

Prof. dr hab. Wojciech Pisarski
Uniwersytet Śląski
Wydział Nauk Ścisłych i Technicznych
Instytut Chemii
Katowice
e-mail: wojciech.pisarski@us.edu.pl

Katowice, 12.08.2021r.

Recenzja rozprawy doktorskiej
mgr inż. Mikołaja Łukaszewicza
pt. "Wpływ temperatury na właściwości spektroskopowe szkieł i ceramiek
domieszkowanych jonami erbu, neodymu i iterbu"
z Instytutu Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych Polskiej Akademii Nauk
we Wrocławiu

Rozprawa doktorska Pana mgr inż. Mikołaja Łukaszewicza pt.: „Wpływ temperatury na właściwości spektroskopowe szkieł i ceramiek domieszkowanych jonami erbu, neodymu i iterbu” została zrealizowana w Instytucie Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych Polskiej Akademii Nauk we Wrocławiu, w Oddziale Spektroskopii Optycznej. Promotorem rozprawy jest Pan dr hab. Radosław Lisiecki.

Tematyka badawcza podjęta w rozprawie doktorskiej dotyczy materiałów dielektrycznych do bezkontaktowego pomiaru temperatury z wykorzystaniem spektroskopii optycznej. W środowisku naukowym tego rodzaju metody zyskały w ostatnich latach niezwykłą popularność. Odzwierciedleniem tego jest stale rosnąca liczba publikacji pokazujących możliwość szybkiego, a co najważniejsze precyzyjnego pomiaru temperatury obiektu, bez bezpośredniego, fizycznego kontaktu z badanym materiałem. W przedłożonej mi do recenzji rozprawie doktorskiej położono główny nacisk na wykorzystanie spektroskopii optycznej, to jest widm absorpcyjnych, emisyjnych lub zaników luminescencji do pomiarów temperatury. Problematyka ta łączy się doskonale z wywodzącą się z tego nurtu termometrią luminescencyjną. Bardzo intensywny rozwój tego obszaru związany jest przede wszystkim

z potencjalnymi zastosowaniami między innymi w dziedzinie medycyny. Precyzyjny pomiar temperatury w złożonym układzie, jakim jest tkanka ludzka lub narządy wewnętrzne, bez konieczności chirurgicznej ingerencji, a przy tym osiągnięcie parametrów jakościowych na poziomie lub przewyższających klasyczną termometrię stanowi ważne wyzwanie naukowe. Urządzenia funkcjonujące z wykorzystaniem tych nowych metod są niezwykle perspektywiczne i stanowią zapowiedź oczekiwanego przełomu nie tylko w diagnostyce medycznej, ale także w nowoczesnej terapii nowotworów, polegającej na niszczeniu komórek nowotworowych poprzez wywoływanie w nich ściśle kontrolowanej hipertermii. Termometria luminescencyjna ma jednakże zdecydowanie szersze możliwości aplikacyjne, między innymi w wielu gałęziach przemysłowych. Motywację Doktoranta do podjęcia badań w tym zakresie uważam wobec tego za bardzo trafną i w pełni uzasadnioną. Mgr inż. Mikołaj Łukaszewicz jasno określił cele swojej rozprawy doktorskiej obejmujące: (1) otrzymanie nowych szkieł laserowych (TZPN, GTSN), zbadanie ich stabilności temperaturowej oraz właściwości spektroskopowych, ze szczególnym uwzględnieniem wpływu zmian temperatury na wymienione właściwości (Th2-5), (2) zaproponowanie praktycznych modeli bezkontaktowej termometrii luminescencyjnej, (3) wykorzystanie opracowanych modeli termometrii do badania zjawisk zachodzących podczas pomiarów spektroskopowych, takich jak nagrzewanie się próbki z rosnącą mocą wiązki wzbudzającej oraz (4) zaproponowanie hybrydowej metody bezkontaktowego pomiaru temperatury w szerokim zakresie dla materiałów charakteryzujących się wysoką stabilnością temperaturową (Th1).

Recenzowana rozprawa doktorska mgr inż. Mikołaja Łukaszewicza oparta jest na cyklu pięciu tematycznie spójnych prac naukowych, opublikowanych w uznanych czasopismach o zasięgu międzynarodowym o wysokim współczynniku wpływu. Do swojej rozprawy Doktorant włączył współautorskie artykuły oznaczone jako Th1-Th5 wydane w czasopismach: *Journal of Materials Chemistry C* – [Th1] (2020), *Journal of Non-Crystalline Solids* – [Th2] (2020), *Materials Research Bulletin* – [Th3] (2020), *Journal of Alloys & Compounds* – [Th4] (2020) oraz *Journal of Luminescence* – [Th5] (2021). W czterech z nich mgr inż. Mikołaj Łukaszewicz jest pierwszym autorem. Oświadczenie Autora informuje o wkładzie pracy obejmującym koncepcję pracy (Th1, Th3-Th5), opracowanie metodologii (Th1, Th4, Th5), syntezę materiałów (Th3-Th5), pomiary spektroskopowe (Th1-Th5), analizę wyników, redakcję manuskryptu, korektę językową i wykonanie rysunków (Th1-Th5).

