacji strat pochodzących od przejść wielofonowych, przy jednoczesnym zachowaniu dobrej stabilności termicznej materiału, istotnej z punktu wytwarzania światłowodów. Prace realizowałem w ramach projektów MNiSzW Nr R 08 022 02 (2007-2010) oraz N N507 285636 (2010-2013), w których byłem wykonawcą. W ramach projektu N N507 285636 pracowałem nad opracowaniem nowych szkieł optycznych umożliwiających emisję promieniowania w zakresie 1,7 - 2,3 μm , powstałą na skutek transferu energii pomiędzy dwoma jonami lantanowców. Opracowane szkła na bazie związku antymonu oraz telluru charakteryzują się wysoką stabilnością termiczną niezbędną do wytwarzania światłowodów. Moje zadania badawcze koncentrowały się głównie na doborze układu domieszek aktywnych, analizie ich właściwości luminescencyjnych oraz estymacji parametrów transferu energii pomiędzy jonem donora a akceptora. Współdomieszkowane jonami $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ oraz $\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ szkła zostały wykorzystane do specjalnej konstrukcji światłowodu dwurdzeniowego charakteryzującego się szerokopasmową emisją ($\Delta\lambda = 370 \text{ nm}$) w paśmie przy długości fali 2,1 μm . Zaproponowana konstrukcja otrzymała również patent pt. „Aktywny światłowod dwurdzeniowy” nr P.403822, którego jestem współautorem.

W latach 2009 - 2010 byłem zatrudniony na Wydziale Elektrycznym Politechniki Białostockiej na stanowisku asystenta naukowego (finansowanego w ramach dwóch projektów MNiI Nr 3 T08 D03127 oraz MNiSzW Nr R 08 022 02). Natomiast w latach 2010 - 2011 pracowałem na stanowisku asystenta w Katedrze Promieniowania Optycznego.

W okresie studiów doktoranckich uczestniczyłem jako wykonawca w następujących projektach naukowo-badawczych:

- Projekt badawczy MNiI Nr 3 T08 D 031 27, pt. „Szklą tlenkowe aktywowane wybranymi pierwiastkami ziem rzadkich dla laserów włóknowych 1,0-1,3 μm ”. Okres realizacji badań: 2004-2007, Politechnika Białostocka, wykonawca;
- Projekt badawczy rozwojowy MNiSzW Nr R 08 022 02, pt. „Opracowanie podstaw technologii światłowodów specjalnych”, Okres realizacji badań: 2007-2010 Politechnika Białostocka, wykonawca;
- Projekt badawczy MNiSzW Nr N N507 285636, pt. „Opracowanie podstaw technologii szkieł i światłowodów aktywnych jako materiałów wykorzystujących podwójne domieszkowanie do generacji promieniowania w układach laserów włóknowych z zakresu NIR (1300-2300 nm)”, Okres realizacji badań: 2010-2013, Politechnika Białostocka, wykonawca,

oraz prowadziłem pracę badawczą finansowaną ze środków Politechniki Białostockiej służących rozwojowi młodych naukowców oraz uczestników studiów doktoranckich:

- Praca własna W/WE/19/2011, pt. „Wytworzenie i optymalizacja właściwości luminescencyjnych światłowodów aktywnych domieszkowanych jednocześnie dwoma lantanowcami”, Okres realizacji badań: 2011, Politechnika Białostocka, kierownik pracy.

B) Przebieg pracy naukowej po uzyskaniu stopnia doktora nauk technicznych

Po uzyskaniu stopnia naukowego doktora nauk technicznych w dyscyplinie elektronika zostałem zatrudniony (2012r.) na Wydziale Elektrycznym PB na stanowisku adiunkta, na którym pracuję do chwili obecnej. W ramach prac naukowo-badawczych zająłem się poszukiwaniem **nowych szkieł optycznych oraz badaniem mechanizmów kształtowania luminescencji w szklach i światłowodach współdomieszkowanych jonami lantanowców charakteryzujących się emisją w zakresie widzialnym**. W trakcie prac nad projektem NCN N N515 512340 określiłem warunki technologiczne wytwarzania oraz domieszkowania szkieł tellurowo-germanianowych o emisji w zakresie widzialnym powstałej na drodze konwersji wzbudzenia pomiędzy parą lantanowców, tj. $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$, $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ oraz $\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$. Wyniki badań nad luminescencją wykazały, iż wykorzystanie w strukturze szkieł związków GeO_2 pozwala uzyskać stabilny termicznie materiał o relatywnie wysokiej sprawności emisji z konwersją wzbudzenia w górę. Na tym etapie, podjąłem również współpracę w ramach dwóch projektów NCN: DEC-2012/07/B/ST8/04019 oraz DEC-2013/09/D/ST8/03987. W pierwszym, prowadziłem badania nad modyfikacją szkieł antymonowych związkami germanu w kierunku uzyskania efektywnej emisji promieniowania z konwersją wzbudzenia w górę. Dowiodłem, iż wprowadzenie tlenu germanu zwiększa stabilność termiczną szkła, tym samym pozwala na wytwarzanie dwupłaszczyznowych światłowodów o wydajnej emisji w zakresie widzialnym powstałej na drodze transferu energii pomiędzy jonami donora (Yb^{3+}) a akceptora (Tm^{3+} , Er^{3+} , Ho^{3+}). Natomiast, w drugim projekcie moje badania polegały na określeniu właściwości emisyjnych szkieł germanianowych, a w szczególności uzyskaniu emisji w zakresie widzialnym na drodze kooperatywnego transferu energii pomiędzy jonami Yb^{3+} oraz Eu^{3+} i Tb^{3+} . W obu grantach, moje zadania badawcze koncentrowały się głównie nad określaniem parametrów technologicznych wytwarzania szkieł w korelacji z ich właściwościami luminescencyjnymi. W oparciu o uzyskane rezultaty, podjąłem również współpracę naukową

