

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr inż. Barbary Adamczyk
pt.: „Oxynitride phosphor powders: crystal structure/photoluminescence
properties relationship”

Przedmiotem recenzji jest rozprawa doktorska mgr inż. Barbary Adamczyk p.t. „Oxynitride phosphor powders: crystal structure/photoluminescence properties relationship”, której promotorką jest Pani prof. dr hab. inż. Małgorzata Sopicka-Lizer, a promotorem pomocniczym Pan dr inż. Daniel Michalik. Recenzja została opracowana na prośbę dr hab. inż. Jerzego Łabaj, Prof. nzw. w Pol. Śl., Dziekana Wydziału Inżynierii Materiałowej i Metalurgii, Politechniki Śląskiej.

Tematyka i cel pracy

Obecnie, w odbiorze społecznym stosowanie energooszczędnych źródeł promieniowania świetlnego stało się czymś oczywistym. O wyborze źródła decyduje głównie parametr wydajności tj. skuteczność świetlna (lm/W) określany wartością uzyskanego strumienia świetlnego (lm) do pobieranej przez źródło energii (W). Drugim parametrem użytkowym na który zwraca się uwagę jest barwa źródła (temperatura barwowa), wyznaczana w oparciu o trójkąt barw (wykres chromatyczności CIE1931). Mniej uwagi przywiązuje się do parametru CRI, tj. współczynnika oddawania barw – choć przy źródłach o niskiej wartości tego parametru (<80), często nie sposób oprzeć się wrażeniu, że wprawdzie moc stosowanego źródła jest duża, a w pomieszczeniu mamy trudności związane z postrzeganiem różnych przedmiotów. Optymalizacja wymienionych wskaźników obejmuje również inne istotne aspekty konstrukcyjne „białej” diody LED, ale kluczowym elementem jest luminofor, który w wyniku wzbudzenia pozwoli na uzyskanie emisji o żądanym zakresie spektralnym tj. długości fali i szerokości połówkowej pasma.

Rozprawa doktorska mgr inż. Barbary Adamczyk dotyczy właśnie wytwarzania i charakteryzacji luminoforu $\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$, dedykowanego do emisji w zakresie barwy zielonej widma. Autorka proponuje analizę wpływu parametrów technologicznych m.in. stosunku tlenu do azotu, wpływu ciśnienia N_2 i wprowadzenia modyfikatorów (Na_2CO_3 , K_2CO_3 , Li_2CO_3 , SrF_2) na parametry strukturalne i optyczne luminoforów. Zatem, tematyka

pracy jest aktualna zarówno z naukowego jak i praktycznego punktu widzenia. Autorka jest świadoma powyższych zagadnień i już na początku w rozdz. 1.1.4 zwraca uwagę na wymagania stawiane luminoforom. W pracy wielokrotnie odnosi się do parametru jakości odwzorowania barwy zwracając uwagę na konieczność optymalizacji procesu syntezy w celu uzyskania pojedynczego pasma o małej szerokości połówkowej (FWHM). Trzeba przyznać, że luminofory o wąskim zakresie pasma emisyjnego są szczególnie poszukiwane, gdyż pozwolą na spełnienie oczekiwań wysokiej jakości systemów oświetlenia i podświetlenia np. w telewizji 8K, telefonach komórkowych i innych urządzeniach tego typu. Wybór luminoforu tlenoazotkowego $\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$, charakteryzującego się silną zieloną luminescencją ($\lambda_{\text{max}}=530\text{nm}$, $\text{FWHM}\sim 100\text{nm}$) jest więc uzasadniony. Chociaż, można znaleźć pozycje charakteryzujące właściwości emisyjne związków z grupy $(\text{M})\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2$, to kontrola procesu na poziomie lokalizacji jonu europu, wpływająca na jego emisję jest wciąż przedmiotem intensywnych badań.

