

Prof. dr hab. Andrzej Suchocki
Instytut Fizyki PAN
Warszawa
Instytut Fizyki UKW
Bydgoszcz

Warszawa, dn. 5 września 2017 r.

Recenzja rozprawy doktorskiej p.t. „Właściwości luminescencyjne mieszanых granatów gadolinowo-glinowo-galowych domieszkowanych wybranymi jonami ziem rzadkich” mgr. Tomasza Niedźwiedzkiego

Badania nowych materiałów, które mogą być czynnymi ośrodkami laserowymi, jest prowadzona od początku konstruowania pierwszego lasera, tj. lasera rubinowego w roku 1960. Od tego czasu pokazano, że akcję laserową można trzymać w co najmniej kilkuset materiałach, jednak do praktycznych zastosowań trafiło niewiele z nich. Należą do nich także niektóre rodzaje granatów, ze względu na bardzo korzystne własności, w tym takie jak odpowiednie przewodnictwo cieplne pozwalające odprowadzać ciepło powstające podczas generacji laserowej. W ostatnich latach coraz większym zainteresowaniem cieszą się materiały, które mogą generować w podczerwieni, co wiąże się z ich potencjalnymi zastosowaniami. W tej dziedzinie istotne są zwłaszcza materiały domieszkowane niektórymi jonami ziem rzadkich, które emitują właśnie w podczerwieni.

Praca doktorska Pana mgr. Tomasza Niedźwiedzkiego, wykonana w Instytucie Niskich Temperatur i Badaw Strukturalnych we Wrocławiu, pod kierunkiem Prof. dr. hab. Witolda Ryby-Romanowskiego, dotyczy badań granatów gadolinowo – glinowo – galowych o wzorze chemicznym $Gd_3(Al,Ga)_5O_{12}$ (GAGG) domieszkowanych jonami Er^{3+} , Ho^{3+} , Tm^{3+} , Yb^{3+} , Dy^{3+} , oraz kodomieszkowanych pewnymi kombinacjami tych domieszek w celu uzyskania efektywnych procesów transferu energii wzbudzenia dla pobudzenia akcji laserowej w zakresie średniej podczerwieni. W kryształach tych jony glinu i galu zajmują miejsca oktaedryczne i tetraedryczne w strukturze granatu. Taki wybór składników powoduje pewien nieporządek w strukturze tego materiału, ze względu na przypadkowe obsadzanie tych miejsc jonami glinu lub galu, w porównaniu z kryształami granatów gadolinowo-galowych lub gadolinowo-glinowych. To powinno skutkować uzyskaniem pewnego poszerzenia niejednorodnej linii spektralnych domieszek jonów ziem rzadkich w tych kryształach, co z kolei może mieć korzystny efekt dla uzyskania efektywnego pobudzania jonów aktywnych.

Rozprawa doktorska mgr. Niedźwiedzkiego składa się z trzech części. Pierwsza (rozdziały 1-5) zawiera zagadnienia teoretyczne związane z tematyką pracy, druga (rozdziały

6 i 7) zawiera opis stosowanych technik eksperymentalnych, w trzeciej zaś (rozdziały 8 – 11) znajdują się oryginalne wyniki i interpretacja badań. Podsumowanie pracy, spis literatury, etc. są w rozdziale 12.

Jako cel pracy Autor podał analizę właściwości luminescencyjnych monokryształów gadolinowo-glinowo-galowych domieszkowanych wybranymi jonami ziem rzadkich oraz ocenę ich potencjału laserowego w szczególności ze względu na możliwość uzyskania emisji w zakresie podczerwonym. Doktorant badał kryształy Er^{3+} , Ho^{3+} , Tm^{3+} , Yb^{3+} , Dy^{3+} , oraz kodomieszkowane jonami: $\text{Er}^{3+} - \text{Yb}^{3+}$; $\text{Ho}^{3+} - \text{Yb}^{3+}$; i $\text{Tm}^{3+} - \text{Ho}^{3+}$. Monokryształy te były wyhodowane metodą Czochralskiego w Instytucie Fizyki Polskiej Akademii Nauk w Warszawie w grupie Prof. Marka Berkowskiego.

W pierwszej części pracy autor podaje podstawy teoretyczne wykorzystywane w niniejszej pracy. Doktorant omawia podstawy fizyczne oddziaływania fali elektromagnetycznej z ośrodkiem dielektrycznym, następnie omawia optyczne przejścia elektronowe w spektroskopii materiałów laserowych domieszkowanych trójwartościowymi jonami lantanowców, w tym także dyskutuje tzw. prawo przerwy energetycznej i sprzężenie elektron-fonon w tych kryształach, przedstawia podstawy teorii transferu energii i innych zjawisk optycznych, w tym podstawy procesów optyki nieliniowej (choć w dalszej treści pracy o tym nie ma mowy). Następnie przedstawione są podstawy teorii laserów na ciele stałym, podstawy opisu struktury krystalograficznej i podstawy teorii grup, i w końcu jest zaprezentowana teoria Judd'a – Ofelta.

W części drugiej znajduje się krótki opis metody Czochralskiego, oraz opis metod spektroskopowych użytych do badań tych kryształów, wraz z niektórymi schematami używanej aparatury.

Te dwie wstępne części pracy zajmują około 100 stron, i jakkolwiek mogą spełniać czasami rolę dydaktyczną dla przyszłych czytelników pracy, nie będących specjalistami w tych dziedzinach, to na pewno prezentowana tutaj wiedzę można znaleźć w szerszej formie w pewnych podręcznikach, zaś część podanych informacji nie jest używana w treści pracy (jak np. informacje o optyce nieliniowej). Moim zdaniem, autor mógł trochę ograniczyć tę część opisu teoretycznego, gdyż nie jest on dalej potrzebny. Jednak generalnie ta część pracy jest dość dobrze napisana, choć z recenzenckiego obowiązku wymienię drobne błędy:

- w kilku miejscach (rozpoczynając od spisu treści), zamiast „Ofelta” jest „Ofelata”.
- str. 50: tzw. przejęzyczenie, autor pisze: „zjawisko konwersji w dół występuje znacznie częściej niż zjawisko konwersji w dół”.
- str. 74: podobnie: „harmonijka sferyczna”, powinno być oczywiście „harmonika”.