Praca doktorska składa się zasadniczo z dwóch głównych części. Publikacje wchodzące w skład rozprawy (Th1-Th5) zostały poprzedzone 26-stronicowym komentarzem obejmującym streszczenie w języku polskim i angielskim, krótkie wprowadzenie, przedstawienie struktury pracy, omówienie badanych materiałów i zastosowanych metod pomiarowych, przedstawienie najważniejszych wyników, wykaz literatury (60 pozycji literaturowych) oraz całkowity dorobek naukowy Doktoranta.

Zasadniczym problemem analizowanym w rozprawie były zjawiska temperaturowego wygaszania luminescencji oraz określenie potencjału badanych materiałów w kontekście bezkontaktowej termometrii luminescencyjnej. W pracy Th1 omówiono właściwości ceramiki na bazie tlenku itru, podwójnie domieszkowanej jonami erbu (akceptor) i iterbu, pełniącego w tym układzie funkcję donora. Na podstawie modelu ilorazu intensywności emisji (FIR) materiał poddano badaniom w szerokim zakresie temperatur pod kątem termometrii luminescencyjnej. Opracowany model termometryczny wykorzystano do oszacowania temperatury ceramiki w warunkach silnego wzbudzenia z wiązką skupioną w warunkach próżniowych, z wiązką rozproszoną w próżni i z wiązką rozproszoną w powietrzu. Zaproponowano również drugi model pomiaru temperatury oparty na analizie szerokopasmowej emisji cieplnej w zakresie widzialnym.

Problem badawczy podjęty w pracy Th2 dotyczył mieszanych tlenkowo-fluorkowych szkieł tellurowych TZPN, gdzie domieszkowanie tlenkami lantanowców odbyło się kosztem udziału molowego tlenku telluru. Przeprowadzona została analiza stabilności temperaturowej otrzymanego szkła oraz jego właściwości spektroskopowych. Zbadano procesy transferu energii wzbudzenia między jonami erbu i iterbu. Na podstawie widm emisji w funkcji temperatury zaproponowano dwa modele odczytu temperatury. Jeden z nich opiera się na ilorazie intensywności dwóch składowych emisji zielonej oraz ilorazie intensywności emisji zielonej i czerwonej.

Szkieł z układu TZPN pojedynczo aktywowanych jonami Er^{3+} dotyczy kolejna praca Th3. Analiza właściwości spektroskopowych i stabilności temperaturowej otrzymanego szkła wykazała jego duży potencjał aplikacyjny jako ośrodka wzmacniacza optycznego w zakresach telekomunikacyjnych C- i L- oraz w termometrii luminescencyjnej. W przypadku tego materiału aktywnego optycznie zaproponowano pięć modeli termometrii luminescencyjnej; trzy modele oparte na widmach emisji (jedno w zakresie NIR) oraz dwa na zanikach luminescencji.

W pracy Th4 otrzymano nowe szkło germanianowo-tellurowe GTSN o składzie $50\text{GeO}_2\text{-}35\text{TeO}_2\text{-}10\text{SrF}_2\text{-}5\text{Nb}_2\text{O}_5$ domieszkowane pojedynczo jonami neodymu. Zmierzono i analizowano widma emisji oraz zaniki luminescencji w funkcji temperatury. Na podstawie widm emisyjnych zaproponowano cztery modele termometrii luminescencyjnej. W celu potwierdzenia użyteczności otrzymanego szkła GTSN:Nd jako termometru optycznego, zbadano rozdzielczość temperaturową każdego z modeli oraz przetestowano jeden z nich (uznany za najlepszy) w praktycznych warunkach spektroskopii optycznej.

Właściwości fotoluminescencyjne szkła GTSN domieszkowanego podwójnie jonami iterbu i neodymu opisano w pracy Th5. Zbadano mechanizmy transferu energii wzbudzenia między jonami aktywnymi optycznie, gdzie jon neodymu pełni rolę donora, a jon iterbu rolę akceptora. Zaobserwowano wysoką wydajność transferu energii wzbudzenia w badanych układach, dzięki czemu można było zbadać właściwości szkła GTSN:Nd,Yb w kontekście termometrii luminescencyjnej. Opracowany model pomiaru temperatury został przetestowany w warunkach praktycznych, co zaowocowało koncepcją optycznego bezpiecznika temperaturowego dla układów operujących w warunkach wzbudzenia wysokiej mocy.