z prof. Wojciechem Pisarskim (Uniwersytet Śląski) dotyczącą badania wpływu modyfikacji szkieł germanianowych związkami fluorku na ich właściwości luminescencyjne.

Prace prowadziłem jako uczestnik w ramach projektów:

- Projekt badawczy NCN N N515 512340, pt. „*Podwójnie domieszkowany światłowod aktywny*”, Okres realizacji badań: 2011-2014 Politechnika Białostocka, wykonawca;
- Projekt badawczy NCN DEC-2012/07/B/ST8/04019 pt. „*Nowe szkła antymonowe o mieszanej więźbie nisko- i wysokofononowej*”, Okres realizacji badań: 2013-2016, Politechnika Białostocka, wykonawca;
- Projekt badawczy NCN 2011/03/B/ST7/01743, pt. „*Bezołowiowe tlenkowo-fluorkowe szkła i włókna szklane oraz materiały szklano-ceramiczne aktywowane jonami lantanowców dla fotoniki*”. Okres realizacji badań: 2013-2016, Uniwersytet Śląski, wykonawca;
- Projekt badawczy NCN DEC-2013/09/D/ST8/03987, pt. „*Badanie mechanizmów wpływających na różnice we właściwościach luminescencyjnych szkieł i wytworzonych z nich światłowodów domieszkowanych lantanowcami*”, Okres realizacji badań: 2014-2017, Politechnika Białostocka, wykonawca

oraz jako kierownik pracy finansowanej ze środków Politechniki Białostockiej służących rozwojowi młodych naukowców oraz uczestników studiów doktoranckich:

- Praca własna W/WE/3/2012, pt. „*Opracowanie szkieł aktywnych dla optoelektroniki charakteryzujących się niską energią fononów*” Okres realizacji badań: 2012-2014.

Od 2017 roku uzyskałem finansowanie moich kolejnych badań w ramach projektu **NCN 2016/21/D/ST7/03453**, pt. „*Światłowody ko-domieszkowane lantanowcami i nanocząstkami metali szlachetnych*”. W ramach projektu prowadzę badania nad określeniem mechanizmów wpływających na uzyskanie efektu rezonansu plazmonowego w światłowodach prowadzącego do efektu wzmocnienia luminescencji w polu lokalnym domieszki aktywnej.

W tym samym roku rozpocząłem również współpracę z Akademią Górniczo-Hutniczą w ramach projektu OPUS NCN 2016/23/B/ST8/00706, pt. *Szkła germanianowe domieszkowane lantanowcami - badania spektroskopowe i strukturalne*. W ramach projektu zajmuję się określeniem właściwości luminescencyjnych szkieł germanianowych modyfikowanych przez pierwiastki szkłotwórcze o skrajnie różnej energii fononów. Ponadto, obecnie uczestniczę jako wykonawca w projekcie badawczym NCN 2017/25/B/ST8/02530, pt. „*Wpływ ko-domieszkowania pierwiastkami ziem rzadkich na właściwości spektroskopowe szkieł fluorindowych*”, prowadzonym w ramach konsorcjum naukowym Akademii Górniczo-Hutniczej oraz Politechniki Białostockiej.

Zostałem zaproszony do udziału i współpracuję w projekcie międzynarodowym COST, Action 1401 „*Advanced fibre laser and coherent source as tools for society, manufacturing and life science*”, w którym skupiam się na funkcjonalizowaniu właściwości szkieł fotonicznych mogących znaleźć zastosowanie w życiu codziennym oraz przemyśle. Uczestniczyłem w spotkaniach i wygłosiłem zaproszony referat pt. „*Photoluminescence of Antimony-Germanate Glass Nanocomposites*” (Technical and 4th MC Meeting, Jena, Niemcy 2017), który umożliwił wskazanie dalszych kierunków badawczych i współpracy międzynarodowej.

