



Recenzja rozprawy doktorskiej mgra Antona Markovskiyego

Optical and mechanical properties of phosphor converters for white LEDs based on the single crystalline films and single crystals of garnets

Uwagi ogólne

Rozprawa doktorska Pana mgra Antona Markovskiyego zatytułowana "*Optical and mechanical properties of phosphor converters for white LEDs based on the single crystalline films and single crystals of garnets*" (autor tłumaczy tytuł na język polski jako "Właściwości optyczne i mechaniczne konwerterów diod białych na bazie warstw monokrystalicznych i kryształów granatów") powstała na Wydziale Fizyki Uniwersytetu Kazimierza Wielkiego w Bydgoszczy. Jej promotorem jest prof. dr hab. Yuriy Zorenko, a drugim promotorem dr hab. inż. Michał Pakuła, profesor UKW. Rozprawa jest napisana w języku angielskim i liczy 130 stron, z tego dobrze dobrana bibliografia zajmuje strony od 117 do 130. Doktorat podzielony jest na siedem rozdziałów (*Chapters*), które poprzedza *Introduction*, a kończy nienumerowany *General Conclusions* oraz wspomniane już *References*. Na stronie 8 autor przedstawia listę skrótów (*Abbreviations*), co zawsze jest pomocne w czytaniu, a szczególnie przydatne przy tak obszernej pracy. Prezentację wyników kończą wnioski (*General Conclusions*). Także rozdziały kończą się podsumowaniem i konkluzjami. Można stwierdzić, układ pracy jest typowy dla doktoratów. Tematyczny podział na rozdziały jest logiczny. Dzięki temu tekst rozprawy dobrze się czyta, a śledzenie biegu myśli i prezentowanych analiz jest łatwe. Fakt, że wyniki są już opublikowane także odczuwa się w trakcie czytania, gdyż praca jest merytorycznie dopracowana, a wyniki całościowo zinterpretowane. Rozprawa zawiera 71 rysunków oraz 11 tabel, co także znakomicie ułatwia jej czytanie i śledzenie toku myśli i analizy rezultatów przez autora. Lista cytowań to 166 pozycji.

Doktorat powstał w ramach Szkoły Doktorskiej funkcjonującej na UKW w Bydgoszczy, a realizowane badania były wsparte finansowo przez Narodowe Centrum Nauki (NCN) w ramach grantów #2017/25/B/ST8/02932 "*Novel phosphor converters for high power white light emitting diodes based on the ceramics, single crystalline films and hybrid epitaxial structures of mixed garnet compounds*" oraz #2018/31/B/ST8/03390 "*Advanced scintillation and thermoluminescence detectors based on the epitaxial structures of garnet and orthosilicate compounds*". Pan Anton Markovskiy w jednym był wykonawcą, a w drugim stypendystą.

Opinia o merytorycznej zawartości rozprawy doktorskiej

Rozprawę otwiera wspomniane już *Introduction*, w którym autor nakreśla powody zainteresowania grupą związków nazywanych granatami, słusznie podkreślając w szczególności ich chemiczną stabilność i odporność luminescencji jonów Ce^{3+} na wygaszanie temperaturowe. W tym kontekście Autor przywołuje poszerzające się spektrum aplikacji granatów aktywowanych jonami Ce^{3+} . Już w tej

części Pan Markovskiy wskazuje potrzebę poszerzenia badań nad luminescencyjnymi właściwościami granatów o zwykle pomijany problem ich mechanicznych, a szczególnie elastycznych właściwości, podkreślając ich znaczenie w aplikacjach związanych z oświetleniem bazującym na rozwiązaniach wykorzystujących LEDowe źródła światła. Zgadza się, że to problem istotny, w szczególności, gdy myślimy o długookresowym wykorzystywaniu takich źródeł światła białego. Zakłada się wszak, że na przykład LEDowe oświetlenie stosowane we współczesnych samochodach powinno wystarczyć na cały okres typowego użytkowania auta. Nie powinno być więc krótsze niż 10 lat, a raczej sięgać 15 lat. W przypadku LEDowych źródeł białego światła dużej mocy, temperatury, które osiąga luminofor mogą łatwo osiągnąć, a nawet przekraczać 200 °C, a ponadto nagrzewanie i chłodzenie mają dużą dynamikę i dużą częstotliwość. To warunki, które stawiają luminoforom niełatwe wymagania.

