

**dr hab. Beata Grobelna, prof. UG**  
**Katedra Chemii Analitycznej**

Gdańsk, 27.10.2024 r.

### **Recenzja**

rozprawy doktorskiej **mgr inż. Karoliny Kowalskiej**

z tytułem:

**„Wpływ stężenia  $\text{TiO}_2$  na budowę i właściwości szkieł germanianowych emitujących promieniowanie w zakresie podczerwieni”**

Przedstawiona mi do recenzji rozprawa doktorska Pani mgr inż. Karoliny Kowalskiej została zrealizowana na Wydziale Nauk Ścisłych i Technicznych Uniwersytetu Śląskiego pod kierunkiem promotora prof. dr. hab. Wojciecha A. Pisarskiego. Zagadnienia poruszane w niniejszej rozprawie doktorskiej wpisują się w nurt badań prowadzonych od wielu lat w grupie badawczej promotora prof. dr. hab. Wojciecha A. Pisarskiego oraz zostały zrealizowane w ramach projektu badawczego finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki (Opus 16).

Otrzymywanie nowych materiałów optycznych w zakresie promieniowania podczerwonego w aspekcie wykorzystania w układach telekomunikacyjnych jest interesującym i rozwijającym się tematem badawczym mającym bardzo duże szanse na komercjalizację. Wybór szkieł tytanowo-germanianowych domieszkowanych jonami ziem rzadkich i/lub jonami metali przejściowych był w pełni zasadny z uwagi na dobrą przepuszczalność właśnie w zakresie podczerwieni, co daje możliwość wykorzystania ich w technologii światłowodowej. Dodatkowo zastosowanie tlenu tytanu(IV) jako składnika szkłotwórczego, a nie tylko modyfikatora było wyzwaniem do

opracowania preparatywnych procedur otrzymywania transparentnych, w pełni amorficznych szkieł oraz posiadających najlepsze właściwości optyczne w zakresie podczerwieni. W związku z powyższym uważam, że zagadnienia jakie podjęła Doktorantka w ramach przygotowania rozprawy doktorskiej są ważne zarówno z poznawczego jak i aplikacyjnego punktu widzenia, szczególnie w aspekcie wykorzystania otrzymanych materiałów jako szerokopasmowych wzmacniaczy optycznych aktywnie pracujących w rejonie bliskiej podczerwieni oraz jako źródła laserowe emitujące promieniowanie w zakresie średniej podczerwieni.

Podstawą rozprawy doktorskiej jest spójny cykl prac obejmujący 12 oryginalnych publikacji naukowych. Wszystkie artykuły zostały opublikowane w renomowanych czasopismach o zasięgu międzynarodowym, znajdujących się w bazie czasopism z tzw. listy *JCR*. W 7 artykułach Doktorantka jest pierwszą autorką, natomiast w pozostałych 5 drugą autorką. Publikacje zostały opublikowane w następujących czasopismach: *Journal of Luminescence* (3), *Materials* (3), *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* (1), *Optical Materials Express* (1), *Journal of Materials Research and Technology* (1), *Materials Research Bulletin* (1), *Journal of American Ceramic Society* (1) i *Materials Science and Engineering B* (1). Po wnikliwej analizie zarówno oświadczeń Doktorantki jak i pozostałych współautorów publikacji stanowiących cykl prac jednoznacznie mogę stwierdzić, że są spójne i precyzyjnie przedstawiają Jej wkład w badaniach stanowiących podstawę rozprawy doktorskiej (P1-P12) jak również w proces tworzenia publikacji (P2-P4 oraz P10-P12). Dodatkowo zauważyłam w opisie wkładu poszczególnych autorów w publikacjach P10 i P12 Doktorantka jest również współautorem koncepcji pracy, czego nie napisała w swoim oświadczeniu. Dla mnie jest to bardzo ważna informacja, która podkreśla te cechy, które naukowiec na dalszych etapach swojej kariery naukowej musi posiadać.

