

## **RECENZJA**

**rozprawy doktorskiej mgr. Xaviera Forestiera**

**pt.: „Optimization of glass properties devoted to multi-thermal processes:  
Toward mid-infrared photonic components”.**

Przedmiotem recenzji jest rozprawa doktorska mgr. Xaviera Forestiera p.t. „Optimization of glass properties devoted to multi-thermal processes: Toward mid-infrared photonic components”. Funkcję promotora pełnił Prof. dr hab. inż. Ryszard Buczyński.

Recenzja została opracowana na prośbę prof. dr hab. Wojciecha Satuły, Przewodniczącego Rady Naukowej Dyscypliny Nauki Fizyczne, Uniwersytetu Warszawskiego.

### **1. Wstęp i tematyka pracy**

Źródła promieniowania oraz elementy optyczne w zakresie powyżej  $2\text{ }\mu\text{m}$  są od wielu lat rozwijane w związku z zastosowaniami biomedycznymi, metrologicznymi i wojskowymi. Pomimo sukcesu opracowanych w University of Rennes 1 aktywnych światłowodów fluorkowych oraz znacznego postępu w obszarze włókien chalcogenidkowych aktywnych (University of Nottingham) i fotonicznych (University of Rennes 1) wciąż brakuje jednoznacznego przełomu w tym zakresie widmowym. Wynika to z faktu ograniczonej do kilku składów, kompozycji szkieł o stabilności termicznej i jakości optycznej pozwalającej na formowanie elementów i struktur fotonicznych. Poszukuje się więc nowych możliwości technologicznych do uzyskania wymaganych właściwości optycznych w zakresie podczerwieni, czego przykładem są światłowody fotoniczne (PCF), na nowo odkryte światłowody wielordzeniowe oraz światłowody nanostrukturyzowane. Ostatnie pozwalają na uzyskiwanie nowych właściwości optycznych wykorzystując obecnie znane układy materiałowe, ale jednocześnie wymagają wyższej stabilności termicznej niż typowe szkła optyczne, co wynika z bardziej skomplikowanej technologii ich przetwarzania w struktury fotoniczne. Takich rozwiązań poszukiwał Autor dysertacji proponując wykorzystanie szkieł tlenkowych i chalcogenidkowych do wytwarzania światłowodów nanostrukturyzowanych oraz elementów mikropotycznych takich jak soczewki, w tym też o nanostrukturyzowanym profilowanym rozkładzie współczynnika załamania światła.

### **2. Cel rozprawy doktorskiej**

Celem rozprawy doktorskiej było kompleksowe podejście polegające na opracowaniu technologicznym i analitycznym prowadzącym do weryfikacji właściwości optycznych nowych elementów fotonicznych obejmujących: soczewki o stałym i nanostrukturyzowanym gradientowym rozkładzie współczynnika załamania światła (nGRIN – ang. nanostructured gradient index) oraz nanostrukturalnych światłowodów ze szkieł chalcogenidkowych o kontrolowanej wartości zera dyspersji wykorzystując metodę układania preformy światłowodowej z pręcików o różnym współczynniku załamania światła  $n$  (ang. „stack and draw”). Doktorant zaproponował następujące tezy pracy doktorskiej:





1. Możliwa jest syntetaza nowych szkieł z tlenków metali ciężkich (HMOG - ang. heavy metal oxide glass) o stabilności termicznej wymaganej do nisko-kosztownej produkcji soczewek metodą wytłaczania na gorąco do zastosowań w zakresie widzialnym do 6  $\mu\text{m}$ .
2. Możliwe jest wykorzystanie związków halogenków do zwiększenia transmisji szkieł tellurowych do 5,5  $\mu\text{m}$ , poprzez obniżenie zawartości wody oraz wytworzenia światłowodów metodą "stack and draw".
3. Możliwe jest nanostrukturyzowanie chalcogenidkowych włókien (nGRIN) w celu optymalizacji profilu dyspersji i wykorzystania źródeł pompujących w szerokim zakresie spektrum w celu uzyskania generacji supercontinuum w średniej podczerwieni.

