

Wrocław, 30.10.2024 r.

**Recenzja rozprawy doktorskiej mgr inż. Karoliny Kowalskiej
pt.**

**„Wpływ stężenia TiO_2 na budowę i właściwości szkieł germanianowych
emitujących promieniowanie w zakresie podczerwieni”**

Rozprawa doktorska mgr inż. Karoliny Kowalskiej powstała na podstawie badań przeprowadzonych na Wydziale Nauk Ścisłych i Technicznych, Instytutu Chemii, Uniwersytetu Śląskiego w ramach projektu NCN nr 2018/31/B/ST8/00166 (OPUS 16) finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki. Promotorem rozprawy jest prof. dr hab. Wojciech Pisarski. Rozprawa doktorska mgr inż. Karoliny Kowalskiej skupia się na systematycznych badaniach właściwości fizykochemicznych i spektroskopowych nowych germanianowo-tytanowych materiałów amorficznych domieszkowanych wybranymi jonami ziem rzadkich, efektywnie emitującymi w podczerwonym zakresie spektralnym. Praca oparta jest na dwunastu spójnych tematycznie publikacjach naukowych P1-P12 i wykazuje przede wszystkim charakter eksperymentalny, poparty modelami teoretycznymi wykorzystywanymi w interpretacji obserwowanych zjawisk. Należy docenić, że przeprowadzone badania miały charakter interdyscyplinarny, łącząc zagadnienia z dziedziny chemii, technologii i inżynierii materiałowej. Zdefiniowano cele rozprawy doktorskiej, które stanowią próbę rozwiązania złożonych problemów dotyczących otrzymania nowych szkieł nieorganicznych domieszkowanych jonami ziem rzadkich, charakteryzujących się wysoką jakością optyczną, zadawalającą wydajnością poziomów luminescencyjnych, szerokim zakresem spektralnym podczerwonej emisji oraz niską zawartością grup hydroksylowych. Jako główny cel pracy obrano wykazanie wpływu stężenia dwutlenku tytanu (TiO_2) na strukturę oraz właściwości wieloskładnikowych szkieł tytanowo-germanianowych emitujących promieniowanie w zakresie podczerwieni. Autorka zakłada, że wprowadzenie modyfikatora szkła w postaci tlenku tytanu zwiększy intensywność i poszerzy podczerwone pasma emisyjne wynikające

z przejść optycznych wybranych luminescencyjnych domieszek. Otrzymanie wielokompozytowych szkieł germanianowych modyfikowanych tlenkiem tytanu może przyczynić się do opracowania nowych, innowacyjnych materiałów emisyjnych, stanowiących podstawę światłowodowych wzmacniaczy optycznych pracujących w obszarze podczerwonych okien telekomunikacyjnych. Obecnie prowadzone są intensywne prace nad udoskonaleniem technologii produkcji włókien optycznych, które będą wykazywać jak najmniejsze straty transmisyjne, jednocześnie stanowiąc realną alternatywę dla powszechnie stosowanych materiałów krzemianowych. Niniejszym, uważam tematykę rozprawy doktorskiej mgr inż. Karoliny Kowalskiej za aktualną i szczególnie istotną dla zastosowań w optycznych układach telekomunikacyjnych.

Rozprawa doktorska jest obszerna, obejmuje 216 stron i jest podzielona na 9 rozdziałów. Część teoretyczna jest zwięzła, definiuje pokrótce materiały amorficzne, ich historyczną rolę w optyce i technice laserowej oraz pożądane właściwości, możliwe modyfikacje i zastosowania. Literatura jest rzetelnie dobrana i zawiera przede wszystkim pozycje z obszaru wiedzy o właściwościach spektroskopowych i laserowych szkieł nieorganicznych domieszkowanych lantanowcami. Zebrane prace doświadczalne i teoretyczne świadczą o wnikliwości Autorki w zgłębianiu wiedzy o zjawiskach i osobliwościach charakteryzujących amorficzne materiały luminescencyjne. Eksperymentalna część rozprawy podzielona jest na dwa podrozdziały opisujące z jednej strony syntezę i charakterystykę szkieł germanianowo-tytanowych (tj. publikacje P1-P4) oraz wpływ stężenia TiO_2 na właściwości szkieł germanianowych emitujących w zakresie podczerwieni (tj. publikacje P5-P12).

