

Rzeszów 2022-12-16

Dr hab. Robert Pązik Prof. UR

RECENZJA

Rozprawy doktorskiej mgr inż. Thi Hong Quan Vu pod tytułem:

Double perovskites Ba_2MgWO_6 and La_2MgTiO_6 doped with Eu^{3+} , Nd^{3+} and Er^{3+} - synthesis, structure and optical properties

Pani mgr inż. Thi Hong Quan Vu przedstawiła do niniejszej recenzji rozprawę doktorską w formie tematycznie powiązanej serii artykułów naukowych poprzedzonych krótkim i przystępnym autoreferatem zawierającym wszystkie niezbędne informacje pozwalające na łatwe wprowadzenie czytelnika w tematykę rozprawy. Praca została wykonana w Instytucie Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych im Włodzimierza Trzebiatowskiego Polskiej Akademii Nauk we Wrocławiu. Promotorem był Pan Prof. Dr hab. inż. Przemysław Dereń oraz Pani dr Dagmara Stefańska, która pełniła rolę promotora pomocniczego. Warto podkreślić, że autoreferat jest napisany w całości w języku angielskim. Praca podzielona została w sposób klasyczny na część teoretyczną poprzedzoną wprowadzeniem (dwa rozdziały) liczące 30 stron oraz część właściwą skupioną na badaniach własnych (118 stron). Dysertację kończy opis najważniejszych wyników przedstawionych w zbiorze spójnych tematycznie publikacji naukowych (6 pozycji) wraz z listą najważniejszych osiągnięć, spisem literatury obejmującej 149 pozycji, a także kopiami oświadczeń opisujących wkład intelektualny współautorów oraz załącznik z listą skrótów, rysunków i tabel. Całość autoreferatu wraz z kopiami artykułów liczy 189 stron.

Cele pracy (pięć) przedstawiono na stronie 22 dysertacji wraz z podaniem przekonującego uzasadnienia do każdego z nich. Główny ciężar pracy oscyluje wokół syntezy materiałów z rodziny



podwójnych perowskitów Ba_2MgWO_6 (BMW) oraz La_2MgTiO_6 (LMT) domieszkowanych trójodwartnymi kationami lantanowców (Nd^{3+} , Eu^{3+} , Er^{3+}) w celu uzyskania materiałów wykazujących zjawisko luminescencji wraz z charakterystyką właściwości fizykochemicznych (badania strukturalne XRD, badania mikrostruktury SEM, charakterystyka właściwości optycznych – pomiary absorpcji odbiciowej, widm wzbudzenia emisji, emisji oraz kinetyki luminescencji). Autorka skupia się na badaniach podstawowych w zakresie metody syntezy (techniki współstrącania i mechanochemiczna) wybranych matryc krystalicznych oraz charakterystyce ich właściwości luminescencyjnych po aktywacji wybranymi kationami ziem rzadkich. Aspekt związany z praktycznym wykorzystaniem również jest obecny i przewija się jako jeden z głównych wątków w większości prac cyklu, a dotyczy zastosowania wybranych substancji w termometrii emisyjnej. Zarówno wybór kierunku badań podstawowych oraz wskazanie możliwości bezpośredniego zastosowania praktycznego uważam za ważny i aktualny. W szczególności poszukiwanie nowych materiałów luminescencyjnych, które mogą umożliwić dokładny, bezinwazyjny i bezkontaktowy pomiar temperatury ma ogromne znaczenie w różnych gałęziach przemysłu w tym również biomedycznym i cieszy się sporym zainteresowaniem wielu grup badawczych.

Efektownością badań własnych jest 6 artykułów naukowych opublikowanych w recenzowanych czasopiśmie specjalistycznych o zasięgu międzynarodowym w tym dwa w *Materials* (IF – 3,623), *Scientific Reports* (IF – 4,379), *Dalton Transactions* (4,39), *Journal of Alloys and Compounds* (5,316) oraz *Sensors and Actuators* (IF – 3,407). Całkowity współczynnik oddziaływania prac ujętych w rozprawie wyniósł 24,738 (760 pkt MEiN), który uważam za bardzo dobry. Ważnym aspektem jest również dywersyfikacja wydawców spośród, których wyróżnić można *Elsevier*, *RSC* oraz *Nature Portfolio* co sprzyja zwiększeniu zasięgu potencjalnych czytelników. W pięciu z nich Pani mgr inż. jest pierwszym autorem, co świadczy o wiodącej roli autorki we wkład intelektualny oraz jej samodzielności, która potwierdzona została stosownymi oświadczeniami od współautorów.



