

Warszawa, 14.09.2017 r.

prof. dr hab. inż. Michał Malinowski
Instytut Mikroelektroniki i Optoelektroniki
Wydział Elektroniki i Technik Informacyjnych PW

Recenzja rozprawy doktorskiej
mgra Tomasza Niedźwiedzkiego, zatytułowanej: "Właściwości luminescencyjne
mieszanych granatów gadolinowo-glinowo-galowych domieszkowanych wybranymi
jonami ziem rzadkich"

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska magistra Tomasza Niedźwiedzkiego powstała pod kierownictwem naukowym prof. dr hab. Witolda Ryby-Romanowskiego w Zakładzie Spektroskopii Materiałów Laserowych Oddziału Spektroskopii Optycznej Instytutu Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN we Wrocławiu.

Tematyka pracy obejmuje badania kryształów gadolinowo-glinowo-galowych $Gd_3(Al,Ga)_5O_{12}$ (w skrócie GAGG) domieszkowanych wybranymi jonami ziem rzadkich, takimi jak Er^{3+} , Tm^{3+} , Ho^{3+} , Dy^{3+} , Yb^{3+} oraz podwójnie domieszkowanych; $Er^{3+}+Yb^{3+}$, $Ho^{3+}+Yb^{3+}$ i $Tm^{3+}+Yb^{3+}$. Głównym celem pracy była analiza właściwości luminescencyjnych monokryształów GAGG oraz ocena ich potencjału laserowego, a szczególnie możliwości generacji promieniowania z zakresu podczerwieni.

Kryształy tlenkowe charakteryzują się dużą odpornością termiczną, mechaniczną, chemiczną oraz posiadają szeroką przerwę zabronioną co pozwala stosować je, po domieszkowaniu, jako scyntylatory, luminofory oraz jako ośrodki laserów na ciele stałym. Wiedza na temat wzbudzania optycznego, konwersji promieniowania oraz transferu energii w mieszanych granatach GAGG domieszkowanych jonami lantanowców stanowi perspektywiczny kierunek badań. Z tego powodu tematykę pracy uważam za aktualną, interesującą i o dużym potencjalnym znaczeniu aplikacyjnym. W literaturze światowej znaleźć można niewiele doniesień dotyczących właściwości spektroskopowych kryształów GAGG domieszkowanych jonami Er^{3+} , Tm^{3+} , Ho^{3+} , Dy^{3+} i Yb^{3+} . Przedstawiona do recenzji rozprawa wypełnia tę lukę przedstawiając kompleksową analizę właściwości spektroskopowych tego typu związków.

Praca ma charakter doświadczalny, wykorzystuje metody spektroskopii optycznej do charakteryzacji nowych ośrodków aktywnych. Jej oryginalność naukowa nie budzi wątpliwości. Znaczna część wyników, uzyskanych w trakcie realizacji pracy, została już opublikowana, a tym samym zweryfikowana przez międzynarodowe środowisko naukowe. W aneksie na końcu rozprawy autor zamieścił wykaz swoich prac obejmujący 5 artykułów, które powstały w okresie ostatnich dwóch lat, opublikowanych w renomowanych czasopismach takich jak Journal of Luminescence oraz Journal of Alloys and Compounds. Szkoda, że Autor nie przedstawił informacji czy otrzymane wyniki były również prezentowane na krajowych bądź międzynarodowych konferencjach naukowych.

Praca składa się z trzech części, które zostały poprzedzone wskazaniem głównego celu pracy oraz motywacji do podjęcia badań. Pracę otwiera część pierwsza zawierająca przedstawienie, w 5 rozdziałach, zagadnień teoretycznych, część druga zawiera opis stosowanych technik eksperymentalnych, trzecia część opisuje wyniki i interpretację badań. Rozprawa zawiera bardzo obszerną bibliografię obejmującą 282 pozycji.

W części I rozprawy przedstawiono obszerny przegląd wiedzy na temat oddziaływania fali elektromagnetycznej z ośrodkami dielektrycznymi, właściwości spektroskopowych aktywowanych jonami lantanowców materiałów dielektrycznych oraz ośrodków i laserów krystalicznych. Autor przedstawia podstawowe informacje o strukturze elektronowej jonów lantanowców oraz opisuje procesy promienistej i bezpromienistej relaksacji elektronowej. W szczególności bardzo starannie omówione zostały zagadnienia transferu energii i konwersji wzbudzenia prowadzącej do emisji antystokesowskiej. Przedstawiono zarys modelu Judd'a-Ofelta pozwalającego interpretować wyniki doświadczalne widm absorpcji. Część II rozprawy zawiera 17 stronicowy opis metod otrzymywania kryształów GAGG, stosowanych technik pomiarowych oraz wykorzystywanej aparatury.

