

Streszczenie rozprawy doktorskiej w języku polskim

Nieorganiczne nanomateriały domieszkowane jonami lantanowców są coraz częściej wykorzystywane w nowoczesnej optoelektronice, zastosowaniach medycznych oraz jako potencjalne fizykochemiczne sensory. Nanomateriały wykazują odmienne właściwości od swoich makroskopowych odpowiedników, ze względu na mały rozmiar cząstek (<100 nm) w przynajmniej jednym wymiarze. Z rozmiarem nanomateriałów wiąże się również zmiana ich właściwości fizykochemicznych, tj. aktywność optyczna, katalityczna, zdolności sorpcyjne, itd., co jest następstwem dużego stosunku powierzchni do objętości nanocząstek. Domieszkowanie nanomateriałów jonami lantanowców dostarcza nowych właściwości luminescencyjnych, charakterystycznych dla jonów domieszki, których charakter zostaje jedynie w niewielkim stopniu zmieniony przez otoczenie koordynacyjne jonu z uwagi na ekranowanie elektronów orbitali 4f. Fotoluminescencja optycznie aktywnych materiałów odbywa się poprzez wzbudzenie promieniowaniem elektromagnetycznym elektronów ze stanów podstawowych do poziomów o wyższej energii, a następnie ich relaksacji promienistej do stanu podstawowego z jednoczesną emisją fotonów. Właściwości luminescencyjne mogą być modyfikowane poprzez odpowiednie zaprojektowanie syntezy, np. w wyniku użycia środków powierzchniowo czynnych, zmianę składu, środowiska reakcji czy ilości użytych reagentów. Dodatkowy wpływ na właściwości luminescencyjne ma także zmiana parametrów fizycznych otoczenia podczas badania materiału, np. badania w wysokim ciśnieniu lub temperaturze.

Celem naukowym rozprawy doktorskiej była synteza i badania fizykochemiczne wybranych nieorganicznych luminoforów domieszkowanych jonami lantanowców na +3 i +2 stopniu utlenienia, wraz ze szczegółową analizą właściwości spektroskopowych, zarówno w warunkach atmosferycznych jak i w warunkach szerokiego zakresu ciśnienia.

W pierwszym etapie prac badawczych będących podstawą niniejszej dysertacji przeprowadzono syntezy domieszkowanych nanomateriałów o matrycach ortowanadanu itru, boranu gadolinu oraz złożonych boranów strontu. Wykonane pomiary spektroskopowe ze szczególnym uwzględnieniem widm emisyjnych wykazały zmiany właściwości luminescencyjnych dla otrzymanych materiałów $YVO_4: Yb^{3+}, Er^{3+}$, $GdBO_3: Eu^{3+}$ i złożonych boranów strontu o wzorze ogólnym $xSrO-yB_2O_3 : Sm^{2+/3+}$ z uwagi na modyfikację procesu syntezy. Nanokrystality $YVO_4: Yb^{3+}, Er^{3+}$ wykazujące efekt konwersji energii w górę,

otrzymano metodą hydrotermalną z zastosowaniem różnych surfaktantów jako modyfikatorów powierzchniowych, uzyskując nanocząstki o różnej morfologii oraz rozmiarze od ~10 do 60 nm. Koordynaty barwy na diagramie chromatyczności dla poszczególnych materiałów otrzymanych z użyciem różnych surfaktantów ulegały przesunięciu w obszarze odpowiadającym zielonej barwie, względem układu otrzymanego bez modyfikatorów powierzchniowych. Proste, polimorficzne borany gadolinu ($\text{GdBO}_3:\text{Eu}^{3+}$), o strukturze trójskośnej i jednoskośnej, otrzymane zostały kolejno metodami hydrotermalną i zol-żelową. Materiały o różnej strukturze krystalograficznej wykazywały zmienione właściwości luminescencyjne, tj. różne intensywności poszczególnych pasm emisyjnych z uwagi na zmienione otoczenie koordynacyjne jonów Eu^{3+} . Metodą zol-żelową otrzymano także serię złożonych boranów strontu domieszkowanych jonami $\text{Sm}^{2+/3+}$, o różnej strukturze krystalograficznej (m.in. SrB_2O_4) zależnej od użycia zmiennej ilości reagentów podczas syntezy. Ponadto, jon Sm^{2+} został ustabilizowany w strukturze bez użycia atmosfery redukującej z uwagi na zbliżony promień jonowy Sr^{2+} i Sm^{2+} oraz specyficzną strukturę przestrzenną anionów boranowych. Zmiany w stosunkach intensywności pasm emisji jonów Sm^{2+} i Sm^{3+} są wynikiem różnego stopnia stabilizacji jonów Sm^{2+} w materiałach boranowych o zmienionej strukturze krystalograficznej. Odpowiednie zaprojektowanie syntez (np. wybór metody, użycie surfaktantów, ilości prekursorów) pozwoliło na otrzymanie materiałów o unikatowych właściwościach morfologicznych i strukturalnych np. monodispersyjnych nanocząstek YVO_4 , nanodrutów GdBO_3 lub mikroigieł SrB_2O_4 . Morfologia, rozmiar cząstek i struktura krystaliczna materiałów zostały szczegółowo zbadane metodami transmisyjnej mikroskopii elektronowej (TEM), skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM) i metodą rentgenografii strukturalnej (XRD).