Chciałbym zwrócić także uwagę, że badania Pani mgr inż. T.H.Q. Vu realizowane były przy wsparciu środków zewnętrznych pozyskanych z Narodowego Centrum Nauki (Opus 13), którego jak mniemam była jednym z kluczowych wykonawców. Wydaje mi się, że być może przez roztargnienie zapomniała w podziękowaniach umieścić również informacje o swoim projekcie Preludium. Ciekawym elementem jest również *resume* autorki, która podjęła tematykę badawczą w zupełnie innym obszarze niż w trakcie realizacji pracy inżynierskiej oraz magisterskiej, co świadczy o tym, że doktorantka nie boi się wyzwań. Sama praca doktorska ma charakter interdyscyplinarny i wymagała przyswojenia sporego zakresu wiedzy z chemii (techniki syntezy materiałów), fizyki ciała stałego (charakterystyka właściwości luminescencyjnych) oraz inżynierii materiałowej (modyfikacje materiałów wraz z badaniem wpływu różnych parametrów na istotne właściwości fizykochemiczne). Dorobek naukowy doktorantki obejmuje także osiem publikacji, które oznaczone zostały jako te nie związane bezpośrednio z tematyką rozprawy chociaż jak można zauważyć minimum cztery z nich mogłyby być z powodzeniem w cykl włączone. Interesujące jest zatem dla mnie dlaczego autorka nie zdecydowała się ich dołączyć. Oprócz wspomnianych pozycji literaturowych uzyskała kilka nagród za działalność naukową przyznane przez INTiBS PAN oraz organizatorów konferencji. Była uczestniczką ośmiu konferencji naukowych podczas, których poddała krytyce wyniki swoich badań. Znakomita większość komunikatów, bo aż dziewięć, była przedstawiona w formie prezentacji ustnych. Istotnym element jest również fakt, że jest kierownikiem projektu Preludium zo fundowanego przez NCN, a więc posiada bezpośrednio doświadczenie związane z aplikowaniem i zarządzaniem badaniami w ramach ściśle określonych ramach czasowych. Uważam, że dorobek naukowy Pani mgr inż. Vu jest na tym etapie kariery bogaty i zasługuje na wyróżnienie. Świadczy to, również o dobrej opiece obu promotorów i wpojeniu dobrych wzorców, a także dużej samoświadomości doktorantki w zakresie kształtowania własnego rozwoju naukowego. Fakt, wykonywania pracy doktorskiej w innym kraju niż pochodzenie również jest istotny, bo wiąże się



z umiędzynarodowieniem i element ten w CV jest silnie zarysowany i nie wymaga żadnego dodatkowego komentarza.

Poziom badań naukowych oceniam wysoko, w szczególności charakterystykę właściwości spektroskopowych otrzymanych luminoforów, która jest szczegółowa i wielowątkowa. Natomiast część związana z preparatyką próbek i charakterystyką właściwości strukturalnych oraz morfologicznych oparta jest raczej o standardową metodologię między innymi rentgenowską dyfrakcją proszkową (XRD) czy też skaningową mikroskopię elektronową (SEM). Odczuwam niedosyt związany z brakiem wyników spektroskopii Ramanowskiej i podczerwieni (FT-IR), które mogłyby wzbogacić wiedzę z zakresu badań strukturalnych uzyskanych materiałów. Również, zabrakło informacji na temat sposobu weryfikacji końcowej zawartości kationów lantanowców w próbkach chociażby z użyciem techniki SEM-EDS czy też ICP-OES zważywszy, że stężenie domieszki jest wykorzystywane w kontekście wyznaczania parametrów transferu energii w ramach modelu Inokuti-Hirayama. Właściwie spośród wszystkich załączonych prac cyklu tylko w jednej dotyczącej LMT z Er^{3+} wykonano analizę składu pierwiastkowego.

Za najistotniejsze wyniki uzyskane przez doktorantkę uważam przed wszystkim opracowanie metody syntezy podwójnych perowskitów za pomocą techniki współstrącania, która jednocześnie umożliwia swobodne domieszkowanie wybranych matryc kationami lantanowców w szerokim zakresie stężeń, szczegółowe zbadanie właściwości luminescencyjnych wybranych matryc oraz wskazanie potencjalnych zastosowań opracowanych materiałów w termometrii emisyjnej. Interesującym odkryciem jest wykazanie iż LMT w zaproponowanej strategii otrzymywania krystalizował w układzie ortorombowym, określenie położenia obsadzanych pozycji krystalograficznych przez kationy ziem rzadkich w obu materiałach, propozycję wyjaśnienia mechanizmu transferu energii w układzie opartym o BMW oraz wykazanie użyteczności zastosowania BMW i LMT w termometrii emisyjnej.