Autorka proponując syntezę i analizę właściwości strukturalnych i optycznych luminoforu $\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$ postawiła następujące zadania:

- 1. Określenie wpływu stosunku tlenu do azotu oraz kontroli ciśnienia w trakcie procesu reakcji w fazie stałej.*
- 2. Modyfikacja procesu poprzez związki alkaiczne w postaci węglanów sodu, potasu i litu.*
- 3. Analiza wpływu wprowadzenia do strontu w postaci fluorku jako dodatkowego czynnika modyfikującego.*

Uwzględniając dynamiczny rozwój w zakresie luminoforów należy podkreślić, że cel pracy odzwierciedla obecne tendencje badawcze i jednoznacznie wskazuje na rozwiązanie problemu naukowego jakim jest analiza wpływu wymienionych czynników na uzyskanie związku $\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$ o kontrolowanych właściwościach strukturalno-optycznych. Ponadto zagadnienia będące przedmiotem pracy są istotne i aktualne z użytkowego punktu widzenia, gdyż wpisują się w prace dotyczące wytworzenia wydajnych luminoforów. Stwierdzam, że przyjęte przez Autorkę założenia są słuszne, a cel pracy został sformułowany prawidłowo.

Układ pracy

Licząca 115 stron praca jest klasycznie podzielona na dwie części: literaturową (rozdz. 1) oraz doświadczalną (3-6). Wyeksponowane zostały następujące fragmenty rozprawy: wstęp, cel i zakres pracy (2), podsumowanie i wnioski (7, 8), bibliografia oraz listy skrótów, rysunków i tabel. We wstępie (1.1) Autorka przedstawiła podstawowe zagadnienia dotyczące wymagań stawianych materiałom luminescencyjnym dedykowanym do emisji w zakresie widzialnym.

Kolejno, przeszła do opisu ostatnich doniesień literaturowych na temat związku $\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$ (1.2), wskazując na stosowane metody wytwarzania (1.3) oraz wpływ parametrów syntezy na właściwości materiału (1.4). Dalej po syntetycznym przedstawieniu preparatyki oraz zastosowanych metod pomiarowych (3) rozpoczyna się część eksperymentalna obejmująca 63 strony. Autorka wykonała systematyczne badania nad wpływem składu i ciśnienia procesu syntezy (4) proponując na podstawie tych wyników dalsze modyfikacje w postaci węglanów metali alkaicznych (5) i fluorku strontu (6). Prezentacja wyników opatrzona jest dyskusją, zamieszczaną na każdym etapie pracy. Stwierdzam, że układ pracy jest poprawny i pozwala na jednoznaczną ocenę osiągnięć własnych mgr inż. Barbary Adamczyk.

Ocena pracy

Rozprawa doktorska mgr inż. Barbary Adamczyk ma charakter badań podstawowych, ale jest ukierunkowana na ściśle określony cel aplikacyjny jakim jest analiza modyfikacji procesu syntezy $\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$, pozwalająca na wskazanie nowych aspektów technicznych w kontekście uzyskania wydajnego luminoforu o kontrolowanym zakresie spektralnym emisji. Należy przyznać, że wybór znanego związku było odważnym posunięciem, a mimo to Autorka po rzetelnej analizie stanu wiedzy potrafiła zaproponować jasne kierunki badawcze.

