

AUTOREFERAT

(w języku polskim)

dr inż. Anna Łukowiak

**Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych im. Włodzimierza Trzebiatowskiego
Polskiej Akademii Nauk**

Wrocław 2017

Spis treści

Dane podstawowe	3
Imię i Nazwisko	3
Posiadane dyplomy, stopnie naukowe	3
Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu	3
Osiągnięcie stanowiące podstawę postępowania habilitacyjnego	4
Wykaz publikacji stanowiących osiągnięcie naukowe	4
Omówienie celu naukowego prac i osiągniętych wyników	5
Wstęp	5
Technologia zol-żel a materiały optyczne	5
Planarne warstwy tlenkowe otrzymane metodą zol-żel	8
Nanokrystaliczne proszki otrzymywane metodą Pechiniego	12
Nanoceramika YAG	17
Podsumowanie	19
Literatura	19
Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo - badawczych	22

Cykl jedenastu jednotematycznych publikacji naukowych pod wspólnym tytułem:

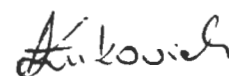
Nanomateriały otrzymywane metodą żół-żel dla układów w fotonice

Wykaz publikacji stanowiących osiągnięcie naukowe:

- H1. A. Lukowiak, W. Strek, *Sensing abilities of materials prepared by sol-gel technology*, J. Sol-Gel Sci. Technol. 50 (2009) 201–215 [1,393; 33]*.
- H2. A. Lukowiak, R.J. Wiglusz, R. Pazik, K. Lemanski, W. Strek, *Synthesis, structure and luminescence properties of $KEu_{0.01}Gd_{0.19}Yb_{0.8}(WO_4)_2$ powder*, J. Rare Earths 27 (2009) 564–568 [0,572; 5].
- H3. A. Lukowiak, R.J. Wiglusz, M. Maczka, P. Gluchowski, W. Strek, *IR and Raman spectroscopy study of YAG nanoceramics*, Chem. Phys. Lett. 494 (2010) 279–283 [2,280; 26].
- H4. R.J. Tadaszak, A. Łukowiak, L.J. Golonka, S. Patela, *Hybrid sol-gel-glaze planar optical waveguides on LTCC substrate – preliminary works*, Opt. Applicata XLI (2011) 493–500 [0,398; 2].
- H5. W. Strek, L. Marciniak, A. Bednarkiewicz, A. Lukowiak, R. Wiglusz, D. Hreniak, *White emission of lithium ytterbium tetrphosphate nanocrystals*, Opt. Express 19 (2011) 14083–14092 [3,587; 31].
- H6. W. Strek, L. Marciniak, D. Hreniak, A. Lukowiak, *Anti-Stokes bright yellowish emission of $NdAlO_3$ nanocrystals*, J. Appl. Phys. 111 (2012) 024305 [2,210; 21].
- H7. R. Tadaszak, A. Lukowiak, L.J. Golonka, *Optical pH detector based on LTCC and sol-gel technologies*, Mater. Sci.-Poland 31 (2013) 115–121 [0,327; 2].
- H8. A. Lukowiak, A. Bednarkiewicz, R.J. Wiglusz, W. Strek, L. Kepinski, L. Krajczyk, D. Ristic, A. Chiasera, M. Ferrari, *Eu^{3+}/Yb^{3+} -activated nanocrystals of lanthanide phosphates*, IEEE Conference Publications, 2013 36th International Convention on Information and Communication Technology, Electronics and Microelectronics (MIPRO), 44–48 [0; 0].
- H9. A. Lukowiak, R.J. Wiglusz, A. Chiappini, C. Armellini, I.K. Battisha, G.C. Righini, M. Ferrari, *Structural and spectroscopic properties of Eu^{3+} -activated nanocrystalline tetrphosphates loaded in silica-hafnia thin film*, J. Non-Cryst. Solids 401 (2014) 32–35 [1,766; 7].
- H10. A. Lukowiak, A. Chiappini, A. Chiasera, D. Ristic, I. Vasilchenko, C. Armellini, A. Carpentiero, S. Varas, G. Speranza, S. Taccheo, S. Pelli, I.K. Battisha, G.C. Righini, W. Strek, M. Ferrari, *Sol-gel-derived photonic structures handling erbium ions luminescence*, Opt. Quant. Electron. 47 (2015) 117–124 [1,290; 2].
- H11. A. Lukowiak, L. Marciniak, I. Vasilchenko, C. Armellini, A. Chiasera, A. Vaccari, M. Ferrari, D. Dorosz, W. Strek, *Phosphate-based glasses and nanostructures*, IEEE Conference Publications, 2016 18th International Conference on Transparent Optical Networks (ICTON), 1–4. Doi: 10.1109/ICTON.2016.7550589 [0; 0].

