



Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Anny Shakhno

zatytułowanej

Correlation of structural and optical properties of white light emitting diode converters based on doped mixed garnets with micro- and nano-ceramic, and epitaxial structure

której tytuł w języku polskim brzmi

Korelacja właściwości strukturalnych i optycznych konwerterów diod białych na bazie domieszkowanych granatów mieszanych o mikro- i nano- ceramicznej oraz epitaksjalnej strukturze

Uwagi ogólne

Rozprawa doktorska Pani mgr Anny Shakhno zatytułowana “ *Correlation of structural and optical properties of white light emitting diode converters based on doped mixed garnets with micro- and nano-ceramic, and epitaxial structure*” (autorka tłumaczy tytuł na język polski jako “Korelacja właściwości strukturalnych i optycznych konwerterów diod białych na bazie domieszkowanych granatów mieszanych o mikro- i nano- ceramicznej oraz epitaksjalnej strukturze”) powstała w Szkole Doktorskiej Inżynierii Mechanicznej na Wydziale Mechatroniki oraz Wydziale Fizyki Uniwersytetu Kazimierza Wielkiego w Bydgoszczy. Jej promotorem jest prof. dr hab. Yuriy Zorenko, a drugim promotorem dr hab. inż. Mieczysław Cieszko, profesor UKW, z Wydziału Mechatroniki UKW. Rozprawa jest napisana w języku angielskim i liczy 139 stron.

Badania zrealizowano w ramach czterech grantów Narodowego Centrum Nauki (NCN). Ponadto badania uzyskały wsparcie Regionalnej Inicjatywy Doskonałości realizowanej na Wydziale Fizyki UKW. Autorka podaje w doktoracie numery tych grantów. Rozprawę otwierają podziękowania dla promotorów i innych współpracowników Doktorantki, po których przedstawia ona listę używanych w rozprawie skrótów. Ułatwia to czytanie tekstu.

Merytoryczną zawartość rozprawy autorka ujęła w spisie treści (*Contents*) podzielonym na pięć rozdziałów, spis literatury (*References*) oraz listę innych osiągnięć Autorki. Merytoryczną część otwiera wprowadzenie (*Introduction*), które na dwóch stronach wprowadza czytelnika w tematykę rozprawy. Autorka skrótowo wskazuje potrzebę prowadzenia badań nad luminoforami do tzw. białego oświetlenia diodowego, podkreślając potrzebę rozwijania tej technologii m.in. poprzez poprawę

jakości generowanego białego światła. Nie ulega wątpliwości, że istnieje realne zapotrzebowanie rozwijania tej technologii, a tematyka doktoratu wpisuje się w aktualne zapotrzebowanie co do rozwijania technologii tzw. białych diod LED. Już w tej części Autorka wskazuje na rodziny materiałów, które mogą być widziane jako baza dla takich badań. Pani Shakhno wskazuje, że aktualnie głównym luminoforem konwertującym niebieskie światło diody LED jest granat itrowo-aluminiowy aktywowany jonami Ce^{3+} , YAG:Ce. Autorka wskazuje na jego ograniczenia, słabości jako luminoforu dla białych LEDów, czym uzasadnia podjęcie przez Nią badań w tym obszarze.

Pani Anna Shakhno wskazuje tutaj, że jej zainteresowanie badawcze w tym obszarze koncentrowało się m.in. na kryształach eutektycznych także aktywowanych jonami Ce^{3+} . Eutektyki te składały się z mieszaniny $(Al_2O_3-YAG):Ce$, która była syntezowana z fazy stopionej metodą Czochralskiego lub metodą bezpośredniej krystalizacji horyzontalnej, będącej odmianą horyzontalnej metody Bridgmana. Materiały tego typu charakteryzują się wysoką entropią, a spodziewane korzyści wiążą się z wielofazowym składem co generować może nowe właściwości optyczne, w tym luminescencyjne. Kontrolowanie takich procesów nie jest łatwe, ale zrealizowane z sukcesem daje realne szanse na otrzymanie wartościowych materiałów komercyjnych i, oczywiście, nową, użyteczną wiedzę z obszaru badań podstawowych. Autorka podkreśla potencjał luminoforów na bazie $Ca_3Sc_2Si_3O_{12}:Ce$ oraz mieszanych układów $(Ca,Y)_3(Mg,Sc)_2Si_3O_{12}:Ce$. To także granaty, jak aktualnie najczęściej wykorzystywany YAG:Ce, ale inny skład chemiczny powoduje modyfikację ich właściwości. Uważam ten wybór materiałów za ciekawy i uzasadniony, logicznie powiązany z aktualną wiedzą w tym obszarze badań.

