

Katowice, 6 grudnia 2022 r.

Prof. dr hab. Wojciech Pisarski
Uniwersytet Śląski,
Instytut Chemii,
Katowice
e-mail: wojciech.pisarski@us.edu.pl

Recenzja pracy doktorskiej Thi Hong Quan Vu

“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”

Rozprawa doktorska Pani mgr inż. Thi Hong Quan Vu zatytułowana “Synthesis 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” opisuje interesujące aspekty związane z syntezą chemiczną oraz właściwościami spektroskopowymi podwójnych perowskitów. Praca doktorska została wykonana w Instytucie Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych Polskiej Akademii Nauk we Wrocławiu. Promotorem pracy był Pan prof. dr hab. Przemysław Dereń. Promotorem pomocniczym była Pani dr Dagmara Stefańska.

Praca doktorska jest napisana w sposób jasny i przejrzysty oraz dobrze zredagowana. Rozpoczyna się wprowadzeniem, a kolejne siedem rozdziałów przedstawia wprowadzenie teoretyczne, część eksperymentalną i wyniki badań, wnioski, bibliografię zawierającą 149 odnośników literaturowych, osiągnięcia Autorki, kopie oświadczeń współautorów oraz załącznik zawierający wykaz stosowanych skrótów, wykaz rysunków i tabel. Z formalnego punktu widzenia praca doktorska opiera się na zbiorze sześciu artykułów naukowych o spójnej tematyce, opublikowanych w czasopismach o zasięgu międzynarodowym, o wysokim współczynniku wpływu, takich jak *Scientific Reports* (IF = 4,379), *Dalton Transactions* (IF = 4,39), *Journal of Alloys and Compounds* (IF = 5,316), *Sensors and Actuators A: Physical* (IF = 3,407) oraz *Materials* (IF = 3,623).

Zakres badań dotyczy podwójnych perowskitów, które są intensywnie badanymi materiałami ze względu na ich interesujące chemiczne i fizyczne właściwości. Można ponadto poprzez modyfikację ich składu chemicznego znacznie rozszerzyć potencjalne możliwości aplikacyjne. Podwójne perowskity z rodziny Ba_2MgWO_6 i $\text{La}_2\text{MgTiO}_6$ są

materiałami, które nie zostały dotychczas dobrze scharakteryzowane pod względem spektroskopowym. Z danych literaturowych wynika, że badano właściwości strukturalne, dielektryczne, przedstawiano obliczenia teoretyczne i metody syntezy tych materiałów interesujących ze względu na możliwości zastosowań w bezprzewodowej i mobilnej komunikacji. Brak w literaturze informacji dotyczących właściwości spektroskopowych podwójnych perowskitów domieszkowanych jonami lantanowców.

Autorka rozprawy postawiła sobie kilka głównych celów: (1) otrzymanie podwójnych perowskitów BMW i LMT z wykorzystaniem mokrej metody chemicznej, nazywanej metodą współstrącenia. Otrzymane matryce domieszkowano pojedynczo wybranymi trójwartościowymi jonami lantanowców jak neodym (Nd^{3+}), europ (Eu^{3+}) oraz erb (Er^{3+}), (2) przedstawienie charakterystyk emisyjnych jonów Nd^{3+} , Eu^{3+} i Er^{3+} w wysoce symetrycznej sieci krystalicznej Ba_2MgWO_6 i $\text{La}_2\text{MgTiO}_6$, (3) zbadanie i wyjaśnienie mechanizmów transferu energii wzbudzenia pomiędzy regularnymi i nieregularnymi grupami WO_6 w związku Ba_2MgWO_6 a domieszkami optycznymi (4) zbadanie wpływu różnych metod otrzymywania na właściwości spektroskopowe Ba_2MgWO_6 (szczególnie zachowanie grup WO_6) oraz (5) ocenę czułości temperaturowej zsyntezowanych matryc domieszkowanych jonami Nd^{3+} , Eu^{3+} i Er^{3+} przy pomocy współczynnika intensywności fluorescencji.

