

RECENZJA

pracy doktorskiej mgr inż. Tomasza Raginia
z tytułowanej

Opracowanie szkła o luminescencji w zakresie średniej podczerwieni do zastosowań w strukturach fotonicznych

1. Podstawa prawna

Niniejsza recenzja powstała na prośbę Rady Wydziału Elektrycznego Politechniki Białostockiej, zgodnie z Uchwałą RW z dnia 28 czerwca 2017r i przekazaną mi pismem z dnia 3 lipca 2017r, podpisanym przez Dziekana Wydziału Elektrycznego Pana dr hab. inż. Mirosława Świercza, prof. nzw. w Politechnice Białostockiej.

2. Krytyczny opis pracy

Optoelektronika, optyka światłowodowa, sensory optyczne i inne pokrewne dziedziny wiedzy, określane wspólną nazwą fotoniki, znajdują się obecnie w centrum zainteresowania współczesnej nauki i techniki. Szczególnie interesujący dla wielu zastosowań fotonicznych jest region średniej podczerwieni, ponieważ jego częstotliwości elektromagnetyczne pokrywają się z częstotliwościami wibracji wewnętrznej większości cząsteczek. Układy fotoniczne pracujące w zakresie średniej podczerwieni, wykorzystywane są do ochrony środowiska, monitoringu emisji zanieczyszczeń, pomiaru jakości powietrza, w medycynie i biologii. Jest to dziedzina rozwijająca się bardzo intensywnie w ostatnich latach. Wynika stąd potrzeba rozwoju dla tego zakresu długości fal efektywnych źródeł i detektorów światła oraz wzmacniaczy światłowodowych.

W tej aktualnej tematyce mieści się praca doktorska mgr inż. Tomasza Raginia, dotycząca opracowania nowego szkła na bazie tlenków metali ciężkich, wykazującego luminescencję w zakresie średniej podczerwieni, o właściwościach umożliwiających jego wykorzystanie w układach fotonicznych. Autor zdecydował się na szkło bizmutowo-germanowe o oryginalnym składzie chemicznym, które optymalizowano pod kątem właściwości transmisyjnych i luminescencyjnych. Opracowaną matrycę szklaną domieszkowano jonami erbu, iterbu i holmu. Celem Autora było uzyskanie emisji promieniowania w zakresie (2.7 - 3.0) μm , a więc z samego początku obszaru średniej podczerwieni, która realizowana jest w wyniku przejść promienistych o długości fali 2.7 μm w jonach erbu i 2.85 μm w jonach holmu. Opracowane szkła zostały wykorzystane jako materiał na rdzeń włókien optycznych, charakteryzujących się szerokopasmową luminescencją w zakresie długości fali elektromagnetycznej (2.7 - 3.0) μm . Włókna te mogłyby znaleźć zastosowanie m.in. w technologii wzmacniaczy światłowodowych.

Zakładany przez Doktoranta szeroki zakres pracy wymagał rozwiązania wielu problemów technologicznych i badań eksperymentalnych m.in.

- opracowania oryginalnego szkła opartego na tlenkach bizmutu, germanu i galu, którego skład chemiczny optymalizowano na podstawie badań parametrów fizyko-chemicznych, termicznych i strukturalnych,
- opracowania procesu technologicznego obniżającego ilość jonów OH^- w matrycy szklanej, co znacznie poprawia właściwości transmisyjne badanych szkieł
- badania właściwości luminescencyjnych dla różnych koncentracji i konfiguracji domieszkowanych jonów ziem rzadkich: erbu, iterbu i holmu
- opracowania technologii włókien optycznych na bazie szkła bizmutowo-germanowego oraz analizy ich właściwości luminescencyjnych

Opiniowana praca zajmuje 112 stron i składa się z 8 rozdziałów i bibliografii zawierającej 75 pozycji, przede wszystkim artykułów w czasopismach naukowych oraz kilku monografii. Zwraca uwagę brak w wykazie literaturowym publikacji doktoranta.

W rozdziale pierwszym opisano możliwości aplikacyjne struktur fonicznych w zakresie średniej podczerwieni i przedstawiono cel pracy.