Doktorant w celu udowodnienia tezy pracy zaproponował następujące zagadnienia badawcze:

1. Optymalizacja szkieł HMOG z układów  $\text{SiO}_2\text{-PbO-CdO-Ga}_2\text{O}_3$  i  $\text{TeO}_2\text{-ZnO-Na}_2\text{O}$  ( $\text{ZnF}_2$ ,  $\text{TeCl}_4$ ) w celu wytworzenia soczewek oraz światłowodów o przesuniętej krawędzi absorpcji do 6  $\mu\text{m}$ .
2. Wytworzenie mikrosoczewek nGRIN ze szkieł chalcogenidkowych, wykorzystując metodę stack and draw.
3. Wytworzenie światłowodów chalcogenidkowych o zoptymalizowanej wartości zera dyspersji oraz generacja supercontinuum (SC), pompowanego w reżimie normalnym (ang. ANDi – all-normal dispersion). Porównanie uzyskanej charakterystyki SC z widmem SC światłowodu krzemianowego o podobnej nanostrukturze, pompowanego w reżimie anomalnym.

Praca ma charakter eksperymentalny, obejmujący aspekty technologiczne, analityczne i metrologiczne, ukierunkowany na uzyskanie nowych właściwości optycznych elementów fonicznych. Doktorant realizuje postawione zagadnienia badawcze wyjaśniając na podstawie uzyskanych wyników, przyczynę realizacji kolejnego kroku badawczego. Uważam, że teza i zakres pracy zostały sformułowane prawidłowo i odzwierciedlają aktualne kierunki badawcze.

### 3. Układ pracy

Rozprawa doktorska, licząca 168 stron, została napisana w klasycznej formie, podzielonej na 5 rozdziałów obejmujących wprowadzenie, część teoretyczną (rozdz. 1) i eksperymentalną (rozdz. 3-5), zakończoną wnioskami. Ponadto zamieszczone zostały spisy skrótów, rysunków i tabel, bibliografia (zamieszczona po każdym rozdziale, w sumie 211 pozycji) oraz dorobek naukowy Doktorantka.

W rozdziale 1 zawarto podstawowe informacje na temat stanu szklatego oraz właściwości, najważniejszych z punktu widzenia wytwarzania światłowodów, układów szkieł tlenkowych, fluorkowych i chalcogenidkowych. Następnie opisano podstawy propagacji i źródła tłumienia w światłowodach przechodząc kolejno do struktur fonicznych (PCF) oraz właściwości nieliniowych w aspekcie generacji superkontinuum. W rozdziale 2 zawarto metodykę pomiaru właściwości termicznych, optycznych oraz mikrostrukturalnych szkieł, jako wprowadzenie do części obejmującej optymalizację składu dwóch układów szklitych  $\text{SiO}_2\text{-PbO-CdO-Ga}_2\text{O}_3$  i  $\text{TeO}_2\text{-ZnO-Na}_2\text{O-ZnF}_2\text{-TeCl}_4$  (rozdz. 3). Pierwszy został zastosowany do wytwarzania soczewek metodą wytłaczania na gorąco (ang. hot embossing method), a w drugim uzyskano rozszerzanie pasma transmisji do 5  $\mu\text{m}$ . W kolejnym rozdziale 4 opisano szczegółowo technologię i właściwości nanostrukturyzowanych światłowodów i soczewek nGRIN ze szkieł



chalkogenidkowych. Wyniki tych badań pozwoliły na wytworzenie nanostrukturalnego światłowodu fotonicznego typu „core all-solid”, w którym uzyskano i scharakteryzowano generację SC.

Każdy rozdział opatrzone wnioskami, ze wskazaniem na dalsze kroki badawcze. Uważam, że układ rozprawy jest właściwy, co pozwala na ocenę osiągnięć mgr. Xaviera Forestiera.