Już na początku części literaturowej wskazane zostały wymagania dotyczące parametrów pracy luminoforów i przytoczone określone wartości techniczne, które częściowo są dyskutowane podczas omawiania osiągnięć innych autorów, a także wyników własnych badań. Autorka przedstawia ostatnie doniesienia dotyczące pasm emisji luminoforów azotkowych i tlenoazotkowych w kontekście inżynierii przerwy wzbronionej tych struktur oraz wpływu wzajemnych podstawień jonów tlenu i azotu, formowania sfery koordynacyjnej i zmian w kowalencyjności wiązania skutkującym występowaniem różnych faz krystalicznych $\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$ (tab.3). Kolejno dokonuje przeglądu właściwości optycznych i luminescencyjnych dotyczących głównie domieszkowania jonem europu raportując różne wartości wydajności kwantowej, gaszenia termicznego, zmian charakterystyki emisyjnej i czasów życia poziomu wzbudzonego. Stwierdza, że pomimo stosowania różnych metod i etapów syntezy luminoforu, jak to też zostało wykazane w rozdziale 1.3, nie ma jednoznacznie określonej procedury pozwalającej na wyjaśnienie powstającej fazy krystalicznej. Słusznie Autorka konkluduje, że istotnym aspektem jest dyskusja nad uzyskaniem określonej fazy, podczas gdy formowanie się innych wpływa na właściwości emisyjne aktywatora. Kluczowym, do wskazania zakresu pracy jest rozdział 1.4, w którym analizowane są istotne parametry procesu reakcji w fazie stałej

tj. morfologia substratów, warunki powstania założonej fazy krystalicznej, wpływ domieszkowania aktywatorem oraz wprowadzenia związków modyfikujących.

Należy podkreślić, że pomimo niełatwej tematyki porównania właściwości materiałów wytwarzanych przy różnych parametach technologicznych, prowadzona jest dyskusja i wysuwane logiczne wnioski wyjaśniające kolejne kroki badawcze. Syntetyczny charakter części literaturowej dokonany na podstawie aktualnego przeglądu literatury liczącej 116 pozycji prowadzi do wniosku, że Autorka posiada wiedzę niezbędną do realizacji podjętego zagadnienia badawczego.

Przechodząc do propozycji modyfikacji technologii wybranego luminoforu domieszkowanego europem jest to wciąż perspektywiczny materiał często rozważany w kontekście układów typu „persistent phosphors”, gdzie kontrolowane pułapkowanie energii wzbudzenia pozwala na stosowanie diod pracujących w trybie impulsowym jako pomp optycznych. Trzeba przyznać, że opracowanie takiego układu w którym nakładać się może nie tylko transfer energii z poziomu pułapkowego, ale również zjawiska termoluminescencji czy luminescencji stymulowanej optycznie wymaga znajomości struktury i powtarzalności materiału. Stąd też badane składy (tabela 8) są w nurcie obecnych poszukiwań, a zaproponowane przez Autorkę modyfikacje tj. stosunku $\text{Si}_3\text{N}_4:\text{SiO}_2$, wprowadzenia związków Na_2CO_3 , K_2CO_3 , Li_2CO_3 i SrF_2 oraz metod syntezy w fazie stałej i pod określonym ciśnieniem oceniam pozytywnie. Otrzymane materiały zostały scharakteryzowane przy wykorzystaniu właściwych technik pomiarowych.

Badania rozpoczynają się od analizy właściwości strukturalnych i optycznych związku $\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$ w konfiguracji wprowadzenia krzemu w postaci $\text{Si}_3\text{N}_4:\text{SiO}_2$ i Si_3N_4 , a reakcja prowadzona jest w przepływie azotu i pod ciśnieniem 6 MPa. We wszystkich przypadkach otrzymano trójskośną fazę $\text{Sr}_{1,02}\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2$, przy czym zaobserwowano również krystalizację $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ dla próbki A2 (bez dodatku SiO_2). Przeprowadzona dyskusja warunków krystalizacji wskazuje na konieczność kontrolowania tego procesu, co zostało też potwierdzone badaniami innych autorów. Potwierdzeniem tego są pomiary optyczne i luminescencyjne, gdzie znajdujemy znaczne rozbieżności w wartości współczynnika odbicia czy widm emisji dla próbek A1-1 i A2. Ponadto, niezbyt uzasadniona jest również uzyskana wartość niskiej wydajności kwantowej (16%), a dokładnie (eQE) czyli stosunku liczby fotonów wyemitowanych do padających na badaną próbkę. Wydaje się jednak, że ma to związek z morfologią próbki, gdyż pomiar ten dobrze koresponduje z pomiarem współczynnika odbicia (rys. 24). Autorka właściwie lokalizuje podstawowe zagadnienia, które kolejno wyjaśnia w oparciu o analizę literatury. Szczególnie wartościowa jest dyskusja nad zaobserwowanym

