

Prof. dr hab. Wojciech Pisarski  
Uniwersytet Śląski  
Wydział Nauk Ścisłych i Technicznych  
Instytut Chemii  
Katowice

Katowice, 18.06.2021r.

**Recenzja rozprawy doktorskiej**  
**mgr Natalii Góreckiej**  
**pt. "Wpływ modyfikacji matrycy na właściwości spektroskopowe fosforanów**  
**domieszkowanych jonami europu"**  
**z Wydziału Matematyki, Fizyki i Informatyki Uniwersytetu Gdańskiego**

Rozprawa doktorska Pani mgr Natalii Góreckiej pod tytułem „Wpływ modyfikacji matrycy na właściwości spektroskopowe fosforanów domieszkowanych jonami europu” została zrealizowana w Zakładzie Spektroskopii Fazy Skondensowanej, na Wydziale Matematyki, Fizyki i Informatyki Uniwersytetu Gdańskiego, pod kierunkiem Pani dr hab. Beaty Grobelnej prof. UG. Promotorem pomocniczym w przewodzie był Pan dr Karol Szczodrowski.

Temat rozprawy doktorskiej wpisuje się w aktualną w światowej literaturze problematykę poszukiwania nowych, wydajnych matryc luminescencyjnych do zastosowań optycznych. Autorka koncentruje swoją uwagę na wpływie modyfikacji matrycy fosforanowej na jej właściwości spektroskopowe. Wybór matrycy fosforanowej został podyktowany jej korzystnymi właściwościami, niezwykle istotnymi z punktu widzenia technologii wydajnych luminoforów, charakteryzującymi fosforany: jak szeroka przerwa energetyczna, stabilność chemiczna i temperaturowa oraz wysoka wydajność kwantowa. Wybór domieszki aktywnej w postaci jonów europu związany jest z dużą łatwością sterowania barwą emisji poprzez zmianę najbliższego otoczenia lub zmianę stopnia utlenienia europu. Jest on doskonałą sondą spektroskopową czułą na wszelkie zmiany otoczenia, stąd dokonany wybór optycznie aktywnej domieszki jest również w pełni zasadny. Uzupełnienie wiedzy na temat wpływu zmian składu chemicznego, zarówno jakościowego jak i ilościowego, matryc fosforanowych na przestrajalność luminescencji jonów europu jest istotne w rozwiązaniu wielu praktycznych trudności związanych z technologią wydajnych diod emitujących światło białe, a to sprawia, że analizowane zagadnienia cechuje również duży potencjał aplikacyjny.

Praca doktorska stanowi klasyczne opracowanie podzielone na 12 głównych rozdziałów i kilkanaście podrozdziałów. Łącznie zajmuje 133 strony tekstu. Zawiera 74 rysunki obejmujące schematy, wykresy, widma, krzywe, diagramy i zdjęcia oraz 7 tabel. Pierwszych pięć rozdziałów rozprawy stanowi wprowadzenie teoretyczne obejmujące 55 stron. Kolejne rozdziały poświęcone są przedstawieniu wyników eksperymentalnych oraz ich analizie. W rozdziale 11 znajduje się krótkie podsumowanie części eksperymentalnej oraz wnioski. Końcowy rozdział stanowi wykaz literatury obejmujący 128 pozycji literaturowych, głównie anglojęzycznych.

