

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr inż. Karoliny Kowalskiej
Wpływ stężenia TiO_2 na budowę i właściwości szkielek germanianowych emitujących promieniowanie w zakresie podczerwieni

Uwagi ogólne

Rozprawa doktorska Pani mgr inż. Karoliny Kowalskiej zatytułowana *Wpływ stężenia TiO_2 na budowę i właściwości szkielek germanianowych emitujących promieniowanie w zakresie podczerwieni* została przygotowana w Instytucie Chemii Uniwersytetu Śląskiego, a jej promotorem jest Prof. dr hab. Wojciech A. Pisarski. Rozprawę stanowi cykl spójnych tematycznie aż dwunastu artykułów opublikowanych w recenzowanych czasopismach naukowych. Wyniki badań stanowiących podstawę doktoratu Pani Karoliny Kowalskiej powstały głównie w trakcie realizacji projektu badawczego OPUS 16 finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki, a zatytułowanego *Szklą tytanowo-germanianowe i ich zastosowania jako włókna optyczne emitujące promieniowanie w zakresie bliskiej i średniej podczerwieni*. Kierownikiem projektu był Promotor doktoratu, Profesor Wojciech A. Pisarski.

Oświadczenia Doktorantki oraz współautorów – Prof. dra hab. Wojciecha Pisarskiego, Prof. dr hab. inż. Joanny Pisarskiej, Prof. dra hab. inż. Jana Dorosza, Prof. dra hab. Dominika Dorosza, Prof. dra hab. inż. Macieja Sitarza, Prof. dra hab. inż. Marcina Kochanowicza, dra hab. inż. Jacka Żmojdy, Prof. Politechniki Białostockiej, dra hab. Tomasza Goryczki, Profesora Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach, dr inż. Magdaleny Leśniak, dr Marty Kuwik, dr inż. Ewy Pietrasik oraz dr Justyny Połak jednoznacznie wskazują na wiodący wkład Pani mgr inż. Karoliny Kowalskiej w powstanie dwunastu publikacji będących podstawą Jej rozprawy doktorskiej.

Oprócz publikacji stanowiących podstawę rozprawy doktorskiej, Pani mgr inż. Karolina Kowalska jest współautorką pięciu kolejnych. W trzech z nich jest pierwszym autorem, a w dwóch drugim. Są to wszystko jednoznaczne znaki, że Doktorantka jest bardzo aktywna i efektywna w prowadzeniu badań naukowych. W tych okolicznościach nie dziwi, że jest też współautorką aż 25 komunikatów konferencyjnych, w wielu przypadkach jest pierwszym autorem tych prezentacji. Była wykonawcą-stypendystką we wspomnianym już powyżej projekcie badawczym NCN OPUS 16, #2018/31/B/ST8/00166, którym kierował Promotor doktoratu.

Cel pracy

Jako główny cel pracy doktorskiej Pani Karolina Kowalska przyjęła zaprojektowanie, wytworzenie i scharakteryzowanie szkielek aktywowanych jonami ziem rzadkich o szerokim paśmie emisyjnym w zakresie podczerwonym widma oraz zredukowanej zawartości grup hydroksylowych odpowiedzialnych w dużej mierze za tłumienie sygnału optycznego w światłowodach, szczególnie pracujących w tzw. trzecim oknie telekomunikacyjnym, w zakresie około 2.7 – 3.0 μm . Ponieważ obecność w szklek TiO_2 okazała się sprzyjać poszerzeniu pasma emisji aktywatorów Autorka poświęciła dużo wysiłku by

określić wpływ stężenia tego składnika w szklach na ich właściwości spektroskopowe. Tak zaprojektowany temat wymagał z jednej strony badań z zakresu technologii chemicznej, a z drugiej monitorowania i analizy efektów modyfikacji technologicznych dla spektroskopowych właściwości zaprojektowanych i wytworzonych szkieł. Ostatecznie, Autorka zakładała, że w finale badań będzie mogła wskazać zaprojektowane i zbadane przez Nią szkła o najlepszych właściwościach luminescencyjnych w kontekście ich zastosowań w fotonice w podczerwieni. Projekt badań wskazywał, że będzie to duże i złożone przedsięwzięcie. Mogę już w tym miejscu zasygnalizować, że Doktorantka wywiązała się z jego realizacji bardzo dobrze.