Sumaryczny *Impact Factor*: 13,825

Sumaryczna liczba cytowań bez autocytowań wg Web of Science: 129 (170 wg Google Scholar)



* W nawiasie podano *Impact Factor* czasopisma z roku wydania pracy i liczbę cytowań (bez autocytowań) wg Web of Science

1. *Imię i Nazwisko*

Anna Łukowiak

2. *Posiadane dyplomy, stopnie naukowe – z podaniem nazwy, miejsca i roku ich uzyskania oraz tytułu rozprawy doktorskiej*

04.07.2001 – mgr inż., Politechnika Wrocławska, Wydział Chemiczny, kierunek Biotechnologia

26.03.2008 – Doktor Nauk chemicznych, Politechnika Wrocławska, Wydział Chemiczny, tytuł rozprawy: *Synteza i właściwości materiałów do zastosowań czujnikowych otrzymanywanych metodą zol-żel*

3. *Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych*

Od 1 VIII 2008 Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych im. Włodzimierza Trzebiatowskiego Polskiej Akademii Nauk, Wrocław, adiunkt

1 VI 2012–31 XII 2013 Istituto di Fotonica e Nanotecnologie del Consiglio Nazionale Delle Ricerche, Trento, Włochy, Postdoc

1 V 2011–30 IV 2012 Institut de Chimie de Clermont-Ferrand CNRS UMR 6296, Aubiere, Francja, Postdoc

IV–VII 2008 Samodzielny referent techniczny, Politechnika Wrocławska,
oraz XI–XII 2007 Instytut Materiałoznawstwa i Mechaniki Technicznej

4. *Wskazanie osiągnięcia wynikającego z art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. nr 65, poz. 595 ze zm.):*

Nanomateriały otrzymywane metodą zol-żel dla układów w fotonice

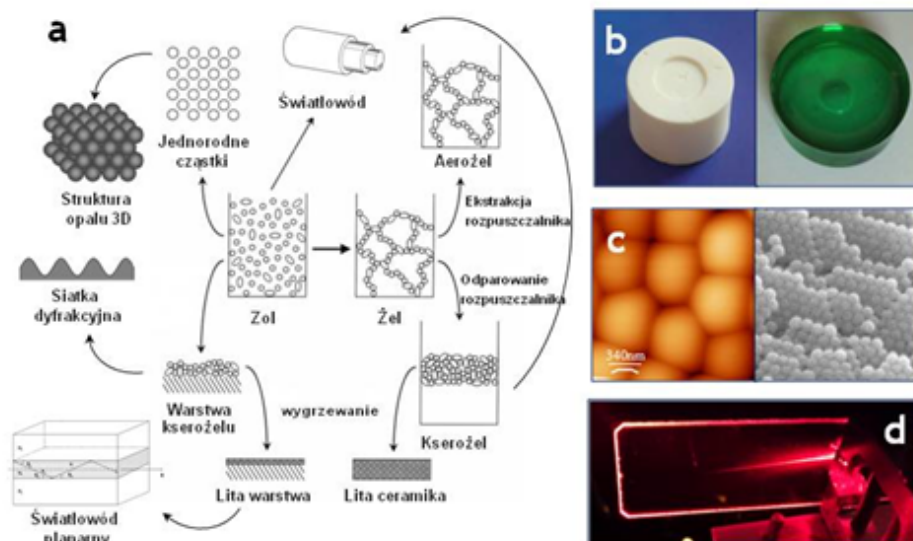
1 Wstęp

Ze względu na możliwości jakie niesie technologia zol-żel, zwłaszcza w aspekcie projektowania, kształtowania, doboru składu, struktury krystalicznej czy właściwości optycznych materiałów, znalazła ona szerokie zastosowanie w otrzymywaniu różnych struktur fotonicznych. Dotychczas to głównie szkła krzemianowe były wykorzystywane dla różnych celów w systemach optycznych (Najafi 1998, Stein and Schroden 2001, Gan and Xu 2006). Jednakże z użyciem metody zol-żel otrzymywane mogą być nie tylko układy amorficzne. Aktualnie w centrum zainteresowania są przykładowo szkło-ceramiki, które łączą właściwości szkła i związków krystalicznych (Berneschi et al. 2011, Lukowiak et al. 2017). Ponadto, warta wykorzystania jest zmodyfikowana metoda Pechiniego (Pechini 1967), bazująca również na efekcie przejścia zol – żel i umożliwiająca syntezy krystalicznych nanoproszków, które z kolei mogą posłużyć do uzyskania roztworów koloidalnych, nanoceramik albo kompozytów. Spośród wspomnianych materiałów, szkła, szkło-ceramiki, nanokryształy i nanoceramiki domieszkowane jonami ziem rzadkich (ang. *rare earth*, RE) zasługują na szczególną uwagę, ponieważ mogą stanowić aktywne komponenty optyki zintegrowanej.