Podsumowując wstęp teoretyczny rozprawy uważam, że jest on wyczerpujący, bogato udokumentowany bibliograficznie i świadczy o dobrym przygotowaniu Autora do analizowanych w pracy zagadnień. Część I pracy zawiera informacje o aktualnym stanie wiedzy i odniesienia do prac źródłowych. Wnioski wynikające z przeglądu źródeł są sformułowane poprawnie. Układ rozprawy jest logiczny a redakcja tekstu jest poprawna pozwalając swobodnie śledzić tok prowadzonych przez Autora badań i rozważań. Natomiast proporcje pomiędzy zagadnieniami o charakterze podstawowym i technologicznym, a opisem badań własnych autora nie zostały, moim zdaniem, właściwie wyważone. Uważam, że bez uszczerbku dla czytelności pracy można było znacząco ograniczyć, liczącą 56 stron, część I pracy, np. o tak podstawowe zagadnienia jak podstawy elektromagnetyzmu, prawa emisji ciała doskonale czarnego, współczynniki Einsteina bądź nieliniowości ośrodków optycznych.

Z obowiązku recenzenta muszę zwrócić uwagę na pojawiające się błędy stylistyczne, językowe i edytorskie, takie jak np. błąd w pisowni nazwiska prof. Jana Czochralskiego na stronie 83, które nie umniejszają wartości naukowej rozprawy, a jedynie przeszkadzają w swobodnym jej czytaniu a czasem nawet zrozumieniu. Moje szczegółowe uwagi przedstawiam poza tekstem recenzji.

Część III pracy zatytułowana *Wyniki pomiarów i ich interpretacja* stanowi zasadniczą część rozprawy, w której Autor przedstawia i analizuje wyniki badań spektroskopowych domieszkowanych jonami Er^{3+} , Tm^{3+} , Ho^{3+} , Dy^{3+} i Yb^{3+} kryształów gadolinowo-glinowo-galowych $\text{Gd}_3(\text{Al,Ga})_5\text{O}_{12}$. Na potrzeby pracy wytworzono w Instytucie Fizyki Polskiej Akademii Nauk w Warszawie serię domieszkowanych monokryształów GAGG o następujących stężeniach; 0.5 at.% Er^{3+} , 0.6 at.% oraz 4.5 at.% Tm^{3+} , 1 at.% Ho^{3+} , 2 at.% Dy^{3+} oraz monokryształy współdomieszkowane jonami Yb^{3+} , jak również kryształ podwójnie domieszkowany jonami $\text{Ho}^{3+}+\text{Tm}^{3+}$. W kolejnych rozdziałach, 8 – 11, przedstawiono, posługując się podobnym schematem, wyniki badań doświadczalnych i ich interpretację dla GAGG domieszkowanych wybranymi jonami. Badania te obejmowały charakterystykę absorpcyjną wraz z wyznaczeniem parametrów intensywności w teorii Judd'a-Ofelta, charakterystykę emisyjną obejmującą pomiar widm emisyjnych i krzywych zaniku luminescencji ze stanów wzbudzonych, badania transferu energii i konwersji wzbudzenia w układach współdomieszkowanych jonami Yb^{3+} . Dla każdego układu określono przekroje czynne na emisję dla najsilniejszych przejść, które stanowią ważny parametr określający potencjał generacyjny układu. Przedstawiono porównanie obliczonych przekrojów czynnych na emisję z danymi literaturowymi dla innych ośrodków. Podsumowanie

uzyskanych wyników i wnioski wynikające z przeprowadzonych badań zawarte są w Rozdziale 12.

Istotną wartością tej części pracy jest bardzo systematyczne i staranne zbadanie właściwości spektralnych otrzymanych kryształów GAGG i porównanie ich z właściwościami innych ośrodków laserowych. Uważam, że cele pracy zostały zrealizowane. Zebrane wyniki tworzą bogaty zbiór danych umożliwiający uogólnienia odnośnie zjawisk wzbudzenia, procesów promienistego i bezpromienistego zaniku oraz transferu energii w domieszkowanych jonami ziem rzadkich monokryształach GAGG.

W mojej opinii, wśród szeregu interesujących wyników prezentowanych w rozprawie, na szczególną uwagę i podkreślenie zasługują następujące wątki;