Merytoryczna zawartość doktoratu

Główną część rozprawy doktorskiej stanowi wspomnianych 12 publikacji. Wszystkie ukazały się w wysoko punktowanych czasopismach. W punktacji ministerialnej to 100 lub 140 punktów, a ich tzw. *Impact Factors* mieszczą się w zakresie 3.0 – 6.4. Prezentacja publikacji własnych w rozprawie poprzedzona jest ważnymi, krótkimi, ale treściwymi rozdziałami, w których doktorantka prezentuje cel pracy, wyjaśnia krótko jej formę, streszcza rozprawę w języku polskim i angielskim, by przejść do prezentacji teoretycznych aspektów dotyczących treści doktoratu. Tytuł tej części to po prostu „Część teoretyczna”. Zawartość merytoryczna tego istotnego rozdziału doktoratu wskazuje, że bardziej właściwym tytułem byłby np. „Przegląd aktualnego stanu wiedzy i technologii szkieł”, lub coś podobnego. Rozdział ten dobrze pokazuje czytelnikowi ważne powody podjęcia badań, postęp jaki nauka poczyniła w rozwoju technologii szkieł. Jest to rzeczywiście bardzo dobre wprowadzenie do dalszej części rozprawy doktorskiej. Rozdział ten został napisany solidnie, z odpowiednim poziomem szczegółowości i stanowi rzeczywiście dobrą podstawę dla analizy wyników prezentowanych w publikacjach Pani Karoliny Kowalskiej.

Zdarzają się Autorce potknięcia. Na przykład w ostatnim akapicie na stronie 13, czytelnik znajduje zdanie: „Tłumienność światłowodów krzemianowych dla optymalnej długości fali w zakresie podczerwieni przy około 1,55 μm (${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$) wynosząca 0,1 dB/km jest dużo mniejsza niż dla innych szkieł optycznych.” Brak jest jednoznacznej informacji, że przywołane przejście dotyczy jonu Er^{3+} . Specjaliści o tym wiedzą, ale informacja ta powinna się znaleźć w cytowanym zdaniu. Na koniec tych rozważań, Autorka prezentuje literaturę, z której korzystała. Warto tutaj podkreślić, że lista cytowanych publikacji jest dobrze dobrana i liczy w sumie 78 pozycji. Podkreślam, że nie jest to lista tożsama z cytowaniami pojawiającymi się w publikacjach Autorki. Widać, że Doktorantka dobrze panuje nad cytowaną literaturą, nie dodaje publikacji „hurtowo”, lecz dobiera je merytorycznie. Cieszy takie Jej podejście do tej sprawy.

Kolejna część rozprawy, to już prezentacja, analiza i dyskusja opublikowanych wyników badań własnych Autorki. Publikacje podzielone są na dwie duże grupy. W Rozdziale „7.1. Synteza i charakterystyka szkieł tytanowo-germanianowych” Doktorantka prezentuje i omawia cztery publikacje własne, które na liście noszą numery P1 – P4. W Rozdziale „7.2. Wpływ stężenia TiO_2 na właściwości szkieł germanianowych emitujących promieniowanie w zakresie podczerwieni” Panie mgr inż. Karolina Kowalska omawia Jej publikacje o numerach P5 – P12. Podział prac na obydwa rozdziały jest logiczny, a prezentowane wyniki w danej grupie publikacji są wstępnie zaprezentowane w swego rodzaju przedmowie do każdego z nich. Dzięki takiej konstrukcji, doktorat dobrze się czyta i łatwo śledzić można bieg badań. W publikacjach dużo jest porównań rezultatów analogicznie prowadzonych badań dla różnych szkieł, co pozwala wyciągać na bieżąco istotne wnioski i dobrze rozumieć przebieg procesu badawczego. Badane szkła były domieszkowane szeregiem jonów lantanowców 3+: Er^{3+} , Ho^{3+} , Pr^{3+} , Tm^{3+} , Yb^{3+} , Nd^{3+} , a także jonami Cr^{3+} . Jeśli pamiętać o tym, że Autorka badała intensywnie także wpływ dodatku B_2O_3 oraz TiO_2 na ich właściwości, to ukazuje się ogrom pracy, który wykonała.

