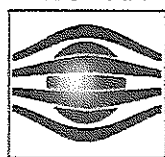


NTiBS PAN



WROCLAW

**Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych
im. W. Trzebiatowskiego**
Polska Akademia Nauk, Wrocław

Adres Instytutu: ul. Okólna 2, 50-422 Wrocław, Tel.: 71 34 35 021, E-mail: intibs@intibs.pl
Adres pocztowy: Skr. Pocz. Nr 1410, 50-950 Wrocław 2, Poland, Fax: 71 344 1029 Internet: <http://intibs.pl>

Wrocław 07.07.2019

Prof. dr hab. inż. Przemysław Dereń
Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN,
im. W. Trzebiatowskiego
ul. Okólna 2,
50-422 Wrocław

**Recenzja rozprawy doktorskiej dla Rady Wydziału
Inżynierii Materiałowej i Metalurgii Politechniki Śląskiej**

Tytuł rozprawy: ***Oxynitride phosphor powders: crystal structure /
photoluminescence properties relationship***

Tytuł polski: *Luminofor tlenoazotkowy: zależność właściwości fotoluminescencyjnych
od struktury krystalicznej*

Autor rozprawy: **mgr Barbara Adamczyk**

Rozprawa doktorska mgr Barbary Adamczyk ma charakter doświadczalny. Mgr Adamczyk badała tlenoazotek $\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$ domieszkowany jonami Eu^{2+} . Celem jej badań było wyznaczenie takich parametrów syntezy poprzez reakcję w stanie stałym luminoforu $\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2: \text{Eu}^{2+}$ aby otrzymywać powtarzalny produkt i w pełni kontrolować proces jego krystalizacji. Cel pracy postawiony przez Autorkę jest jasno sformułowany we wstępie i powtórzony w rozdziale drugim zatytułowanym „cele badawcze” gdzie opisano tezy pracy oraz zaplanowane badania.

Oprócz wstępu i rozdziału poświęconego omówieniu tezy pracy, rozprawa doktorska mgr Adamczyk zawiera następujące rozdziały. W pierwszym Autorka zawarła podstawy teoretyczne w których opisano historię rozwoju oświetlenia w tym oświetlenia na bazie tzw. białych LED, zasady działania LED i generacji przy ich udziale światła białego a także wymagania oczekiwane od luminoforów

stosowanych w białych LED. Następnie w rozdziale trzecim Autorka omawia stan badań luminoforów azotkowych i tlenoazotkowych gdzie szczegółowo omówiono uzyskane dotychczas wyniki dla luminoforu $\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$, tj. jego strukturę krystaliczną, układ $(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2$ a także właściwości optyczne. Omówiono metody syntezy tego związku, a w szczególności, morfologię proszków, skład fazowy, powstawanie defektów. Dodatkowo po części dotyczącej syntezy materiału następuje opis metod badawczych użytych w rozprawie. Rozdział czwarty, piąty i szósty poświęcone są przedstawieniu wyników otrzymanych w doktoracie, i tak w rozdziale czwartym Autorka opisuje wpływ składu chemicznego i metody syntezy na właściwości spektroskopowe luminoforu $\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$, w następnych rozdziałach omówiono wpływ topników (Autorka używa określenia „reactive agents”) na te właściwości tj. węglanów sodu potasu i litu (rozdział piąty) oraz fluorku strontu (rozdział szósty). Te trzy rozdziały mają podobną strukturę, prawie we wszystkich opisano kolejno: analizę strukturalną i morfologię, widma emisji i wzbudzenia, widma odbiciowe, wydajność kwantową, czasy życia emisji, stabilność temperaturową oraz dla niektórych proszków widma XANES, termoluminescencję otrzymanych próbek. Rozdział siódmy to podsumowanie, ósmy wnioski. W dziewiątym Autorka umieszcza spis odnośników, w dziesiątym wykaz rysunków a w jedenastym wykaz tabel. Praca licząca w sumie sto piętnaście stron poprzedzona jest ułatwiającym czytanie spisem skrótów.

Autorka przeprowadziła w swojej rozprawie analizę źródeł literatury światowej, przedstawiając stan wiedzy naukowej wraz ze znajomością zastosowań w przemyśle. Dobór pozycji literatury, którą zestawiono w sposób właściwy wykazuje bardzo dobrą znajomość współczesnej literatury przedmiotu przeprowadzonych badań. Obszerna lista odnośników liczy aż sto czterdzieści siedem pozycji. Wszystkie odnośniki to współczesne prace opublikowane w uznanych, o zasięgu światowym czasopismach, które pojawiły się w pierwszym i drugim dziesięcioleciu XXI w. Wnioski z analizy źródeł Autorka formułuje w sposób jasny i przekonujący.