Dokonując recenzji rozprawy doktorskiej opartej na cyklu artykułów naukowych, opublikowanych w recenzowanych czasopismach o zasięgu międzynarodowym, rola recenzenta jest znacznie ograniczona, ale nawet w tego typu rozprawach doktorskich można odnaleźć kreatywność

Autora w sposobie prezentacji publikacji naukowych. Dysertacja obejmuje 216 stron i trochę odbiega od układu klasycznego, co czyni ją bardzo przyjazną dla Recenzenta. Nie mniej zawiera wszystkie wymagane elementy, takie jak cel pracy, streszczenia w języku polskim oraz angielskim, część teoretyczną wraz z bibliografią, część eksperymentalną składającą się z dwóch części, podsumowanie oraz dorobek naukowy i oświadczenia współautorów osiągnięcia wchodzącego w skład rozprawy doktorskiej. Do dysertacji zostały dołączone wydruki dwunastu opublikowanych prac będących wynikiem badań realizowanych w ramach doktoratu.

Zastosowana kolejność rozdziałów jest uzasadniona i dobrze wprowadza czytelnika we wszystkie aspekty rozprawy doktorskiej. Tytuł rozprawy doktorskiej został poprawnie zaproponowany przez Doktorantkę i w pełni nawiązuje do przedstawionych w części eksperymentalnej wyników badań. Biorąc pod uwagę stronę edytorską części stanowiącej przewodnik po publikacjach większych zastrzeżeń nie mam. Opracowanie jest czytelne i napisane bardzo zwięźle, muszę powiedzieć, że w mojej ocenie można było umieścić kilka najważniejszych rysunków, które bardziej wzbogaciłyby tę część napisaną całkowicie przez Doktorantkę. Opracowanie mgr inż. Karolina Kowalska rozpoczyna celem pracy, dodatkowo wzbogaconym o krótki opis problemu badawczego, który skłonił Ją do podjęcia prac badawczych w tym zakresie. Następnie Doktorantka wymienia wszystkie prace, które tworzą rozprawę doktorską oraz przedstawia streszczenia pracy w języku polskim oraz angielskim. W mojej ocenie wygodniejsze dla osób czytających rozprawę doktorską jest umieszczenie streszczeń przed celem pracy, tak jak zwyczajowo abstrakt umieszczony jest zawsze na początku każdej publikacji. Na kolejnych 6 stronach opracowania Doktorantka przedstawia krótką część teoretyczną napisaną w oparciu o 78 pozycji literaturowych. Chociaż rozdział jest krótki i napisany w telegraficznym skrócie to wprowadza dość dobrze czytelnika w problemy badawcze, które będą poruszane w załączonych publikacjach. Tak jak już napisałam wcześniej brakuję mi w tej części chociaż jednego rysunku.

W dalszej części rozprawy doktorskiej przechodzimy do rozdziału zatytułowanego „Część eksperymentalna (Badania własne)”. Sądząc po tytule można było spodziewać się raczej opisu procedury otrzymywania szkieł, czy też opisu metod badawczych wykorzystanych podczas realizacji badań, jednak tego tam nie znalazłam, tylko opis co jest przedmiotem badań. Muszę powiedzieć, że na początku, trochę tytuł tego rozdziału mi nie pasował, ale po kolejnym spojrzeniu do rozprawy doktorskiej uważam, że pomysł tak przedstawienia formy rozprawy uważam za bardzo dobry. Doktorantka podzieliła część eksperymentalną na dwie części dzięki temu cały układ pracy jest uporządkowany i stanowi logiczny ciąg wykonanych badań prowadzący do realizacji wyznaczonego celu pracy.

