

Profesor dr hab. Witold Ryba-Romanowski

Wrocław, 2021.06.11

Instytut Niskich Temperatur

I Badań Strukturalnych PAN im. W. Trzebiatowskiego

Ul. Okólna 2, 50-422 Wrocław

Recenzja Rozprawy Doktorskiej

Mgr Natalii Góreckiej

‘Wpływ modyfikacji matrycy

na właściwości spektroskopowe fosforanów

domieszkowanych jonami europu”

Przedłożona do recenzji rozprawa doktorska została wykonana w Zakładzie Spektroskopii Fazy Skondensowanej Wydziału Matematyki, Fizyki i Informatyki Uniwersytetu Gdańskiego. Promotorem rozprawy jest dr hab. Beata Grobelna, prof. UG a promotorem pomocniczym jest dr Karol Szczodrowski. Rozprawa liczy 133 strony, w tym 6 stron bibliografii zawierającej 128 pozycji literaturowych i jedna stronę zawierającą wykaz witryn internetowych. Rozprawa jest podzielona formalnie na dwie części zatytułowane „Część Teoretyczna” i „Część Eksperymentalna”. W pierwszej części Autorka zamieściła zwięzły wstęp z akapitem opisującym cel pracy i zakres badań.

Deklarowanym celem pracy było: „zbadanie wpływu modyfikacji matryc fosforanowych na właściwości spektroskopowe układów zbudowanych z ww. matryc domieszkowanych jonami europu”. Uzasadniając podjęcie tego zagadnienia Autorka zwraca uwagę, że poszerzenie wiedzy o wpływie zmian składu ilościowego i jakościowego badanych matryc na właściwości luminescencyjne jonów europu jest ważnym krokiem w rozwiązaniu trudności spotykanych przy wytwarzaniu wydajnych źródeł światła białego WLED. Aby osiągnąć zamierzony cel Autorka wybrała do badań rodzinę ortofosforanów: ortofosforan wapniowo-itrowy  $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{PO}_4)_7$  i beta fosforan sodowo-wapniowy  $\beta\text{-NaCaPO}_4$  i przyjęła dwie różne strategie modyfikacji badanych matryc, w szczególności wprowadzenie do matrycy obcego jonu lub zmianę stosunku stechiometrycznego jonów tworzących daną matrycę.

Na kolejnych stronach „Części teoretycznej” przedstawiono zwięźle podstawowe informacje dotyczące luminoforów, defektów struktur krystalicznych, oraz charakterystycznych cech jonów  $\text{Eu}^{2+}$  i  $\text{Eu}^{3+}$  w strukturach krystalicznych. Bardziej obszernie opisano struktury krystaliczne badanych matryc fosforanowych i właściwości spektroskopowe umieszczonych w nich jonów europu zwracając szczególną uwagę na ich charakterystyki luminescencyjne. Zawartość tej części rozprawy zamyka obszerny rozdział poświęcony zagadnieniom wytwarzania i fizykochemii układów luminescencyjnych zawierających jednocześnie domieszki jonów europu na dwóch różnych stopniach utlenienia ( $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$ ).

Tytuł tej części rozprawy jest nieco mylący bo nie ma w niej rozważań teoretycznych a jej treść jest zapisem informacji zgromadzonych w wyniku przeglądu literatury. Powyższa uwaga nie kwestionuje merytorycznej wartości zamieszczonych tam informacji, które zapoznają czytelnika ze stanem wiedzy w zakresie zagadnień rozważanych w rozprawie. Warto podkreślić, że ta część rozprawy opiera się na bogatej dokumentacji bibliograficznej obejmującej 98 cytowanych prac, co ułatwia dotarcie do publikacji źródłowych i świadczy o erudycji i dobrym przygotowaniu Autorki do realizacji zaplanowanych badań.