W drugim rozdziale pracy doktorskiej Autorka wyjaśnia krótko strukturę doktoratu oraz prezentuje swój wkład do poszczególnych jego części, co łączy się z zamieszczonymi później, począwszy od strony 56 oświadczeniami współautorów publikacji będących podstawą rozprawy doktorskiej. Są to spójne oświadczenia potwierdzające wiodącą rolę Pani Anny Shakhno w przeprowadzonych badaniach i w powstaniu publikacji. Poczynając od strony 70, Autorka prezentuje wspomniane publikacje, które ukazały się w następujących czasopismach: Materials – trzy publikacje, Optical Materials - jedna, Optical Materials: X- dwie, Journal of Luminescence - jedna. Tak więc siedem publikacji stanowi podstawę rozprawy doktorskiej. Są to w większości obszerne i wielowątkowe publikacje prezentujące wieloaspektowe badania i także dyskusje uzyskanych wyników. Czasopisma, w których się ukazały należą do grupy tzw. czasopism specjalistycznych, choć Materials to pismo o szerszym spektrum prezentowanych tematów.

Wspomniałem już o strukturze doktoratu, którą oceniam pozytywnie. Podział na rozdziały jest przemyślany i pozwala śledzić rozwój prowadzonych badań i rozumieć ich istotę i logikę, a ostatecznie, ocenić także wartość uzyskanych wyników dla rozwoju uprawianej tematyki. Nie rozumiem jednak, dlaczego Autorka w spisie treści (Contents) nie umieściła punktów: „Author Contributions Statement...” (czyli oświadczenia autorów publikacji) rozpoczynających się na stronie 56 oraz informacji o kopiach publikacji (np. jako „PhD publications”), które zaczynają się od strony 70. Te ostatnie są integralną częścią doktoratu, dlatego brak tego punktu w spisie treści jest dla mnie zagadką, której nie potrafiłem rozwiązać. I uważam przyjęte rozwiązanie za błąd.

Przedmiotem badań i analiz Doktorantki były eutektyczne mieszaniny, nano- i mikrokryształiczne proszki, ceramiki oraz monokryształiczne filmy/cienkie warstwy wytworzone metodą epitaksjalnego narastania, lub otrzymane metodą μ PD. Część materiałów została wytworzona przez Doktorantkę, a część w ośrodkach, z którymi grupa współpracuje. W tym drugim wypadku mówimy o materiałach syntezowanych przy użyciu bardzo specjalistycznych urządzeń, często drogich, bazujących na nowatorskich rozwiązaniach technologicznych. Uważam, że taka współpraca, także przy realizacji projektu doktorskiego jest jak najbardziej wskazana. Pozwala efektywniej wykorzystywać narzędzia

badawcze różnych grup, a tym samym podnieść jakość badań (a więc i jakość doktoratu), co oznacza także efektywniejsze wykorzystanie publicznych środków przeznaczonych na naukę. Piszę to jednoznacznie, gdyż wiem, że istnieją, w przypadku realizacji badań doktorskich, inne oceny takiego podejścia.

Badane materiały Doktorantka scharakteryzowała dobrze dobranymi technikami badań fizykochemicznych: strukturalne badania dyfrakcji promieniowania X, skaningowa mikroskopia elektronowa, mikrokomputerowa tomografia, spektroskopia absorpcyjna w zakresie UV-Vis-NIR, spektroskopia luminescencyjna, kalorymetria. Autorka przedstawiła w rozprawie podstawy merytoryczne tych technik w podrozdziale „3.2. Experimental Techniques”, co dobrze uzmysławia czytelnikowi, że dobrane zostały bardzo rozsądnie. Uzyskane dzięki nim rezultaty dawały zestaw kompatybilnych informacji o badanych materiałach i pozwalały na rzeczowe wnioskowanie bez elementów spekulacji.