W drugiej części *Introduction* autor prezentuje cele podjętych badań (*Research goals*). Szkoda, w mojej ocenie, że nie zostały one wyłączone do osobnego punktu, tak by były widoczne w spisie treści. To przecież bardzo ważny element doktoratu. Autor opisowo określił cele jako związane z badaniami strukturalnych, elastycznych, luminescencyjnych i fotokonwersyjnych właściwości aktywowanych jonami Ce^{3+} wybranych granatów wytworzonych w formie monokrystalicznych struktur epitaksjalnych. Pan Markovskiy podkreśla przy tym, że badania miały przynieść pogłębioną wiedzę i zrozumienie problematyki różnorodnych właściwości granatów w systemach konwertujących światło. Autor wskazuje, że jego badania były ukierunkowane na monokrystaliczne filmy wytworzone techniką epitaksjalną.

Rozwijając temat celów pracy, Autor prezentuje listę 9 zadań naukowych, na które podzielił planowane badania. Jest to logiczny ciąg planowanych zdarzeń zaczynających się wytworzeniem różnych materiałów w formie monokrystalicznych filmów o strukturze granatów, a kończący się badaniami fizykochemicznymi, w tym badaniami właściwości luminescencyjnych i elastycznych.

Przedmiotem badań były monokrystaliczne filmy granatów LuAG, TbAG i $Tb_{1.5}Gd_{1.5}AG$ domieszkowane Ce^{3+} oraz określane przez autora jako kompozyty bazujące na LuAG, TbAG i $Tb_{1.5}Gd_{1.5}AG$ także aktywowane jonami Ce^{3+} na poziomie podłoża. Tego typu luminofory są szczególnie atrakcyjne dla technologii nazywanej w literaturze anglojęzycznej *Planar-Chip-Level Conversion*, co moglibyśmy w języku polskim określić jako „LEDy z konwersją na luminoforze planarnym”. Bardzo ważną cechą tego rozwiązania jest fizyczne oddzielenie niebieskiej diody LED od luminoforu, który wznosi się nad półprzewodnikowym chipem. Daje to większe możliwości usuwania ciepła powstającego na tych dwóch elementach, a co dla białych diod wysokich mocy jest kluczowe.

Materiały do badań zostały wytworzone metodą wzrostu epitaksjalnego Cieńskich, monokrystalicznych warstw na podłożach monokryształów YAG lub YAG:Ce. Do badań fizykochemicznych Pan Anton Markovskiy wykorzystywał techniki rentgenowskich badań strukturalnych (XRD), skaningowej transmisyjnej mikroskopii elektronowej (TEM i STEM), mikroskopię akustyczną oraz zestaw technik luminescencyjnych uzupełnionych pomiarem elektronowych widm absorpcyjnych. Metody badawcze zostały prawidłowo dobrane do realizacji celów badań. Obecność w tym zestawie mikroskopii akustycznej jest bardzo oryginalnym, a dobrze uzasadnionym, uzupełnieniem.

Podjęte badania wpisują się w problematykę aktualnych problemów naukowych, których lepsze wyjaśnienie i zrozumienie pozwoli rozwijać technologię i inżynierię materiałową w obszarach bardzo istotnych dla rozwoju naszej cywilizacji, w tym energooszczędnych technologii generacji światła białego dla rosnącej liczby zaawansowanych aplikacji. Nie ulega dla mnie wątpliwości, że temat rozprawy doktorskiej Pana Markovskiyego jest naukowo aktualny i ambitnie zdefiniowany co do zakresu zaplanowanych i zrealizowanych badań.

Już sama technologia wytwarzania warstw monokrystalicznych jest trudna, kontrola składu chemicznego powstającego materiału, w szczególności stężenia aktywatora, także nie jest prosta, a bardzo istotna, gdyż jednorodność stężenia ma zasadnicze znaczenia tak dla badań podstawowych, jak i w przypadku materiałów wytwarzanych dla celów komercyjnych. Docieklivość prowadzonych badań oraz krytyczna analiza wyników przyczyniły się do powstania wartościowej naukowo rozprawy doktorskiej o dużym wkładzie merytorycznym do światowej nauki w obszarze wytwarzania i zrozumienia działania monokrystalicznych luminoforów na bazie granatów. W tym kontekście, recenzowany doktorat jest bardzo wartościowym i oryginalnym dokumentem naukowym.