Celem niniejszego opracowania jest przedstawienie wszechstronności techniki zol-żel do syntez różnorodnych materiałów, które mogą zostać wykorzystane do przygotowania struktur fotonicznych. W pierwszej części opracowania, wspomniane będą zalety i użyteczność metody, zwłaszcza w kontekście otrzymywania materiałów optycznych. Głównym tematem następnego rozdziału będą warstwy tlenkowe, które są najprawdopodobniej najczęściej przygotowywanymi formami szkła (lub szkło-ceramiki) do zastosowań fotonicznych. Jako jeden z przykładów przedstawiona będzie warstwa krzemionkowa, która pozwala połączyć dwie technologie – zol-żel oraz niskotemperaturowej ceramiki współwypalanej (ang. *low temperature cofired ceramic*, LTCC) – w celu otrzymania systemów zintegrowanych dla zastosowań optycznych (np. czujnikowych). Ponadto wspomniane zostaną hybrydowe warstwy szklane jako aktywne światłowody planarne. W trzeciej części uwaga poświęcona będzie różnym nanokrystalicznym układom proszkowym domieszkowanym jonami RE w tym ich syntezie, właściwościom morfologicznym, strukturalnym i fotoluminescencyjnym. Na zakończenie przytoczone zostaną dwa przykłady systemów bazujących na polikrystalicznych proszkach, tj. hybrydowa warstwa $\text{SiO}_2\text{-HfO}_2$ z inkludowanymi nanocząstkami czterofosforanów oraz transparentna nanoceramika otrzymana na drodze spiekania cząstek granatu itrowo-glinowego.

2 Technologia zol-żel a materiały optyczne

Zaletami techniki zol-żel są bez wątpienia prostota i uniwersalność. Pozwala ona otrzymywać różne materiały nieorganiczne (np. tlenki) czy hybrydowe (np. organiczno-nieorganiczne polimery) w postaci proszków, warstw, monolitów, mezostruktur lub włókien (Rys. 1). Ze względu na fizykochemiczne właściwości tych materiałów, wiele z nich może być z powodzeniem wykorzystywanych w układach optycznych, takich jak czujniki czy struktury fotoniczne, które cieszą się aktualnie dużym zainteresowaniem.



Rysunek 1. Schemat (a) i zdjęcia (b-d) różnych form materiałów otrzymanych metodą zol-żel oraz przykłady struktur fonicznych. Panel (a) na podstawie Brinker i Scherer 1990.

Cechy technologii zol-żel, które mają istotne znaczenie dla otrzymywania na przykład czujników optycznych, zostały przedstawione w pracy Lukowiak i Strek 2010 [H1]. Dla tych zastosowań, przygotowywane są głównie materiały szklane zarówno jako pasywne jak i aktywne elementy układów czujnikowych. W typowej konfiguracji, optyczne właściwości czystych lub domieszkowanych tlenków są modyfikowane pod wpływem ekspozycji na zmieniające się zewnętrzne parametry fizykochemiczne, takie jak temperatura, ciśnienie hydrostatyczne, promieniowanie lub obecność cząsteczek analitu.

Dla celów czujnikowych i nie tylko, szczególnie ważne są następujące parametry materiałów otrzymywanych techniką zol-żel:

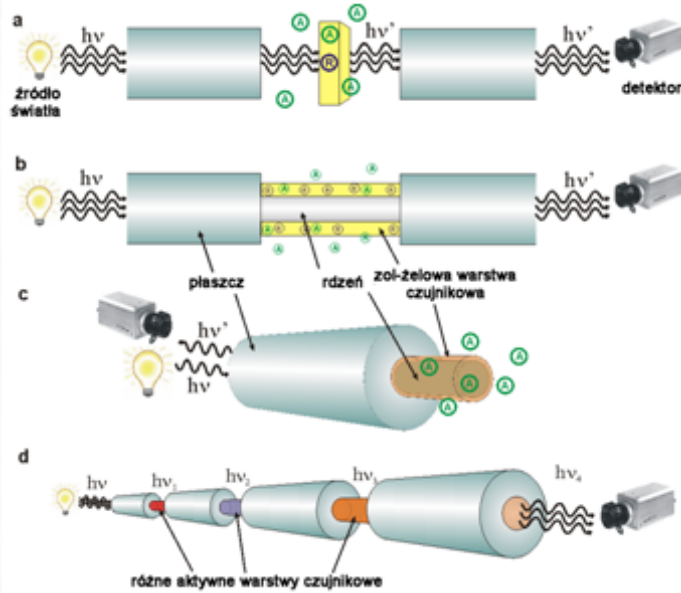
- łatwość domieszkowania (rolą domieszki (reagenta) jest indukowanie w matrycy zol-żelowej mierzalnej zmiany sygnału optycznego pod wpływem czynników zewnętrznych),
- porowatość matrycy (umożliwia dyfuzję cząsteczek analitu (substancji oznaczanej) do wnętrza matrycy, gdzie może oddziaływać bezpośrednio z reagentem),
- obojętność chemiczna szkła (zazwyczaj sama matryca nie wywiera znaczącego wpływu na reagenty i anality),
- przezroczystość szkła (umożliwia niezaburzone oddziaływanie ze światłem, które jest przenoszone w układzie bez znacznych strat),
- różnorodność form (struktury planarne, włókna światłowodowe czy nanocząstki, które umożliwiają zestawienie różnych konfiguracji sondy optycznej (optody))
- gładka powierzchnia warstw (niska chropowatość powierzchni pozwala unikać rozpraszania światła).

