

wpłynęło dnia 08.08.2024

nr zał.

Kraków, 2.08.2024r.

Prof. dr hab. Tomasz Stapiński
Instytut Elektroniki
Akademia Górniczo-Hutnicza
im. Stanisława Staszica w Krakowie
al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków

Recenzja rozprawy doktorskiej

Pani Mgr inż. Magdaleny Zięby

Pt. „*Warstwy falowodowe wytwarzane metodą zol-żel aktywowane jonami wybranych lantanowców – technologia i charakteryzacja*”

Promotor: dr hab. inż. Paweł Karasiński, prof. PŚ

Promotor pomocniczy: dr Katarzyna Wojtasik

Problematyka rozprawy

Problematyka rozprawy związana jest z zagadnieniami z obszaru nanotechnologii. Pani Mgr inż. Magdalena Zięba zajmowała się wytwarzaniem aktywnych warstw falowodowych, otrzymywanych poprzez domieszkowanie kompozytowych warstw SiOx:TiOy jonami lantanowców. Autorka była zmotywowana przeprowadzeniem badań dotyczących technologii wytwarzania zaawansowanych struktur materiałowych dla elektroniki i fotoniki a następnie ich charakteryzacją przy zastosowaniu nowoczesnych metod pomiarowych. Pani Mgr inż. Magdalena Zięba wykazała się dobrą znajomością obsługi aparatury technologicznej, metod pomiarowych oraz właściwą interpretacją wyników pomiarowych.

Charakterystyka rozprawy

Rozprawa ukazała się w formie nieksiążkowej zwartej i posiada oryginalny układ. Językiem rozprawy jest język polski, jednakże zamieszczono szereg angielskojęzycznych pojęć i akronimów. Wskazano publikacje Pani Mgr inż. Magdaleny Zięby stanowiące dzieła

Autorki, gdzie była również pierwszym Autorem. Wykaz Publikacji Autorki z listy filadelfijskiej i znaczących materiałów konferencyjnych (SPIE), które są związane z realizacją pracy doktorskiej obejmuje 14 pozycji. Rozprawa doktorska składa się ze 127 stron i ma prawidłowy układ edytorski, a jej struktura jest przejrzysta. Przytoczona bibliografia jest w pełni wystarczająca dla naświetlenia problematyki i zawiera 174 pozycje, w większości z kilku ostatnich lat wydanych w liczących się czasopismach naukowych, z czego Pani Mgr inż. Magdalena Zięba powołuje się na 2 własne współautorskie publikacje. Bibliografia świadczy o dobrym rozeznaniu literaturowym Autorki w uprawianej przez Nią dyscyplinie naukowej oraz o znacznym dorobku naukowym.

Rozprawa zawiera 9 rozdziałów, spis treści, spis oznaczeń i akronimów oraz wykaz symboli. Na końcu zamieszczono podsumowanie, bibliografię, spis rysunków, spis tabel, wykaz dorobku naukowego wykaz artykułów naukowych opublikowanych w czasopismach naukowych, które w roku opublikowania artykułu w ostatecznej formie było ujęte w ministerialnym wykazie czasopism naukowych związane z realizacją pracy doktorskiej (14 pozycji), będące efektem pracy w Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych PAN w Zabrze (13 pozycji), wykaz konferencji krajowych i zagranicznych, w których uczestniczyła Autorka (30 pozycji), wykaz projektów (5 pozycji) oraz uzyskane nagrody i wyróżnienia.

Pani Mgr inż. Magdalena Zięba przyjęła następujący układ swojej rozprawy: Rozdziały 1-5 dotyczą przeprowadzonych badań literaturowych w Rozdziale 6 przedstawiono cel, zakres pracy i metodykę badawczą a Rozdziały 7-8 obejmują opis zastosowanych metod pomiarowych oraz wyniki badań. W obszernym wstępie Autorka przedstawiła rys historyczny rozwoju światłowodów od połowy dziewiętnastego wieku (1854 r) do chwili obecnej. Wskazała też przedmiot swoich badań w nurcie badań materiałowych dla zastosowań w optoelektronice (kompozytowe warstwy falowodowe $\text{SiOx}:\text{TiOy}$ domieszkowane wybranymi jonami lantanowców). W Rozdziale 2 Pani Mgr inż. Magdalena Zięba odnosi się do zagadnień z obszaru fizycznych podstaw działania światłowodów planarnych, Autorka omówiła bardzo szczegółowo przejście światła na granicy ośrodków, budowę i zasadę działania światłowodu planarnego. Wskazała też występujące źródła strat optycznych w światłowodzie planarnym takie jak wewnętrzne rozpraszanie Rayleigh'a, rozpraszanie Rayleigh'a-Mie na porach i nanokrystalitach i rozpraszanie na szorstkich powierzchniach granicznych warstwy falowodowej. Ponadto w rozdziale 2 zaprezentowała metody pobudzania światłowodów planarnych. Przedstawione przez Autorkę zjawiska są bogato udokumentowano literaturowo, opisane formułami matematycznymi i ilustrowane licznym rysunkami, co ułatwia czytelnikowi zapoznanie się z problematyką.