poszerzeniem emisji w kierunku barwy czerwonej wskazując na pojawienie się fazy krystalicznej $\text{Sr}_{1,95}\text{Eu}_{0,5}\text{Si}_5\text{N}_8$ w próbkach A1-1 i A2. Ciekawym eksperymentem byłby tu pomiar czasów życia (τ) poziomemu Eu^{2+} w funkcji mocy wzbudzenia (szczególnie przy małych wartościach mocy pompy), co mogłoby wyeliminować wpływ gaszenia termicznego oraz sugerować ewentualne transfery energii. Nie jest to pomiar łatwy, ale częściowe wyjaśnienie tych zagadnień można znaleźć na wykresach (rys. 27) przedstawiających wpływ temperatury na natężenie i widmo emisji próbek A1-2, B1 i B2. Analiza składowych chromatycznych wg. CIE1931 wykazała luminescencję w zakresie zielonym w przypadku syntezy pod ciśnieniem N_2 oraz zielono-żółtym dla reakcji prowadzonej w przepływie azotu.

Na podstawie przeprowadzonej charakteryzacji Autorka wybiera próbki A1-1-3 jako referencyjne do modyfikacji układu wspomnianymi wcześniej węglanami i fluorkiem strontu stosując tą samą metodykę ich charakteryzacji. W efekcie pozwoliło to na prowadzenie wartościowej dyskusji wyników strukturalnych (5.1) i morfologicznych (5.2) zarówno w odniesieniu do własnych pomiarów jak i innych autorów. W szczególności interesujące są różnice w szerokości połówkowej i intensywności pików (rys. 31) obecne w próbkach modyfikowanych Na_2CO_3 , K_2CO_3 i Li_2CO_3 oraz wskazanie na zgodny z wzorcem XRD stosunek pików (0,63 - (020)/(220;-210) dla fazy $\text{Sr}_{1,02}\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2$) otrzymany dla Na_2CO_3 (rys. 33). Słusznie Autorka konkluduje, że może to być związane z wzrostem liczby defektów w próbkach serii K i Li, a takiego potwierdzenia dopatrzeć się można na widmach wzbudzenia (rys. 42) na których obserwujemy znaczny wzrost szerokości połówkowej i kształtu widma w stosunku do próbek serii K. Niestety widma zostały przedstawione wyłącznie w formie unormowanej, co uniemożliwia identyfikację różnic w natężeniu emisji. Ponadto, w odniesieniu do powyższego oraz obserwowanych zmian w morfologii próbek (rys. 34-39), warto by było analizować różnicę w natężeniu emisji w zależności od gęstości mocy optycznej promieniowania wzbudzającego. Zastanawiające jest również pojawienie się wyraźnego pasma absorpcji zlokalizowanego ok. 300 nm o mniejszym natężeniu niż dla serii Na. Pomimo tego na diagramach CIE widoczna jest jednakowa dla wszystkich serii tendencja redukcji poszerzenia emisji w kierunku czerwonym (rys. 43). Autorka na podstawie badań strukturalnych tłumaczy efekt przesunięcia emisji w kierunku czerwonym obecnością fazy $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8$, co potwierdza również doniesieniami innych autorów. Niezbyt przekonująca jest jednak w tym kontekście dyskusja nad znacznym wzrostem wartości eQE dla próbki A1-3 w porównaniu do A1-2, gdzie wydaje się na podstawie rys. 44, że nie ma zasadniczych zmian w wartości tego parametru. Podobną tendencję obserwuje się w przypadku wprowadzenia fluorku strontu (rys. 57). Tu jednak w związku z obecnością wielu faz na dyfraktogramie trudno na tym