Ważnym aspektem dla tych układów jest również możliwy wybór spośród kilku parametrów optycznych, które mogą być wykorzystane jako analityczna odpowiedź optody:

- intensywność absorbowanego światła,
- intensywność emitowanego światła,
- czas zaniku luminescencji,
- zmiany w widmach wibracyjnych i oscylacyjnych (intensywność i częstotliwość pasm),
- polaryzacja światła,
- zmiany współczynnika załamania światła.

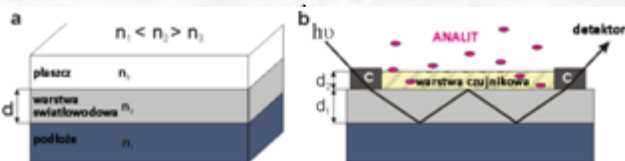
Dla czujników i innych urządzeń optycznych struktury światłowodowe, w tym włókna światłowodowe, światłowody planarne, paskowe i kanałowe, są szczególnie interesujące. Wszystkie mogą być z powodzeniem otrzymane z wykorzystaniem techniki zol-żel. W pierwszym przypadku najpierw

przygotowywane są krzemianowe preformy, które są następnie formowane we włókna. Jednakże dla zastosowań czujnikowych najczęściej nakłada się cienkie warstwy tlenkowe na rdzeń standardowego światłowodu telekomunikacyjnego. Kilka możliwych konfiguracji, gdzie warstwa domieszczowana cząsteczkami reagenta służy jako optoda, przedstawiono na Rysunku 2.



Rysunek 2. Przykłady konfiguracji optod wykorzystujących światłowody włókniste i materiały uzyskane metodą zol-żel; A – analiz, R – reagent. (a) Światłowód jest wykorzystany jedynie do propagacji światła do i od matrycy domieszczowanej reagentem (zol-żelowa warstwa, monolit lub proszek). (b) Warstwa czujnikowa domieszczowana reagentem jest umieszczona bezpośrednio na rdzeniu światłowodu. Fala zanikająca, powstająca w wyniku całkowitego wewnętrznego odbicia światła wewnątrz rdzenia i przechodząca do zewnętrznego ośrodka o niższym współczynniku załamania światła, pozwala na oddziaływanie z najbliższym otoczeniem powierzchni światłowodu i wykrywanie zmian wybranego sygnału optycznego. (c) Głowica czujnikowa – światłowodowa końcówka rdzenia pokryta warstwą aktywną. (d) Wielopunktowa optoda – włókno z kilkoma obszarami pokrytymi różnymi warstwami aktywnymi. Przedruk z Lukowiak i Strek 2010 [H1] za zgodą wydawnictwa Springer.

Rysunek 3. Schemat światłowodu planarnego bez (a) oraz z (b) warstwą czujnikową; d_1 i d_2 – grubość warstwy światłowodowej (~ 500 nm), d_2 – grubość warstwy czujnikowej domieszczowanej reagentem (~ 100 nm), C pryzmat albo sprzęgacz siatkowy. Przedruk z Lukowiak i Strek 2010 [H1] za zgodą wydawnictwa Springer.



Planarne (lub paskowe) zintegrowane światłowody optyczne, które przybliżone zostaną w kolejnym rozdziale, są przykładem kolejnej użytecznej formy możliwej do realizacji z wykorzystaniem technologii zol-żel i tworzącej w efekcie proste, pasywne lub aktywne światłowody (Rys. 3a) lub bardziej złożone czujnikowe układy dwuwarstwowe (Rys. 3b). Również i w tym przypadku można wspomnieć o tych samych zaletach techniki zol-żel, które są ważne przy produkcji tego rodzaju struktur (propagujących światło lub stanowiących aktywne warstwy czujnikowe), a byłyby to: przezroczystość matrycy szklanej, chemiczna obojętność, lita lub porowata struktura, gładka powierzchnia, łatwość domieszczowania). Ponadto szczególnie istotne są:

- łatwość i różnorodność procedur pokrywania warstwą podłożu planarnych (metodą zanurzeniową, wirową, natryskową lub inną),
- możliwość zmian współczynnika załamania światła dla warstw w szerokim zakresie wartości.

