

Title of doctoral dissertation: **Double perovskites Ba_2MgWO_6 and $\text{La}_2\text{MgTiO}_6$ doped with Eu^{3+} , Nd^{3+} and Er^{3+} - synthesis, structure, and optical properties** (In the form of thematically coherent series of articles published in scientific journals)

The author: MSc Eng. Thi Hong Quan Vu

Supervisor: Prof. dr hab. inż. Przemysław Jacek Dereń

Auxiliary supervisor: Dr. Dagmara Stefańska

Date: 23 September, 2022

STRESZCZENIE

Powszechnie wiadomo, że szybki rozwój nauki i techniki wymaga nowych materiałów. Matryce o strukturze podwójnego perowskitu należą do najintensywniej badanych związków ze względu na swoje interesujące właściwości chemiczne i fizyczne, a możliwość modyfikowania składu próbki znacząco zwiększa ich potencjał aplikacyjny. Ba_2MgWO_6 (BMW) i $\text{La}_2\text{MgTiO}_6$ (LMT) to nowe materiały o strukturze podwójnego perowskitu, których właściwości spektroskopowe nie zostały jeszcze zbadane. Na początku 2019 roku, kiedy zaczynałam badania naukowe do niniejszej dysertacji, w literaturze można było znaleźć 19 publikacji na temat BMW i 9 publikacji na temat LMT. Jednak autorzy tych publikacji skupili się głównie na właściwościach strukturalnych, dielektrycznych, obliczeniach teoretycznych i metodach wytwarzania ceramiki do zastosowań w komunikacji bezprzewodowej i mobilnej. Jedynie w 2 artykułach raportowano właściwości spektroskopowe BMW i LMT domieszkowanych jonami lantanowców (Ln^{3+}) syntezowanych tradycyjną metodą syntezy w ciele stałym.

Celem pracy było otrzymanie związków BMW i LMT metodą chemii mokrej, w tym przypadku metodą współstrącania. Badane matryce były pojedynczo domieszkowane trzema wybranymi jonami lantanowców (Ln^{3+}), w tym jonami neodymu (Nd^{3+}), europu (Eu^{3+}) i erbu (Er^{3+}).

Do scharakteryzowania struktury i morfologii próbek wykorzystano rentgenowski dyfraktogram proszkowy (XRD) oraz skaningową mikroskopię elektronową (SEM). Okazało się, że dyfraktogramy XRD wszystkich próbek były zgodne ze wzorcami. Potwierdzono również, że BMW krystalizował w strukturze regularnej (grupa przestrzenna $Fm-3m$ (225)), podczas gdy LMT posiadał strukturę rombową (grupa przestrzenna $Pbnm$ (62)).

Właściwości spektroskopowe wszystkich próbek zbadano za pomocą widm absorpcji, wzbudzenia, oraz emisji w szerokim zakresie temperatur od 80 K do 600 K. Dynamikę luminescencji zweryfikowano za pomocą modelu Inokuti-Hirayama. Dodatkowo obliczono parametry Judda-Ofelta dla jonów Eu^{3+} . Analiza optyczna wykazała, że otrzymane materiały można skutecznie wzbudzić nie tylko promieniowaniem UV (266 nm) poprzez matrycę, ale także wykorzystując typowe przejścia $4f-4f$ aktywatora.

Co więcej, wyznaczono optymalne stężenie domieszek, wykazujących najbardziej intensywną emisję. Ponadto, oceniono stabilność termiczną reprezentatywnych próbek oraz wyznaczono temperaturę wygaszania luminescencji. Wyjaśniono mechanizm termicznego wygaszania luminescencji i oszacowano efektywność transferu energii z matrycy do domieszek. Zbadano również interakcję pomiędzy jonami, w których dochodzi do wygaszania stężeniowego.

Obliczone współrzędne chromatyczne emisji BMW:Er^{3+} przedstawiono na diagramie CIE 1931. Na podstawie poziomów sprzężonych termicznie, poziomów niesprzężonych oraz zależności między emisją matrycy i domieszki zweryfikowano wszystkie próbki pod kątem zastosowania jako sensory temperatury.

W trakcie prowadzonych badań otrzymano wiele ciekawych wyników. Pierwszą obserwacją było unikalne widmo emisji jonów Eu^{3+} wbudowanych w matrycę BMW. Widmo charakteryzowało się dominacją przejścia typu dipola magnetycznego wraz ze składowymi wibronowymi jako konsekwencja lokowania się jonów Eu^{3+} w pozycję Mg^{2+} o wysokiej, oktaedrycznej symetrii.

Inną ciekawą obserwacją był asymetryczny kształt widma emisji matrycy BMW:Eu^{3+} wynikający z obecności regularnych i nieregularnych grup WO_6 . Co ciekawe, stosunek intensywności tych pasm, zmieniał się w funkcji temperatury i silnie zależał od zastosowanej metody syntezy. W przypadku próbki otrzymanej metodą mechaniczno-chemiczną, widmo emisji zarejestrowane w temperaturze pokojowej, składało się jedynie z pasma grupy nieregularnej. W celu wyjaśnienia tego zjawiska skonstruowano schemat energetyczny uwzględniający skorygowaną pozycję energii poziomów regularnych i nieregularnych grup WO_6 , jak również poziomów energetycznych jonów Eu^{3+} . Zbadano wpływ metody syntezy na morfologię, wielkość ziarna, proces transferu energii i właściwości termometryczne BMW domieszkowanego jonami Eu^{3+} .

Ponadto, ze względu na występowanie procesu termalizacji wyżej leżących poziomów jonów Nd^{3+} i Er^{3+} w badanych materiałach, wykorzystano ich niesprężone i termicznie sprężone poziomy energetyczne do zaprojektowania termometrów optycznych. Uzyskane czułości względne $0,83\%K^{-1}$ dla LMT:Nd^{3+} , $2,98\%K^{-1}$ dla LMT:Er^{3+} oraz $2,78\%K^{-1}$ dla BMW:Er^{3+} wykazały potencjał aplikacyjny badanych związków w zakresie termometrii optycznej.

Moja praca jest zbiorem 6 artykułów opublikowanych w czasopismach naukowych o wysokim współczynniku oddziaływania. Czasopisma te również posiadają wysokie noty w ocenie Ministra Edukacji i Nauki. Rozprawa składa się z 8 rozdziałów:

- **Pierwszy rozdział** to wprowadzenie, które przedstawia ogólny stan wiedzy na temat materiałów o strukturze perowskitu/podwójnego perowskitu. Zdefiniowano tam również główny cel pracy.
- **Rozdział drugi** to część teoretyczna, w której scharakteryzowano jony lantanowców i przedstawiono właściwości spektroskopowe wybranych domieszek, przybliżono teorię Judda-Ofelta, transfer energii i model Inokuti-Hirayama. Opisano również strukturę badanych matryc, metody otrzymywania materiałów luminescencyjnych oraz podstawowe założenia termometrii luminescencyjnej.
- **Rozdział trzeci** to część eksperymentalna obejmująca prekursory, przygotowanie próbki i pomiary.
- **Rozdział czwarty** przedstawia najważniejsze wyniki zawarte w 6 publikacjach naukowych, w tym deklarację wkładu autora, kopie publikacji oraz materiały pomocnicze w formie suplementu.
- **Rozdział piąty** to wnioski.
- **Rozdział szósty** dotyczy dorobku naukowego autora w trakcie studiów doktoranckich.
- **Rozdział siódmy** to bibliografia.
- **Ostatni rozdział** to kopie oświadczeń współautorów.