etapie wskazać jednoznaczne zmiany analizując widma emisji. Niewątpliwie obecność wielu faz wpływa na stopień rozproszenia energii wzbudzenia skutkując też czerwonym przesunięciem widma emisji. Trzeba przyznać, że mimo znacznych ilości wprowadzanych modyfikatorów we wszystkich seriach, próbki charakteryzują się dobrą stabilnością termiczną biorąc pod uwagę spadek natężenia emisji dla pasma 539 nm do temperatury pracy tj. ~ 100 °C. Ponadto, przedstawiony pomiar termoluminescencji próbek A1-3 i K-7 pozwala na rozpoczęcie dyskusji nad mechanizmami przeniesienia ładunku i może przyszłymi badaniami nad luminoforami typu „persistent phosphors”.

Podsumowując, należy podkreślić, że praca ma charakter interdyscyplinarny i stanowi wyraźny wkład w obszarze inżynierii materiałów do zastosowań fotonicznych. Jej realizacja była ukierunkowana na przeprowadzenie badań nad właściwościami strukturalnymi i optycznymi luminoforu $\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$, a w szczególności zaproponowanych zmian technologicznych i wprowadzonych modyfikatorów. Uważam, że przyjęte w rozprawie założenia są uzasadnione, właściwy dobór metod technologicznych i pomiarowych oraz wnioski wynikające z wykonanej pracy pozwalają stwierdzić, że postawione Autorkę zadanie zostało rozwiązane poprawnie, a cel rozprawy osiągnięty.

Osiągnięcia pracy

Analizując wyniki pracy należy stwierdzić, że wprowadzają one rozszerzenie w stosunku do obecnego stanu wiedzy, a do najważniejszych osiągnięć pracy zaliczam:

1. Badanie wpływu stosunku N/O na syntezę $\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$ oraz wykazanie tendencji do tworzenia się fazy $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8$, odpowiedzialnej za poszerzenie spektrum emisji w kierunku fal dłuższych.
2. Propozycja modyfikacji syntezy luminoforu pod ciśnieniem azotu 6 MPa dla dwóch różnych stosunków $\text{Si}_3\text{N}_4:\text{SiO}_2$ (1,8:0,2 i 2,0:0,0)
 - uzyskanie emisji w zakresie barwy zielonej bez względu na związek wprowadzający krzem do układu,
 - wytworzenie luminoforów o jednej fazie $\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$, wykazując wzrost stabilności procesu syntezy w porównaniu z układami realizowanymi w przepływie azotu.
3. Analiza wpływu związków alkaicznych i fluorku strontu na właściwości luminoforu $\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$
 - określenie warunków procesu syntezy, w których tworzy się dodatkowa faza $\text{Sr}_3\text{Si}_6\text{N}_4\text{O}_9$ wpływająca na morfologię luminoforu oraz prawdopodobnie wzrost wartości wydajności kwantowej (eQE),

- udowodnienie możliwości uzyskania przesunięcia emisji w kierunku barwy zielonej w wyniku wprowadzenia Na_2CO_3 , K_2CO_3 i Li_2CO_3 ,
- wykazanie negatywnego wpływu Li_2CO_3 na kontrolę kinetyki krystalizacji układu i w efekcie niskiej wydajności kwantowej emisji,
- badania nad wprowadzeniem fluorku strontu oraz charakterystyka właściwości strukturalnych i emisyjnych.

Uwagi wynikające z lektury rozprawy

Oceniając rozprawę doktorską mgr inż. Barbary Adamczyk stwierdzam, że została zrealizowana poprawnie. Realizowana tematyka jest aktualna i należy do nietrywialnych, łączących inżynierię materiałową z wymaganiami stawianymi przez współczesną fotonikę lub bardziej technikę świetlną. W efekcie tych wątków badawczych, które można rozwijać w różnych kierunkach, poniżej przedstawiam następujące sugestie:

1. Jaki jest związek pomiędzy podanym w p. 1.1.4, a warunkiem wydajności kwantowej (QY), a pomiarami dokonanymi w pracy tj. eQE?
2. Jaka była gęstość mocy W/cm^2 wzbudzenia próbek i czy rozważany był pomiar emisji w funkcji tego parametru?
3. Czy w kontekście niejednorodnego domieszkowania jonami Eu w wyniku jego dyfuzji (rys. 10) zaobserwowano w pracy podobny efekt?
4. Założenie przedstawione na str. 36 dotyczące zależności właściwości optycznych luminoforu od stopnia utlenienia aktywatora jest stwierdzeniem oczywistym. Co oznacza stwierdzenie „cleaning effect”?
5. Czy analizowano wpływ temperatury procesu i dlaczego zaproponowano temp. $1600\text{ }^\circ\text{C}$ przy zastosowaniu ciśnienia 6 MPa?
6. W kontekście możliwości pojawiania się dodatkowych niezidentyfikowanych faz dosyć niezrozumiałą jest fakt stosowania odczynników o czystości 98%.
7. Uwaga na str. 51 dotycząca zmian w natężeniu widm wynikających z użytej aparatury wydaje się mocno przesadzona – wykazane w części eksperymentalnej układy spektrometryczne wg. recenzenta należą do jednych z najlepszych. Co nie oznacza, że są to łatwe pomiary.
8. Brak niektórych pomiarów dla próbek B1 i B2 – tabela 1., podobnie widm współczynnika odbicia.
9. Brak pomiaru XANES dla próbki B2 - wykluczająca obecność jonów Eu^{3+} odpowiedzialnych za przejście $^5\text{D}_0$ - $^7\text{F}_2$.
10. Brak wykresów widm zaniku luminescencji.

11. Co jest powodem emisji - pasmo ok. 700nm (rys. 27 c)?
12. Dlaczego wybrano do pomiarów referencyjnych próbkę A1-3 skoro wykazuje na widmach emisyjnych wyraźnie niższe natężenie pasm?
13. Czy jest możliwe, żeby obecność absorpcji w kierunku krótszych fal w zakresie poniżej 250nm i ok. 300nm wynikało z transferu ładunku pomiędzy jonami $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$, a O^{2-} ?

Uwagi te podnoszę z racji obowiązku recenzenta, w tym także dla wskazania kierunków dalszych badań nad tematem podjętym w tej pracy. Nie wpływają one na wysoką wartość recenzowanej rozprawy doktorskiej.

Konkluzja

Reasumując stwierdzam, że mgr inż. Barbary Adamczyk rozwiązała postawiony w pracy problem naukowo-badawczy wymagający zarówno szerokiego zasobu wiedzy z zakresu inżynierii materiałów krystalicznych, obejmującej umiejętności technologiczne syntezy w fazie stałej oraz metrologii właściwości strukturalnych i optycznych.

Dopełnieniem wizerunku jest dorobek naukowy mgr inż. Barbary Adamczyk, składający się z 4 publikacji zarejestrowanych w bazie Web of Science (WoS) i jednego zgłoszenia patentowego. Ponadto, brała aktywny udział w 11 konferencjach międzynarodowych, a także wyjeżdżała na 3 zagraniczne staże o łącznym czasie 8 miesięcy.

Osiągnięcia poznawcze zaprezentowane w pracy mgr inż. Barbary Adamczyk pozwalają mi stwierdzić, że zgodnie z „Ustawą o Stopniach Naukowych i Tytule Naukowym oraz o Stopniach i Tytule w Zakresie Sztuki”, z dnia 14 marca 2003 roku, wraz z późniejszymi zmianami, spełnia ona wszelkie wymagania stawiane rozprawom doktorskim i wnioskuję o jej dopuszczenie do publicznej obrony. Na podstawie wskazanych w recenzji osiągnięć oraz dorobku naukowego, wnioskuję o wyróżnienie rozprawy doktorskiej.

Kraków, 20.07.2019r.

Dominik Dorosz