Oceniając autoreferat doktorantki od strony edytorskiej, to nie ustrzegła się ona kilku niedoskonałości w zakresie językowym, występują błędy gramatyczne i literówki, ale charakter tych błędów nie wpływa na końcową ocenę pracy stąd też nie będę ich w swojej recenzji wymieniał. Dobrą radą na przyszłość jest zwrócenie większej uwagi na ten aspekt pisania. Natomiast jeśli chodzi o zakres merytoryczny pracy to chciałbym aby Pani Mgr inż. ustosunkowała się do kilku problemów, które zwróciły moją uwagę:

(1) wykorzystanie anglojęzycznego określenia *alien* w kontekście obecności faz współistniejących i traktowanych jako zanieczyszczenie, raczej w literaturze używa się określenia *impurity*. Hasło to przewija się w większości prac, ale widocznie żaden z recenzentów nie miał z tym większych problemów, chociaż osobiście uważam, że nie jest to trafne określenie.

(2) strona 42, nie do końca rozumiem stwierdzenie użyte przez autorkę *Besides a large amount of water will be wasted if there is no circulation setup* w kontekście techniki hydrotermalnej/solwotermalnej, gdyż w przypadku obu metod wykorzystuje się układy zamknięte z cyrkulacją wody chłodzącej lub bez zależnie od konstrukcji reaktora do syntezy.

(3) W części eksperymentalnej wspomina Pani, że jako źródło neodymu i erbu wykorzystano ich odpowiednie tlenki. Brak jest w tej części informacji w jakiej końcowej formie zostały one użyte w syntezie. Natomiast w pracy opisywanej w punkcie 4.3. i 4.6. czytamy, że tlenek erbu był rozcieńczony w roztworze kwasu azotowego (65%) cytując *Afterwards erbium oxide was diluted in nitric acid...* Jaką faktyczną reakcję chemiczną Pani przeprowadziła? I druga uwaga, użycie bezpośrednio stężonego kwasu azotowego do tej reakcji nie jest zbyt rozsądne i w przypadku stosowania większych ilości tlenku erbu może być bardzo niebezpieczne. Ta sama uwaga dotyczy również pracy opisywanej w punkcie 4.5 z użyciem tlenku neodymu.

(4) strona 46, opis preparatyki BMW używa Pani określenia *Firstly, stoichiometric amount...* czy faktycznie skoro źródło magnezu nie jest stechiometrycznie wykorzystane?



(5) Jaki był powód dwu etapowego wygrzewania obu materiałów? Czy ze względu na podnoszone w uzasadnieniu, co do wyboru techniki otrzymywania, koszty nie będą jednak podobne jak w przypadku techniki w ciele stałym?

(6) Proszę o porównanie i udzielenie jasnej odpowiedzi jaka jest przewaga materiałów BMW i LMT domieszkowanych wybranymi jonami lantanowców uzyskanych metodą współstrącania i reakcji w ciele stałym w kontekście właściwości luminescencyjnych, oczywiście w przypadku gdy takie porównanie jest możliwe.

(7) strona 32, brak wyjaśnienia co oznacza symbol n we wzorze poprawki Lorentza może prowadzić do konfuzji z innym wzorem prezentowanym wcześniej. Proszę o doprecyzowanie.

Podsumowując, przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska Pani mgr inż. Thi Hong Quan Vu stanowi zbiór interesujących i oryginalnych wyników własnych. Zauważone drobne błędy nie wpływają w żaden sposób na obniżenie merytorycznej zawartości pracy. Uważam, że praca doktorska Pani mgr inż. Vu spełnia wymogi stawiane tego typu pracom, które zostały zawarte w art. 13 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. z 2017 r., poz 1789) oraz w rozporządzeniu Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego z dnia 19 stycznia 2018 r. w sprawie szczegółowego trybu i warunków przeprowadzania czynności w przewodzie doktorskim, w postępowaniu habilitacyjnym oraz w postępowaniu o nadanie tytułu profesora (Dz. U. z 2018r., poz. 261). i wnioskuję o dopuszczenie Pani mgr inż. Vu do dalszych etapów przewodu doktorskiego.