Dwa kolejne rozdziały są wprowadzeniem w tematykę badań recenzowanej pracy. Rozdział drugi zawiera charakterystykę pierwiastków ziem rzadkich. Omówiono podstawy zjawisk absorpcji i emisji promieniowania, zdefiniowano parametry charakteryzujące właściwości absorpcyjne i emisyjne materiałów oraz opisano procesy transferu energii na drodze oddziaływań między jonami domieszek lantanowców. Rozdział trzeci poświęcony jest w całości opisowi szkieł optycznych wykorzystywanych w zakresie średniej podczerwieni. Autor, opierając się na doniesieniach literaturowych, umiejętnie analizuje właściwości transmisyjne, stabilność termiczną i wytrzymałość mechaniczną szkieł fluorkowych, chalkogenidowych i szkieł HMO (Heavy Metal Oxide) opartych na tlenkach metali ciężkich (bizmutowo-germanowych i bizmutowo-ołowiowych). Uważam, że na końcu tego rozdziału Autor powinien dokonać podsumowania np. w formie tabeli, przeglądu właściwości szkieł w odniesieniu do badanego w pracy pasma średniej podczerwieni, zwłaszcza dla szkieł HMO, których skład materiałowy jest podobny do opracowanego przez Autora szkła opartego na związkach bizmutu, germanu i galu. Takie porównanie parametrów ułatwiłoby ocenę właściwości opracowanego przez Doktoranta szkła.

W rozdziale czwartym Autor przedstawił tezę swojej pracy doktorskiej oraz szczegółowy zakres przeprowadzonych w ramach pracy badań. Postawiona przez Doktoranta teza pracy doktorskiej: *Możliwe jest opracowanie szkła tlenkowego domieszkowanego pierwiastkami ziem rzadkich o luminescencji w zakresie 2.7-3.0 μm* jest moim zdaniem zbyt ogólna, bo przecież opisane wcześniej szkła HMO - bizmutowo-germanowe i bizmutowo-ołowiowe domieszkowane pierwiastkami ziem rzadkich wykazują również luminescencję w zakładanym zakresie długości fal. Należałoby raczej podkreślić w tezie pracy możliwości, jakie stwarza opracowane przez Doktoranta nowe szkło oparte na związkach bizmutu, germanu i galu, zwłaszcza w kontekście zastosowań w technologii włókien optycznych i wzmacniaczy światłowodowych.

Rozdział piąty zawiera opis zastosowanej przez Autora technologii syntezy szkieł oraz omówienie metodyki badań eksperymentalnych. Badane przez Doktoranta szkła, zbudowane na bazie tlenków bizmutu, germanu, galu i sodu różniły się składem chemicznym na poziomie 5 procent molowych. Tak precyzyjny wstępny wybór składu chemicznego wynika, jak pisze Autor, z przeprowadzonych wcześniej badań eksperymentalnych. Brak jest jednak informacji czy były to badania Doktoranta czy też grupy badawczej, w której Doktorant funkcjonuje. Nie jest również wyjaśnione na czym te wstępne badania polegały.

Następnie przedstawiono wykorzystane w pracy metody pomiarów właściwości fizykochemicznych, właściwości termicznych metodą skaningowej kalorymetrii różnicowej, pomiarów właściwości strukturalnych składających się na analizę rentgenograficzną i pomiar spektroskopii fourierowskiej w podczerwieni oraz pomiarów właściwości optycznych – współczynnika załamania, współczynnika absorpcji, transmitancji w zakresie średniej podczerwieni i luminescencji w zakresie bliskiej i średniej podczerwieni. Pomiary właściwości termicznych, strukturalnych oraz pomiar współczynnika załamania wykonano dla wszystkich testowanych w pracy szkieł. Pomiary luminescencji dotyczyły wybranego szkła, domieszkowanego jonami erbu, holmu oraz erbu z iterbem i holmu z iterbem w różnych konfiguracjach materiałowych. Niektóre z wymienionych technik pomiarowych wymagały specjalnego przygotowania próbek. Należy w związku z tym docenić bardzo szeroki zakres badań technologicznych i eksperymentalnych wykonanych przez Doktoranta i przedstawionych w rozprawie.