W pierwszym rozdziale mgr Natalia Górecka przedstawiła krótkie wprowadzenie oraz główne założenia i jasno sformułowany cel rozprawy doktorskiej. Jako główną motywację Autorka przedstawiła dążenie do poszerzenia wiedzy na temat wpływu zmian składu ilościowego i jakościowego badanych matryc np. na przestrajalność obserwowanej luminescencji jonów europu, co jest istotnym krokiem w pokonaniu trudności napotykanym przy wytwarzaniu wydajnych WLED. W większości przypadków jony europu wprowadzone do matrycy nieorganicznej w pozycje kationowe, o innym niż jon europu stopniu utlenienia, powodują powstanie w sieci krystalicznej matrycy różnego rodzaju defektów. Są one wynikiem braku kompensacji ładunku elektrycznego. Jego kompensacja, zgodnie z zasadą elektroobojętności, następuje poprzez wytworzenie dodatkowych defektów o ładunku przeciwnym do defektu pierwotnego. Tego rodzaju kompensatory mogą powstawać w sposób spontaniczny lub w efekcie modyfikacji matrycy. Wymuszone tworzenie tak zwanych chemicznie indukowanych defektów kompensujących poprzez odpowiednie modyfikacje matrycy może zachodzić wskutek wprowadzenia kodomieszek charakteryzujących się różnym stopniem utlenienia od podstawianego jonu. Wybrane do badań fosforany (fosforan wapniowo-ityrowy -  $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{PO}_4)_7$  i betafosforan sodowo-wapniowy -  $\beta\text{-NaCaPO}_4$ ) dzięki swoim właściwościom dobrze sprawdzają się jako matryce podatne na domieszkowanie jonami europu na różnych stopniach utlenienia. Autorka zastosowała dwie odmienne strategie modyfikacji matryc fosforanowych. Pierwsza polegała na wprowadzeniu do matrycy obcego jonu, natomiast druga na zmianie stosunku stechiometrycznego jonów tworzących matrycę. Modyfikacja miała na celu powstanie chemicznie indukowanych kompensatorów ładunku oraz zbadanie wpływu ich obecności i rodzaju na właściwości luminescencyjne badanych materiałów.

Zamieszczony na początku rozprawy jasno nakreślony cel pracy oraz wprowadzenie teoretyczne dobrze wprowadzają czytelnika w istotę zagadnień diskutowanych w kolejnych rozdziałach oraz w części eksperymentalnej. W części tej omówiono zagadnienia związane

z luminoforami, rozszczepieniem orbitalu d pod wpływem zewnętrznego pola krystalicznego oraz emisją jonów europu w matrycach fosforanowych. Przedstawiono charakterystykę występujących w nich defektów oraz jonów lantanowców, ze szczególnym uwzględnieniem jonu europu na drugim i trzecim stopniu utlenienia.

W części literaturowej szczególnie interesujące są zagadnienia dotyczące nieorganicznych matryc luminoforów, jak borany, gliniany, krzemiany, wanadany i fosforany, spośród których dużym zainteresowaniem cieszą się fosforany ze względu na ich interesujące właściwości, jak duża przerwa energetyczna, stabilność chemiczna i temperaturowa. Stanowią one bardzo dużą rodzinę związków chemicznych, które posiadają w strukturze grupy fosforanowe o budowie tetraedrycznej. Złożone są z centralnie położonego jonu fosforu oraz czterech jonów tlenu zajmujących położenia w narożach tetraedru. Podobnie jak w krzemianach wiązania pomiędzy jonem centralnym a jonami tlenu nie mają charakteru czysto jonowego. Mamy tutaj do czynienia ze znacznym udziałem wiązania kowalencyjnego, dzięki czemu struktury tetraedryczne są dosyć trwałe i ulegają zniekształceniom jedynie w niewielkim stopniu. Do badań opisanych w pracy wybrano związki z rodziny ortofosforanów, charakteryzujących się występowaniem w strukturze izolowanych tetraedrów fosforanowych. Pomędzy nimi obsadzone są kationy metali.

Spośród obiecujących ortofosforanów, które można wykorzystać jako matryce materiałów luminescencyjnych Doktorantka wytypowała dwa:  $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{PO}_4)_7$  oraz  $\beta\text{-NaCaPO}_4$ , które charakteryzują się obecnością dwóch różnych kationów o różnych stopniach utlenienia ( $\text{Ca}^{2+}$  i  $\text{Y}^{3+}$  lub  $\text{Na}^+$ ). W miejsce tych kationów mogą zostać podstawione jony optycznie aktywnych domieszek, których obecność w materiałach luminescencyjnych stosowanych w nowoczesnych źródłach światła wykorzystuje się do „wywołania” defektów substytucyjnych.

Badania prowadzone w ramach pracy doktorskiej obejmowały syntezę fosforanów oraz określenie ich właściwości fizykochemicznych i optycznych. Mgr Górecka otrzymała fosforany z wykorzystaniem metody Pechiniego, która pozwala na dokładną kontrolę stechiometrii reakcji syntezy oraz jednorodność mieszaniny składników reakcji na poziomie molekularnym, dzięki swobodnej dyfuzji indywidualów chemicznych w roztworze. Produkty syntezy charakteryzują się dzięki temu homogenicznym rozkładem wprowadzonych domieszek. Z pewnością zaletą tej metody jest również łatwość otrzymania jednofazowych materiałów oraz możliwość obniżenia temperatury poszczególnych etapów syntezy. Metodą Pechiniego Doktorantka otrzymała serie fosforanów wapniowo-ityrowych  $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{PO}_4)_7$  o zmiennym stosunku stechiometrycznym jonów Ca/Y domieszkowanych jonami  $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$  oraz serie materiałów  $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{PO}_4)_7$  z jonami  $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$  i współdomieszkowanych jonami  $\text{Al}^{3+}$ .