Autorka w pełni rozwiązała postawione zagadnienia i użyła właściwej do tego metody proponując kilka schematów działania które miały dać jej odpowiedź na postawione tezy; pierwszy to badania jak wybór źródła krzemu wpływa na stabilność i powtarzalność syntezy oraz właściwości spektralne luminoforu. Zastosowała do tego mieszaninę Si_3N_4 oraz SiO_2 w proporcji 1.8 : 0.2 a także syntezę zawierającą jedynie Si_3N_4 bez tlenu krzemu. Następnie wykonała spiekanie tak przygotowanych mieszanin (źródłem strontu był SrCO_3) zmieniając ciśnienie

azotu (99.99 % N₂) tj. w pierwszym przypadku w ciśnieniu atmosferycznym przy kontrolowanym przepływie gazu albo w naczyniu zamkniętym pod ciśnieniem 6 MPa. Następny schemat działania to synteza z użyciem topników. Tak uzyskane luminofory poddano dokładnej analizie omówionej powyżej a w tym badaniom strukturalnym, czystości fazowej i lokalizacji jonów aktywatora, morfologii i rozkładu wielkości cząstek, określeniu właściwości optycznych; tj. widm odbiciowych, wzbudzenia i emisji, a także czasów zaniku emisji i wygaszania termicznego.

Oryginalność rozprawy doktorskiej mgr Adamczyk polega na opracowaniu metodyki badań oraz ich przeprowadzeniu aby odpowiedzieć na pytanie jak można kontrolować skład fazowy i właściwości optyczne luminoforu SrSi₂O₂N₂:Eu²⁺. Do samodzielnego dorobku Autorki zaliczyłbym odkrycie, że zwiększenie stosunku N₂/O₂ zwiększa prawdopodobieństwo krystalizacji bogatych w azot obcych faz – które są zanieczyszczeniami tj. przede wszystkim Sr₂Si₅N₈; wyższą ilość fazy zanieczyszczeń wykryto dla próbki dla której użyto jedynie Si₃N₄ jako źródła krzemu. Co za tym idzie stosunek N₂/O₂ ma wpływ na kolor emisji luminoforów a poprzez to na CCT (ang. Color Correlated Temperature) gdyż zwiększenie stężenia Sr₂Si₅N₈ objawiało się pojawieniem dodatkowego, wyraźnego maksimum emisji przy 634 nm.

Autorka rozprawy odkryła również w jaki sposób kontrola strumienia gazu N₂ wpływa na właściwości spektroskopowe luminoforu. Okazało się, że otwarty reaktor nie zapewnia stabilności procesu ani kontroli syntezy. Natomiast odkryto, że zastosowanie wysokiego ciśnienia podczas syntezy stabilizuje proces krystalizacji tlenoazotku, a punkt równowagi SiO(g) można jedynie osiągnąć podczas syntezy pod ciśnieniem oraz dodatkowo wykazano, że synteza w podwyższonym ciśnieniu N₂ zapewnia bardziej efektywną redukcję Eu³⁺ do Eu²⁺ niż w syntezie z przepływem gazu i powoduje poprawę stabilności termicznej luminoforów.

Dodanie topnika w postaci węgla sodu, litu czy potasu jest doskonałym narzędziem do kontrolowania morfologii proszków luminoforu tlenoazotkowego, poprawia jednorodność rozkładu wielkości cząstek oraz poprawia jego wydajność kwantową gdzie najwyższą sprawność kwantową 81% (± 2%) wykryto dla materiałów zawierających 5 do 9% wagowych K₂CO₃ przy obecności dodatkowej fazy Sr₃Si₆N₄O₉. Wyniki wyraźnie pokazały, że czystość fazy luminoforu nie jest czynnikiem decydującym o wysokiej wydajności emisji. Wprowadzenie topnika Na₂CO₃ lub K₂CO₃ poprawia stabilność termiczną luminoforu. Odkryto również, że

zastępowanie węglanu strontu przez topnik SrF_2 upośledza proces krystalizacji luminoforu.

Rozprawa mgr Barbary Adamczyk napisana jest zwięzłym językiem, redakcja rozprawy jest poprawna, czyta się ją z dużym zainteresowaniem. Wyniki badań Autorka przedstawia w sposób poprawny, wcześniej dobrze precyzując cele każdego etapu pracy. Otrzymane w wyniki eksperymentów przedstawiono w sposób jasny a uzyskane dane eksperymentalne opracowano poprawnie.

Do pewnych niedociągnięć rozprawy zaliczyłbym:

- a) niepełne podpisy pod rysunkami. Oczekiwałbym podanie długości fali wzbudzającej przy widmach emisji, mogę się domyślać, że emisje uzyskano wzbudzając w maksimum absorpcji pasma ale nie jest to oczywiste. Wzbudzenie może np. być lepiej dopasowane do jonów Eu^{3+} , które jak widać są obecne w próbkach albo do innych przypadkowo dodanych jonów domieszki. I tak np. pojawiają się silne – porównywalne z emisją Eu^{2+} piki w okolicach 700 nm (patrz Rys 27). Dodatkowe wybrzuszenia na około 640 nm razem z pikem na około 700 nm sugerują być może obecność właśnie Eu^{3+} , a może jest to emisja jonów Cr^{3+} , które wprowadzono nieintencjonalnie do próbki? Nie znalazłem komentarza do tego wyniku. Podobnie na Rys. 47 obserwujemy piki w tych samych miejscach, ciekawe bo na innych widmach (np. na Rys. 46 – wstawki) tych pików i wybrzuszeń nie ma. Czy jest to wpływ aparatury i niektóre widma były mierzone na innym aparacie? Nasuwa się tutaj przypuszczenie, że prowadzenie jonów potasu a zwłaszcza sodu litu wraz z jonami europu do matrycy stabilizuje Eu^{3+} w pozycjach strontu tworząc pary np. (Eu^{3+} , Li^+) a przez to zachowując ładunkową równowagę w matrycy.
- b) Wprawdzie Autorka powołuje się na inne prace w których zastosowano metodę porównywania wysokości pików XRD do określenia ilości obcej fazy ale wg mnie nie jest to metoda w pełni wiarygodna. Można ją stosować z zachowaniem ostrożności i pamiętając o „influence of texture on powder diffraction”. Próbki otrzymane z zastosowaniem SrF_2 znacząco zmieniają swoją morfologię wraz ze stężeniem topnika, zmienia się nie tylko wielkość krystalitów ale ich wzajemne ułożenie to może powodować znaczące różnice w wysokościach pików. Pewniejszą metodą byłoby porównanie względnych wysokości pików od różnych faz. Proszę zwrócić uwagę, że pik na Rys 49 pochodzący od fazy SiO_2 dla próbki SR-10 ma prawie taką samą intensywność

jak pik od głównej fazy podobnie piki od fazy Sr_3SiO_5 zatem próbka Sr-5 – kierując się logiką Autorki ma mniej obcej fazy niż Sr-10. W tym wypadku potrzebna byłaby analiza Rietvelda aby określić skład procentowy faz w badanych próbkach. Idąc dalej tym tropem, jeżeli Autorka rozprawy na Rys. 51 przedstawia zmianę intensywności pików 220 i (lub) (w porównaniu) do pików 210 – nie rozumiem tu podpisu pod rysunkiem tzn. „220;-210” - to należałoby dyfraktogram wywskaźnikować aby czytelnik wiedział do których pików na rysunku odnosi się ta zmiana.

- c) Wyniki udoskonalenia Rietvelda dla badanych proszków mogłyby być bardziej czytelne poprzez usunięcie krzywych dopasowania linii XRD i dodanie poniżej dyfraktogramu różnicowego tj. krzywej będącą różnicą zmierzonych z obliczonymi dyfraktogramami oraz położenia pików dopasowanej fazy (jeżeli próbka jest jednofazowa) Celem wykonania analizy Rietvelda nie jest „goodnes of fit” ale określenie składu procentowego fazy głównej oraz faz dodatkowych. W przypadku próbki jednofazowej można uzyskać z tej analizy położenie atomów w komórce elementarnej. Tymczasem współczynniki $R_{wp} = 30$ wskazują na raczej nieudaną analizę. W tabeli brak odchyżeń standardowych dla wyznaczonych parametrów. Przedstawienie kątów α , β , γ z dokładnością czterech miejsc po przecinku – gdy dla monokryształu tj. doskonalszego materiału niż proszki podajemy co najwyżej dwa – niepotrzebne.
- d) Do pozamerytorycznych błędów, które opisuję jedynie dla ewentualnego przypadku opublikowania rozprawy np. poprzez udostępnianie w Internecie zaliczyłbym błędy językowe. Niektóre z nich, aby nie być gołosłownym, pozwolę sobie zacytować a Autorka łatwo je odnajdzie w manuskrypcie pracy:
- The phase was found when when – powtórzenie
 - „agglomeration” zamiast „agglomeration”
 - „One of the most important discovery of this work „ powinno być „discoveries”
 - „One of the greatest benefit” – powinno być „One of the greatest benefits”
 - przydałoby się dodać trochę rodzajników jak np. jest: „Second main factor” – powinno być: „The second main factor” itd
 - „influence of this features on photoluminescence” – powinno być „these features”

Powyżej wymienione uwagi nie umniejszają mojej bardzo wysokiej oceny pracy pani mgr Barbary Adamczyk. Rezultaty w niej przedstawione są niezwykle ważne nie tylko w aspekcie naukowym ale również aplikacyjnym i przyczynia się bez wątpienia do rozwoju nauk związanych z luminoforami tlenoazotkowymi i azotkowymi. Są to bardzo trudne do otrzymania materiały wymagające staranności i cierpliwości badacza. Doktorantka wykonała syntezę aż 24 próbek a następnie przeprowadziła ich dogłębną analizę strukturalną i spektroskopową. Uważam, że mgr Adamczyk osiągnęła cele postawione we wstępie pracy a jej rozprawa **spełnia wymagania stawiane rozprawom doktorskim przez obowiązujące przepisy z wyraźnym nadmiarem.**

Podsumowując stwierdzam, że praca doktorska mgr Barbary Adamczyk odpowiada wymogom stawianym w art. 13 Ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki, (Dz. U. 2017 Poz. 1789) w postępowaniu o nadanie stopnia doktora. W związku z powyższym wnioskuję o przyjęcia rozprawy doktorskiej mgr Barbary Adamczyk oraz o dopuszczenie jej Autorki do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Przemysław Bered