Zaprezentowane w rozdziale szóstym wyniki badań gęstości i objętości molowej, parametrów stabilności termicznej, rentgenografii i spektroskopii w podczerwieni umożliwiły wybór z grupy badanych szkieł materiału charakteryzującego się bardzo dobrą stabilnością termiczną i niskim prawdopodobieństwem relaksacji wielofononowej. Bardzo istotna dla jakości opracowanego szkła jest redukcja jonów OH^- , którą Autor osiągnął przeprowadzając proces technologiczny w warunkach wysokiej próżni. Opracowane szkło daje możliwość, po odpowiednim domieszkowaniu, budowy źródeł promieniowania z zakresu 2.7-3.0 μm . Ze względu na dobrą stabilność termiczną może być ono wykorzystane w technologii włókien optycznych np. do wytwarzania wzmacniaczy światłowodowych. Opracowanie technologii tego materiału jest niewątpliwym osiągnięciem naukowym Autora rozprawy.

Przedstawione następnie wyniki pomiarów współczynnika załamania, ograniczały się wyłącznie do długości fali 0.6328 μm . Oczekiwałbym w tym miejscu pomiarów charakterystyk dyspersyjnych w zakresie długości fal od bliskiej podczerwieni do badanej w pracy granicy przedziału 3 μm , albo przynajmniej pomiarów współczynnika załamania dla długości fali od 2.7 do 3.0 μm . Znajomość tych wartości jest niezbędna do oceny właściwości optycznych włókien światłowodowych, którego rdzeń stanowiło opracowane w pracy szkło.

Badania właściwości luminescencyjnych opracowanego szkła domieszkowanego erbem lub holmem oraz domieszkowanego erbem i iterbem lub holmem i iterbem o różnym udziale procentowym przedstawiono w rozdziale siódmym. Zastosowana dodatkowo domieszka iterbu zwiększa w wyniku transferu energii efektywność luminescencji erbu. W przypadku holmu pełni ona rolę sensybilizatora przekazującego energię jonom holmu na drodze transferu nierezonansowego. Autor wykazuje, jak odpowiednio dobrana ilość domieszki iterbu zwiększa natężenie luminescencji w szkłe domieszkowanym początkowo erbem lub holmem i na tej podstawie ustala optymalny stosunek erbu i holmu do iterbu. Analizując przekroje czynne i współczynniki wzmocnienia Autor udowadnia, że opracowana przez niego matryca szklista domieszkowana jonami erbu i iterbu charakteryzuje się lepszymi parametrami laserowymi od znanych szkieł fluorowo-tellurowych, fluorowo-galowych oraz germanowych.

W kończącym pracę rozdziale ósmym przedstawiono, moim zdaniem w zbyt zwięzły sposób, zastosowania opracowanych szkieł domieszkowanych jonami erbu i iterbu oraz holmu i iterbu w technologii włókien optycznych. Wykonano włókna o rdzeniu o średnicy 100 μm dla szkieł o optymalnej konfiguracji domieszek oraz przedstawiono wyniki badań widma emisyjnego w pobliżu długości fal 2.7 μm i 2.85 μm , które świadczą o wysokim potencjale wytworzonych szkieł do zastosowań w szerokopasmowych wzmacniaczach optycznych. O potencjalnych możliwościach aplikacyjnych opracowanych światłowodów decydują jednak nie tylko ich właściwości luminescencyjne. Autor nie umieścił w pracy informacji o technologii opracowanych światłowodów, o ich właściwościach optycznych (np. wartości apertury

numerycznej, tłumienności, długości fali odcięcia) i właściwościach mechanicznych. Uważam to za istotny brak recenzowanej rozprawy.

3. Uwagi merytoryczne

Podczas lektury opiniowanej pracy nasunęło mi się szereg uwag i wątpliwości. Część tych uwag zawarłem w opisie pracy. Przedstawiam je w porządku, w jakim się pojawiały:

1. W rozprawie brak jest informacji o niepewnościach pomiarowych wszystkich prezentowanych w pracy wyników eksperymentalnych.
2. Doktorant nie wyjaśnia na podstawie jakich eksperymentów dokonano wstępnego wyboru składu chemicznego badanych szkieł.
3. W pracy nie wyjaśniono w jaki sposób w badaniach eksperymentalnych parametrów absorpcyjnych i transmitancji, wykonanych na stanowiskach pomiarowych przedstawionych na Rys.5.2, określano natężenie promieniowania padającego na badaną próbkę oraz czy w wynikach pomiarowych uwzględniano odbicia Fresnela w próbce i światłowodzie odbiorczym?
4. Brak informacji o współczynniku załamania opracowanych szkieł w badanym w pracy zakresie długości fal 2.7-3.0 μm
5. Badania współczynnika absorpcji przedstawione na Rys.7.1 i 7.3 ograniczyły się do przedziału długości fali 0.45-1.6 μm , chociaż przedstawione wcześniej układy pomiarowe (Rys.5.2) zakładały pomiar w zakresie 0.45-2.5 μm .
6. Autor nie wyjaśnia na podstawie jakich eksperymentów ustalono, stwierdzone na str. 79, ograniczenie maksymalnego poziomu domieszkowania pierwiastkami ziem rzadkich do 1% molowego.
7. Czy badane były inne niż luminescencyjne właściwości wykonanych światłowodów?

4. Uwagi redakcyjne

Praca jest napisana bardzo zwięźle. Dotyczy to zwłaszcza rozdziału ósmego prezentującego zastosowania opracowanych szkieł, w którym informacje o technologii włókien optycznych i układach pomiarowych przedstawiono bardzo skrótowo.

Uważam również, że w rozprawie powinien się znaleźć krótki podrozdział przedstawiający ogólne właściwości szkieł i definiujący opisywane w pracy parametry charakteryzujące ich właściwości.

Autor ocenianej pracy nie uniknął błędów stylistycznych. Poniżej wymieniam jedynie błędy redakcyjne, istotne dla zrozumienia treści pracy:

- nieczytelny Rys.2.2
- str.64 powinno być maksymalną „energię”, a nie „liczbę” fononów
- str.72 niejasny i źle opisany wzór (6.5)
- nieczytelne wykresy wewnątrz Rys.7.1, 7.13

5. Podsumowanie recenzji i wniosek końcowy

Przedstawione uwagi merytoryczne nie wpływają na ogólną, bardzo pozytywną, ocenę przedstawionej mi do recenzji pracy. Jestem pod wrażeniem ilości prac technologicznych i badań eksperymentalnych wykonanych przez Autora w ramach tej rozprawy.

Do najważniejszych osiągnięć opiniowanej rozprawy doktorskiej zaliczam:

- Opracowanie technologii szkła opartego na tlenkach metali ciężkich – bizmutu, germanu i galu o dobrych właściwościach transmisyjnych i wysokiej stabilności termicznej, umożliwiających jego zastosowania w zakresie bliskiej podczerwieni i początkowym zakresie średniej podczerwieni
- Badania technologiczne i eksperymentalne optymalizujące koncentrację pierwiastków ziem rzadkich (erbu i holmu) w matrycy szklanej, umożliwiających emisję promieniowania w zakładanym zakresie długości fali elektromagnetycznej 2.7-3.0 μm
- Badania właściwości luminescencyjnych szkła bizmutowo-germanowego w układach erb/iterb oraz holm/iterb oraz ustalenie optymalnej koncentracji wzajemnej domieszek
- Wytworzenie światłowodów z rdzeniem z opracowanego szkła bizmutowo-germanowego domieszkowanego jonami erbu i iterbu oraz holmu i iterbu oraz zbadanie ich właściwości luminescencyjnych

Praca poza wskazanymi usterkami redakcyjnymi, napisana jest poprawnym i zrozumiałym językiem naukowym. Mgr inż. Tomasz Ragiń wykazał się umiejętnością samodzielnego formułowania i rozwiązywania zagadnień badawczych, a także wyciągania wniosków z prowadzonych badań. Przytoczone wyniki badań technologicznych i eksperymentalnych przekonują mnie o jego szerokiej wiedzy w zakresie technologii szkieł i optyki światłowodów.

Reasumując - stwierdzam, że przedłożona rozprawa doktorska autorstwa pana mgr inż. Tomasza Ragainia spełnia wymagania Ustawy z dnia 14 marca 2003r o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dziennik Ustaw nr 65, poz. 595) i wnoszę o dopuszczenie jej do publicznej obrony

Dr hab. Marek Błahut, prof. nzw. w Pol. Śląskiej.