W rozdziale 3 poświęconym platformom materiałowym optyki zintegrowanej Pani Mgr inż. Magdalena Zięba dokonała porównania stosowanych technologii warstw falowodowych dla różnych materiałów rdzenia InP Si (SOI) Si_3N_4 $\text{SiOx}:\text{TiOy}$. Zebrała podstawowe właściwości wymienionych platform i porównała ich cechy. Zauważyła, że

istotną zaletą platformy materiałowej SiOx:TiOy w porównaniu z innymi jest możliwość jej domieszkowania. Pani Mgr inż. Magdalena Zięba przytacza też istotne dane literaturowe.

W rozdziale 4 zatytułowanym „Lantanowce w optyce zintegrowanej” Autorka przedstawiła właściwości fotoluminescencyjne lantanowców ze szczególnym uwzględnieniem mechanizmów ich wzbudzenia i emisji światła. Omówiła właściwości chemiczne lantanowców oraz właściwości fotoluminescencyjne, skoncentrowała się na właściwościach Erbu (Er) oraz Europu (Eu). Zestawiła też warstwy falowodowe aktywowane wybranymi jonami lantanowców opisała też metody domieszkowania jonami lantanowców warstw falowodowych z użyciem metody fizycznego osadzania z fazy gazowej (PVD), metod chemicznych (chemicznego osadzania z fazy gazowej - CVD) i metody zol-żel.

Rozdział 5 ma charakter typowo technologiczny. Zawiera szczegółowe opisy metod wytwarzania warstw z fazy ciekłej, procesów chemicznych zachodzących w metodzie zol-żel, podstaw metody zol-żel, przekroju technik nanoszenia warstw z fazy ciekłej takich jak technika powlekania z użyciem wałka (meniscuse), technika natryskowa (ang. spray-coating), technika rozwirowania (ang. spin-coating), technika powlekania zanurzeniowego (ang. dip-coating).

Motywacje i cel pracy doktorskiej Pani Mgr inż. Magdaleny Zięby zostały określone w rozdziale 6. Celem pracy doktorskiej było opracowanie metody wytwarzania aktywnych warstw falowodowych, otrzymywanych poprzez domieszkowanie kompozytowych warstw SiOx:TiOy jonami wybranych lantanowców. Autorka zdecydowała się na wytwarzanie warstw aktywnych dwoma metodami: zol-żel oraz dip-coating. Technologia zapewniała wytworzenie stabilnych warstw SiOx:TiOy o niskich stratach optycznych i możliwością skalowania współczynnika załamania od 1.45 do 1.95. Opracowane warstwy falowodowe SiOx:TiOy są platformą materiałową, z użyciem której rozwijane są bierne układy optyki scalonej a doktorat jest poszerzeniem dotychczasowej platformy biernych światłowodów kompozytowych SiOx:TiOy o światłowody aktywne.

Pani Mgr inż. Magdalena Zięba postawiła kilka tez w swojej pracy doktorskiej.

- Domieszkowanie kompozytowych warstw falowodowych SiOx:TiOy jonami wybranych lantanowców nie wpływa destrukcyjnie na strukturę materiału matrycy.
- Domieszkowanie kompozytowych warstw falowodowych SiOx:TiOy jonami wybranych lantanowców nie powoduje istotnego wzrostu strat optycznych.
- Aktywne warstwy falowodowe mogą być skutecznie pobudzane z użyciem sprzęgacza siatkowego.
- W warstwach falowodowych SiOx:TiOy domieszkowanych jonami lantanowców może wystąpić efekt fotoluminescencji.
- Metoda zol-żel i technika dip-coating są odpowiednie do wytwarzania aktywnych warstw falowodowych o wysokiej jednorodności parametrów.