Autorka rozprawy posłużyła się w badaniach dobrze dobranymi technikami fizykochemicznymi. Są wśród nich rentgenowskie badania strukturalne, pomiary termogravimetryczne, spektroskopia w podczerwieni i Ramana widma EPR i, oczywiście, badania widm elektronowych – absorpcyjnych i luminescencyjnych, te ostatnie uzupełniane pomiarami zaników luminescencji. Techniki badań dobrane zostały prawidłowo. Pozwoliły na bardzo solidną i wszechstronną charakteryzację otrzymanych materiałów.

Najważniejsze osiągnięcia

Autorka słusznie wskazuje, że bardzo istotnym osiągnięciem Jej badań jest istotne poszerzenie merytorycznej wiedzy o szklach nieorganicznych zawierających w swoim składzie TiO_2 . To dzięki systematyczności Jej badań ostatecznie potrafiła przezwyciężyć problem silnej tendencji do krystalizacji szkieł tytanowych, szczególnie przy wyższych stężeniach TiO_2 , a tym samym znaleźć technologiczne rozwiązanie pozwalające wytwarzać w pełni amorficzne szkła tego typu nawet przy dużych zawartościach TiO_2 . Wiedząc, jak żmudnej, systematycznej pracy wymagają takie badania przychyliłam się to stwierdzenia, że jest to może najważniejsze osiągnięcie doktoratu. Szczególnie, że składnik ten pełnił także rolę modyfikatora właściwości fizykochemicznych szklanej matrycy, istotnej dla luminescencyjnych właściwości wprowadzanych aktywatorów. Wiedza ta ma realne szanse wpłynąć na długofalowy rozwój światowych badań w tym obszarze nauki.

Ponadto, jako bardzo istotne osiągnięcia Doktorantki wymieniałbym:

1. Wykonanie bardzo kompleksowej charakteryzacji otrzymanych szkieł: strukturalnej, termicznej i spektroskopowej. Rzeczowa, merytoryczna analiza uzyskanych wyników nadają pracy charakteru naukowej powagi.
2. Wykazanie wzrostu kowalencyjności wiązań domieszka-ligandy jako funkcja zawartości TiO_2 jest wynikiem ważnym dla szkieł badanych przez Autorkę, ale wydaje się także być istotną obserwacją dla szkieł innego typu.
3. Wykazanie, że TiO_2 może w szklach pełnić rolę czynnika poszerzającego zakres obserwowanych emisji w obszarze podczerwonym widma elektromagnetycznego, w szczególności około 1.5, 1.8, 2.0 i 2.7 μm . To parametr, który zawsze pozytywnie wpływa na ocenę wartości szkieł dla aplikacji w nowych technologiach. Szkła emitujące w bliskiej podczerwieni są bardziej odpowiednie dla wzmacniania sygnału optycznego w światłowodach, podczas gdy
4. Ostatecznie, Autorka wskazała, jak zakładała w celach doktoratu, te z wytworzonych i scharakteryzowanych szkieł, które wykazują najbardziej atrakcyjne właściwości z punktu widzenia nowych technologii.