#### 4. Ocena pracy

##### 4.1 Oryginalność i zdolności doktoranta do formułowania zadań i prowadzenia dyskusji naukowej

Oryginalność pracy jest zbieżna z założonym celem dotyczącym opracowania nowych elementów fotonicznych dla zakresu spektralnego średniej podczerwieni. Doktorant łączy aspekty technologiczne z możliwością optymalizacji właściwości optycznych, co prowadzi do powstania nowych elementów, czyli mikrosoczewek i światłowodów. Najważniejsze oryginalne rozwiązania dotyczą:

1. Połączenia procesu optymalizacji składu szkieł tlenkowych w celu zwiększenia transmisji do  $5\text{ }\mu\text{m}$  z metodą wytłaczania na gorąco w wyniku czego powstały mikrosoczewki oraz testowe włókno światłowodowe. Opracowany skład szkła zapewne może służyć w kolejnym kroku do wytworzenia światłowodu mikrostrukturalnego.
2. Połączenia techniki nanostrukturyzacji materiałów o różnym współczynniku załamania światła do formowania mikrosoczewek i światłowodów z wykorzystaniem szkieł chalkogenidkowych. Udowodniono możliwość uzyskania płaskiej charakterystyki w zakresie normalnej dyspersji w szerokim zakresie spektralnym od  $4\text{ }\mu\text{m}$  do  $10\text{ }\mu\text{m}$ .
3. Wytworzenia po raz pierwszy i charakteryzacji światłowodów chalkogenidkowych z nanostrukturyzowanym rdzeniem.
4. Uzyskania generacji superkontinuum w zakresie  $2,6\text{ }\mu\text{m}$  –  $6\text{ }\mu\text{m}$  w światłowodzie chalkogenidkowym z nanostrukturyzowanym rdzeniem pompowanym w reżimie normalnym źródłem femtosekundowym o długości fali  $4\text{ }\mu\text{m}$ .
5. Uzyskania generacji SC w zakresie  $1,5\text{ }\mu\text{m}$  –  $2,2\text{ }\mu\text{m}$ , w światłowodzie krzemionkowym o rdzeniu typu all-solid nGRIN, przy pompowaniu impulsową ( $1550\text{nm}$ ,  $1\text{ns}$ ) diodą laserową jako alternatywa dla źródeł SC konstruowanych na bazie typowych włókien PCF.

Ad.1 Doktorant przeprowadził optymalizację składu szkła z układu  $(40-x)\text{ SiO}_2$ -  $(35-45)\text{ PbO}$ -  $(15-25)\text{ CdO}$  -  $(x=0-15)\text{ Ga}_2\text{O}_3$  (% mol) analizując w szczególności tendencję do krystalizacji (rys. 3.2). Stwierdził jednoznacznie, że wprowadzenie tlenku galu w tym układzie w ilości 9-15 % mol skutkuje wysoką odpornością na dewitryfikację nawet przy wolnej obróbce termicznej  $\sim 10\text{ }^\circ\text{C/min}$  (HSM), co jest kluczowe w procesie wytłaczania materiału na gorąco. Scharakteryzował badane serie szkieł wyznaczając podstawowe parametry mające wpływ na wytwarzanie i właściwości soczewek optycznych, a więc lepkość oraz właściwości optyczne – transmisję, współczynnik załamania światła i dyspersję. Wybrał szkło oznaczone jako SPCG4C, dla którego zoptymalizował parametry wytłaczania ( $602\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $194\text{ N/10 sec.}$ ) soczewki uzyskując szorstkość powierzchni  $\sim 0,05\text{ }\mu\text{m}$  oraz efektywną ogniskową  $11,7\text{ mm}$ . Dodatkowo przeprowadził testowy wyciąg pręta z tego samego szkła uzyskując średnice  $125\text{ }\mu\text{m}$  i  $150\text{ }\mu\text{m}$ . Ad1. W przypadku szkła tellurowego z układu  $\text{TeO}_2$ - $\text{ZnO}$ - $\text{Na}_2\text{O}$  modyfikowano go związkami



$\text{ZnF}_2$  i  $\text{TeCl}_4$  w celu dehydratacji i pozbycia się szerokiego pasma absorpcji wody w zakresie  $3\text{ }\mu\text{m}$  -  $4,5\text{ }\mu\text{m}$ . Uzyskano materiał o obiecujących parametrach transmisyjnych, choć trzeba przyznać, że nie jest to oryginalne osiągnięcie, które nadto w tym układzie przy obecności jonów  $\text{F}^-$  znacznie zwiększa tendencję do krystalizacji.