Aktywator glinu wprowadzono w podsić anionową w miejsce fosforu, a jony europu (5% mol) w miejsca jonów wapnia. Materiały  $\beta$ -NaCaPO<sub>4</sub> domieszkowane jonami Eu<sup>2+</sup>/Eu<sup>3+</sup> i kodomieszkowane jonami Si<sup>4+</sup> również otrzymano w wykorzystaniu metody Pechiniego stosując syntezę dwuetapową. Dwuetapowa synteza polegała w tym przypadku na wygrzewaniu żywicy poliestrowej w temperaturze 850°C przez 3h w atmosferze powietrza, a następnie po zmieleniu wygrzaniu w atmosferze redukującej (5% H<sub>2</sub> w N<sub>2</sub>) z zachowaniem analogicznych warunków jak podczas I-go etapu kalcynacji. Biorąc pod uwagę ewidentne zalety zastosowanej metody syntezy, dokonany przez Doktorantkę wybór wydaje się w pełni uzasadniony.

Kolejny rozdział dotyczy metod pomiarowych, które zostały wykorzystane przez Autorkę w części badawczej pracy. Rentgenowska analiza fazowa została wykorzystana w celu jakościowej i ilościowej analizy składu fazowego otrzymanych materiałów. Zarejestrowano widma wzbudzenia i emisji. Wykonano również pomiary widm luminescencji rozdzielczych w czasie oraz profili ich zaniku w różnych zakresach temperatur. Dokonano porównania widm uzyskanych dla badanych luminoforów z wzorcowymi widmami barw podstawowych otrzymując dwuwymiarowy diagram chromatyczności zwany trójkątem barw.

Stężenie aktywatora na danym stopniu utlenienia (+2 lub +3) może być kontrolowane poprzez odpowiedni dobór warunków syntezy. Lepszą kontrolę zapewnia kontrola stężenia odpowiednio dobranych kodomieszek. Heterowalentne podstawienie jonów kodomieszki kreuje defekty, które kompensują dodatkowy ładunek związany z wbudowaniem się domieszki w centra kationowe matrycy. Doktorantka w oparciu o analizę stanu wiedzy zaproponowała kilka strategii pozwalających na wywołanie chemicznie indukowanych defektów punktowych. W ramach pracy doktorskiej zbadała dwa sposoby powstawania defektów kompensujących z użyciem dwóch różnych matryc fosforanowych. Wytworzono defekty poprzez zmianę stosunku stechiometrycznego jonów matrycy w ortofosforanie wapniowo-ityrowym - Ca<sub>9</sub>Y(PO<sub>4</sub>)<sub>7</sub>. W tym celu zsyntezowano materiały, w których modyfikowano stosunek stechiometryczny prekursorów Ca i Y. Stężenie itru zmieniało się z równoczesną zmianą stężenia jonów wapnia. Kolejny problem badawczy polegał na tym, czy te same efekty można uzyskać poprzez celowe wprowadzenie obcego jonu o różnym stopniu utlenienia od jonów matrycy. W podsić anionową związku Ca<sub>9</sub>Y(PO<sub>4</sub>)<sub>7</sub> wprowadzono jony Al<sup>3+</sup>. W celu sprawdzenia, czy podobne zjawiska można także zaobserwować używając innej kodomieszki, zastosowano podobny sposób kreacji defektów punktowych. Badania przeprowadzono dla materiału  $\beta$ -NaCaPO<sub>4</sub>:Eu<sup>2+</sup>/Eu<sup>3+</sup> kodomieszkowanego jonami Si<sup>4+</sup>.

W celu potwierdzenia obecności itru wykonano analizę elementarną materiałów otrzymanych po redukcji z wykorzystaniem spektroskopii EDX. Badania wykazały, że stężenie jonów  $Y^{3+}$  w matrycy ortofosforanu wapniowo-itrowego jest niższe niż zakładano. Identyfikacja jonów itru oraz brak innych faz krystalicznych w otrzymanych materiałach potwierdziły wbudowanie się jonów  $Y^{3+}$  do sieci krystalicznej kryształu.