Autorka skoncentrowała się zarówno na technologii jak i na charakteryzacji wytworzonych struktur.

Rozdział 7 to szczegółowy opis metod pomiarowych i wykorzystywanej aparatury. Znaczna część badań dotyczyła metod optycznych co jest zrozumiałe w przypadku struktur falowodowych. Pani Mgr inż. Magdalena Zięba stosowała techniki elipsometryczne zarówno monochromatyczne i spektroskopowe. Opisała szczegółowo podstawy elipsometrii i wskazała jakie informacje o materiałach są możliwe do określenia przy użyciu tych metod. Autorka korzystała z monochromatycznego elipsometru SENTECH SE400 (Sentech, model 2021, $\lambda = 632,8$ nm, Berlin, Niemcy) oraz elipsometru spektroskopowego Woollam M2000 (J. A. Woollam Company, $\lambda = 190\text{--}1700$ nm) w zakresie spektralnym od 190 nm do 1688 nm z użyciem oprogramowania CompleteEASE (J. A. Woollam Company). Badania spektrofotometryczne (transmisyjne i odbiciowe) pozwoliły na optyczną charakteryzację materiałów w zakresie długości fal 200-1100 nm. Autorka wykorzystywała spektrofotometrię Avantes SensLine AvaSpec-ULS-TEC oraz NIR 512 (OceanOptics). Badania obejmowały warstwy kompozytowe SiOx:TiOy niedomieszkowane oraz warstwy domieszkowane. Współczynniki załamania warstw wygrzewanych w temperaturze 500 °C wynosiły ok. 1.65 (a grubości od ok. 130 nm do ok. 500 nm). Warstwy nanoszone były głównie na podłoża ze szkła sodowo-wapniowego, ze szkła BK7 i na podłoża krzemionkowe (SiO₂) i podłoża krzemowe. W celu wyznaczenia optycznej przerwy energetycznej Pani Mgr inż. Magdalena Zięba korzystała z metody Tauc'a. Omówiła też metody *m*-linii bazujące na wykorzystaniu rezonansowych sprzęgaczy do wprowadzania światła do światłowodu. Straty optyczne Autorka wyznaczała metodą smugową na stanowisku pomiarowym na Politechnice Śląskiej. Odrębną część badań stanowiły badania morfologii powierzchni warstw z wykorzystaniem mikroskopu sił atomowych (AFM N_TEGRA NT-MDT, Moskwa, Rosja). Badania pozwoliły na wyznaczenie szorstkości powierzchni i ocenę wpływu domieszkowania lantanowcami na krystalizację tlenku tytanu.

Pani Mgr inż. Magdalena Zięba w swoich badaniach korzystała też z mikroskopii elektronowej wykorzystując skaningowy mikroskop elektronowy (SEM) Supra 35 (Zeiss, Oberkochen, Niemcy) w celu oceny mikrostruktury, składu i morfologii materiałów (morfologii powierzchni warstw SiOx:TiOy). Badania wykonywała we współpracy z Polskim Ośrodkiem Rozwoju Technologii – Sieć Łukasiewicz oraz z Centrum Zaawansowanych Materiałów i Technologii Cezamat Politechnika Warszawska. Autorka korzystała też przy współpracy z PORT z mikroskopii HRTEM (z EDS) z systemu pomiarowego HR-S/TEM Thermo Fisher Scientific Titan 60-300 cubed. Ostatnie dwie techniki badawcze to profilometria (profilometr optyczny Rtec Lambda-2 CEZAMAT) oraz optyczna spektrofлуorymetria (PORT).

Rozdział 8 pracy doktorskiej Pani Mgr inż. Magdaleny Zięby poświęcony jest technologii otrzymywania materiałów i szczegółowemu opisowi procesów technologicznych prowadzonych w celu uzyskania kompozytów SiOx: TiOy a następnie syntezy roztworów zoli hybrydowych SiOx:TiOy domieszkowanych jonami europu lub erbu. Autorka projektowała aktywne struktury falowodowe o ściśle określonej grubości i właściwościach optycznych.