W pierwszej części obejmującej publikacje P1-P4 Doktorantka streściła wyniki badań dotyczących syntezy oraz charakterystyki wieloskładnikowych szkieł tytanowo-germanianowych. Kandydatka do stopnia naukowego doktora zapewne wiele godzin spędziła w laboratorium chemicznym aby otrzymać w pełni amorficzne i do tego stabilne termicznie wieloskładnikowe szkła. Zanim jednak uzyskała optymalny skład szkieł oraz opracowała proces technologiczny, Doktorantka musiała wykorzystać wiele technik pomiarowych aby prawidłowo scharakteryzować otrzymane szkła. Wykorzystanie standardowej metody dyfrakcji rentgenowskiej (XRD) pozwoliło uzyskać odpowiedź co do amorficznego charakteru otrzymanego materiału po wprowadzeniu domieszki. Natomiast użycie różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC) potwierdziło wysoką stabilność szkła. Wykonanie badań z użyciem spektroskopii w podczerwieni oraz spektroskopii Ramana szkieł modyfikowanych jonami  $\text{Cr}^{3+}$  pozwoliło Doktorantce nie tylko potwierdzić obecność charakterystycznych pasm w otrzymanym materiale, ale również monitorować spektroskopowo zmiany strukturalne w otoczeniu aktywatora spowodowane zmianą składu. Zastosowanie jonów  $\text{Eu}^{3+}$  wrażliwych na zmiany otoczenia pozwoliło określić charakter wiązania Eu-otoczenie oraz wykazać zwiększenie intensywności emisji jonów  $\text{Eu}^{3+}$  w obecności  $\text{TiO}_2$ . Dużym atutem pracy P2 jest wykorzystanie techniki EPR w celu szczegółowej analizy właściwości spektroskopowych jonów

$\text{Cr}^{3+}$ , która w pełni potwierdziła stopień utlenienia jonów chromu. Dodatkowo Doktorantka wykazała, że jony  $\text{Cr}^{3+}$  są wrażliwe na zmiany składu chemicznego szkła co wiąże się ze zmianą intensywności pasma emisji, co w konsekwencji prowadzi do uzyskania szerokopasmowej emisji promieniowania podczerwonego. Kolejną ceną informacją z punktu widzenia otrzymywania amorficznych szkielek były badania matryc barowo-galowo-germanianowych modyfikowanych tlenkiem tytanu(IV) w stężeniach większych od 30% oraz mniejszych niż 30%. Uzyskanie transparentnego materiału z bardzo wysoką zawartością bo aż do 50%  $\text{TiO}_2$  i  $\text{B}_2\text{O}_3$  oraz analiza zależności pomiędzy zmianami lokalnego otoczenia a właściwościami optycznymi wnoszą element nowości naukowej, to właśnie tego szukamy w pracach doktorskich. Tę część rozprawy doktorskiej zamyka praca opisująca badania parametrów termicznych materiałów w kontekście późniejszego ich wykorzystania do zastosowań światłowodowych (przygotowanie włókien szklanych). Przeprowadzona analiza wpływu zawartości  $\text{TiO}_2$  na parametry stabilności termicznej na podstawie wyników badań z DSC jednoznacznie wskazuje, że pomimo spadku stabilności termicznej wraz ze wzrostem zawartości  $\text{TiO}_2$ , skład matrycy jest nadal odpowiedni do potencjalnego wykorzystania aplikacyjnego.

Druga część badań własnych dotyczy głównie prac związanych z wpływem stężenia tlenu tytanu(IV) na właściwości luminescencyjne w zakresie podczerwieni wybranych jonów. Szczegółowe wyniki zaprezentowane zostały przez Doktorantkę w publikacjach P5-P10 dotyczą układów jednoskładnikowych, w których w charakterze domieszki występują trójwartościowe jony lantanowców ( $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$ ,  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Ho}^{3+}$ ). Opracowane przez Panią mgr inż. Karolinę Kowalską składy wymagały ponownej optymalizacji parametrów technologicznych, a tym samym kolejnych godzin spędzonych w laboratorium chemicznym, które jak widać po rezultatach badań spektroskopowych okazały się sukcesem. Aby osiągnąć cel Doktorantka wykorzystowała całe spektrum technik badawczych: spektroskopię absorpcyjną, spektroskopię luminescencyjną, czy też pomiary kinetyki zaniku oraz obliczeń z teorii Judda-Ofelta i modelu Inokuti-Hirayama. Dogłębna analiza rezultatów badań pozwoliła na sformułowanie zależności dotyczącej domieszek w szklach tytanowo-