Uwagi i pytania

Jak w każdym dłuższym tekście czytelnik znajdzie w rozprawie doktorskiej Pani mgr inż. Karoliny Kowalskiej usterki: nieścisłości, uproszczenia, daleko idące skróty myślowe, czy nie w pełni wyjaśnione zagadnienia. Poniżej wymieniam te, które szczególnie zwróciły moją uwagę. W trakcie obrony doktoratu Autorka winna odnieść się do wskazanych uwag.

1. Na rysunku Figure 2e oraz 2f (Strona 38 rozprawy doktorskiej, lub strona 5 publikacji P1 Doktorantki) Autorka prezentuje rozkład na składowe widma emisji szkieł TiGe-Cr oraz Ge-Cr . Rezultat tego działania przedstawiony jest jako zależność intensywności pasm od długości fali. Nie potrafiłem ustalić na bazie tekstu doktoratu oraz publikacji czy rozkład na składowe Gaussowskie został wykonany po konwersji widma na zależność intensywności od energii czy też bez tego działania („...the same Gaussian-fitting procedure was applied to evaluate

- spectroscopic parameters*”). W tym drugim przypadku wynik rozkładu na składowe widma eksperymentalnego byłby przynajmniej niedokładny, właściwie błędny. Podobne pytanie pojawia się w innych publikacjach, na przykład na rysunku Figure 3B, na stronie 150 rozprawy, publikacja P9. Rad bym usłyszeć od Autorki wyjaśnienie tego dylematu. Zwracam uwagę, że Gaussowskie kształty pasm widmowych dotyczą jedynie sytuacji zależności intensywności od energii. W publikacjach brak jest jednoznacznej deklaracji, że takie właśnie podejście do analizy było stosowane;
2. Na rysunku Fig. 5, strona 108 rozprawy (publikacja P5), początek zaniku luminescencji nie jest monoesponencjalny, widać tam wyraźny „garb”. Ten efekt jest dość systematycznie (ach nie zawsze) widoczny w prezentowanych zanikach, co wskazuje, że jego źródłem może być technika pomiaru, a dokładniej parametry techniczne sygnału wzbudzenia. Bardzo proszę Autorkę o komentarz/wyjaśnienie. Poniżej przywołuję podobny problem w przypadku publikacji P12;
 3. Na rysunkach Fig. 5, oraz Fig. 6 strona 189 i 190 rozprawy (publikacja P12), zaniki luminescencji wykazują wyraźną krzywiznę narastania sygnału na samym początku zaniku luminescencji. Na rysunku brak sygnału wzbudzenia, więc trudno odnieść się do źródła tego efektu. W tekście publikacji o wynikach prezentowanych na obydwu rysunkach znajdujemy stwierdzenie, że zaniki luminescencji mają charakter monoeksponencjalny. Proszę Autorkę o skomentowanie powyższych uwag. W szczególności wyjaśnienia wymaga twierdzenie o monoeksponencjalnym charakterze zaniku w kontekście pokazanych zależności $I(t)$ na obydwu rysunkach;
 4. Na rysunku Fig. 3, strona 137 doktoratu (publikacja P8) Autorka przedstawia bardzo ważną zależność współczynnika załamania światła w badanych szklach od zawartości TiO_2 . Zmiana jest duża, od 1.736 dla szkła bez dodatku TiO_2 do 1.998 gdy stosunek $GeO_2:TiO_2$ wynosił 1:5. Autorka wskazuje, że wartości współczynnika załamania światła są potrzebne do obliczeń siły oscylatorów przejść elektronowych. Nie znalazłem w publikacji jednak analizy, jak tak istotny wzrost współczynnika załamania światła wpływa na jego potencjalną atrakcyjność lub jej obniżenie w przypadku realnych aplikacji technologicznych. Krótki komentarz na ten temat w trakcie obrony byłby istotnym i potrzebnym uzupełnieniem omawianego rezultatu;
 5. Autorka w publikacjach i doktoracie wspomina i bada ilościowo obecność jonów Ti^{3+} i Ti^{4+} . Chętnie usłyszałbym komentarz, czy Doktorantka rozważała wygrzewanie wybranych szkieł w atmosferze redukującej lub obojętnej (na przykład próżnia, mieszanina N_2-H_2 , CO, N_2 , Ar). Czy takie dodatkowe wygrzewanie może być użyteczne dla polepszenia właściwości badanych szkieł? Czy Autorka rozważała taką modyfikację technologiczną procesu wytwarzania szkieł?