Merytorycznie, najbardziej istotny dla rozprawy doktorskiej jest rozdział 4. zatytułowany „*Optical and Photoconversion Properties of WLED Converters Based on the Different Crystalline Forms of Garnet Compounds*”, co możemy przetłumaczyć jako: Właściwości optyczne i fotokonwersyjne konwerterów WLED opartych na różnych formach krystalicznych granatów”. Rozdział ten Autorka dzieli na pięć podrozdziałów, które poświęcone są prezentacji i omówieniu wyników różnych materiałów:

4.1. Eutektyki Al_2O_3 -YAG

4.2. Aktywowane jonami Ce^{3+} i Mn^{2+} granaty proszkowych luminoforów $\text{Ca}_3\text{Sc}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ oraz $\text{Ca}_2\text{YMgScSi}_3\text{O}_{12}$

4.3. Aktywowane jonami Ce^{3+} kryształy $\text{Ca}_3\text{Sc}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$

4.4. Aktywowane jonami Ce^{3+} monokrystaliczne filmy $\text{Ca}_3\text{Sc}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ oraz

4.5. Aktywowane jonami Ce^{3+} monokrystaliczne filmy $\text{Ca}_2\text{YMgScSi}_3\text{O}_{12}$.

Następnie, w rozdziale 5. Doktorantka przedstawia główne tezy i wnioski z przeprowadzonych badań.

Tematyka pięciu podrozdziałów czwartego rozdziału pozwala dobrze zorientować się w sposobie, w jaki Autorka prowadzi prezentację swoich badań. Szczególnie wyraźnie widoczne jest jej dążenie do porównywania właściwości luminescencyjnych materiałów o identycznym lub bardzo zbliżonym składzie chemicznym, lecz różniących się formą fizyczną bądź krystaliczną. Jest to podejście bardzo wartościowe, istotne z punktu widzenia rozwoju nowoczesnych technologii materiałowych, kluczowych dla współczesnych badań aplikacyjnych. Ma ono bezpośrednie znaczenie m.in. dla podnoszenia jakości komercyjnych produktów, w tym przypadku w szczególności diod LED, ale w perspektywie długofalowej z pewnością wykracza poza ten obszar zastosowań. Oczywiście uzupełnieniem całego rozdziału czwartego są publikacje załączone, jak już wspominałem, na końcu rozprawy.

W przypadku eutektyku Al_2O_3 -YAG, Autorka prezentuje m.in. wyniki luminescencyjne, w których niektóre pasma absorpcyjne (w widmach wzbudzenia) interpretuje jako pochodzące od Al_2O_3 :Ce. Wbudowanie dużych jonów Ce^{3+} w strukturę krystaliczną Al_2O_3 nie jest oczywiste, a w pracy tzw. mocnych dowodów wskazujących, że tak się dzieje brakuje. Takie przyporządkowanie jest umocowane wynikami publikowanymi wcześniej przez Promotora w *Optical Materials*, w 2016 roku. Jednak ogromna różnica promieni jonowych Al^{3+} i Ce^{3+} jest ogromnym utrudnieniem takiego podstawienia w krystalicznym Al_2O_3 . Przydałby się komentarz Autorki odnośnie tego tematu. Ponadto, jeśli w obydwu składnikach eutektyku występuje aktywny luminescencyjnie jon Ce^{3+} , to czy Autorka uważa to za zaletę materiału, czy też lepiej byłoby dla praktycznych systemów, gdyby ceru w korundzie nie było?

W przypadku $\text{Ca}_3\text{Sc}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ and $\text{Ca}_2\text{YMgScSi}_3\text{O}_{12}$ aktywowanych Ce^{3+} i Mn^{2+} , co uważam osobiście, za bardzo ciekawe i oryginalne podejście do zarządzania właściwościami takich granatów, zabrakło mi precyzyjniejszego przedstawienia przez Autorkę analizy skąd wzięt się pomysł, i czego oczekiwała szczególnie przypadku użycia matrycy $\text{Ca}_2\text{YMgScSi}_3\text{O}_{12}$, której skomplikowany skład chemiczny nie jest typowy dla granatów raportowanych w literaturze. Można nawet powiedzieć, że to matryca zwiększająca entropię systemu, w pewnym sensie niestechiometryczna (choć to nadmiernie radykalne stwierdzenie, ale używam go by podkreślić oryginalność pomysłu).

