

Recenzja rozprawy doktorskiej p.t. „Właściwości optyczne i strukturalne krzemianów ziem rzadkich i ich roztworów stałych” mgr. Michała M. Głowackiego

Praca doktorska mgr. Michała Głowackiego, wykonana pod kierunkiem Prof. dr. hab. Marka Berkowskiego, stawia sobie za cel określenie warunków wzrostu metodą Czochralskiego monokryształów ortokrzemianów gadolinowych, lutetowych, i ich roztworów stałych, oraz zbadanie własności optycznych tych kryształów domieszkowanych trójwartościowymi jonami ziem rzadkich: dysprozu, samaru i prazeodymu. Własności te były badane pod kątem potencjalnych zastosowań jako materiałów na ośrodki czynne laserów na ciele stałym, i jako fosfory luminescencyjne, co jest ciągle bardzo ważną dziedziną badań, w szczególności ze względu na potencjalną możliwość ich pompowania także przy pomocy rozwijanych wydajnych diod półprzewodnikowych oraz dla zastosowań oświetleniowych. Autor postawił sobie kilka bardzo precyzyjnych pytań dotyczących własności strukturalnych i optycznych tych kryształów, na które uzyskał konkretne odpowiedzi.

Praca doktorska mgr. Michała Głowackiego składa się z sześciu rozdziałów merytorycznych oraz kilku dodatkowych (wstęp, podsumowanie, pozostałe). Autor kolejno opisuje w nich bieżący stan wiedzy na tematy poruszane w pracy, następnie definiuje cele pracy, opisuje otrzymywanie kryształów metodą Czochralskiego, a następnie opisuje badania i ich wyniki odnoszące się do wytworzonych przez siebie kryształów, przy pomocy metod strukturalnych oraz optycznych (absorpcja, fotoluminescencja, fotoekscytacja) i efektu Ramana. Taka struktura pracy jest przejrzysta, pozwala na jej łatwe czytanie i ułatwia jej zrozumienie. Także bardzo dobrze świadczy o umiejętnościach analitycznych doktoranta.

Opis dotychczasowego stanu wiedzy zawiera bardzo ładnie opisaną strukturę krystaliczną ortokrzemianów ziem rzadkich, pokazujący struktury krystaliczne, w których występują te związki (dwa typy struktury). Na przejrzystych rysunkach pokazane są miejsca krystalograficzne, zajmowanie przez jony ziem rzadkich w tych kryształach. Dodatkowo autor omawia temperatury topnienia różnych ortokrzemianów i dyskutuje dokładność danych, które można znaleźć w literaturze.

Rozdział 3. zawiera syntetyczny opis metody Czochralskiego wzrostu kryształów wraz ze szczegółami dotyczącymi wzrostu kryształów mieszanych $\text{Lu}_x\text{Gd}_{1-x}\text{SiO}_5$. Autor wykonał 20 procesów wzrostu kryształów ortokrzemianów domieszkowanych Dy^{3+} , Sm^{3+} , i Pr^{3+} . Prezentowane zdjęcia wybranych kryształów i dane strukturalne świadczą o ich bardzo dobrej jakości oraz o umiejętnościach doktoranta i jego pracowitości. Dla kryształów mieszanych (roztworów stałych) $\text{Lu}_x\text{Gd}_{1-x}\text{SiO}_5$ doktorant oszacował temperatury wzrostu, które dla składu Lu powyżej 17% rosną wraz z zawartością tego pierwiastka aż do temperatury około 2050 °C. Autor dyskutuje także własności mechaniczne wzrastających kryształów, pokazując tendencję do pęknięcia podczas studzenia przy niektórych składach. Doktorant wykazuje się tutaj bardzo dobrą znajomością metody Czochralskiego wzrostu kryształów.

W rozdziale 4. pracy doktorskiej opisane są badania strukturalne, wykonane dyfraktometrem rentgenowskim i analizowane przy pomocy metody Rietvelda. Badania te pozwoliły określić dokładną strukturę krystaliczną dla roztworów stałych $\text{Lu}_x\text{Gd}_{1-x}\text{SiO}_5$, i wyznaczyć skład, dla którego zachodzi przejście fazowe ze struktury $\text{P2}_1/\text{c}$, występującej dla małych składów lutetu, do struktury $\text{C2}/\text{c}$ dla składów lutetu powyżej 17%. Dokładność wyznaczenia składu, dla którego zachodzi to przejście fazowe jest większa niż uprzednio prezentowana dzięki stosowaniu pręta irydowego jako zarodka, co wyeliminowało wpływ struktury krystalicznej zarodka na strukturę rosnącego kryształu. Wyznaczono współczynniki segregacji Gd/Lu, poddając otrzymane kryształy analizie chemicznej ICM-MS. Za bardzo ważny wynik uważam wykres 4.3, przedstawiający schematyczny diagram roztworów stałych LGSO oraz skojarzoną z nim skalę średnich promieni jonowych, która pokazuje, przy jakim promieniu jonowym ziemi rzadkiej kryształ RE_2SiO_5 przyjmuje odpowiednią strukturę krystaliczną, co pozwala przewidywać strukturę krystaliczną tych materiałów.