Określała charakterystyki modowe światłowodu planarnego, rozkłady gęstości mocy w światłowodzie planarnym, współczynniki załamania i grubości odcięcia dla warstwy falowodowej. Zajął się też zaprojektowaniem sprzęgacza siatkowego.

Rozdział 8 zawiera szczegółową charakteryzację kompozytowych warstw falowodowych $\text{SiOx}:\text{TiOy}$ otrzymanych przy użyciu metody zol-żel i techniki dip-coating. Badania obejmowały wpływ parametrów technologicznych procesu na właściwości optyczne i grubość warstw. Zbadano też wpływ grubości warstwy na szerokość optycznej przerwy zabronionej i dyspersję współczynnika załamania warstw falowodowych $\text{SiOx}:\text{TiOy}$ oraz morfologię powierzchni. Autorka scharakteryzowała kompozytowe warstwy $\text{SiOx}:\text{TiOy}$ domieszkowane europem i erbem. Istotną częścią rozdziału 8 było określenie strat optycznych metodą smugowa oraz właściwości luminescencyjnych warstw kompozytowych domieszkowanych lantanowcami.

W podsumowaniu przeprowadzonych w ramach doktoratu badań należy zauważyć uzyskane istotne wyniki dotyczące określania wpływu poziomu domieszkowania odpowiednio erbem i europem na parametry warstw (n , d) nanoszonych techniką dip-coating, wpływu czasów starzenia zoli na parametry wytwarzanych warstw, dużą jednorodność optyczną domieszkowanych warstw. Autorka wyznaczała wpływ domieszkowania i grubości warstw na optyczną przerwę energetyczną materiałów, wpływ poziomów domieszkowania i temperatury wygrzewania na morfologię powierzchni warstw oraz ich właściwości optyczne, straty propagacyjne. Badania Pani Mgr inż. Magdaleny Zięby pozwoliły też na wyznaczenie położenia pasm luminescencyjnych zoli, kserożeli i warstw pobudzonych światłem o wybranych długościach fal i czasów zaników luminescencji w domieszkowanych europem zolach i kserożelach. Pani Mgr inż. Magdalena Zięba wykazała, że domieszkowanie warstw kompozytowych odpowiednio erbem i europem nie wpływa destrukcyjnie na warstwy i nie powoduje wzrostu strat propagacyjnych.

Oryginalne osiągnięcia Autorki

Należy zauważyć, iż Pani Mgr inż. Magdalena Zięba podjęła się trudnego zadania w warstwie technologiczno-eksperymentalnej. Za silne strony badań Autorki uważam: dobre opanowanie technologii zol-żel i dip-coating, dobrą znajomość technik pomiarowych służących charakteryzacji warstw falowodowych, bardzo dobre zdolności interpretacyjne w zakresie optyki. Pani Mgr inż. Magdalena Zięba widziała konieczność kompleksowych badań strukturalnych by móc precyzyjnie zdefiniować parametry struktur falowodowych. Zainteresowanie Autorki warstwami falowodowymi $\text{SiOx}:\text{TiOy}$ domieszkowanymi erbem lub europem wynikały z możliwości aplikacyjnych w optoelektronice i fotonice. Za istotne osiągnięcie autorki uważam opracowanie aktywnych kompozytowych warstw falowodowych $\text{SiOx}:\text{TiOy}$ domieszkowanych erbem lub europem jako platformy

materiałowej fotoniki scalonej w zakresie spektralnym Vis-NIR o wysokiej jednorodności parametrów.

Na uwagę zasługuje bardzo duża liczba (ponad sto) syntez zoli, przy czym z każdego zolu Pani Mgr inż. Magdalena Zięba wytworzyła serie warstw (do kilkudziesięciu), które następnie były poddane charakteryzacji metodami: elipsometrii monochromatycznej, spektrofotometrii transmisyjnej i odbiciowej oraz m-linii, a część warstw falowodowych o dobrych właściwościach transmisyjnych były dodatkowo poddawane profesjonalnym badaniom (morfologia, AFM, fotoluminescencja SEM i TEM).

Pani Mgr inż. Magdalena Zięba opracowała takie procedury technologiczne, dzięki którym wytwarzane mogą być jednorodne warstwy o ultra niskich stratach optycznych (0,2 dB/cm). Autorka opracowała metodę wytwarzania w warstwach aktywnych sprzęgaczy siatkowych, co jest wymierną miarą osiągnięcia naukowego Pani Mgr inż. Magdaleny Zięby.