W opublikowanych pracach naukowych Doktorant przedstawił wiele interesujących i wartościowych wyników, które uzyskał z wykorzystaniem metod i technik badawczych adekwatnych do postawionych sobie celów. Świadczy to o dojrzałości i właściwym przygotowaniu Doktoranta do pracy naukowej.

Warto także podkreślić znaczny ogólny dorobek Kandydata do stopnia doktora. Obejmuje on łącznie 11 publikacji naukowych wydanych w czasopiśmie o zasięgu międzynarodowym. Na szczególną uwagę zasługuje praca wydana w czasopiśmie *Light: Science and Applications*, o najwyższej obecnie punktacji MEiN – 200 punktów i bardzo wysokim współczynniku wpływu wynoszącym 13.714, *Journal of Materials Chemistry C* – 140 pkt. IF 7.059, *Scientific Reports* 140 pkt. IF 3.998, *Materials Research Bulletin* 100 pkt. IF 4.019, *Journal of Alloys and Compounds* 100 pkt. IF 4.650, *Physical Chemistry Chemical Physics* 100 pkt. IF 3.430 oraz *Journal of Chemical Physics* 100 pkt. IF 2.991. Impact Factor artykułów wchodzących w skład rozprawy wynosi 21.937, co daje średnią wynoszącą 4.387, a średni IF ogółem: 4.252. Indeks Hirscha według bazy danych Scopus = 8. Mgr inż. Mikołaj Łukaszewicz może się także poszczycić współautorstwem 6 przyznanych patentów oraz dwóch zgłoszeń patentowych. Doktorant wykazuje w swoim dorobku również 6 komunikatów konferencyjnych oraz udział w akcjach popularyzujących naukę.

W trakcie czytania rozprawy nasuwają się następujące pytania:

1. W szklach nieorganicznych i materiałach ceramicznych domieszkowanych podwójnie jonami $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ procesy konwersji energii w górę, właściwości emisyjne i termometryczne, a w szczególności czułość pomiaru temperatury zależą krytycznie od wzajemnej relacji tlenków erbu i iterbu. Czy były wykonywane badania temperaturowo-zależnych właściwości emisyjnych szkieł i ceramik opisanych w pracach Th1 i Th2 w funkcji stężenia jonów Yb^{3+} ? Na jakiej podstawie ustalono wzajemną relację jonów Er^{3+} i Yb^{3+} w składzie matrycy ceramicznej i szklistej?
2. W pracach Th2-Th5 opisano właściwości spektroskopowe wieloskładnikowych szkieł tellurynowych oraz germanianowo-tellurynowych zawierających jony lantanowców w funkcji temperatury. Należą one do szerokiej grupy mieszanych szkieł tlenkowo-fluorkowych ze względu na obecność ZnF_2 w układzie tellurynowym oraz SrF_2 w układzie germanianowo-tellurynowym. W jakich warunkach zostały zsyntezowane obydwie układy szkliste? Czy były otrzymywane w specjalnej komorze w atmosferze gazu obojętnego ze względu na silną higroskopijność obecnego składnika fluorkowego? Na podstawie przeprowadzonych badań metodą DSC Doktorant podkreśla w opublikowanych pracach, że obydwie układy szkliste wykazują dużą stabilność termiczną. Duże wartości parametrów stabilności termicznej świadczą między innymi o możliwości wyciągania włókien optycznych z wyjściowych szkieł oraz potencjalnym zastosowaniu w technice światłowodowej i laserowej. Drugim ważnym kryterium z punktu widzenia włókien światłowodowych, czy laserów włóknowych jest obecność grup hydroksylowych w badanych układach, które nie są pożądane i przyczyniają się znacznie do wygaszania luminescencji. Czy na podstawie pomiarów widm IR było oszacowane stężenie jonów OH^- w badanych układach szklistych?

Podsumowując stwierdzam, że recenzowana praca mgr inż. Mikołaja Łukaszewicza spełnia wymogi stawiane rozprawom doktorskim i wnoszę do Rady Naukowej Instytutu Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN we Wrocławiu o dopuszczenie Go do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Uwzględniając wysoki poziom badań oraz całościowy dorobek naukowy Doktoranta wnoszę o wyróżnienie rozprawy doktorskiej.

Wojciech Piszczak