Jedną z podstawowych obserwacji Autorki, jest stwierdzenie, że granaty, pomimo różnorodnych składów chemicznych oraz wielości form fizycznych, o czym powyżej pisałem, cechują się swego rodzaju uniwersalnością w kontekście użyteczności w nowoczesnym energooszczędnym oświetleniu bazującym na tzw. niebieskiej diodzie LED, jako podstawowym źródle wzbudzenia emisji. Domieszkowane jonami Ce^{3+} zapewniają z jednej strony, efektywną konwersję zdefiniowanej części światła niebieskiego na światło żółte, którego odcienie można właśnie składem i formą fizyczną matrycy regulować. Dzięki temu, granaty umożliwiają zarządzanie/kontrolowanie ważnymi parametrami białego oświetlenia LEDowego. To z kolei jest ważne choćby dlatego, że sztuczne oświetlenie odgrywa istotną rolę dla samopoczucia, czy wręcz zdrowia ludzi, a także zwierząt. Dlatego należy patrzeć na doktorat Pani Anny Shakhno, jako pracę z jednej strony ważną z punktu widzenia badań podstawowych, a z drugiej wnoszącą istotny i bardzo konkretny wkład do rozwoju bardzo praktycznej i użytecznej, szeroko już stosowanej technologii oświetlenia LEDowego.

Wytworzenie tak różnorodnych fizycznie materiałów, jak wspominałem powyżej, wymagało ogromu pracy koncepcyjnej i laboratoryjnej, by dobrać techniki syntezy i szczegółowe wartości parametrów, by powstałe materiały do badań cechowały się wysoką jakością optyczną i czystością fazową. Jestem chemikiem doświadczalnym i bardzo dobrze zdaję sobie sprawę z tego, że dopracowanie technologii wytwarzania dobrych jakościowo materiałów to efekt bardzo wielu godzin spędzonych w laboratorium, ale też bardzo wielu godzin analiz tzw. nieudanych doświadczeń. Te ostatnie też uczą i Autorka pokazała, że potrafi z takich lekcji czerpać ważną wiedzę.

Z punktu widzenia badań luminescencyjnych, może najważniejsze wyniki wiążą się z dogłębnym zbadaniem luminescencji materiałów cechujących się obecnością wielu centrów emisyjnych jednego aktywatora, jonu Ce^{3+} . Różne symetrie miejscowe, deformacje lokalnego otoczenia nie są bardzo łatwe do śledzenia metodami luminescencyjnymi, gdy zarówno emisja, jak i absorpcja to szerokie na kilkadziesiąt nanometrów pasma. Autorka dobrze wywiązała się tego zadania, poświęcając odpowiednio dużo czasu i dobrze planując odpowiednie eksperymenty. W tym obszarze, szczególnie ważne, a przy tym trudne, analizy wykonała dla granatów na bazie Ca-Sc-Si oraz Ca-Y-Mg-Sc-Si. Uzyskane wyniki utworzyły spójny obraz procesów elektronowych w tych materiałach.

Ciekawym, a przy tym nieoczywistym, układem badawczym był granat na bazie Ca-Y-Mg-Sc-Si, do którego Autorka wprowadziła dwa aktywatory: Ce^{3+} oraz Mn^{2+} . Choć mogą one rzeczywiście świetnie współpracować generując wydajną luminescencję w szerokim zakresie spektralnym, bardzo wskazaną w przypadku oświetlenia diodowego, to układ ten ma też wręcz oczywistą wadę. Czas życia emisyjnego poziomu Mn^{2+} jest typowo bardzo długi, może przekraczać 10 ms. Chętnie usłyszałbym komentarz Autorki, który odniósłby się do tego problemu: czy można sobie w ogóle wyobrazić, by układ $\text{Ce}^{3+} + \text{Mn}^{2+}$ mógł być użyteczny w praktycznych rozwiązaniach, jak Autorka widzi możliwość zapobiegania, lub obniżania problemu nasycenia wzbudzenia jonów Mn^{2+} , a tym samym potencjalnego zaburzenia barwy emisji, szczególnie przy większych gęstościach wzbudzenia itp.