Mocne strony rozprawy

Nie ulega wątpliwości, iż fakt uprzedniego opublikowania wyników części badań składających się na doktorat Pani Mgr inż. Magdalena Zięba w recenzowanych czasopismach ściśle związanych ze specjalizacją Doktorantki świadczy o randze prowadzonych badań. Przytoczone prace naukowe potwierdzają mocne strony doktoratu i merytoryczne przygotowanie Doktorantki. Bardzo istotny jest fakt uczestnictwa w projekcie TEAM-NET Fundacji na rzecz Nauki Polskiej oraz współpracy z licznymi ośrodkami naukowymi w Polsce takich jak Instytut Mikroelektroniki i Optoelektroniki Politechniki Warszawskiej, Polski Ośrodek Rozwoju Technologii – Sieć Łukasiewicz (PORT), Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki oraz Wydział Fizyki i Informatyki Stosowanej Akademii Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie, Centrum Zaawansowanych Materiałów i Technologii CEZAMAT Politechniki Warszawskiej, Wydział Inżynierii Materiałowej i Fizyki Politechniki Krakowskiej. Aktywny udział w opracowaniu koncepcji eksperymentów jak i ich wykonania, świadczy o przygotowaniu Doktorantki do prowadzenia badań na wysokim poziomie. Recenzent zauważył nieliczne nieścisłości natury redakcyjnej w przedstawionej do oceny pracy, lecz nie ulega wątpliwości, iż mocne strony rozprawy są dominujące.

Wnioski końcowe

Recenzent wysoko ocenia przedłożoną rozprawę doktorską. Autorka w czasie realizacji swojej pracy doktorskiej wykazała się dużym wkładem w prowadzone badania i intuicją jako naukowiec oraz wiedzą teoretyczną i doświadczeniem praktycznym. Podkreśleniu zasługuje możliwość wykorzystania wyników badań dla rozwoju zaawansowanych konstrukcji struktur optoelektronicznych w tym warstw falowodowych.

Cel pracy został osiągnięty a recenzowana rozprawa doktorska posiada wysoki poziom naukowy i stanowi znaczący wkład w dyscyplinę naukową automatyka, elektronika,

elektrotechnika i technologie kosmiczne. Dojrzałość naukową Autorki potwierdza fakt, iż wyniki prac były już opublikowane w recenzowanych czasopismach naukowych (*Appl. Mater. Interfaces, Optics & Laser Technology, Materials Science and Engineering, Materials, Opto-electronics Review, Optical Express, Crystals, Ceramics International, Electronics*). Podkreślić też należy, że Autorka znaczącą część prac badawczych wykonała w ramach dużego projektu *Hybrydowe platformy czujnikowe zintegrowanych układów fotonicznych na bazie materiałów ceramicznych i polimerowych (HYPHA)*, finansowanego ze środków programu TEAM-NET Fundacji na rzecz Nauki Polskiej nr projektu POIR.04.04.00-00-14D6/18. Brała też udział w 4 projektach: NCN (Opus w latach 2021 – 2022 jako Stypendysta – doktorant oraz Opus w latach 2017 – 2019 jako wykonawca), Inicjatywa Doskonałości – Uczelnia Badawcza (jako kierownik) oraz M.Era-Net (w latach 2017 – 2019 jako wykonawca). Reasumując stwierdzam, że cel pracy został z nadmiarem osiągnięty, recenzowana rozprawa doktorska Pani Mgr inż. Magdaleny Zięby posiada wysoki poziom naukowy i spełnia z naddatkiem warunki stawiane rozprawom doktorskim. Na podstawie stosownej Ustawy wnoszę o jej dopuszczenie do publicznej obrony.

Równocześnie, po przyjęciu publicznej obrony pracy doktorskiej, mając na uwadze, że cel pracy został osiągnięty, a wyniki badań recenzowanej rozprawy doktorskiej Pani Mgr inż. Magdaleny Zięby mają istotne znaczenie dla rozwoju dyscypliny naukowej automatyka, elektronika, elektrotechnika i technologie kosmiczne, wnioskuję o jej wyróżnienie.

Tomasz Stapiński