Rozdział 5. rozprawy jest poświęcony badaniom efektu Ramana w roztworach $\text{Lu}_x\text{Gd}_{1-x}\text{SiO}_5$. Celem tych pomiarów było znalezienie odpowiedzi, czy struktura krystaliczna tego roztworu w okolicy składów bliskich przejściu fazowemu (czyli w okolicy $x = 15 - 17\%$) jest stabilna w wyższych temperaturach. Po syntetycznym opisie efektu Ramana, z uwzględnieniem badań tego efektu w roztworów stałych $\text{Lu}_x\text{Gd}_{1-x}\text{SiO}_5$ doktorant opisuje wyniki pomiarów ramanowskich w temperaturach od pokojowej do 875 K, w różnych geometriach pomiarowych. Analizuje także widma ramanowskie tych materiałów, przypisując obserwowane piki odpowiednim modom drgań sieci. Brak zasadniczych zmian widma ramanowskiego w funkcji temperatury pokazuje, że struktura badanego związku ze składem okolicy przejścia fazowego jest temperaturowo stabilna, przynajmniej w zakresie temperatur do 875 K.

Ostatni merytoryczny rozdział 6. pracy przedstawia wyniki pomiarów spektroskopowych, tj. absorpcji, luminescencji, widm ekscytacji luminescencji dla kryształów ortokrzemianów domieszkowanych jonami Dy^{3+} , Sm^{3+} , i Pr^{3+} . Przeprowadzono częściową identyfikację przejść optycznych w tych kryształach dla powyżej wymienionych jonów ziem rzadkich. Ponieważ nie prowadzono badań widm z rozdzielczością spektralną czy też czasową, nie prowadzono dokładnej identyfikacji przejść optycznych w poszczególnych jonach obsadzających nierównoważne pozycje krystalograficzne. Stanowi to pewną słabość takiej analizy. Wyniki tych pomiarów służą do wyznaczenia przekrojów czynnych na absorpcję i emisję, a także do wyznaczenia wartości współczynników w teorii Judd'a-Ofelta. Wyniki pomiarów autora wskazują na obsadzanie obu możliwych do obsadzenia miejsc krystalograficznych w sieci ortokrzemianów poprzez ziemie rzadkie w obu strukturach krystalicznych. Większość obserwowanych przejść optycznych jest związana z optycznymi przejściami wewnątrz powłoki 4f jonów ziem rzadkich. Niektóre szerokie pasma widmowe autor kojarzy z przejściami z przeniesieniem ładunku, pomiędzy jonami tlenu i jonów ziemi rzadkiej (str. 71 rozprawy). Nie przedstawia jednak argumentów za taką interpretacją, ani żadnych odnośników do takiej interpretacji, co pewno poniosłoby jej wiarygodność. Badane kryształy, jakkolwiek nominalnie dwuosiowe optycznie, wykazują jednak niewielką anizotropię optyczną w widmach ziem rzadkich.

Autor przeprowadził także dość wrywkowe pomiary kinetyk zaniku luminescencji dla niektórych przejść optycznych w jonach badanych ziem rzadkich. Autor stwierdza często nieekspozycyjność tych kinetyk zaniku, co świadczy o procesach nieradiacyjnego transferu energii pomiędzy jonami ziem rzadkich. Pewien niedosyt pozostawia brak głębszej analizy tych zjawisk, autor stwierdza jedynie, że takie efekty mogą być w przyszłości analizowane dla ewentualnych zastosowań tych materiałów dla uzyskania akcji laserowej.

Ostatni rozdział jest podsumowaniem pracy, która kończy się szerokim spisem literatury, liczącym 89 pozycji. Całość rozprawy sprawia bardzo dobre wrażenie, i pozwala ją ocenić bardzo wysoko. Dobrze i syntetycznie napisane wstępy teoretyczne w każdym z rozdziałów do wyników uzyskanych w pracy znacznie ułatwia jej ocenę i zrozumienie. Uzyskane wyniki uważam za oryginalne i bardzo ciekawe. Praca jest przygotowana zgodnie z bardzo logiczną metodyką, polegającą na precyzyjnym określeniu celu pracy, następnie na wytworzeniu próbek do badań, a w końcu na starannym ich zbadaniu pod jasno sprecyzowanym kierunkiem, daje w efekcie znakomite wyniki naukowe, a także doskonale świadczy o umiejętnościach doktoranta.

Doktorant jest współautorem 4 prac oryginalnych, opublikowanych w dobrych czasopismach o międzynarodowym zasięgu, jest także współautorem 6. prac konferencyjnych. Autor rozprawy bardzo dobrze opanował technikę wzrostu kryształów metodą Czochralskiego, a we współpracy z innymi ośrodkami (Instytutem Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych – Prof. W. Ryba Romanowski, Prof. G. Dzik-Dominiak, dr. R. Lisiecki, oraz Politechniką Poznańską – dr. Tomasz Runka) wykonał badania optyczne wytworzonych przez siebie kryształów. To dobrze świadczy o jego umiejętnościach współpracy z innymi grupami badawczymi.

W moim przekonaniu rozprawa doktorska mgr. Michała M. Głowackiego całkowicie spełnia wymagania Ustawy o Tytule Naukowym i Stopniach Naukowych niezbędne dla uzyskania stopnia naukowego doktora i niniejszym wnoszę do Rady Naukowej Instytutu Fizyki PAN o dopuszczenie Go do publicznej obrony pracy.

A handwritten signature in black ink, appearing to be 'M. Głowacki', written in a cursive style.