W celu określenia wpływu modyfikacji składu ilościowego matrycy na luminescencję jonów  $Eu^{3+}$ , wykonane zostały pomiary właściwości spektroskopowych badanych układów. Zarejestrowano widma emisji oraz wzbudzenia w temperaturze pokojowej. Określenie liczby oraz rodzaju centrum luminescencyjnego  $Eu^{3+}$  było możliwe dzięki zarejestrowaniu i analizie czasowo-rozdzielczych widm luminescencji jonów  $Eu^{3+}$ . Autorka wykazała na podstawie badań spektroskopowych, że widma luminescencji jonów  $Eu^{3+}$  dla wszystkich materiałów po redukcji posiadają ten sam profil widmowy, jednakże o mniejszej intensywności, co widma otrzymane przed redukcją przy tych samych długościach fali wzbudzenia. Uzyskane wyniki potwierdziły, że uzyskanie przestrajalnej, różnobarwnej emisji jest możliwe dzięki modyfikacji matrycy oraz zastosowaniu odpowiedniego lantanowca. Zmiana barwy emisji jest możliwa z użyciem tylko jednego lantanowca oraz taniej kodomieszkki, co ma także praktyczne znaczenie przy poszukiwaniu wydajnych i tanich źródeł światła. W celu zbadania wpływu dodatku glinu na właściwości spektralne otrzymanych materiałów  $Ca_9Y(PO_4)_7:Eu^{n+}$ , przeprowadzono analogiczne pomiary, jak w przypadku próbek fosforanowych ze zmiennym stosunkiem Ca/Y.

Część metodyczna i eksperymentalna pracy nie budzi zastrzeżeń. Metody badawcze zostały dobrane właściwie i zgodnie z założonymi celami rozprawy. Świadczy to o dobrym przygotowaniu Doktorantki do pracy naukowej. Rozprawa doktorska mgr Natalii Góreckiej została zredagowana w sposób przejrzysty. Czytelne są również rysunki zamieszczone w pracy. Autorka nie ustrzegła się jednak drobnych błędów edycyjnych, stylistycznych oraz interpunkcyjnych. Autorka w niektórych zdaniach stosuje niczym nieuzasadniony nadmiar znaków interpunkcyjnych, głównie przecinków, w innych ich brak. Stosuje też nadmiar niektórych skrótów np. „ww”. Mało uzasadnione jest wprowadzenie do krótkiego opisu (2 strony) wpływu kompensatorów na położenie poziomu Fermiego głównego rozdziału i podrozdziału (rozdział 10 i 10.1.). Brakuje również wyraźnego oddzielenia w spisie treści części teoretycznej od części eksperymentalnej rozprawy. Wymienione drobne uchybienia nie umniejszają jednak mojej pozytywnej oceny rozprawy doktorskiej.

W trakcie czytania dysertacji pojawiają się jednak pewne pytania, które warto uzupełnić.

1. Na początku rozdziału 9 Autorka stwierdza, że dużą rolę w otrzymywaniu luminoforu o określonych właściwościach spektroskopowych odgrywa atmosfera, w której odbywa się proces syntezy. Dodaje następnie, że umiejętność kontroli stężenia tlenu lub wodoru w atmosferze pozwala na sterowanie stopniem utlenienia domieszki, a tym samym barwą emitowanego światła. Ma to szczególne znaczenie w układach, w których dokonuje się pomiaru i analizy stosunku intensywności emisji jonów europu na drugim i trzecim stopniu utlenienia ( $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$ ). W tym miejscu pojawia się szereg pytań. Jak zatem Autorka kontrolowała stężenie szczególnie czynnika redukującego (atmosfera wodoru i azotu - 5%  $\text{H}_2$ /95%  $\text{N}_2$ ), który ma decydujący wpływ na całkowitą lub częściową zmianę aktywatora z +3 na +2 stopień utlenienia. Na jakiej podstawie zostały ustalone parametry procesu kalcynacji, to jest temperatura i czas wygrzewania 1250°C/4h dla serii ortofosforanów wapniowo-ityrowych  $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{PO}_4)_7$  (Rys. 25) i 850°C/3h dla serii betafosforanów sodowo-wapniowych  $\beta\text{-NaCaPO}_4$  (Rys. 26). Parametry procesu kalcynacji różnią się w obydwu przypadkach i trudno porównać ze sobą właściwości tych dwóch materiałów fosforanowych. W dalszej części rozprawy na stronach 113/114 Autorka tłumaczy, że w materiale  $\beta\text{-NaCaPO}_4$  nie doszło do całkowitej redukcji jonów  $\text{Eu}^{3+}$  do  $\text{Eu}^{2+}$  i spowodowane jest to najprawdopodobniej zbyt niską temperaturą, w której przeprowadzony został proces redukcji. Dodaje, że zastosowanie wyższych temperatur reakcji powoduje otrzymanie materiałów wielofazowych. Czy były zatem podjęte próby otrzymania tych układów w funkcji czasu wygrzewania w atmosferze redukującej  $\text{H}_2/\text{N}_2$ . Ma to kluczowe znaczenie w uzyskaniu pożądaných właściwości optycznych materiałów zawierających jony  $\text{Eu}^{2+}$  i  $\text{Eu}^{3+}$ .