Oprócz już wspomnianych w treści recenzji uwag poniżej wskazuję bardziej detaliczne usterki, czy może słabości tekstu doktoratu:

1. Nieprecyzyjny opis syntezy. Na przykład na stronie 12 Autorka pisze, że synteza była prowadzona z użyciem „...controlled atmosphere of Ar, CO, and H₂...”. Czy była to mieszanina tych trzech gazów, a jeśli tak, to jaki był jej ilościowy skład pozostaje zupełnie niejasne, a to informacja, która się czytelnikowi, można powiedzieć, należy.
2. Domyślam się, że gdy Autorka pisze o „Surf. %” (strona 12), to ma na myśli masowy procent składników na powierzchni. Warto takie informacje doprecyzować, gdyż są bardzo istotne dla zrozumienia wyników i podążania za tokiem myśli Autorki.
3. W przypadku CSSG:Ce, (Ca₃Sc₂Si₃O₁₂:Ce) Autorka pisze (strona 13/14), że luminofor ten, zarówno nano- jak i mikrokrystaliczny, wykazywał lepszą odporność temperaturową „...Both methods yield highly luminescent CSSG:Ce materials with superior thermal performance compared to conventional YAG:Ce phosphors”. Czy ta lepsza odporność termiczna jest potrzebna w zastosowaniach LEDowych? Jeśli nie, to nie jest to parametr, który waży w ocenie przydatności luminoforu dla oświetlenia. Dodam, że YAG:Ce uchodzi za termicznie stabilny luminofor. Czy więc przywołany komentarz Autorki nie jest niepotrzebnym degradowaniem ważnego i bardzo dobrego luminoforu, stosowanego w LEDach YAG:Ce?
4. Autorka prezentuje zaniki luminescencji, które „fituje” zależnością eksponencjalną, czasem z więcej niż jedną składową. Czasem wynik „fitu” prezentuje jedynie jako wyliczoną z niego wartość czasu zaniku, bez pokazania graficznej zależności, a to dla spektroskopistów ważny, wizualny dowód na jakość fitu. Taki przypadek występuje np. na Rysunku 17c. Autorka stwierdza, że krzywa zaniku emisji Al₂O₃:Ce (czerwona na rysunku) musiała być „fitowana” dwoma składowymi, ale nie widać, jak dobry był ten „fit”. Prawdę mówiąc, krzywa eksperymentalna wydaje się zanikać niemal monoeksponencjalnie. Dlatego proszę, by Autorka podała, jak duże były udziały procentowe dwóch składowych które policzyła (31 i 38 ns)?
5. Na Fig 20, brakuje oznaczenia literą (d) odpowiedniego okna rysunku.

Uwagi powyższe dotyczą stosunkowo drobnych i raczej technicznych niż merytorycznych słabości. Warto wszakże, by Autorka potrafiła także takim sprawom poświęcić adekwatną uwagę. Dla wartości naukowej rozprawy doktorskiej uwagi te nie mają realnego znaczenia.

Podsumowanie i konkluzje

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska jest bardzo wartościowym opracowaniem, o dużym ładunku nowości i oryginalności naukowej. Bardzo spójna tematycznie, jednocześnie cechuje się szerokim zakresem badań. Cele postawione przed projektem doktorskim Autorka zrealizowała bardzo solidnie i wyczerpująco. Całość stanowi obszerne i bardzo wartościowe opracowanie naukowe ważnego i aktualnego tematu badań. Doktorat nosi cechy badań multidyscyplinarnych z silnym aspektem syntezy materiałowej oraz szerokich badań fizykochemicznych.

Nie mam wątpliwości, że rozprawa doktorska Pani Anny Shakhno zatytułowana „*Correlation of structural and optical properties of white light emitting diode converters based on doped mixed garnets with micro- and nano-ceramic, and epitaxial structure*” spełnia warunki określone ustawą Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce z dnia 20 lipca 2018 r. (z późniejszymi zmianami). Autorka wykazuje się wiedzą teoretyczną i umiejętnościami w zakresie eksperymentów chemicznych i fizycznych, w tym umiejętność samodzielnego prowadzenia badań naukowych. Wnoszę o dopuszczenie mgr Anny Shakhno do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Wobec bogatego zakresu prezentowanych w doktoracie badań tak odnośnie syntezy chemicznej, jak i profesjonalnej analizy wyników złożonych badań fizykochemicznych wnoszę też do Rady Dziedziny Nauk Ścisłych i Przyrodniczych Uniwersytetu Kazimierza Wielkiego o wyróżnienie doktoratu Pani mgr Anny Shakhno. Uzasadnieniem dla wyróżnienia są szczególnie szerokie i rzetelnie przeprowadzone badania dużej liczby wysokiej jakości optycznej materiałów wytworzonych różnymi metodami syntetycznymi oraz wielokierunkowa, rzetelna analiza uzyskanych rezultatów. Rezultaty badań stanowią bardzo istotny i oryginalny wkład w rozwój badań nad materiałami luminoforowymi.


Eugeniusz Zych