Domieszczowane jonami RE światłowody planarne mogą być wykorzystane dla przełączania, wzmacniania, ograniczania sygnału optycznego, akcji laserowej, etc. Warstwy o nieliniowych właściwościach optycznych są wykorzystywane do otrzymywania zintegrowanych urządzeń optycznych. Z kolei światłoczułe warstwy hybrydowe, o przykładowym składzie ZrO_2 /ormosil, GeO_2 - SiO_2 , lub SnO_2 - SiO_2 , są użyteczne w otrzymywaniu mikro-optycznych elementów takich jak soczewki, hologramy i siatki dyfrakcyjne. Przykłady te pokazują tylko wybrane zastosowania warstw otrzymywanych metodą zol-żel.

Co ważne, metoda zol-żel może być również wykorzystywana do syntezy nanoproszków. Istnieją dwie zasadnicze drogi otrzymywania produktów w tej postaci. Jedna bazuje na hydrolizie alkoholanów metali i następujących po niej reakcjach polikondensacji prowadzących do powstania amorficznych lub krystalicznych tlenków, np. SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , SnO , ZnO , ZrO_2 , V_2O_5 , i WO_3 . Inne tlenki (np. CuO) lub

AK

bardziej złożone układy, takie jak chociażby perowskity (np. LaAlO_3) i granaty (np. $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$), mogą być syntezowane z wykorzystaniem metody opierającej się na pracy Pechini'ego (Pechini 1967). W tym wypadku, sole metali (lub alkoholany) są dodawane do roztworu kwasu cytrynowego i glikolu etylenowego, które działają odpowiednio jako środki kompleksujące i polimeryzujący. W ten sposób formowany jest zol, który po wysuszeniu jako żel jest wyżarzany, aby usunąć substancje organiczne i utworzyć homogeniczne i drobno rozproszone materiały tlenkowe. Wszystkie takie związki, niedomieszkowane lub domieszkowane jonami RE, tworzą niezwykle różnorodną grupę nanometrycznych materiałów uzyskanych techniką zol-żel. Luminofory, konwertory energii, fotokatalizatory, cząstki tworzące warstwy – to tylko kilka przykładów z wszechstronnych możliwości optycznego wykorzystania tych materiałów.

Inne struktury, które nie będą tu bliżej przedstawiane, ale warto wspomnieć o nich, to kryształy fotoniczne 2-D i 3-D opierające się na strukturze opalu zbudowanego na przykład z wysoko uporządkowanych, sferycznych i jednowymiarowych cząstek krzemionkowych (Rys. 1c) powstałych przez reakcje z wykorzystaniem alkoholany krzemu w środowisku zasadowym. Użyteczność metody zol-żel pozwala również na realizację struktur odwróconego opalu. Są one otrzymywane w kilkuetapowym procesie, z którego pierwszy etap to przykładowo utworzenie opalu z monocząstek polistyrenu – organicznej matrycy, która następnie jest infiltrowana zolem i termicznie usuwana (w efekcie uzyskuje się periodyczne uporządkowane powietrzne przestrzenie w nieorganicznej sieci tlenkowej). W kryształach fotonicznych okresowe zmiany współczynnika światła mogą skutkować powstaniem pasma o częstotliwości fotonów, które nie mogą być propagowane w uporządkowanej strukturze. Zjawisko to występuje, gdy okres zmian jest porównywalny z długością fali światła a tzw. optyczna przerwa wzbroniona zależy od odległości między płaszczyznami i efektywnego współczynnika załamania światła. Przy domieszkowaniu jonami erbu, struktura odwróconego opalu w układzie krzemionkowym charakteryzowała się bardzo wysoką wydajnością kwantową, co zostało wyznaczone na podstawie analizy widma fotoluminescencji obserwowanej dla przejścia $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ przy ok. $1,5 \mu\text{m}$ (Lukowiak et al. 2015 [H10] i referencje tamże).

3 Planarne warstwy tlenkowe otrzymane metodą zol-żel

Prostym sposobem na otrzymanie przezroczystych planarnych warstw tlenkowych jest naniesienie zolu, otrzymanego na drodze hydrolizy alkoholany i następującym reakcjom polikondensacji, na dowolną płaską powierzchnię. Jeśli zostaną spełnione pewne warunki (m.in. odpowiedni współczynnik załamania światła, wystarczająca grubość, jednorodność i gładka powierzchnia warstwy), ta prosta struktura może posłużyć jako warstwa światłoprzewodząca. Jednakże wśród optycznych materiałów uzyskanych metodą zol-żel, warstwy mogą pełnić także inne różnorodne funkcje. Kilka przykładów zostanie podanych w kolejnych podrozdziałach dotyczących zastosowania warstw do wygładzenia powierzchni ceramicznej, do celów czujnikowych w układzie ceramicznym i jako światłowód planarny.