Będący przedmiotem recenzji doktorat jest obszernym naukowym dokumentem z ogromem wyników i danych doświadczalnych oraz ich analizą i wnioskami. Kilka powyższych uwag i pytań nie ma wskazywać jakichś istotnych słabości rozprawy doktorskiej. Jest raczej wskazaniem na możliwe dalsze poszerzenie badań, które Pani mgr inż. Karolina Kowalska tak udanie już zrealizowała. Tematyka jest naukowo i technologicznie ważna, niesie w sobie istotny element nowatorstwa odpowiadając na ważne pytania zaawansowanych technologii z obszaru materiałów optycznych.

Podsumowanie i konkluzje

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska jest bardzo wartościowym opracowaniem merytorycznie zaplanowanych i profesjonalnie zrealizowanych badań naukowych. Wnoszą one cenną i oryginalną wiedzę do obszaru badań materiałowych, tak w zakresie projektowania i wytwarzania złożonych materiałów funkcjonalnych, jak i formowania ich właściwości dla konkretnych, praktycznych

zastosowań. Publikacje naukowe składających się na doktorat Pani mgr inż. Karoliny Kowalskiej oraz poprzedzający je, dobrze napisany wstęp stanowią spójną merytorycznie całość. Z przyjemnością stwierdzam, że rozprawa rozwija ważną gałąź badań nad luminescencyjnymi szklami i ich wykorzystaniem.

Tak publikacje będące przedmiotem rozprawy doktorskiej, jak i wstęp do niej wskazują, że Pani mgr inż. Karolina Kowalska jest naukowcem o bardzo solidnej wiedzy w obrębie uprawianego obszaru badań i potrafi się tą wiedzą prawidłowo posługiwać i samodzielnie rozwiązywać trudne problemy badawcze. Temat rozprawy niewątpliwie jest oryginalnym i ambitnym przedsięwzięciem naukowym, a jego realizacja i interpretacja uzyskanych wyników sytuuje badania na poziomie światowym.

Nie ulega dla mnie żadnej wątpliwości, że rozprawa doktorska mgr inż. Karoliny Kowalskiej z nadmiarem spełnia warunki określone ustawą Prawo o szkolnictwie wyższym z dnia 20 lipca 2018 r. (z późniejszymi zmianami), ustawą z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. Nr 65, poz. 595 z późn. zmianami) oraz w rozporządzeniu Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego z dnia 30.01.2018 r. w sprawie szczegółowego trybu przeprowadzania czynności w przewodzie doktorskim, w postępowaniu habilitacyjnym oraz w postępowaniu o nadanie tytułu profesora (Dz. U. 2018, poz. 261). Wnoszę o dopuszczenie mgr inż. Karolinę Kowalską do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Wobec bardzo bogatego zakresu przeprowadzonych badań, ich solidnego opracowania merytorycznego, zdecydowanie ponadprzeciętnej liczby wartościowych publikacji naukowych i licznych prezentacji konferencyjnych Doktorantki wnoszę do Rady Naukowej Instytutu Chemii Uniwersytetu Śląskiego o wyróżnienie doktoratu Pani mgr inż. Karoliny Kowalskiej. Nowatorska, bardzo oryginalna tematyka badań mgr inż. Karoliny Kowalskiej ukierunkowana na rozwój nowych technologii optycznych, liczne i wartościowe publikacje uzasadniają wyróżnienie przedmiotowej rozprawy.

Prof. dr hab. Eugeniusz Zych