W rozprawie Autor przedstawia i solidnie wyjaśnia swój wkład w powstanie rozprawy, w szczególności w realizację badań fizykochemicznych, ich analizę i syntezę. Nie ulega wątpliwości, że doktorat został wykonany przez Autora, a wkład Promotorów oraz współpracowników nie wykracza za naturalny w przypadku badań realizowanych we współpracy z grupą naukowców. W pewnym sensie jest to przykład realizacji badań na bardzo wysokim poziomie naukowym właśnie dlatego, że dobrze zorganizowana współpraca pozwoliła na uzyskanie szerszego spektrum wyników badań fizykochemicznych, a tym samym bardziej rzetelnego wyjaśnienia właściwości badanych materiałów. Efektem jest 6 publikacji naukowych, które ukazały się w ważnych czasopismach: *Journal of Alloys and Compounds*, *Crystal Engineering Communication* (dwie), *Crystals (MDPI)*, *Journal of Luminescence*, *Physica Status Solidi - Rapid Research Letters*. Są to rozpoznawane czasopisma o charakterze specjalistycznym. We wszystkich tych publikacjach, Pan Anton Markovskiy jest pierwszym autorem. Autor jest też współautorem aplikacji patentowej z 2019 r. o numerze EP19213887A opublikowanej w 2021 r. pod numerem EP3831911A1. Ponadto, jest on współautorem 9 innych publikacji, z podobnej tematyki, ale wyniki w nich prezentowane nie są częścią recenzowanego doktoratu. Uzupełnieniem dorobku Autora jest 8 prezentacji konferencyjnych, wszystkie na konferencjach międzynarodowych.

Przed prezentacją wyników i ich analizą, Autor wprowadza czytelnika w tematykę rozprawy doktorskiej. Najpierw prezentuje dane odnośnie struktury krystalicznej granatów oraz literaturowe dane o luminescencji jonów Ce^{3+} w granatach. Prezentacja ta jest rzetelna i klarowna, choć Autor uprościł problem domieszkania granatów jonami lantanowców twierdząc na dole strony 19, że jony ziem rzadkich okupują – jedynie, jak wynika z tekstu, choć to słowo nie pada wprost – lokalizację określaną w literaturze jako {A}, czyli największego kationu w triadzie {A}, {B} i {C}. To jednak uproszczenie, bo także pozycja {B} bywa podstawiana przez jony lantanowców. Jest na ten temat trochę literatury. Co więcej, we wspólnej publikacji chińskich i holenderskich autorów [Hongde Luo, Lixin Ning, Yuanyuan Dong, Adrie J. J. Bos, and Pieter Dorenbos, "Electronic Structure and Site Occupancy of Lanthanide-Doped $(Sr,Ca)_3(Y, Lu)_2Ge_3O_{12}$ Garnets: A Spectroscopic and First-Principles Study", *J. Phys. Chem. C*, 2016, 120, 28743-28752, DOI: 10.1021/acs.jpcc.6b09077] pada wniosek, że w granacie $Sr_3Y_2Ge_3O_{12}:Ce$ aktywator, Ce^{3+} , chętniej podstawia pozycję Y^{3+} , niż Sr^{2+} a więc lokalizację {B}. Osobiście nie podzielam wniosku wysnutego w tej pracy, ale przywołuję ją tutaj jako istotną dla dyskusji na temat lokalizacji domieszek lantanowców w strukturze granatów. Warto, by Autor rozprawy doktorskiej podjął ten temat i ustosunkował się krótko do tych uwag w trakcie obrony. Ponadto, w tej części doktoratu spodziewałbym się znaleźć odniesienie do pierwszej publikacji wskazującej na potencjał aplikacyjny YAG:Ce, której autorami byli G. Blasse i A. Bril. Ukazała się w roku 1967 w *Applied Physics Letters*, vol. 11, str. 53-55; <https://doi.org/10.1063/1.1755025>. Ponadto, przedstawiając model Mott'a i Seitz'a Autor nie przywołuje żadnej literatury. To oczywiście usterki, na które zwracam uwagę, także po to by w przyszłych tekstach Autor pilniej zwracał uwagę na tego typu wymagania. Biorąc pod uwagę merytoryczną zawartość tej części stwierdzam, że jest napisana prawidłowo, z pewnymi uproszczeniami, ale na akceptowalnym poziomie.