Wymiernym rezultatem obecnych i poprzednich badań są publikacje w czasopiśmie

z listy JCR, z których najistotniejsze stanowią jednotematyczny cykl publikacji będący podstawą wszczęcia i przeprowadzenia mojego postępowania habilitacyjnego, który przedstawiłem w punkcie 4 niniejszego autoreferatu.

Szczegółowe zestawienie pozostałych osiągnięć naukowo – badawczych zawarłem w załączniku 4 „Wykaz opublikowanych prac naukowych lub twórczych prac zawodowych oraz informacja o osiągnięciach dydaktycznych współpracy naukowej i popularyzacji nauki”

C) Posumowanie dorobku naukowego

Ilościowe zestawienie dorobku publikacyjnego

Opis	Przed doktoratem	Po doktoracie
Artykuły w czasopismach z listy filadelfijskiej (JCR)	4	43
Rozdziały w książkach	-	3
Patenty	-	1
Wygłoszenie referatu na międzynarodowych, krajowych konferencjach naukowych	6	13 (w tym 3 zaproszone)

- Sumaryczny **Impact Factor** wszystkich prac: **79,375**
- Sumaryczny **Impact Factor** prac w cyklu [H1 - H11] : **18,511**
- **Liczba punktów MNiSzW** wszystkich prac: **1608 pkt.**
- Indeks Hirsha: **13** (WoS), **14** (Scopus).
- Liczba cytowań: **408**, bez autocytowań: **184** (WoS).

Projekty badawcze

- **Kierownik projektów (4)**: finansowany ze środków Narodowego Centrum Nauki (1), Europejskiego Funduszu Społecznego (1), w ramach wsparcia młodych naukowców prowadzony na Politechnice Białostockiej (2);
- **Wykonawca w 12 grantach** finansowanych z NCN oraz MNiSW.

Działalność dydaktyczna i organizacyjna

- Opieka naukowa oraz merytoryczna (promotor pomocniczy) nad 1 pracą doktorską. (**mgr inż. Tomasz Ragiń**, pt. „Opracowanie szkła o luminescencji w zakresie średniej podczerwieni do zastosowań w strukturach fotonicznych”, data nadania stopnia 22.11.2017r) (Zał. 4, pkt. II k);
- Promotorstwo 15 prac dyplomowych inżynierskich oraz 3 magisterskich z zakresu optoelektroniki i elektroniki oraz wielokrotne recenzowanie prac dyplomowych (Zał. 4, pkt. II j).

- Współorganizator oraz przewodniczący sesji studenckich na sympozjach naukowych w ramach SPIE-IEEE Student Chapter (Zał. 4, pkt. II j).
- Recenzent artykułów w czasopismach (**około 25**) z listy JCR (m.in.: Optical Materials, MDPI Materials, Journal of Luminescence, Journal of Molecular Structure, Applied Science, Arabian Journal of Chemistry) (Zał. 4, pkt. II p).
- Prowadzenie wykładów, laboratoriów, ćwiczeń w zakresie optoelektroniki i elektroniki (Zał. 4, pkt. II i)
- Popularyzacja nauki poprzez prezentację prowadzonych badań (Zał. 4, pkt. II i):
 - Podlaski Festiwal Nauki i Sztuki (2013),
 - Festiwal Nauki w Domu Zjazdów i Konferencji PAN w Jabłonie (2014);
 - Piknik Naukowy na Stadionie Narodowym (2015);
 - Wykłady zaproszone, pt.. Światłowodowy – przeprowadzone dla uczniów XI LO i II LO w Białymstoku (2017).
- Przynależność do organizacji naukowych (Polskie Towarzystwo Elektrotechniki Teoretycznej i Stosowanej – od 2011) (Zał. 4, pkt. II h).

Nagrody i wyróżnienia

- Indywidualna nagroda Rektora Politechniki Białostockiej, III stopnia za osiągnięcia naukowe (2011).
- Zespołowa nagroda Rektora Politechniki Białostockiej, III stopnia za osiągnięcia naukowe i organizacyjne (2012, 2013, 2014, 2015, 2016).
- Zespołowa nagroda Rektora Politechniki Białostockiej, II stopnia za osiągnięcia naukowe i organizacyjne (2017).
- Nagroda za szczególne osiągnięcia naukowe Polskiego Towarzystwa Elektrotechniki Teoretycznej i Stosowanej (2016).
- Wyróżniające oceny okresowe nauczyciela akademickiego przez cały dotychczasowy okres zatrudnienia (2009 – 2017).