Ad. 2-3. Oryginalnym elementem pracy są badania nad zastosowaniem szkieł chalkogenidkowych, które Doktorant wykonywał we współpracy z University of Rennes 1 - lidera w obszarze technologii materiałów i światłowodów do zastosowań w podczerwieni. Zaproponowano dwa składy szkieł chalkogenidkowych  $\text{Ge}_5\text{As}_{30}\text{Se}_{65}$  i  $\text{Ge}_{10}\text{As}_{22}\text{Se}_{68}$ , dla których przedstawiono pełen cykl technologiczny prowadzący od syntezy, obejmującej ich dodatkowe oczyszczanie przeprowadzane dla różnych wartości lepkości szkła, po przygotowanie pręcików zastosowanych do budowy strukturyzowanej preformy światłowodowej. Doktorant logicznie zaplanował pomiary właściwości termicznych i optycznych szkieł – wykazując na przykład wpływ zanieczyszczeń czy nawet krzywej wypału szkła (straty Ge) na ich tłumienie spektralne (rys. 5-6, str. 110). Są one wprowadzone na niskim poziomie ( $<1\text{ dB/m}$ ), ale nie odzwierciedla tej jakości tłumienie światłowodu zamieszczone na rys. 24 (str. 124). Wynika to zapewne z technologii „stack and draw”, która jest szczególnie wymagająca nawet w przypadku szkieł tlenkowych. Doktorant słusznie wskazuje w pracy na zagadnienia związane z oczyszczaniem powierzchni pręcików, realizacji całego procesu w warunkach beztlenowych oraz niskiej lepkości szkieł wpływającej na deformację preformy, jako przyczyn wzrostu tłumienia włókien do ok.  $30\text{ dB/m}$  ( $\lambda=4\text{ }\mu\text{m}$ ). Z drugiej strony zdjęcia SEM nie wskazują na problemy geometryczne, co najwyżej fluktuacje składu. Wracając jednak do szkieł należy podkreślić ich wysoką jakość termiczną i optyczną, co miało swoje odzwierciedlanie w możliwości wyciągnięcia nanostrukturyzowanych światłowodów z dwóch preform, a następnie przeprowadzenie procesu zmniejszenia średnicy, czyli kolejnej obróbki termicznej włókna. Potwierdzeniem jest analiza pola modu dla długości fali  $10,6\text{ }\mu\text{m}$  i  $1,55\text{ }\mu\text{m}$  oraz zmierzone krzywe dyspersji odzwierciedlające wartość symulacji w zakresie  $3,4\text{ }\mu\text{m}$  –  $4,6\text{ }\mu\text{m}$ . Częściowo można by też odnieść się do analizy SEM/EDS będącej potwierdzeniem jakości obszaru rdzenia, ale Doktorant przedstawił te badania tylko w postaci graficznej i to niezbyt czytelnej. Nie umniejsza to jakości tych włókien i przygotowanych z nich mikrosoczewek zaprezentowanych w rozdziale 4, które należy uznać za oryginalne osiągnięcie.

Ad. 4 Światłowody chalkogenidkowe o rdzeniach  $5,5\text{ }\mu\text{m}$ ,  $7\text{ }\mu\text{m}$  i  $11\text{ }\mu\text{m}$  wybrano w celu generacji SC przy użyciu optycznego oscylatora parametrycznego OPO, stosując impulsy  $250\text{ fs}$  ( $240\text{ Hz}$ ) do pompowania w reżimie dyspersji normalnej w zakresie długości fali  $4\text{ }\mu\text{m}$ . Uzyskano widmo SC o szerokości spektralnej w zakresie  $2,6\text{ }\mu\text{m}$  –  $6\text{ }\mu\text{m}$  dla światłowodu o średnicy rdzenia  $7\text{ }\mu\text{m}$ . Dyskutowano zależność gęstości mocy pompy na szerokość widma SC i moc na wyjściu światłowodów analizując wartość współczynnika nieliniowego oraz profil dyspersji. Na tej podstawie wstępnie wyjaśniono różnice w szerokościach generowanych widm SC dla poszczególnych światłowodów. Doktorant potwierdził w ten sposób gotowość do optymalizacji źródeł superkontinuum pracujących w zakresie MIR, budowanych na nowym rodzaju światłowodów chalkogenidkowych o rdzeniu typu „all-solid” nGRIN PCF, co jest oryginalnym osiągnięciem pracy.