Doktorantka wykorzystała do scharakteryzowania struktury i morfologii próbek metodę rentgenowskiej analizy fazowej (XRD) oraz skaningową mikroskopię elektronową (SEM). Właściwości spektroskopowe zbadano z wykorzystaniem widm absorpcji, wzbudzenia i emisji w szerokim zakresie temperaturowym od 80 K do 600 K. Dynamika luminescencji była określona z wykorzystaniem modelu Inokuti-Hirayama. Obliczono również parametry Judda-Ofelta dla materiałów domieszkowanych jonami Eu^{3+} . Z uwagi na obserwowany proces termalizacji wyżej leżących poziomów jonów Nd^{3+} i Er^{3+} w otrzymanych materiałach, wykorzystano ich niesprężone i termicznie sprężone stany energetyczne do zaprojektowania termometrów optycznych. Uzyskane czułości względne potwierdzają ich wysoki potencjał aplikacyjny w zakresie termometrii optycznej. Otrzymane rezultaty są niezwykle interesujące zarówno z punktu widzenia naukowego, technologicznego, jak i aplikacyjnego. Moim zdaniem cele naukowe rozprawy zostały dobrze zdefiniowane, a tematyka badań jest niezwykle atrakcyjna. Założenia pracy, wybór matryc, domieszek optycznie aktywnych, jak również eksperymentalne parametry mokrych metod syntezy badanych matryc oraz ich strukturalna i spektroskopowa charakterystyka są przez Autorkę bardzo dobrze przeanalizowane.

Pierwszy artykuł wchodzący do cyklu opublikowany w czasopiśmie *Materials* dotyczy nowych metod zastosowanych do syntezy serii perowskitów o wzorze $\text{Ba}_2\text{MgWO}_6:\text{Eu}^{3+}$ i badania ich struktury krystalicznej, morfologii i właściwości optycznych. Były to pionierskie badania perowskitów z rodziny BMW domieszkowanych jonami europu otrzymanych po raz pierwszy metodą współstrącania, w czasie której optymalizowano pH, temperaturę oraz rodzaj użytych prekursorów. Morfologia badanych perowskitów charakteryzowała się dużą liczbą zaglomeryzowanych krystalitów o nieregularnym kształcie. Widać wyraźnie, że pomijając problem aglomeracji, dzięki metodzie współstrącania można otrzymać znacznie mniejszy rozmiar ziarna (Nano) w porównaniu do perowskitów BMW otrzymanych metodami reakcji w fazie stałej czy mechano-chemicznej znanych z doniesień literaturowych. Zbadano pozycje zajmowane w strukturze krystalicznej przez jony Eu^{3+} . Dla zweryfikowania mechanizmu termicznego wygaszania luminescencji jonów europu w badanym układzie, zarejestrowano zmiany intensywności emisji w funkcji temperatury. Obliczono również niektóre parametry takie jak szybkość przejść promienistych i współczynnik rozgałęzienia luminescencji dla jonów europu na podstawie teorii Judda-Ofelta.

Kolejna publikacja naukowa wydana w *Scientific Reports* skupia się na wpływie warunków syntezy na wielkość krystalitów, morfologię i możliwości wykorzystania perowskitu domieszkowanego europem w termometrii luminescencyjnej. W pracy wybrano dwie odmienne metody otrzymywania perowskitów, metodę mokrą - współstrącania oraz metodę syntezy w stanie stałym mechano-chemiczną. Zarejestrowane widma emisyjne dla badanych matryc wykazują wyraźne różnice. Dla matrycy otrzymanej metodą mechano-chemiczną obserwuje się w temperaturze 77 K jedynie pasmo emisyjne w zakresie niebiesko-zielonym, a pasmo w zakresie zielono-żółtym jest widoczne jedynie w temperaturze 300 K. Interesujące jest, że dla matrycy otrzymanej metodą współstrącania widoczne są jednocześnie oba pasma emisyjne niebiesko-zielone i zielono-żółte zarówno w temperaturze 77 jak i 300 K. W celu wyjaśnienia mechanizmu luminescencji obu matryc skonstruowano schematy energetyczne na podstawie pomiarów wzbudzenia i emisji.

Możliwości zastosowania perowskitu Ba_2MgWO_6 domieszkowanego jonami Er^{3+} jako emiterów światła białego i czujników temperaturowych były analizowane szczegółowo w pracy opublikowanej w czasopiśmie *Dalton Transactions*.

Struktura krystaliczna, właściwości luminescencyjne, mechanizmy temperaturowego wygaszania, analiza Judda-Ofelta oraz krzywe zaniku luminescencji w kolejnej badanej serii perowskitów LMT domieszkowanych jonami Eu^{3+} otrzymanych metodą współstrącania zostały omówione w pracy opublikowanej w *Journal of Alloys and Compounds*.

