

Streszczenie rozprawy doktorskiej mgra Bartosza Bondziora pt.

„Zbadanie właściwości spektroskopowych boranów $M_3Sc(BO_3)_3$, $Ba_2M(BO_3)_2$, $M_2ScLi(B_2O_5)_2$ ($M = Ba, Sr, Ca, Mg$) oraz $LnMgB_5O_{10}$ ($Ln = La, Y$) domieszkowanych jonami Eu^{3+} , Eu^{2+} , Ce^{3+} oraz Cr^{3+} ”

Borany znane są z szerokiej przerwy energetycznej i wysokiej jakości struktury krystalicznej. Dzięki temu nadają się do zastosowania jako materiały optyczne. Z uwagi na to, że 36% znanych boranów ma strukturę o niskiej symetrii (bez centrum inwersji), znajdują zastosowanie jako media nieliniowe. Na borany, jako grupę materiałów, składają się różne struktury krystaliczne o różnym układzie grup boranowych, które określają właściwości matrycy.

Celem badań jest uzyskanie przejrzystej korelacji między strukturą matrycy boranowej a wpływem modyfikacji struktury na właściwości spektroskopowe domieszki. Materiały zostały wybrane specjalnie w celu pokrycia różnorodnych cech struktury obserwowanych w boranach - ortoborany ($M_3Sc(BO_3)_3$, $Ba_2M(BO_3)_2$), w których grupy BO_3 są od siebie oddzielone, piroborany ($M_2ScLi(B_2O_5)_2$), gdzie dwie grupy BO_3 dzielą jeden narożnik, i boran złożony lub skondensowany ($LnMgB_5O_{10}$), gdzie grupy BO_3 i BO_4 tworzą bardziej złożone struktury - w tym przypadku dwie grupy BO_3 i trzy grupy BO_4 tworzą ósemkowy pierścień.

W każdej badanej matrycy jeden kation został wybrany tak, aby zastąpić go innym, podobnym kationem o różnym promieniu jonowym, w celu modyfikacji struktury. Jony metali ziem alkalicznych można umieścić w kontinuum w odniesieniu do ich promieni jonowych: $Mg^{2+} < Ca^{2+} < Sr^{2+} < Ba^{2+}$.

Zastąpienie mniejszego lub większego jonu w matrycy nie zawsze prowadzi do wytworzenia roztworu stałego w pełnym zakresie koncentracji. Chociaż dotyczyło to BaMBO-BaCaBO i YMBO-LaMBO, dla pozostałych dwóch par (BaSBO-SrSBO i SrSLBO-BaSLBO) roztwór stały otrzymano w postaci czystej fazy tylko do pewnego krytycznego stężenia - 50% i 35%, odpowiednio. Powodem tego ograniczonego zakresu była nierównoważna struktura SrSBO (w porównaniu do BaSBO) i nieistniejąca struktura BaSLBO, która nigdy nie została uzyskana jako kryształ.

Oczekiwano, że sztywne struktury skondensowanych boranów będą odporne na modyfikacje strukturalne a ich właściwości spektroskopowe będą zachowane w szerokim zakresie stosunku kationów. Wynik badań, przy ogólnym spełnieniu oczekiwań co do odporności na modyfikację, spowodowanej sztywnością skondensowanych boranów, dostarczył także szereg interesujących zagadnień, np. :

- wpływ współczynnika załamania na intensywność przejść nadształtych w roztworach stałych zarówno BaSBO-SrSBO, jak i BaMBO-BaCaBO

- zastosowanie prostego modelu elektrostatycznego do anomalnej luminescencji Eu^{2+} zarówno w roztworach stałych BaSBO-SrSBO, jak i BaMBO-BaCaBO
- przesunięcie poziomów ITE (z ang. *impurity trapped exciton* – spułapkowanego ekscytonu na domieszce) w kierunku wyższych energii w roztworze stałym BaSBO-SrSBO, wyjaśnione przez poszerzenie przerwy energetycznej.
- selektywny wpływ modyfikacji strukturalnej na właściwości spektroskopowe Ce^{3+} znajdującego się w różnych położeniach krystalograficznych w roztworze stałym BaSBO-SrSBO
- lokalizacja Eu^{3+} w dwóch odrębnych położeniach krystalograficznych w BaMBO
- zachowanie "przełączające" między anomalną emisją Eu^{2+} w położeniach krystalograficznych Ba (dla BaMBO) a normalną emisją Eu^{2+} w położeniach krystalograficznych Mg / Ca (dla BaCaBO).
- próg przesunięcia widmowej emisji Ce^{3+} , który wynika z różnych podstawianych kationów matrycy dla BaMBO (Ba^{2+}) i BaCaBO (Ca^{2+})
- preferencyjne podstawienie Sc przez jon Eu^{3+} w SrSLBO
- przesunięcie preferowanego położenia dla Eu^{3+} w roztworze stałym SrSLBO-BaSLBO.
- zachowanie symetrii w rozszerzającej się komórce elementarnej roztworu stałego YMBO-LaMBO.
- tworzenie par Cr^{3+} w BaMBO
- poszerzenie przerwy energetycznej, gdy większy jon jest zastąpiony mniejszym (zachowanie materiału typu I) dla roztworów stałych BaSBO-SrSBO i BaMBO-BaCaBO.
- efekt nefelauksetyczny jonów Ce^{3+} w roztworach stałych BaSBO-SrSBO i BaMBO-BaCaBO.

Cel badań został osiągnięty. Modyfikacja struktury ma największy wpływ na lokowanie się domieszki dla BaMBO i SrSLBO, mniej dla BaSBO i brak wpływu na YMBO, ze względu na sztywność struktury krystalicznej tego ostatniego, utworzonej przez układ grup boranowych. Intensywność emisji i parametr R dla Eu^{3+} były podatne na modyfikacje struktury dla ortoboranów i piroboranów. W przypadku skondensowanych boranów symetria była zachowana, dlatego nie zaobserwowano istotnych zmian parametru R i intensywności emisji. Przesunięcie położenia poziomów $5d$ było jedynym parametrem, który zmienił się dla wszystkich badanych matryc, ponieważ jego wartość zależy od odległości domieszka-ligand.