3.1 Warstwy krzemionkowe w układzie LTCC

Integracja elementów optycznych i optoelektronicznych z różnymi urządzeniami mikroelektronicznymi jest zwykle dużym wyzwaniem i ważnym celem nierzadko trudnym do osiągnięcia. W mikrosystemach powstałych na bazie technologii ceramiki, integracja komponentów jest jeszcze trudniejsza ze względu na wysoką temperaturę konieczną w takich procesach, w związku z czym niektóre techniki nie mogą być wykorzystane w trakcie przygotowywania układu. Zastosowanie części takich jak mikrosoczewki czy światłowody mogą zapewnić większą skalę integracji układów, zmniejszyć ich rozmiary i poszerzyć możliwości aplikacyjne. Zastąpienie zewnętrznej pasywnej optyki w układach (np. światłowodów włóknistych) przez wspomniane komponenty zintegrowane, redukuje ilość połączeń i odległość pomiędzy poszczególnymi częściami składowymi, zwiększa precyzję połączenia i dopasowania, co w efekcie

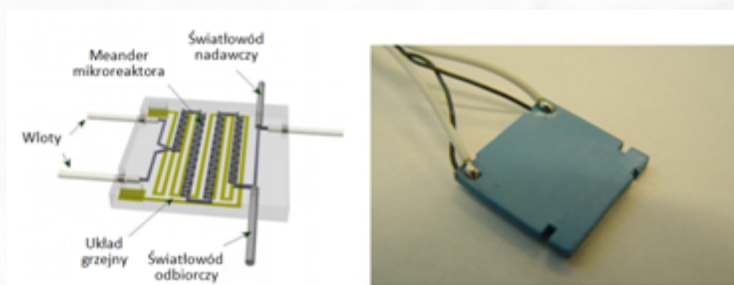
proceedzi do wyŹszej wydajnoŹci zaplanowanych systemów. Aby uzyskiwać powyŹsze cele, potrzebne są nowe metody produkcji pasywnych i aktywnych elementów optoelektronicznych, które będa mogły z powodzeniem być stosowane w układach ceramicznych.

Niskotemperaturowa ceramika współwypalana (LTCC) zaliczana jest do grupy grubowarstwowych technologii mikroelektronicznych. Głównie jej zalety to moŹliwość otrzymywania struktur (również trójwymiarowych) w temperaturach poniŹej 900°C. Technika ta pozwala tworzyć warstwy zagrzebane z pasywnymi komponentami (np. rezystory, kondensatory), elementami 3-D (komory mikroreaktorów, kanały) lub czujnikowymi (Golonka 2006, Nowak et al. 2009). Przykładowy mikroreaktor zbudowany w oparciu o strukturę LTCC i optyczną detekcj powstającego produktu przedstawiono na Rysunku 4.

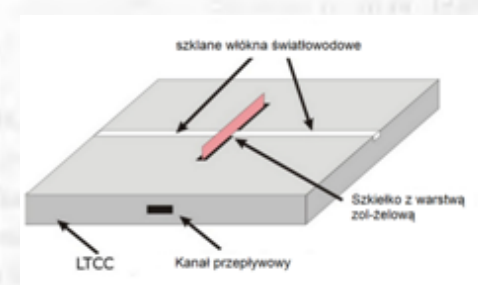
Doniesienia literaturowe wspominały o planarnych Źwiatłowodach na podłozach LTCC, które zazwyczaj wykonywane były z organicznych polimerów, takich jak epoksydowe fotorezysty negatywowe, co warunkuje ich wykorzystanie w temperaturze poniŹej 150°C. Ponadto chropowatoŹ powierzchni ceramiki jest znacznie wyŹsza niŹ w przypadku szkła czy krzemu. I tak, wartoŹ tego parametru w zakresie 0,3 μm (jak na przykład w przypadku DuPont™ Green Tape™ 951) (strona DuPont) powodowałaby znaczne rozpraszanie Źwiatła uniemoŹliwiajce w praktyce wykorzystanie warstwy na tej powierzchni jako Źwiatłowodu.

Celem przeprowadzonych badań bylo opracowanie technologii, która pozwoliłaby wytwarzać proste elementy optyczne odporne na działanie wysokich temperatur i mogące być zintegrowane z układami LTCC. Patrząc na cechy metody zol-Źel, obiecujące wydawało się jej wykorzystanie do załozonych celów.