Ad. 5 Doktorant przedyskutował symulację numeryczną i weryfikację eksperymentalną generacji SC we włóknie typu all-solid z rdzeniem krzemionkowym o kształtowym



rozkładzie współczynnika załamania światła za pomocą określonej kompozycji dwóch rodzajów szkieł (firm Ohara i Optacore). Włókno pompowane było komercyjną impulsową 1ns diodą laserową 1550 nm w reżimie anormalnym dyspersji osiągając spectrum do 2,2  $\mu\text{m}$ . Potwierdzenie kompatybilności światłowodu z typowym źródłem wydaje się otwierać drogę dla tego typu włókien pod warunkiem rozszerzenia możliwości przesunięcia punktu ZDW i stosowania szkieł o niskiej zawartości jonów OH. Aspekty te zauważył Doktorant w rozprawie.

Na podstawie powyższego stwierdzam, że zaprezentowane wyniki pracy są oryginalne, a Doktorant, w ramach uprawianej dyscypliny, umiejętnie dyskutuje poszczególne etapy swoich osiągnięć, podsumowuje każdy rozdział i uzasadnia dalsze kierunki badań w oparciu o aktualną literaturę.

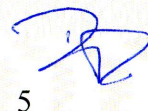
#### **4.2 Znaczenie i osiągnięcia pracy doktorskiej**

Znaczenie wyników badań przedstawionych w dysertacji obejmuje zarówno aspekty technologiczne jak i eksperymentalno-symulacyjne. Do osiągnięć pracy zaliczam:

1. Przeprowadzone badania nad rozszerzeniem funkcjonalności szkieł tlenkowych w zakresie transmisji do 5  $\mu\text{m}$  obejmujące
  - uzyskanie stabilnego składu szkła  $28\text{SiO}_2\text{-}45\text{PbO-}15\text{CdO-}12\text{Ga}_2\text{O}_3$  (%mol) o wartości  $\Delta T = 193$  °C, potwierdzonego testowym procesem wyciągania włókna oraz formowania soczewek,
  - wyniki dotyczące redukcji zawartości wody w szklach tellurowych pozwalające na rozszerzenie ich funkcjonalności do 5,5  $\mu\text{m}$ , poprzez zastosowanie związku  $\text{ZnF}_2$  i  $\text{TeCl}_4$ .
2. Optymalizacja warunków i wytworzenie techniką odciskania na gorąco (hot embossing technique) soczewek o wysokim współczynniku załamania światła ( $n_D = 1,992$ ) i szorstkości powierzchni 40-90 nm.
3. Opracowanie i wytworzenie pierwszego nanostrukturyzowanego światłowodu chalkogenidkowego typu nGRIN z parabolicznym rozkładem współczynnika załamania światła uzyskanym w wyniku rozkładu dwóch rodzajów (n) pręcików.
4. Uzyskanie płaskiej charakterystyki dyspersji w obszarze normalnym (ANDi), potwierdzonym eksperymentalnie w zakresie 3,4-4,6  $\mu\text{m}$ , zgodnym z przeprowadzoną symulacją.
5. Analiza widm superkontinuum w nanostrukturyzowanych światłowodach chalkogenidkowych. Uzyskanie widma SC w zakresie 2,6  $\mu\text{m}$  – 6  $\mu\text{m}$  dla włókna o 7  $\mu\text{m}$  rdzeniu nGRIN, przy pompowaniu źródłem 250 fs, w reżimie ANDi (4  $\mu\text{m}$ ).
6. Potwierdzenie możliwości uzyskania generacji SC w światłowodzie krzemionkowym o rdzeniu typu all-solid nGRIN, jako alternatywy dla źródeł superkontinuum konstruowanych na bazie typowych włókien PCF.