Artykuł opublikowany w czasopiśmie *Sensors and Actuators A: Physical* koncentruje się na analizie wpływu temperatury na właściwości luminescencyjne, zbadaniu mechanizmu transferu energii wzbudzenia i czułości temperaturowej podwójnego perowskitu $\text{La}_2\text{MgTiO}_6$ domieszkowanego jonami neodymu otrzymanego po raz pierwszy metodą współstrącania.

Podwójny perowskit $\text{La}_2\text{MgTiO}_6$, jak wykazały wcześniejsze badania Autorki, jest bardzo obiecującą matrycą do zastosowań w termometrii optycznej. Ze względu na występowanie procesu termalizacji wyżej leżących poziomów jonów Nd^{3+} i Er^{3+} w badanych materiałach, wykorzystano ich niesprężone i termicznie sprężone stany energetyczne do zaprojektowania termometrów optycznych. Uzyskane względne czułości temperatury dla LMT:Nd^{3+} i LMT:Er^{3+} potwierdziły potencjał aplikacyjny badanych związków w zakresie termometrii optycznej. Aspekty te były analizowane w ramach pracy opublikowanej w *Materials*.

W trakcie analizowania pracy doktorskiej nasunęły się następujące kwestie do wyjaśnienia:

1. Autorka zastosowała teorię Judda-Ofelta do obliczenia parametrów spektroskopowych (takich jak parametry intensywności Ω_t ($t = 2, 4, 6$), szybkość przejść promienistych, współczynnik rozgałęzienia luminescencji, promienisty czas życia) dla jonów Eu^{3+} w związku Ba_2MgWO_6 . Wyniki obliczeń przedstawiła w pierwszej pracy wchodzącej do cyklu rozprawy doktorskiej, opublikowanej w czasopiśmie *Materials*. Dlaczego zastosowano obliczenia przy pomocy teorii Judda-Ofelta jedynie dla jonów Eu^{3+} , a nie dla jonów Nd^{3+} i Er^{3+} ? Analiza Judda-Ofelta dla jonów Eu^{3+} jest utrudniona ze względu na przejścia absorpcyjne zachodzące z blisko leżących stanów: stanu podstawowego $^7\text{F}_0$ i wyżej leżącego termicznie obsadzanego stanu wzbudzonego $^7\text{F}_1$. Proszę o komentarz.

2. Większość dobrze opisanych i udokumentowanych w literaturze związków amorficznych i krystalicznych domieszkowanych jonami Er^{3+} była badana pod kątem możliwości zastosowania ich jako optycznych czujników temperatury na drodze procesu konwersji energii w górę zazwyczaj w tzw. zakresie fizjologicznym (30-50°C) lub wysokich temperatur. Niewiele jest informacji na temat zastosowań tego typu związków w zakresie niskich temperatur. W pracy opublikowanej w *Dalton Transactions* Autorka sugeruje zastosowanie podwójnych perowskitów Ba_2MgWO_6 (BMW) aktywowanych jonami Er^{3+} w bezkontaktowej termometrii luminescencyjnej w zakresie niskich temperatur. Maksymalna czułość temperatury dla związku Ba_2MgWO_6 (BMW) zawierającego 7% Er^{3+} wynosi 2.62%/K w $T = 80\text{K}$ oraz 2.78%/K w $T = 198\text{K}$. Jakie zastosowania praktyczne/przemysłowe w zakresie niskich temperatur widzi Doktorantka dla badanego związku Ba_2MgWO_6 (BMW) domieszkowanego jonami Er^{3+} ?

Pozytywne aspekty rozprawy doktorskiej:

Autorka przedstawia w swojej pracy różne aspekty dotyczące syntezy i charakterystyki podwójnych perowskitów. Rozprawa jest dobrze napisana i zorganizowana dla łatwego zrozumienia przez potencjalnych czytelników, a zawarta w niej treść stanowi dodatkowy wkład do istniejącego stanu wiedzy z zakresu perowskitowych materiałów dla termometrii optycznej. W mojej ocenie praca spełnia wszystkie niezbędne wymagania stawiane rozprawom doktorskim, dlatego wnioskuję o nadanie stopnia doktora Pani Thi Hong Quan Vu .

Rozprawa doktorska stanowi bardzo istotny zbiór spójnych tematycznie prac badawczych. Bez wątpienia rozprawa zasługuje na publiczną obronę. W ocenie recenzenta praca zasługuje na wyróżnienie ze względu na aktualną tematykę, wysoki poziom badań oraz opublikowanie wyników wchodzących w skład rozprawy doktorskiej w prestiżowych czasopismach naukowych.

Wojciech Rys