W dalszej części *Introduction*, Autor wskazuje m.in. na problemy białego oświetlenia LEDowego wykorzystującego emisję diody w zakresie około 400 nm (tzw. *near-UV diode*) sprzężonej z trzema luminoforami emitującymi w zakresie niebieskim, zielonym i czerwonym widma. Autor w szczególności podkreśla problemy związane z reabsorpcją światła emitowanego np. przez niebieski luminofor, przez luminofory zielony i czerwony. To ważny problem, ale stosunkowo skutecznie może być rozwiązany przez warstwowy układ luminoforów, w którym emiter niebieski jest nad emiterami zielonym i czerwonym. Nie można więc powiedzieć, że problem jest nierozwiązalny. Są to raczej nieścisłości, czy uproszczenia w opisie niż błędy, ale daje się zauważyć tendencję Autora do upraszczania opisów i analiz na tyle istotny, że traci on też możliwość pełniejszej dyskusji złożonych problemów odnoszących się do białego oświetlenia LEDowego. Stosowane dotychczas rozwiązania nie są idealne, są z nimi związane problemy i właśnie takie badania jak przedstawione w doktoracie Pana Antona Markovskiyego służą rozwijaniu i poprawianiu tej technologii.

W rozdziale #2 Autor przybliżył tematykę wzrostu warstw epitaksjalnych na podłożach. Technika obrazuje Rysunek 2.1 prezentujący schemat urządzenia do tego celu. Moją ciekawość wzbudza kształt tygla, w którym znajduje się stopiona faza. Na rysunku jest to tygiel rozszerzający się od dołu do góry. Aby obniżyć parowanie topnika, a jest to problem istotny, lepiej sprawdziłby się tygiel zwężający się od dołu do góry. Byłbym ciekaw, jaki kształt ma tygiel w realnym urządzeniu – czy taki jak na Rysunku 2.1?

Trzeba podkreślić, że optyczna jakość uzyskanych materiałów jest bardzo wysoka. Co prawda nie zaskakuje to, gdyż bydgoskie laboratorium znana jest w świecie z bardzo dobrego opanowania technologii wytwarzania warstw epi, ale każdy nowy materiał, to zawsze nowe wyzwania i potrzeba optymalizacji szczegółów procesu. W tym zakresie Autor osiągnął poziom światowy uzyskując następujące serie wysokiej jakości optycznej materiałów do badań:

1. Monokrystaliczne warstwy/filmy o składzie LuAG:Ce, TbAG:Ce, Tb_{1.5}Gd_{1.5}AG:Ce otrzymane na podłożu monokryształu YAG;
2. Monokrystaliczne kompozyty o składzie cienkiej warstwy LuAG:Ce, TbAG:Ce, Tb_{1.5}Gd_{1.5}AG:Ce otrzymane na podłożu monokryształu YAG:Ce.

W rozdziale #3 Pan Anton Markovskiy przybliżył stosowane techniki pomiarowe. Zwykle robi to obszernie wyjaśniając nie tylko fizykę zachodzących procesów, ale także szereg technicznych rozwiązań, które pomagają uzyskać precyzyjniejszą informację z przeprowadzanych pomiarów. Chwilami ma się wrażenie, że niektóre techniki są opisane aż nadmiernie szczegółowo. Na przykład spektroskopia absorpcyjna, a także luminescencyjna są opisane na poziomie podręcznika dla studentów. Mam wrażenie, że w tym przypadku Autor zrobił to nadmiernie elementarnie.

Zaplanowane badania zostały w całości zrealizowane, a zgromadzony materiał naukowy oraz jego solidna, merytoryczna interpretacja są wartościowym wkładem do nauki o materiałach, w szczególności o zarządzaniu procesami luminescencyjnymi wykorzystując inżynierię materiałową. Zapoznawszy się z wynikami badań uważam, że ich jakość i znaczenie uzasadniałyby publikację w czasopiśmie o jeszcze wyższej randze, niż to się ostatecznie stało. Do najbardziej wartościowych rezultatów zaprezentowanych w rozprawie zaliczam:

1. Udana opracowanie metody i szczegółowych parametrów wytwarzania złożonych, warstwowych, monokrystalicznych materiałów o strukturze granatu wykorzystujących warstwy epitaksjalne o różnych składach chemicznych;
2. Wykorzystanie różnorodnych technik charakteryzacji materiałów, w tym XRD, TEM i STEM, EDS, elektronową spektroskopię absorpcyjną i luminescencyjną, w tym z wykorzystaniem promieniowania katodowego i promieni X oraz całościową spójną interpretację uzyskanych danych eksperymentalnych;

3. Scharakteryzowanie wpływu niezgodności wielkości komórek elementarnych podłoża i warstwy epi na tworzenie się warstwy przejściowej i wykazanie jej odmiennych właściwości optycznych;
4. Przeprowadzenie po raz pierwszy dla monokrystalicznego, warstwowego YAGu badań techniką mikroskopii akustycznej i pokazanie różnic między jednowarstwowym YAGiem, a wersjami dwuwarstwowymi;
5. Przeprowadzenie pełnej charakterystyki układów konwertujących promieniowanie źródła LEDowego i policzenie najważniejszych parametrów takich układów, w tym wskaźnika oddawania barw – CRI, parametru wydajności świetlnej – LE dla układów wykorzystujących luminoforesy z aktywną warstwą epi, jak i kompozytowe, w których aktywne luminescencyjne jest także aktywowane, monokrystaliczne podłoże.

