

Warszawa, 17.07.2012 r.

Prof. dr hab. inż. Michał Malinowski
Zakład Optoelektroniki IMiO
Wydział Elektroniki i Technik Informacyjnych PW

**Recenzja rozprawy doktorskiej Pana mgra Michała M. Głowackiego
z tytułem
„Właściwości optyczne i strukturalne krzemianów ziem rzadkich i ich roztworów
stałych”**

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska powstała pod kierownictwem naukowym Pana Profesora Marka Berkowskiego w Instytucie Fizyki Polskiej Akademii Nauk.

Praca poświęcona jest doskonaleniu syntezy monokryształów ortokrzemianów gadolinowo-lutetowych, a następnie ich charakteryzacji metodami dyfrakcji rentgenowskiej, spektroskopii masowej, spektroskopii Ramanowskiej i optycznej. Cel pracy, wyraźnie nakreślony w rozdziale 2, obejmuje zbadanie spektroskopowych i potencjalnych laserowych właściwości kryształów Gd_2SiO_5 , Lu_2SiO_5 oraz kryształów mieszanych $(Lu_xGd_{1-x})_2SiO_5$, w skrócie LGSO, domieszkowanych wybranymi jonami lantanowców, takich jak Dy^{3+} , Sm^{3+} i Pr^{3+} . Wymienione jony były wybrane ze względu na możliwość otrzymania emisji w zakresie widzialnym. Aktywowane kryształy krzemianów są atrakcyjne z punktu widzenia zastosowań jako ośrodki laserowe oraz scyntylicyjne, np. w tomografii PET. Z tego powodu tematykę pracy uważam za aktualną i interesującą.

W literaturze światowej znaleźć można stosunkowo niewiele doniesień dotyczących otrzymywania i charakteryzacji związków typu LGSO, a wiedza o właściwościach emisyjnych tych kryształów w zakresie widzialnym jest bardzo uboga. Rozprawa mgra Michała Głowackiego wypełnia tę lukę przedstawiając zarówno kompleksową analizę struktury jak i właściwości optycznych tego typu związków.

Rozprawa liczy 99 strony, jest podzielona na 7 rozdziałów, zawiera 49 rysunków i 20 tabel. Do rozprawy dołączono spis publikacji autora wchodzących w zakres pracy. Rozprawa charakteryzuje się stosunkowo bogatą i wnikliwie przeanalizowaną bibliografią. Bibliografia wykorzystywana jest umiejętnie, powoływanie się na nią podporządkowane jest przedstawieniu głównych idei pracy. Autor cytuje 89 prace z obszaru literatury światowej. Ich dobór jest właściwy i obejmuje wszystkie najważniejsze wątki pracy. Przedstawione studia literaturowe świadczą o dobrej znajomości literatury i wiedzy autora, a wnioski wynikające z tych studiów zostały sformułowane w pełni poprawnie.

Rozdział 1 zawiera szczegółowe rozważania na temat struktury i dotychczasowej wiedzy na temat ortokrzemianów. W rozdziale 2 przedstawiono cel pracy. W rozdziale 3 opisano główne założenia, możliwości i ograniczenia metody Czochralskiego oraz procedurę przeprowadzonych procesów krystalizacji. Proces otrzymywania kryształów, wyniki badań strukturalnych oraz analizę zmian ich struktury w zależności od koncentracji składników opisano w rozdziale 4. Rozdziały 5 i 6 stanowią zasadniczą część rozprawy, w której Autor przedstawia i analizuje wyniki badań domieszkowanych jonami Pr^{3+} , Sm^{3+} i Dy^{3+} kryształów $(\text{Lu-Gd})_2\text{SiO}_5$ uzyskane metodami spektroskopii Ramanowskiej oraz absorpcyjnej i emisyjnej spektroskopii optycznej. Podsumowanie uzyskanych wyników zawarte jest w rozdz. 7.