germanianowych. W przypadku zastosowania niskiego stężenia  $\text{TiO}_2$  preferowane są jony o większym promieniu jonowym ( $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ), natomiast kiedy użyte są większe stężenia  $\text{TiO}_2$  preferowane są jony o mniejszym promieniu jonowym ( $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$ ,  $\text{Ho}^{3+}$ ). Dla każdej zastosowanej domieszki udało się uzyskać w układach tytanowo-germanianowych z dużą zawartością  $\text{TiO}_2$  wzmocnionej szerokopasmowej luminescencji w zakresie bliskiej i średniej podczerwieni. Atutem dyskusji wyników badań prowadzonych w publikacji P10 jest propozycja Doktorantki dotycząca kolejnych badań i wykorzystanie emisji jonów  $\text{Tm}^{3+}$  w szklach tytanowo-germanianowych do bezinwazyjnego pomiaru poziomu glukozy we krwi.

Sukces układów jednoskładnikowych skłonił Doktorantkę do zmierzenia się z układami dwuskładnikowymi. I tak wykorzystując jako jeden ze składowych jony lantanowców z układów jednoskładnikowych Doktorantka wprowadziła trójwartościowe jony  $\text{Yb}^{3+}$  badając zjawisko przekazywania energii wzbudzenia od jonów  $\text{Yb}^{3+}$ . Wyniki badań opublikowane zostały w pracach P11-P12. Analizując parametry otrzymanych układów dwuskładnikowych do dalszych badań Doktorantka wybrała układ  $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$  w szklach z dodatkiem  $\text{TiO}_2$  oraz bez  $\text{TiO}_2$ . Interesujące wydają się być rezultaty uzyskania prawie dwukrotnej emisji jonów  $\text{Er}^{3+}$  w układzie z dodatkiem tlenku tytanu(IV), poszerzenie szerokości spektralnej, określenie wydajności transferu energii wzbudzenia od jonów  $\text{Yb}^{3+}$  do jonów  $\text{Er}^{3+}$ , oraz określenie wpływu stężenia domieszek jonów  $\text{Yb}^{3+}$  i  $\text{Er}^{3+}$  na zmianę lokalnej struktury matrycy. Badania wykonała Doktorantka z użyciem dyfrakcji rentgenowskiej, spektroskopii Ramana oraz spektroskopii absorpcyjnej i luminescencyjnej. Optymalne stężenia domieszek zaproponowane przez Doktorantkę to 0,25% mol jonów  $\text{Er}^{3+}$  oraz 1,25% mol jonów  $\text{Yb}^{3+}$  w układzie  $\text{GeO}_2:\text{TiO}_2 = 1:1$ .

Rozprawę doktorską kończy dobrze napisany rozdział „Podsumowanie”, w którym to Doktorantka przedstawia najważniejsze osiągnięcia, uzyskane podczas realizacji pracy doktorskiej. W tym miejscu, po przeczytaniu całości rozprawy doktorskiej z pełnym przekonaniem mogę napisać, że cel jaki postawiła sobie Doktorantka na pierwszej stronie opracowania został w pełni

zrealizowany. Do najważniejszych rezultatów badań przeprowadzonych w ramach rozprawy doktorskiej należą:

1. Opracowanie składu oraz optymalizacja procesu otrzymywania w pełni amorficznego i transparentnego materiału o zadanych właściwościach luminescencyjnych opartego na szklach tytanowo-germanianowych pojedynczo/podwójnie domieszkowanych jonami ziem rzadkich i/lub jonami metali przejściowych wraz z jego pełną charakterystyką.
2. Analiza wpływu stężenia tlenku tytanu(IV) na strukturę oraz stabilność termiczną otrzymanych materiałów oraz na ich właściwości luminescencyjne.
3. Wyselekcjonowanie układów szkieł w aspekcie wyciągania włókien szklanych do zastosowań światłowodowych.