W pierwszej pracy wskazano wysoką stabilność termiczną szkieł germanianowo-tytanowych oraz wzrost asymetrii pozycji lokalnej luminescencyjnej domieszki. Właściwości spektroskopowe jonów Cr^{3+} w matrycy barowo-galowo-germanianowej omówiono w pracy P2, wykorzystując metody spektroskopii optycznej i elektronowego rezonansu paramagnetycznego EPR. Analizę lokalnej struktury szkieł barowo-galowo-germanianowych modyfikowanych TiO_2 bez domieszek aktywnych optycznie przeprowadzono w pracy P3. Z kolei pierwszą część prac eksperymentalnych uzupełniono badaniami charakterystyk termicznych matryc barowo-galowo-germanianowych w funkcji stężenia TiO_2 z użyciem różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC) oraz charakterystyką kinetyki krystalizacji. Praca P5 dotyczyła określenia wpływu tlenku tytanu na właściwości spektroskopowe neodymu w szklach tytanowo-germanianowych. Szklą domieszkowane erbem, potencjalnie użyteczne w technologii światłowodowej badano w publikacji P6 i P7. Wyznaczono użyteczne parametry spektroskopowe oraz zweryfikowano wpływ TiO_2 na efektywność emisyjną przejścia

między drugim i trzecim stanem wzbudzonym erbu. W pracy P8 skupiono się na spektroskopowych właściwościach szkieł domieszkowanych holmem, szczególnie w podczerwonym zakresie 2 μm . Kolejna publikacja P9 dotyczy luminescencyjnej charakterystyki szkieł tytanowo-germanianowych pojedynczo domieszkowanych jonami prazeodymu i tulu. Badania układów optycznych domieszkowanych talem kontynuowano zmieniając stężenie jonów aktywnych optycznie oraz relację $\text{GeO}_2:\text{TiO}_2$ (od 5:1 do 1:5). Wpływ współdomieszkowania szkieł prazeodymowych, holmowych, erbowych i tulowych jonami Yb^{3+} na podczerwoną emisję badano w pracy P11. Badania zwięźliły wykazanie wpływu stężenia erbu i iterbu na efektywność podczerwonej emisji związanej z przejściem optycznym $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ około 1.5 μm .

Imponująco obszerny materiał badawczy pozwolił Pani Karolinie Kowalskiej przeprowadzić rzetelną i systematyczną analizę właściwości strukturalnych, termicznych, optycznych i spektroskopowych szkieł $\text{TiO}_2\text{-GeO}_2\text{-BaO-Ga}_2\text{O}$ ze szczególnym uwzględnieniem wpływu relacji $\text{GeO}_2/\text{TiO}_2$. W następstwie przeprowadzonych prac otrzymano oryginalne wyniki badań, szczególnie istotne w projektowaniu nowych wydajnych amorficznych materiałów luminescencyjnych dla potencjalnych zastosowań w podczerwonych wzmacniaczach optycznych. Za szczególnie znaczące osiągnięcia Autorki uważam:

- optymalizację procesu otrzymywania w pełni amorficznych, lecz skłonnych do krystalizacji wieloskładnikowych germanianowo-tytanowych $\text{TiO}_2\text{-GeO}_2\text{-BaO-Ga}_2\text{O}_3$ układów optycznych domieszkowanych jonami ziem rzadkich i metali przejściowych;
- wykazanie wpływu stężenia tlenku tytanu na właściwości strukturalne, spektroskopowe i termiczne szkieł tytanowo-germanianowych przy wykorzystaniu komplementarnych badań dyfrakcyjnych, cieplnych i spektroskopowych. Należy docenić, że umiejętne wykorzystanie sond optycznych w postaci jonów europu i chromu pozwoliło charakteryzować pozycje lokalne jonów luminescencyjnych w badanych materiałach;
- określenie wpływu tlenku tytanu, zarówno jako składnika szkłotwórczego, jak i aktywnego modyfikatora na procesy prowadzące do wzmocnienia i poszerzenia podczerwonych pasm optycznych erbu, tulu i holmu w badanych materiałach;
- wyznaczenie ważnych parametrów spektroskopowych istotnych dla podczerwonych przejść optycznych, odnoszących się do prędkości przejść promienistych, przejść niepromienistych oraz efektywności transferów energii pomiędzy zdefiniowanymi centrami donorowymi i akceptorowymi;
- zebranie fundamentalnych wniosków definiujących wpływ tlenku tytanu na właściwości strukturalne, termiczne i spektroskopowe szkieł germanowo-barowo-galowych

oraz wyselekcjonowanie obiecujących układów do zastosowań praktycznych jako nowe, perspektywiczne włókna światłowodowe.