Zol krzemionkowy został przygotowany z tetrametoksyilanu (TMOS) i naniesiony na podłozę LTCC (DuPont™ Green Tape™ 951) (Tadaszak et al. 2011 [H4]). Warstwy wykonano metod zanurzeniową (*dip-coating*), suszono w 80°C przez 10 min i następnie spiekano zwiększając stopniowo temperaturę do 550°C. Etap ten powtarzano trzykrotnie, aby uzyskać powłokę o większej gruboŹci. Typowymi wartoŹciami dla gruboŹci i wspólczynnika załamania Źwiatła dla tak otrzymywanych warstw wynosiły odpowiednio 800 nm i 1,420 (dla 632,8 nm) (Nowak et al. 2008). Warstwa krzemionkowa znacząco zmniejszyła chropowatoŹ powierzchni z ok. 300 nm dla samej ceramiki do ok. 90 nm dla ceramiki pokrytej trzykrotną warstw SiO₂. Zgodnie z danymi literaturowymi, uzyskana wartoŹ jest wystarczająca, aby traktować podłozę jako płaszczyzn Źwiatłowodu zapewniającą odpowiednio niskie rozpraszanie Źwiatła. W koñcowym etapie, do utworzenia Źwiatłowodu paskowego na podłozu LTCC z przygotowanym pod rdzeñ kanałem i z tlenkową warstw otrzymaną metod zol-Źel, wykorzystano szkliwo. RozwaŹano również uŹycie zol-Źelowego hybrydowego systemu SiO₂-TiO₂ jako rdzenia dla takiego Źwiatłowodu. O ile materiał ten spełniał zakładane funkcje Źwiatłowodowe w rozwiązaniu planarnym (warstwa SiO₂-TiO₂ o gruboŹci ok. 1 μm na płaskim podłozu LTCC pokrytym SiO₂), o tyle nie bylo moŹliwe wykorzystanie go w kanale o głębokoŹci 50 μm z powodu pękania grubych warstw tlenkowych w trakcie obróbki termicznej.



Rysunek 4. Przykładowy chemiczny mikroreaktor LTCC z detekcją optyczną: schemat (a) i zdjęcie (b) zrealizowanego modułu.



Rysunek 5. Schemat optydy pH bazującej na strukturze LTCC i aktywnej warstwie SiO₂. Przedruk na podstawie Tadaszak et al. 2013 [H7] za zgodą wydawnictwa Springer.

A

Czujniki wykonane z wykorzystaniem układów LTCC są dość dobrze znane i wiele z nich pracuje na zasadzie detekcji optycznej. Ale do czasu niniejszych prac nie było informacji przedstawiającej zastosowanie materiałów otrzymanych metodą zol-żel w takich strukturach. Dlatego zaproponowany został prosty układ aby przetestować i pokazać możliwości połączenia tych dwóch technologii w systemach czujnikowych (Tadaszak et al. 2013 [H7]).

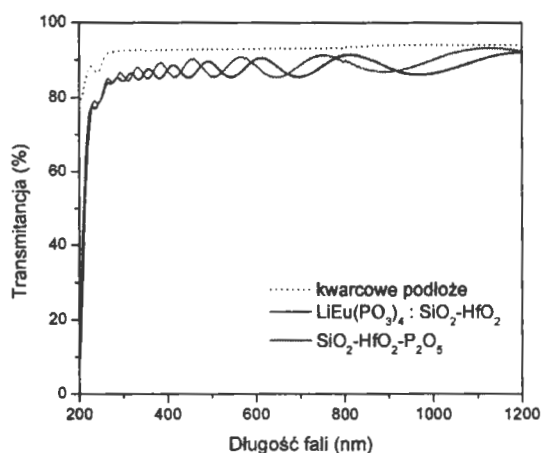
Porowata warstwa krzemionkowa domieszkowana zielenią bromokrezolową – barwnikiem pH-metrycznym – została wykorzystana jako aktywna warstwa czujnikowa. Przygotowano ją z dwóch prekursorów: tetraetoksyilanu (TEOS) i fenylotrietoksyilanu (PhTEOS). Powłokę naniesiono metodą zanurzeniową na szkiełko mikroskopowe. Jej grubość i chropowatość określono odpowiednio na ok. 440 nm i 7 nm. Główną częścią układu był kanał przepływowy wykonany w podłożu LTCC, nad którym znajdowała się komora z umieszczoną tam płytką pokrytą domieszkowaną warstwą (patrz Rys. 5). Przez kanał przepuszczany był roztwór amoniaku o różnym stężeniu, którego opary powodowały zmianę widma absorpcji barwnika zamkniętego w porowatej tlenkowej matrycy. Światło przechodzące przez płytkę doprowadzane było do płytki i do detektora światłowodami włóknistymi (\varnothing 400 μ m) umieszczonymi w odpowiednich kanałach na płytce ceramicznej. Zmiany intensywności światła o wybranej długości fali przechodzącego przez płytkę, zachodzące na skutek modyfikacji widma absorpcyjnego barwnika przy wzroście pH, powodowały stratę mocy optycznej do 12%.

Przytoczone przykłady ze wstępnych prac wskazują, że dwie pozornie odległe technologie – zol-żel i LTCC odpowiednio dla materiałów szklistych i ceramicznych – mogą być z powodzeniem łączone i wykorzystywane do otrzymywania pasywnych lub aktywnych elementów optycznych, które mogłyby być zintegrowane z komponentami elektronicznymi lub mikrostrukturami 3-D, takimi jak kanały lub komory. Dopracowanie procesów i materiałów pozwoliłoby projektować moduły zaawansowanych mikro-opto-elektro-mechanicznych systemów (MOEMS, ang. *micro-opto-electro-mechanical system*) dla układów typu *lab-on-a-chip* (np. mikroreaktory chemiczne i czujniki, w tym zdalne) lub dla telekomunikacji (np. optyczne przełączniki).