#### **5. Uwagi wynikające z lektury rozprawy**

Rozprawa doktorska mgr. Xaviera Forestiera została zrealizowana zgodnie z zaplanowanymi punktami tezy obejmującymi połączenie zagadnień technologicznych i analityczno-eksperymentalnych prowadzących do realizacji i charakteryzacji nowych elementów fotonicznych tj. mikrosoczewek i światłowodów dla zakresu MIR. Zwróciłem uwagę na następujące aspekty, które uważam warto poruszyć w dyskusji:





1. W kontekście osiągnięć wytwarzania mikrosoczewek i włókien (rys. 13), czy jest możliwe zmniejszenie absorpcji w paśmie absorpcji wody  $2,8\ \mu\text{m}$  -  $4\ \mu\text{m}$  w szklach z układu  $\text{SiO}_2\text{-PbO-CdO-Ga}_2\text{O}_3$ , tak jak w przypadku szkieł tellurowych?
2. Wzrost stężenia  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ , wydaje się wpływać na zawartość wody w szkłe – co wynika z krzywych transmisji (rys. 2, str. 85), czy można to wyjaśnić?
3. Dyskusja dotycząca wpływu jonów  $\text{Cl}^-$  i  $\text{F}^-$  na wartość współczynnika załamania światła (rys. 17, str. 97) nie jest jednoznaczna ze względu na różne dyfuzyjności tych jonów w trakcie syntezy szkieł. Do porównania wartości  $n$  dla TZNF 4 z TZNCI 2.5 i TZNF 7 z TZNCI 10.
4. Proszę o identyfikację głównych pasm absorpcyjnych na wykresie 24 (str. 124).
5. Na rys. 17b (str. 120) widoczne są eliptyczne punkty – proszę o komentarz.
6. Proszę o wyjaśnienie znacznego wzrostu tłumienia światłowodów chalkogenidkowych w stosunku do tłumienia szkieł wyjściowych, również w kontekście paragrafu 3.1.3.
7. Czy analizowano wyniki SEM/EDS ilościowo? Na wykresach widać tylko pewne zmiany, które trudno odnieść do konkretnej wartości (rys. 30-32, str. 129).
8. Zdanie: „The confinement losses of the fiber are not related fundamentally to the stack-and-draw method...” odnosi się do wartości tłumienia min. 50 dB/km co jest wartością stosunkowo wysoką. Mam na uwadze fakt, że komponenty z firmy Optacore (metoda MCVD) powinny mieć ok. 20 dB/km (nie chodzi o SMF28), a szkło Ohara SK1310 jest produkowane metodą VAD (bez pasma absorpcji wody). Stąd wątpliwość czy faktycznie to zdanie jest prawdziwe.
9. Odnośnie rys. 8 (str. 149) jakie były sprawności sprzężenia źródła OPO z rdzeniami  $5,5\ \mu\text{m}$ ,  $7\ \mu\text{m}$  i  $11\ \mu\text{m}$ ?
10. Niska jakość rysunków 19b, d (str. 121).

## 6. Dorobek i doświadczenie naukowe

Doktorant zrealizował pracę doktorską w ramach projektu Horizon 2020 - SUPUVIR we współpracy zagranicznej z University of Rennes 1. Potwierdza to dorobkiem naukowym związanym z tematyką doktoratu obejmującym: 3 artykuły z współczynnikiem IF (Journal of Non-Crystalline Solids, Applied Nanoscience, Advanced Photonics), 1 wystąpienie konferencyjne i udział w 5 międzynarodowych warsztatach organizowanych w ramach projektu SUPUVIR.

## Konkluzja

Na podstawie osiągnięć zaprezentowanych w pracy doktorskiej mgr. Xaviera Forestiera stwierdzam, że spełnia ona warunki określone w art. 187 Ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. (Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce – Dz.U.2020 poz. 85 z późn. zm.) i wnioskuję o jej dopuszczenie do publicznej obrony.

Kraków, 14.11.2023 r.

*Dominik Doron*