Na duże uznanie zasługuje umiejętność Autorki w rozwiązywaniu złożonych problemów badawczych i formułowaniu konstruktywnych wniosków. Przeprowadzone badania wyczerpująco charakteryzują podczerwone przejścia optyczne jonów luminescencyjnych w matrycach germanowo-tytanowych, jednak kilka kwestii wymaga dodatkowego komentarza, tzn.:

- badania eksperymentalne pokazują, że układy amorficzne zawierające TiO_2 wykazują dużą tendencję do krystalizacji, formując różne uporządkowane fazy. Z drugiej strony przeprowadzone badania kinetyki krystalizacji wskazują na wyższą energię aktywacji w układach z TiO_2 w porównaniu do pozostałych matryc germanianowych nie zawierających tlenu tytanu;

- z lektury rozprawy nie wynika, jaka była efektywność zjawisk konkurencyjnych do podczerwonych przejść lantanowców, szczególnie inicjujących obsadzenia wyższych luminescencyjnych stanów wzbudzonych, relaksujących promieniście na drodze emisji anty-Stokesowskiej;

- uważam, że użyteczność praktyczna iloczynów przekroju czynnego na emisję i eksperymentalnego czasu życia wyższego poziomu laserowego czy szerokości spektralnej pasma jest raczej znikoma;

-wnioskowanie wzrostu/obniżenia kowalencyjnego charakteru wiązania „europ – ligand” na podstawie parametru spektroskopowego $R/O (^5D_0 \rightarrow ^7F_2 / ^5D_0 \rightarrow ^7F_1)$ jest dyskusyjne. Ten problem jest złożony i wymaga uważnej weryfikacji;

- wydajność kwantowa wyższego poziomu laserowego holmu 5I_7 jest stosunkowo niska w relacji do erbu czy tulu, nawet w materiałach, w których TiO_2 pełni rolę składnika szkłodwórczego. Te niższe wartości mogą wynikać z przeszacowania prędkości przejść promienistych w teorii Judda-Ofelta lub obecności aktywnych centrów wygaszających.

W mojej opinii cel pracy został w pełni zrealizowany. Pracę doktorską Pani mgr inż. Karoliny Kowalskiej należy ocenić wysoko, zważywszy na obszerność otrzymanego materiału badawczego, rzetelną interpretację obserwowanych zjawisk, popartą umiejętnym wykorzystaniem dostępnych modeli teoretycznych oraz wskazanie potencjalnego, praktycznego zastosowania szkieł germanowo-tytanowych. Podsumowując, stwierdzam, że rozprawa doktorska Pani mgr. Karoliny Kowalskiej spełnia wszystkie wymagania ustawy o tytule i stopniach naukowych i wnoszę o dopuszczenie Autorki do publicznej obrony.

Biorąc pod uwagę oryginalność badań, znaczenie poznawcze i praktyczne otrzymanych wyników oraz okazały dorobek naukowy Autorki, obejmujący kilkanaście prac naukowych w recenzowanych czasopismach o zasięgu międzynarodowym, takich jak Optical Materials Express, Journal of American Ceramic Society czy Materials Research Bulletin, wnoszę o wyróżnienie rozprawy doktorskiej Pani mgr inż. Karoliny Kowalskiej. Wniosek uzasadniam możliwością wykorzystania osiągnięć doktorantki w procesie projektowania i optymalizacji nowych, amorficznych układów optycznych, praktycznie użytecznych w podczerwonych wzmacniaczach światłowodowych. Pani mgr Karolina Kowalska opracowała metodę otrzymywania czysto amorficznych szkieł germanowo-tytanowych o składzie podatnym na krystalizację, wykazując znaczne wzmocnienie i poszerzenie emisji domieszek w podczerwonym zakresie spektralnym. Ponadto Autorka brała udział w wielu konferencjach naukowych zdobywając liczne nagrody za prezentację wyników badań. Została wyróżniona przez Rektora Uniwersytetu Śląskiego w XVI edycji konkursu za osiągnięcia naukowe, zdobywając Tytuł Doktorantki Roku Uniwersytetu Śląskiego.

dr hab. Radosław Lisiecki



