



Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych im. Włodzimierza Trzebiatowskiego
Polskiej Akademii Nauk we Wrocławiu
oraz
Uniwersytet Ekonomiczny we Wrocławiu

Streszczenie pracy doktorskiej

„SYNTEZA ORAZ WŁAŚCIWOŚCI STRUKTURALNE I OPTYCZNE NANOKRYSTAŁÓW PODWÓJNYCH WOLFRAMIANÓW ALKALO-ITROWYCH DOMIESZKOWANYCH JONAMI ZIEM RZADKICH”

mgr inż. Paulina Ropuszyńska-Robak

Praca doktorska wykonana pod kierunkiem dr hab. Lucyny Macalik

Materiały nanorozmiarowe tworzą grupę związków posiadających wiele interesujących właściwości fizycznych. Wielkość ziaren, struktura powierzchni a także oddziaływania międzycząsteczkowe pozwalają na uzyskanie unikalnych właściwości nanomateriałów. Badane w niniejszej pracy doktorskiej podwójne wolframiany alkaliczne ziem rzadkich wyrażone ogólnym wzorem $M^I RE^{III} (WO_4)_2$ (gdzie M^I = jon metalu alkalicznego RE^{III} = lantanowiec lub jon Y^{3+}) i posiadające nanometryczny rozmiar stanowią dużą grupę związków o korzystnych właściwościach od magnetycznych do luminescencyjnych, co definiuje ich aplikacyjny charakter. Podwójne wolframiany zawierające jony pierwiastków ziem rzadkich są atrakcyjnymi materiałami laserowymi ze względu na długi czas życia poziomu wzbudzonego, niski próg wzbudzenia oraz generowanie bardzo wydajnej emisji wymuszonej. Charakteryzują się również doskonałą trwałością chemiczną i termiczną. Mimo wieloletnich

badan podejmowanych w celu wyjaśnienia charakteru ich właściwości i mechanizmów zjawisk im towarzyszących, nadal pozostają w centrum uwagi naukowców, jedynie środek ciężkości przesunął się z materiałów monokrystalicznych na materiały nanokrystaliczne. Z uwagi na to, tematyka pracy doktorskiej została zogniskowana na badaniach właściwości luminescencyjnych materiałów nanorozmiarowych. Do badań wybrano podwójne wolframiany z matrycą itrową współdomieszkowane trójwartościowymi jonami erbu i tulu oraz holmu i iterbu. Wiedza na temat zjawiska luminescencji dla tego typu połączeń jest wciąż niewystarczająca.

W pierwszym etapie opracowano stosunkowo łatwą i szybką syntezę nanokryształów otrzymując materiał bardzo dobry do badań optycznych. W pozycję jonu metalu alkalicznego wprowadzano kolejno jony Li^+ , Na^+ , K^+ oraz Rb^+ . Scharakteryzowana została zarówno metoda hydrotermalna jak i Pechini'ego, z opisem wpływu doboru takich czynników jak temperatura, ciśnienie, rodzaj środowiska reakcyjnego czy czas wygrzewania prekursorów na strukturę krystaliczną otrzymywanych materiałów. Na podstawie optymalizacji wszystkich parametrów możliwe było uzyskanie dokładniejszego zaprojektowania materiałów luminescencyjnych do dalszych badań.

W następnych etapach prac prowadzono badania właściwości fizykochemicznych otrzymanych związków wykorzystując szereg technik badawczych. Morfologię, rozmiar i kształt cząstek jak również czystość faz otrzymanych materiałów zbadano stosując dyfrakcję rentgenowską (XRD), metodę Rietvelde, transmisyjną mikroskopię elektronową (TEM) oraz skaningową mikroskopię elektronową (SEM). Widma oscylacyjne (IR i Ramana), mierzone w temperaturze pokojowej, dostarczyły informacji na temat właściwości fononowych badanych materiałów. Charakterystykę spektroskopową badanych materiałów aktywowanych optycznie określonymi jonami lantanowców (parami Ho^{3+} i Er^{3+} oraz Tm^{3+} i Yb^{3+}) przeprowadzono w oparciu o pomiary widm absorpcji, widm wzbudzenia luminescencji, widm emisyjne jak również kinetykę zaniku luminescencji stanów wzbudzonych. Analiza widm emisyjnych uzyskanych przy różnych wartościach wzbudzenia oraz przeprowadzenie badań dotyczących krzywych zaniku luminescencji pozwoliły określić zmiany w dynamice i relaksacji stanów wzbudzonych biorących udział w zjawiskach luminescencyjnych. Analiza transferu energii pomiędzy jonami Er^{3+} i Tm^{3+} w podwójnym wolframianie pokazała, że materiał ten jest interesujący pod względem aplikacyjnym dla luminoforów i wzmacniaczy optycznych pracujących w zakresie około $2\ \mu\text{m}$.

Tezy pracy doktorskiej realizowane poprzez badania właściwości podwójnych wolframianów alkalo-ityrowych domieszkowanych jonami ziem rzadkich wpisują się w główne nurty badań podstawowych. Wyniki badań zostały ujęte w trzech pracach opublikowanych w czasopiśmie z listy filadelfijskiej o zasięgu międzynarodowym. Uzyskane wyniki uzupełniają i poszerzają wiedzę na temat zmian w strukturze i właściwościach fononowych nanokrystalicznej matrycy wolframianowej pod wpływem zmieniającego się jonu alkalicznego i rozmiaru ziarna, a także mechanizmów transferu energii pomiędzy jonami aktywnymi w matrycy wolframianowej, co może być pomocne przy konstruowaniu laserów na ciele stałym.