Mimo, że rozprawa porusza szeroki wachlarz wątków jej czytelność jest dobra, a redakcja całości jest poprawna. Praca napisana jest precyzyjnym i starannym językiem. Proporcje pomiędzy zagadnieniami o charakterze podstawowym, technologicznym, a opisem badań własnych autora zostały właściwie wyważone.

Autor opracował i opisał szczegółowo cykl technologiczny wzrostu monokryształów ortokrzemianów ziem rzadkich typu $(\text{Gd}_{1-x}\text{Lu}_x)_2\text{SiO}_5$. Postępując zgodnie z opisaną procedurą przeprowadził 20 procesów krystalizacji i otrzymał monokryształy o różnej koncentracji jonów Gd i Lu oraz o różnych koncentracjach domieszek. Struktura krystaliczna otrzymanych materiałów została zbadana metodą proszkowej dyfrakcji rentgenowskiej. Stwierdzono, że kryształy, których wzrost prowadzony był z roztopu zawierającego od 0 do 15% at. lutetu przyjmują strukturę $\text{P2}_1/\text{c}$. Przy koncentracjach wyższych od 17 at.% materiał krystalizuje w strukturze należącej do grupy przestrzennej $\text{C2}/\text{c}$. Badania te pozwoliły po raz pierwszy na określenie z dużą dokładnością składu kryształu odpowiadającego zmianie struktury z $\text{P2}_1/\text{c}$ na $\text{C2}/\text{c}$. Wyniki analizy chemicznej metodą ICP-MS pozwoliły obliczyć dokładne wartości współczynnika segregacji gadolinu i lutetu. Na podstawie zmierzonych składów chemicznych otrzymanych kryształów i roztopów, z których zostały wyciągnięte oraz temperatur topnienia Autor zaproponował diagram fazowy dla układu GSO-LSO. Dalsze badania strukturalne, a dokładniej poszukiwania indukowanej temperaturą przemiany fazowej między strukturami $\text{P2}_1/\text{c}$ a $\text{C2}/\text{c}$ obejmowały pomiary Ramanowskie. Pomiary spolaryzowanych widm rozpraszania Ramana na zorientowanych próbkach LGSO wykonano w zakresie temperatur od 300 do 875 K. Do pomiarów została wybrana próbka 17(Lu)-83(Gd). Zaobserwowano poszerzenie i osłabienie linii, stwierdzono równocześnie, że do najwyższej możliwej do osiągnięcia temperatury struktura próbki jest stabilna.

Rozdział 6 zawiera wyniki badań spektroskopowych i ich dyskusję. Metodami spektroskopii optycznej, obejmującymi pomiary i analizę widm absorpcyjnych, emisyjnych i wzbudzeniowych oraz pomiary kinetyki fluorescencji, w zakresie temperatur od 10 do 300 K i w szerokim zakresie długości fal, dokonano szczegółowej charakteryzacji badanych materiałów. Dla wszystkich materiałów mierzone w temperaturze 10 K widma dostarczyły informacji o strukturze energetycznej domieszki, a analiza widm spolaryzowanych dała możliwość identyfikacji symetrii poziomów elektronowych jonów aktywatora. Natomiast na bazie spolaryzowanych widm absorpcji mierzonych w temperaturze pokojowej wyznaczono siły oscylatora przejść elektronowych i korzystając z formalizmu Judda-Ofelta wyznaczono parametry intensywności oraz wyznaczono przekroje czynne na emisje. Przeprowadzono analizę dynamiki stanów wzbudzonych domieszek.