W trakcie lektury rozprawy doktorskiej zauważyłam pewne niedociągnięcia oraz nasunęły mi się pytania do dyskusji:

1. Wykresy w publikacji P1 w tonacji czarno-szarej utrudniają ich dokładną analizę.
2. Poprawne nazewnictwo to ditlenek tytanu, albo tlenek tytanu(IV) – w części opisowej często jest niepoprawne nazewnictwo „tlenek tytanu”.
3. Zabrakło mi 1-2 zdań dotyczących perspektyw badawczych. Czy może Pani podczas publicznej obrony rozprawy doktorskiej w kilku słowach powiedzieć jakie ma Pani dalsze plany naukowe.
4. W kontekście konieczności użycia wysokich temperatur podczas procesu otrzymywania szkieł jaka jest inna alternatywa do otrzymywania podobnych materiałów?

Nauczyciele akademicki już od samego początku czyli od podjęcia badań w ramach rozprawy doktorskiej aż do uzyskania tytułu profesora są oceniani. W naukach chemicznych taka ocena jest dość prosta jeśli badania są publikowane w renomowanych czasopismach i do tego jeśli są dobrze cytowane to znaczy, że Naukowcy odnoszą sukces. W przypadku doktorantów dużo zależy od opieki



promotora, jego renomy w środowisku naukowym, ale jeśli Doktorant lub Doktorantka nie poświęci wielu godzin pracy w laboratorium to i sam promotor nie pomoże. Biorąc pod uwagę całkowity dorobek mgr inż. Karoliny Kowalskiej muszę powiedzieć, że jest on imponujący. Doktorantka jest współautorką 17 publikacji, z których w 10 jest autorką pierwszą, co świadczy, że jej udział w powstawaniu tych prac był znaczący. Rezultaty swoich badań Doktorantka prezentowała również na licznych konferencjach zarówno tych o zasięgu polskim jak i międzynarodowym, łącznie 25 razy. Warto nadmienić, że uczestniczyła jako wykonawca w 1 projekcie badawczym oraz odbyła krótkoterminowy (miesięczny staż) na Politechnice Białostockiej. Badania realizowane przez Doktorantkę spotkały się z uznaniem ze strony różnych gremiów, o czym świadczą zdobyte nagrody: III miejsce w konkursie na najlepszy komunikat ustny (dwukrotnie) oraz nagroda za najlepszy poster podczas renomowanej konferencji międzynarodowej IWASOM'2024. Doktorantka również została wyróżniona przez JM Rektora UŚ w 2024 r. uzyskując Tytuł Doktorantki Roku. Wszystkie wymienione powyżej osiągnięcia wskazują, że Pani mgr inż. Karolina Kowalska nie tylko myśli o uzyskaniu stopnia doktora, ale powoli planuje swoją karierę naukową, mam nadzieję, że dalej będzie ona również tak dobrze przebiegała.

Podsumowując stwierdzam, że tematyka badań podjętych przez mgr inż. Karolinę Kowalską w ramach rozprawy doktorskiej jest oryginalna a prezentowane przez nią wyniki badań nie budzą zastrzeżeń. W mojej opinii Doktorantka nie tylko zaplanowała logiczny cykl badań naukowych, które miały na celu optymalizację procesu otrzymywania materiału o zadanych właściwościach luminescencyjnych w zakresie podczerwieni, ale również podała wstępną propozycję układów, z których będzie możliwe wyciąganie włókien szklanych do zastosowań światłowodowych, a to w pełni wskazuje na wszechstronne umiejętności Doktorantki do prowadzenia badań naukowych.

Z całym przekonaniem stwierdzam, że przedłożona do oceny rozprawa doktorska spełnia wymagania ujęte w Ustawie – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2020 r. poz. 85 z późn. zm.) a także zwyczajowe kryteria stawiane rozprawom doktorskim. W związku z powyższym



wnioskuję do Wysokiej Rady Dyscypliny Nauki Chemiczne Uniwersytetu Śląskiego o dopuszczenie Pani mgr inż. Karoliny Kowalskiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego i do publicznej obrony rozprawy doktorskiej.

Biorąc pod uwagę wysoki potencjał poznawczy oraz aplikacyjny rezultatów badań przedstawionych w rozprawie doktorskiej zwracam się do Wysokiej Rady Dyscypliny Nauki Chemiczne Uniwersytetu Śląskiego o rozważenie wyróżnienia przedstawionej mi do recenzji rozprawy doktorskiej mgr inż. Karoliny Kowalskiej.