Warto podkreślić, że szereg badań wykonano na materiałach wcześniej nie będących przedmiotem badań naukowych, nawet rozpoznawczych. Tym bardziej należy docenić bardzo obszerne i solidnie zrealizowane badania i poważną interpretację ich rezultatów. Doktorat Pana Antona Markovskiego wnosi bardzo duży, wartościowy wkład do nauki światowej.

W tak dużym tekście czytelnik znajdzie słabości. W większości nie są to merytorycznie istotne usterki i nie obniżają realnej wartości rozprawy doktorskiej. Poniżej przedstawiam listę kilku takich usterek:

Strona 21: Zdanie „*To describe the luminescence of ions in the crystal matrix, it is convenient to use the electronic (Fig. 1.3a)*” wydaje się „urwane”, jakby brakowało mu zakończenia. Powinno mieć dalszy ciąg, np.: „*...structure of electronic levels of the dopant and bands of the host*”.

Strona 34: współczynniki R_1 - R_4 są opisane jako stosunki nazwane przez Autora „*mole weights*”. Mam wątpliwości jak rozumieć to wyrażenie. Dla jasności zapisu proponowałbym używać określeń typu: liczba moli lub masa (*number of moles* albo *mass of an ingredient*), a w konsekwencji także stosunek liczby moli (*molar ratio*) lub stosunek mas składników (*mass ratio*). Autor używa określenia „*molar ratio*” nieco dalej w tekście, ale to, wraz z wątpliwościami, o których powyżej pisałem, raczej nie pomaga w jednoznacznym rozumieniu bardzo ważnych wartości współczynników R_1 - R_4 .

Strona 38: o granatach kompozytowych Autor pisze, że ich typowa wielkość to 0.5x0.5 mm (!) a grubość 0.5 lub 1 mm. Przyпускаjam, że grubość jest podana prawidłowo, ale pozostałe dwa wymiary wydają się o rząd zmniejszone, czyli że powinno być 5x5 mm lub 0.5x0.5 cm. To oczywiście moje zgadywanie, więc proszę o komentarz i wyjaśnienie.

Strona 94: kąt *theta* w badaniach strukturalnych należy pisać małą grecką literą θ , a nie dużą. Autor wykorzystuje... obydwie rozwiązania – na przykład na Rys. 6.9. jest θ , a na Rys. 6.15. Θ .

Podsumowanie i konkluzje

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska jest bardzo wartościowym opracowaniem, o dużym ładunku nowości i oryginalności naukowej. Fakt, że jest oparta na 6 publikacjach pokazuje szeroki zakres zrealizowanych badań. Rozprawa wnosi cenną i oryginalną wiedzę do badań materiałowych i do inżynierii materiałów, a szerokie badania fizykochemiczne czynią doktorat Antona Markovskiego jednoznacznie multidyscyplinarnym.

Nie ulega dla mnie żadnej wątpliwości, że rozprawa doktorska Pana mgra Antona Markovskiego zatytułowana „*Optical and mechanical properties of phosphor converters for white LEDs based on the single crystalline films and single crystals of garnets*” spełnia warunki określone ustawą Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce z dnia 20 lipca 2018 r. (z późniejszymi zmianami) oraz w rozporządzeniu Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego z dnia 30.01.2018 r. w sprawie szczegółowego trybu przeprowadzania czynności w przewodzie doktorskim, w postępowaniu habilitacyjnym oraz w

postępowaniu o nadanie tytułu profesora (Dz. U. 2018, poz. 261). Wnoszę o dopuszczenie mgra Antona Markovskyiego 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 Pana mgra Antona Markovskyiego. Uzasadnieniem dla wyróżnienia są szczególnie szerokie i rzetelnie przeprowadzone badania dużej liczby wysokiej jakości optycznej warstwowych luminoforów monokryształicznych wybranych granatów oraz wieloaspektowa analiza uzyskanych rezultatów. Rezultaty badań stanowią bardzo istotny i oryginalny wkład w rozwój badań nad materiałami luminoforowymi.

Eugeniusz Zych