W następnej części rozprawy zatytułowanej „Część Eksperymentalna” Autorka opisała procedury przygotowania próbek i metody pomiarów oraz przedstawiła uzyskane wyniki. W Rozdziale 7 znajduje się szczegółowy opis metody Pechiniego wykorzystanej do wytworzenia wszystkich badanych próbek, zawierający schematy procedur oraz tabele precyzujące stechiometrię wytworzonych próbek i ich oznaczenia, zaś Rozdział 8.1 obejmuje opis wykorzystanej aparatury i metody dyfrakcji rentgenowskiej. Szkoda, że nie znalazłem informacji o średnich rozmiarach uzyskanych ziaren polikrystalicznych bowiem niektóre właściwości spektroskopowe mogą być różne dla obiektów o rozmiarach nanometrycznych lub mikrometrycznych. W Rozdziale 8.2 znajduje się opis aparatury do pomiaru widm luminescencji i wzbudzenia widm luminescencji. Na stronie 66 jest zapis: „Szerokość szczelin ustawiona była na wartość rzędu kilku  $\mu\text{m}$ ”. Ta informacja nie jest przydatna do rozstrzygnięcia moich wątpliwości czy widma mierzone w 10 K i przedstawione na Rys. 38 w dalszej części pracy są poszerzone aparaturowo czy pokazują poszerzenie faktyczne. Do tego potrzebna jest informacja o ustawionej szerokości spektralnej przyrządu. Na stronie 67 jest zapis: „...padała na próbkę znajdującą się w specjalnym uchwycie, bądź w zalewowym kriostacie azotowym.” Zatem widma w 10 K rejestrowano wykorzystując kriostat helowy, nie wspomniany w opisie. W kolejnym akapicie znajduje się informacja: „W ogólnym przypadku technika ta pozwala na obserwacje widm oraz profili zaniku luminescencji w zakresie czasu 1 ns- 10 ms.” Handlowe

lasery Nd:YAG generują impulsy o czasie trwania nie mniejszym niż 4 ns i w ogólnym przypadku obserwacja zmian luminescencji w czasie trwania impulsu wzbudającego jest poważnym wyzwaniem. Jeżeli stosowany laser PL 2143A/SS jest zdolny do generacji impulsów krótszych to warto o tym wspomnieć bo mamy do czynienia z przypadkiem szczególnym. Powyższe uwagi odnoszą się do kwestii które pozornie są mało istotne, ale faktycznie wpływają znacząco na opinię czytelnika o wiarygodności prezentowanych wyników.

Na kolejnych stronach rozprawy Autorka przedstawia szczegółowo wpływ zastosowanej strategii modyfikacji matrycy na właściwości badanych luminoforów. Prezentowane są wyniki badań zmiany stosunku stechiometrycznego jonów  $\text{Ca}^{2+}$  i  $\text{Y}^{3+}$  lub wprowadzenia obcego jonu  $\text{Al}^{3+}$  w matrycy  $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{PO}_4)_7$  oraz wprowadzenie obcego jonu  $\text{Si}^{4+}$  w matrycy  $\beta\text{-NaCaPO}_4$ . Wyniki te zostały usystematyzowane w powielanym schemacie obejmującym charakterystyki strukturalne, właściwości spektroskopowe i proponowany mechanizm kompensacji ładunku (gdy dotyczy). Obszerny zbiór wyników eksperymentalnych w postaci dyfraktogramów, widm wzbudzenia i widm luminescencji oraz krzywych zaniku luminescencji został poddany analizie która umożliwiła racjonalne uogólnienia dotyczące mechanizmów reakcji defektów punktowych i ich wpływu na charakterystyki emisyjne luminoforów, w szczególności możliwości przestrajania zakresu spektralnego i barwy emisji. Moim zdaniem, najważniejsze osiągnięcia zawarte w rozprawie, to

- zbadanie i opisanie po raz pierwszy sposobu reakcji defektów kompensujących w wyniku zmiany stosunku stechiometrycznego jonów  $[\text{Y}^{3+}]/[\text{Ca}^{2+}]$  w matrycy  $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{PO}_4)_7$ . Wyniki badań pokazały, że jony  $\text{Eu}^{3+}$  lokują się w dwóch nierównocennych centrach kationowych, których obsadzenie zależy od stosunku stężeń  $[\text{Y}^{3+}]/[\text{Ca}^{2+}]$ . Obserwowane różnice emisji jonów europu wyjaśniono reakcją różnych typów defektów kompensacyjnych w zależności od zmiany stosunku  $[\text{Y}^{3+}]/[\text{Ca}^{2+}]$ ;