2. W kolejnych dwóch rozdziałach Autorka opisuje wpływ wprowadzenia obcego jonu  $\text{Al}^{3+}$  w podsić matrycy  $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{PO}_4)_7:\text{Eu}^{n+}$  (rozdział 9.2, strona 90) oraz jonu  $\text{Si}^{4+}$  w podsić matrycy  $\beta\text{-NaCaPO}_4:\text{Eu}^{n+}$  (rozdział 9.3, strona 104). Do analizy układów wykorzystuje między innymi ważny parametr spektroskopowy znany w literaturze jako współczynnik intensywności luminescencji R (współczynnik asymetrii) jonów  $\text{Eu}^{3+}$ , wspomniany przez Autorkę w części teoretycznej w rozdziale 3.1.1. na stronie 30. Stwierdza między innymi, że współczynnik R zależy istotnie od długości fali wzbudzenia w materiałach zawierających wyższe stężenie itru, co może świadczyć o obecności nierównocennych położeń jonów  $\text{Eu}^{3+}$  (strona 75). Autorka omawia zmiany parametru R ( $\text{Eu}^{3+}$ ) dla obydwu układów fosforanowych w obecności jonów  $\text{Al}^{3+}$  (Rys. 49, strona 92) i jonów  $\text{Si}^{4+}$  (Rys. 62, strony 106/107), otrzymanych w pierwszym etapie syntezy. Istotne zmiany w widmach luminescencji jonów  $\text{Eu}^{3+}$  rejestrowanych podczas

wzbudzenia światłem niebieskim zachodzą w układach otrzymanych w drugim etapie syntezy po procesie redukcji. Jak zmienia się parametr R ( $\text{Eu}^{3+}$ ) w materiałach  $\beta\text{-NaCaPO}_4:\text{Eu}^{n+}$  z 0% i 15% Si otrzymanych przed i po redukcji (Rys. 71, strona 116). Szkoda, że Autorka nie przedstawiła analogicznych wyników badań dla matrycy  $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{PO}_4)_7:\text{Eu}^{n+}$  i nie porównała widm emisji dla materiałów z 0% i 15% Al otrzymanych przed i po redukcji.

3. Podsumowanie i wnioski wynikające ze zrealizowanych badań są zawarte w rozdziale 11. Autorka stwierdza, że przeprowadzone modyfikacje matryc fosforanowych pozwoliły na uzyskanie luminoforów wykazujących emisję przestrajalną, a umiejętność syntezy tego typu materiałów jest niezwykle interesująca z punktu widzenia projektowania białych diod WLED. Czy zatem podjęto próby uzyskania materiałów fosforanowych emitujących światło białe, w których współuczestniczą trójwartościowe i dwuwartościowe jony europu. Czy warunkiem koniecznym do uzyskania emisji światła białego w analizowanych układach fosforanowych współdomieszkowanych jonami  $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$  jest wprowadzenie dodatkowego jonu aktywatora?

Praca doktorska Pani mgr Natalii Góreckiej spełnia w mojej ocenie wszystkie ustawowe wymagania stawiane rozprawom doktorskim i wnioskuję do Rady Wydziału Matematyki, Fizyki i Informatyki Uniwersytetu Gdańskiego o dopuszczenie Jej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

*Wojciech Piszcz*