W drugiej części pracy, zawierającej opis układów eksperymentalnych, w rozdziale 6. zawierającym opis wzrostu kryształów, na str. 88 autor pisze, że w strukturze granatów jony ziem rzadkich zajmują co najmniej trzy pozycje, a potem, że jony te zajmują pozycje oktaedryczne i tetraedryczne. Wydaje mi się, że jony ziem rzadkich raczej nie zajmują pozycji tetraedrycznych, zaś tzw. pozycje antypołożeniowe polegają na podstawianiu pozycji oktaedrycznych w dodatku do głównych pozycji dodekaedrycznych.

Na str. 91 (oraz też w innych miejscach) Autor pisze o używaniu Optycznego Parametrycznego Oscylatora OPO (*Optic Parameter Oscillator*). To „tłumaczenie” na angielski wydaje się być niezbyt dokładne, w literaturze raczej używa się nazwy „optical parametric oscillator”, zaś na str. 92 zamiast „PbS Janson” powinno być „Judson”. Trochę niedokładny jest także wzór 7.1, zwykle tak zdefiniowaną absorbancję podaje się ze znakiem ujemnym. Poniżej jest jeszcze kilka innych drobnych błędów, ale na szczęście nie zmieniają one sensu pracy.

Oryginalne wyniki Autora znajdują się w trzeciej części rozprawy. Dla badanych kryształów opisane są wyniki badań absorpcyjnych, w tym też w niskich temperaturach dla uzyskania precyzyjnych informacji o strukturze energetycznej badanych jonów, następnie jest przeprowadzona analiza Judda-Ofelta, po czym następuje opis własności emisyjnych badanych układów, opis mechanizmów transferu energii oraz konwersji energii wzbudzenia i procesów deekscytacji. Każdy z opisanych czterech układów zawiera podsumowanie, w którym Autor ocenia przydatność danego układu do uzyskania wydajnej akcji laserowej, opisuje korzystne lub niekorzystne czynniki, które mogą wpływać na uzyskanie efektywnej emisji laserowej w danym układzie.

Opisywane wyniki są w mojej ocenie rzetelnie i dokładnie zmierzone. Wykonana analiza Judda-Ofelta, oraz analiza procesów transferu energii i relaksacji są przeprowadzone dokładnie i dobrze zaprezentowane w pracy, pomimo pewnych drobnych błędów redakcyjnych, jak np. we wzorze 10.4 doktorant podaje, że ze względu na oddziaływanie dipol-dipol przyjęto wartość stałej α jako 6. Chyba tutaj chodziło raczej o wartość stałej k w tym wzorze, a nie α . Także chyba lepiej byłoby używać terminu „prawdopodobieństwo przejścia” zamiast „prędkość przejścia”. Kilka innych drobnych błędów czy też niezręczności znajdujących się w tekście trochę razi, ale nie zniekształca sensu rozprawy.

W ostatnim rozdziale pracy znajduje się podsumowanie jej najważniejszych osiągnięć w formie kilkunastu punktów. Wynika z niej, że Autor osiągnął zaplanowany cel w postaci zbadania własności tych kryształów, jakkolwiek oczywiście chciałoby się zobaczyć, czy

rzeczywiście uda się na nich zobaczyć odpowiednie akcje laserowe i jakie będą ich efektywności. Pokazany został wpływ nieuporządkowania strukturalnego matrycy GAGG na szerokości spektralne pasm absorpcyjnych i emisyjnych jonów domieszek i stwierdzono, że obserwowane niejednorodne poszerzenie pasm absorpcyjnych wpływa korzystnie na wydajność pompowania optycznego, zaś niejednorodnie poszerzone pasma emisji umożliwiają przestrajanie długości fali potencjalnej generacji. Autor wymienia też kilka innych możliwych zastosowań badanych kryształów, jak np. to, że kryształ GAGG:Er³⁺, Yb³⁺ można wykorzystać jako luminescencyjny termometr, pracujący w zakresie od 350 do 650 K, czy też kryształ domieszkowany Dy³⁺ jako fosfor dla generacji światła białego.

Pracę kończy bardzo obszerna lista odnośników, pokazująca, że Autor jest bardzo dobrze zapoznany z literaturą w tej dziedzinie, oraz lista opublikowanych prac z tematyki tego doktoratu, współautorstwa doktoranta (4 prace, dwie w J. Luminescence i dwie w J Alloys & Compounds). Poza tym mgr Niedźwiedzki jest współautorem jeszcze jednej pracy w J. Luminescence.

W moim przekonaniu, wyniki naukowe prezentowane w tej rozprawie są bardzo ważne i oryginalne. Doktorant wykazał się umiejętnościami eksperymentalnymi, umiejętnościami analizy wyników. Pewne uwagi krytyczne nie zmieniają mojego przekonania, że jest to wartościowa i dobra praca doktorska.

W moim przekonaniu rozprawa doktorska mgr. Tomasza Niedźwiedzkiego całkowicie spełnia wymagania Ustawy o Tytule Naukowym i Stopniach Naukowych z dnia 14 marca 2003 r. niezbędne dla uzyskania stopnia naukowego doktora fizyki i niniejszym wnoszę do Rady Naukowej Instytutu Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych o nadanie mu tego stopnia.