- pokazanie, że stosując strategię tworzenia defektów matrycy  $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{PO}_4)_7$  w wyniku wprowadzenia jonów  $\text{Al}^{3+}$ , intencjonalnie podstawiających jony  $\text{P}^{5+}$ , uzyskuje się zmiany luminescencji jonów  $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$  podobnie jak przy zmianie stosunku stechiometrycznego matrycy. Stabilizację jonów  $\text{Eu}^{3+}$  w warunkach redukcji wyjaśniono małą ruchliwością wykreowanych w matrycy defektów substytucyjnych;

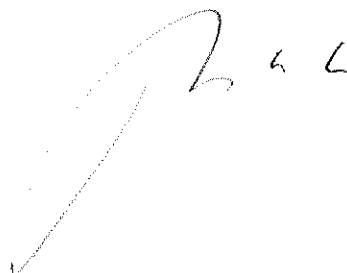
- pokazanie, że stosując strategię tworzenia defektów matrycy  $\beta\text{-NaCaPO}_4$  w wyniku wprowadzenia jonów  $\text{Si}^{4+}$ , intencjonalnie podstawiających jony  $\text{P}^{5+}$ , powoduje się również

stabilizację jonów  $\text{Eu}^{3+}$  w warunkach redukcji. W matrycy bez domieszki jonów  $\text{Si}^{4+}$  jony  $\text{Eu}^{3+}$  lokują się tylko w centra wapniowe a proces redukcji do jonów  $\text{Eu}^{2+}$  związany jest z eliminacją defektów kompensujących z bliskiego otoczenia. W matrycy zawierającej 15% kodomieszki  $\text{Si}^{4+}$  jony europu zajmują dwa nierównoważne centra kationowe  $\text{Ca}^{2+}$  i  $\text{Na}^+$  kreując dodatkowe centrum luminescencyjne.

Odnosząc się do merytorycznej zawartości rozprawy uważam, że Autorka wykazała dobre opanowanie metod wytwarzania i modyfikacji badanych materiałów. Otrzymane materiały poddała kompleksowym badaniom przy użyciu metod rentgenograficznych i spektroskopowych. Przeprowadziła racjonalną interpretację uzyskanych wyników formułując zasadne wnioski. Dowiodła w ten sposób, że posiadała umiejętność prowadzenia pracy naukowej. Reasumując uważam, że rozprawa doktorska zawiera szereg nowych, oryginalnych i wartościowych wyników, które stanowią znaczący wkład do wiedzy o właściwościach materiałów luminescencyjnych. Warto w tym miejscu zwrócić uwagę, że mgr Natalia Górecka opublikowała jako współautorka część wyników objętych rozprawą w kilku pracach zamieszczonych w RSC Advances. i New Journal of Chemistry, renomowanych czasopismach o zasięgu międzynarodowym i wysokim współczynniku wpływu.

Stwierdzam zatem, że rozprawa doktorska mgr Natalii Góreckiej spełnia warunki określone w ustawie z dnia 14.03. 2003 r o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz stopniach naukowych i tytule w zakresie sztuki, a także rozporządzenia Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego z dnia 19. 01. 2018 r i wnioskuję o dopuszczenie jej Autorki do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Moim zdaniem mądrze zaplanowane i prowadzone badania mają charakter nowatorski z wynikami znaczącymi ze względów poznawczych i aplikacyjnych. Uważam, że ich wartość naukowa wykracza wyraźnie ponad poziom przeciętny i wnioskuję o wyróżnienie rozprawy doktorskiej mgr Natalii Góreckiej.

A handwritten signature in black ink, consisting of a large, stylized initial 'L' followed by the letters 'G' and 'L'.