Kolejnym etapem badań było określenie właściwości fotofizycznych otrzymanych materiałów w warunkach zwiększonego ciśnienia, w komorze diamentowej. Znaczące zwiększenie ciśnienia w otoczeniu materiałów luminescencyjnych (rzędu 10^9 Pa) wpływa na zmianę wewnętrznej struktury materiału. W konsekwencji powoduje to zmiany w poziomach energetycznych, co skutkuje zmianami we właściwościach luminescencyjnych. Analiza widm emisji nanocząstek $\text{YVO}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ wykazujących konwersję energii w górę wykazała zmiany intensywności, zwiększenie szerokości połówkowej oraz widoczne przesunięcia spektralne pasm emisyjnych w funkcji wysokiego ciśnienia. Największą zarejestrowana wartość przesunięcia spektralnego tj. 0,390 nm/GPa obserwowano dla radiacyjnego przejścia $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ jonu Er^{3+} . Zmiana stosunków intensywności pasm w warunkach wysokiego

ciśnienia (do 11 GPa) umożliwiła określenie wartości ciśnienia dla zachodzącej przemiany fazowej (~8 GPa) w oparciu o zmianę tendencji przesunięcia koordynatów barwy na diagramie chromatyczności. Dalsze badania domieszkowanego nanomateriału $\text{YVO}_4: \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ umożliwiły wykorzystanie go jako sensora niskiego ciśnienia (próżni), w oparciu o zmiany w stosunkach intensywności pasm poziomów termalizowanych na widmach emisji jonów Er^{3+} . Zwiększenie lokalnej temperatury materiału (określone przez zmianę stosunków intensywności pasm) pod wpływem promieniowania laserowego w warunkach próżni (ciśnienie z zakresu $10^{-5} - 1$ bar) zostało skorelowane z wartością niskiego ciśnienia w układzie, dzięki czemu opracowano po raz pierwszy luminescencyjny czujnik niskiego (próżni) działający w zakresie ciśnień $10^{-5} - 10^{-2}$ bar.

Zbadano również wpływ wysokiego ciśnienia na właściwości luminescencyjne materiałów boranowych - $\text{SrB}_2\text{O}_4: \text{Sm}^{2+}$ oraz dwóch polimorficznych materiałów $\text{GdBO}_3: \text{Eu}^{3+}$. Obserwowane przesunięcia wąskich pasm emisyjnych dla $\text{SrB}_2\text{O}_4: \text{Sm}^{2+}$ w funkcji ciśnienia umożliwiło wyznaczenie stałej przesunięcia spektralnego (0,244 nm/GPa) pasma o największej intensywności emisji (przejścia $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$). Wąskie, odseparowane pasma emisyjne jonów lantanowców są kluczowe w pomiarach w warunkach wysokiego ciśnienia z uwagi na wysoką precyzję wyznaczania przesunięcia linii emisyjnych w funkcji ciśnienia. Badanie zależności właściwości luminescencyjnych od temperatury wykazało pomijalny wpływ temperatury otoczenia na położenie spektralne pasm emisyjnych Sm^{2+} w strukturze SrB_2O_4 . Dla dwóch nanomateriałów $\text{GdBO}_3: \text{Eu}^{3+}$ o strukturach jednoskośnej i trójskośnej wykonano pomiary strukturalne (metodą XRD) i pomiary spektroskopowe w warunkach wysokiego ciśnienia w komorze diamentowej. Zaobserwowano zmiany na widmach emisji obu materiałów, np. poszerzenie pasm emisyjnych dla jonu Eu^{3+} i ich przesunięcia spektralne w warunkach wysokiego ciśnienia, do 8 GPa. Największe przesunięcie (0,350 nm/GPa) zarejestrowano dla podpoziomu Starka przejścia $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ dla materiału o trójskośnej strukturze krystalograficznej. Natomiast, dla nanomateriału $\text{GdBO}_3: \text{Eu}^{3+}$ o strukturze jednoskośnej największe zarejestrowane przesunięcie spektralne wyniosło 0,251 nm/GPa, dla podpoziomu Starka przejścia $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$. Zmieniające się stosunki intensywności pasm emisyjnych (dla przejść $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ i $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$) pozwoliły na obliczenie parametru asymetrii w warunkach wysokiego ciśnienia, które świadczyło o zmianie symetrii otoczenia koordynacyjnego jonów Eu^{3+} w strukturze podczas procesu kompresji. Badania strukturalne w wysokim ciśnieniu wykazały zmiany w wewnętrznej budowie badanych materiałów boranowych w trakcie procesu ich kompresji, a mianowicie zmniejszenie parametrów komórki elementarnej oraz zmiany w

stosunkach refleksów na dyfraktogramach, świadczące o zmianie preferowanego kierunku wzrostu płaszczyzn krystalograficznych. Obliczona została także ściśliwość materiałów w wysokim ciśnieniu oraz współczynnik sprężystości objętościowej (96,44 GPa dla struktury jednoskośnej oraz 17,34 GPa dla struktury trójskośnej GdBO_3).

Przeprowadzone badania wskazują na możliwość zastosowania otrzymanych nieorganicznych, optycznie aktywnych nanomateriałów domieszkowanych jonami lantanowców jako nowe, luminescencyjne sensory wysokiego i niskiego ciśnienia, które mogą być wykorzystane do monitorowania ciśnienia w nano- i mikro-skali.