- poszerzenie wiedzy na temat matrycy krystalicznej GAGG. Przeprowadzono badania rentgenowskie, zmierzono widma ramanowskie które pozwoliły wyznaczyć wartość maksymalnej energii fononów, wynoszącej 808 cm^{-1} . Na podstawie charakterystyk spektralnych określono wartość przerwy energetycznej, wynoszącej 5.9 eV . Badania spektralne domieszkowanych jonami RE^{3+} kryształów GAGG wskazały na relatywnie wysoką wartość szerokości linii widmowych, co odzwierciedla strukturalne nieuporządkowanie matrycy będące wynikiem częściowego podstawienia jonów galu w miejsce jonów glinu posiadających różne promienie jonowe. Zauważono, że obserwowane niejednorodne poszerzenie pasm absorpcyjnych wpływa korzystnie na wydajność pompowania optycznego, zaś niejednorodnie poszerzone pasma emisji mogą pozwolić na przestrajanie długości fali generowanego promieniowania,
- wyniki pomiarów absorpcyjnych posłużyły do wyznaczenia wartości parametrów intensywności Ωt w teorii Judd'a-Ofelta dla układów GAGG domieszkowanych jonami Er^{3+} , Tm^{3+} , Ho^{3+} i Dy^{3+} . W niektórych przypadkach uwzględniono wkład siły oscylatora typu dipola magnetycznego dla przejść absorpcyjnych, co pozwoliło na zwiększenie wiarygodności przeprowadzonych obliczeń. Uważam, że dodatkowego komentarza wymagają bardzo duże różnice pomiędzy wartościami parametrów Ωt wyliczonych w niniejszej pracy dla GAGG, a podanymi w literaturze dla domieszkowanych kryształów GGG bądź GSGG. Zawarta w rozprawie analiza pozwoliła wyznaczyć również takie parametry jak; radiacyjne czasy zaniku i współczynniki rozgałęzienia luminescencji. Na podstawie pomiarów absorpcyjnych i emisyjnych określono przekroje czynne na emisję najsilniejszych przejść z poziomów metastabilnych badanych domieszek oraz ich wydajności kwantowe. Badania właściwości spektroskopowych układu GAGG:Dy^{3+} wskazały na możliwość podjęcie prób uzyskania generacji światła żółtego,
- na podstawie widm optycznych zmierzonych w niskich temperaturach określono energie poziomów Starkowskich wybranych multipletów jonów Er^{3+} , Tm^{3+} , Ho^{3+} , Dy^{3+} w kryształach GAGG i stwierdzono, że rozszczepienie multipletów podstawowych tych jonów jest stosunkowo duże, co sprzyja osiągnięciu akcji laserowej w quasi-czteropoziomowym układzie pracy,
- przeprowadzono analizę zjawisk transferu energii między jonami domieszek w kryształach GAGG:RE^{3+} i jego udziału w zjawiskach niepromienistego wygaszania luminescencji, to jest relaksacji krzyżowej oraz konwersji wzbudzenia. Wskazano na możliwość wykorzystania procesów transferu energii dla polepszenia właściwości generacyjnych ośrodków. Na przykład w układzie $\text{GAGG:4.5 at.\% Tm}^{3+}$ zaobserwowano zjawisko stężeniowego wygaszania luminescencji z poziomu

pompowanego 3H_4 , które prowadzi do wydajnego procesu obsadzania górnego poziomu laserowego 3F_4 , sprzyjając osiągnięciu inwersji obsadzeni i obniżeniu potencjalnego progu generacji. W układzie podwójnie domieszkowanym $Ho^{3+}+Tm^{3+}$ wykazano, że jony Tm^{3+} zwiększają sprawność pompowania optycznego Ho^{3+} , poprzez rezonansowy transfer energii między poziomami $^5I_7(Ho^{3+})$ a $^3F_4(Tm^{3+})$, tak więc spełniają rolę efektywnego donora dla lasera na bazie holmu w zakresie podczerwieni,

- w układach współdomieszkowanych jonami Yb^{3+} oszacowano wydajność transferu energii z wzbudzonego jonu iterbu do jonu RE^{3+} . Zbadano również mechanizm i wydajność procesów konwersji energii wzbudzenia promieniowaniem podczerwonym prowadzących w układach współdomieszkowanych $Er^{3+}+Yb^{3+}$ oraz $Ho^{3+}+Yb^{3+}$ do emisji antystokesowskiej w zakresie widzialnym. W celu potwierdzenia mechanizmu procesu konwersji wzbudzenia zmierzono zależności jej intensywności od mocy wzbudzania oraz zbadano jej dynamikę. Wskazano, że obserwowane zjawiska konwersji wzbudzenia, z punktu widzenia sprawności obsadzania poziomu laserowego, są niekorzystne wprowadzając do układu dodatkowe straty,
- zmierzone zależności temperaturowe (w zakresie 350 – 650 K) stosunku intensywności emisji czerwonej i antystokesowskiej emisji zielonej wskazują, że kryształ podwójnie domieszkowany $GAGG:Er^{3+}+Yb^{3+}$ może zostać wykorzystany jako ośrodek aktywny w układach termometrii luminescencyjnej.

Podsumowując, praca stanowi samodzielny, oryginalny i ciekawy dorobek naukowy Autora. Dowodzi dużej biegłości Doktoranta w zakresie fizyki zjawisk zachodzących w domieszkowanych jonami lantanowców materiałach dielektrycznych, technik eksperymentalnych oraz metod ich analizy. Dodatkowo, otrzymane materiały były badane pod kątem potencjalnych zastosowań jako ośrodki laserowe na zakres bliskiej podczerwieni, co jest ważną i ciągle aktualną dziedziną badań. Interesująca byłaby weryfikacja wyników przeprowadzonych badań i analizy wyników w eksperymentach generacyjnych.

Stwierdzam, że rozprawa doktorska Pana mgra Tomasza Niedźwiedzkiego całkowicie spełnia wymagania ustawy o tytule i stopniach naukowych niezbędne dla uzyskania stopnia doktora i wnoszę o dopuszczenie jej Autora do publicznej obrony pracy.