Do oryginalnych i interesujących wyników Autora należy zaliczyć;

- Zaobserwowanie, że jony Dy^{3+} wbudowują się w ortokrzemianach obie pozycje krystalograficzne RE1 i RE2. W matrycach GSO zachodzi wydajny transfer energii z matrycy do jonu aktywatora, szczególnie do jonów Dy^{3+} w pozycji RE2. Ciekawym rezultatem było zaobserwowanie, że w kryształach o strukturze $P2_1/c$ dysproz w różnych pozycjach węzłowych tworzy izolowane centra luminescencji w odróżnieniu od struktury $C2/c$.
- Wykazanie, że dysproz w roztworach stałych LGSO o strukturze $C2/c$ wykazuje takie same właściwości spektroskopowe jak w matrycy LSO, a obecność jonów Gd^{3+} w LGSO zapewnia wydajny transfer energii Gd-Dy umożliwiając bardziej wydajne pompowanie z obszaru UV.
- Wykazanie, że również w przypadku jonów samaru istnieje możliwość wydajnego pompowania krótkofalowego wynikającego z silnej absorpcji w zakresie 400 nm oraz wydajnego transferu energii pomiędzy jonami Gd i Sm. Zebrane wyniki demonstrować obiecujące właściwości kryształów LGSO:Sm jako ośrodka laserowego w paśmie 600 nm.
- Zaobserwowanie, że w kryształach LGSO:Sm w absorpcji i emisji uczestniczą jony samaru z obu nierównoważnych pozycji sieciowych, jednak żaden z nich nie jest uprzywilejowany

Do niedostatków rozprawy można zaliczyć dosyć pobieżną charakteryzację spektroskopową kryształów domieszkowanych jonami prazeodymu. Żałuję, że Autor dysponując bogatą techniką pomiarową, nie zrealizował cyklu pomiarów analogicznych do tych jakie zostały wykonane dla materiałów dysprozowych i samarowych. Ograniczenie badań

wyłącznie do wzbudzenia na drodze transferu z jonu Gd^{3+} do Pr^{3+} doprowadziło do ogólnego stwierdzenia, że ortokrzemiany domieszkowane jonami Pr^{3+} są dużo mniej perspektywnym materiałem do emisji światła w zakresie widzialnym niż kryształy z dysprozem i samarem. Interesujące byłoby odniesienie wyników Autora do prezentowanych już w literaturze wyników badań spektroskopowych kryształów ortokrzemianów YSO, LSO i GSO domieszkowanych jonami Pr^{3+} .

Wydaje mi się, że wyjaśnienia wymaga również sytuacja polegająca na tym, że część wyników dotyczących spektroskopii jonów Dy^{3+} i Sm^{3+} została przedstawiona, w identycznej jak to ma miejsce w rozprawie formie, w artykułach opublikowanych bez udziału Autora rozprawy.

Przedstawione powyżej uwagi, przytoczone z recenzenckiego obowiązku, nie umniejszają mojej zdecydowanie pozytywnej oceny rozprawy.

Podsumowując, cele pracy zostały zrealizowane. Otrzymano metodą Czochralskiego serię domieszkowanych ortokrzemianów gadolinowych, lutetowych oraz ich roztworów stałych. Przeprowadzono charakteryzację strukturalną materiałów. Na podstawie bogatego materiału doświadczalnego oraz jego umiejętnej analizy określono po raz pierwszy szereg właściwości strukturalnych i spektroskopowych aktywowanych kryształów LGSO oraz określono ich potencjalne właściwości laserowe, w tym w obszarze widzialnym. Uzyskano szereg oryginalnych wyników badawczych odnośnie oddziaływań międzyjonowych, jon-matryca oraz mechanizmów transferu energii wzbudzenia w domieszkowanych kryształach LGSO. Wyniki te zostały jasno i czytelnie opisane. Praca wyjaśnia wiele złożonych zjawisk występujących w aktywnych kryształach LGSO i istotnie poszerza stan wiedzy o właściwościach spektroskopowych i generacyjnych tego systemu.

W wyniku realizacji pracy powstały i zostały opublikowane 4 artykuły w renomowanych czasopismach o zasięgu międzynarodowym oraz 6 prac konferencyjnych.

Stwierdzam, że rozprawa doktorska Pana mgra Michała M. Głowackiego spełnia wszystkie wymagania ustawy o tytule i stopniach naukowych i wnoszę o dopuszczenie jej Autora do publicznej obrony.