3.2 Planarne światłowody $\text{SiO}_2\text{-HfO}_2$ i $\text{SiO}_2\text{-HfO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ domieszkowane Er^{3+}

Otrzymane metodą zol-żel hybrydowe nieorganiczne warstwy tlenków krzemu i hafnu ($\text{SiO}_2\text{-HfO}_2$) domieszkowane jonami RE przedstawione zostały jako układ właściwy do utworzenia aktywnych struktur światłowodowych (Berneschi et al. 2007, Zampedri et al. 2004, Jestin et al. 2007). Wysoka transparentność, współczynnik załamania światła znacząco wyższy od krzemionki i niższa energia fononów, to istotne zalety tej matrycy. Nasze badania prowadzone w zakresie tych materiałów skupiały się m.in. na właściwościach spektroskopowych jonów Er^{3+} , które dzięki ich fotoluminescencji znajdują szerokie zastosowanie w obszarze zintegrowanej optyki, m.in. w układach czujnikowych, diagnostyce medycznej, konwersji energii, telekomunikacji czy oświetleniu (Lukowiak et al. 2015 [H10]).

Zakładając zastosowanie światłowodu planarnego jako wzmacniacz światłowodowy domieszkowany jonami erbu (EDWA, ang. *erbium doped waveguide amplifier*) w ten sam sposób w jaki wykorzystuje się włóknisty wzmacniacz światłowodowy domieszkowany jonami erbu (EDFA, ang. *erbium doped fibre amplifier*), należy brać pod uwagę, że jego stosunkowo niewielkie rozmiary (a zarazem krótka droga optyczna sygnału) będą wymagały znacznie



Rysunek 6. Widma transmisji warstw $\text{SiO}_2\text{-HfO}_2$ z domieszką P_2O_5 lub nanocząstkami czterofosforanu litowo-europowego (przedruk na podstawie Lukowiak et al. 2016 [H11] za zgodą IEEE).

większego stężenia jonów aktywnych w porównaniu do układu EDFA. Niestety dla szklanych matryc krzemianowych niekorzystnym efektem jest tworzenie klasterów jonów lantanowców co prowadzi do znacznie obniżonej wydajności wzmacniacza z powodu bezpromienistego transferu energii pomiędzy jonami RE. Wykazano, że wprowadzenie tlenków fosforu bądź glinu, przyczynia się do zwiększenia rozpuszczalności jonów domieszkowanych w matrycy (Arai et al. 1986, Deschamps et al. 2012). Innym sposobem aby zwiększyć wydajność fotoluminescencji jest domieszkowanie układów typu szkło-ceramika, gdzie w szkłe znajduje się faza nanokrystaliczna zawierająca jony aktywne. Dlatego też odpowiednie eksperymenty zostały przygotowane, aby zbadać wpływ wzbogacenia matrycy SiO_2 o HfO_2 (szkło-ceramika) oraz HfO_2 wraz z P_2O_5 (szkło) na fotoluminescencję jonów Er^{3+} (Lukowiak et al. 2015 [H10], Lukowiak et al. 2016 [H11]).

Układ $70\text{SiO}_2\text{-}30\text{HfO}_2$ (w stosunku molowym) domieszkowany jonami Er^{3+} (1%mol) otrzymano wykorzystując TEOS oraz oksychlorek hafnu(IV) (HfOCl_2) jako prekursor krzemionki i tlenku hafnu. Warstwa światłowodowa została przygotowana z zolu w procesie wieloetapowego nanoszenia metodą zanurzeniową na podłożu SiO_2 (Zampedri et al. 2004). Aby uzyskać litą, amorficzną powłokę, płytka była finalnie wygrzewana w powietrzu w temperaturze 900°C przez 5 min (szkło). Natomiast żeby otrzymać szkło-ceramikę, warstwa była dodatkowo przetrzymywana w 1000°C przez 30 min.

Podobny schemat syntezy wykorzystano do przygotowania szkła o składzie $65\text{SiO}_2\text{-}30\text{HfO}_2\text{-}5\text{P}_2\text{O}_5$ (w stosunku molowym) domieszkowanego 0,5%mol Er^{3+} . W tym przypadku kwas fosforowy został wykorzystany jako prekursor tlenku fosforu(V) a obróbkę termiczną wykonano w temperaturze 900°C (Vasilchenko et al. 2014).

Wcześniejsze badania (szczegółowe analizy z wykorzystaniem dyfrakcji rentgenowskiej, wysoko rozdzielczej mikroskopii elektronowej, rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronów oraz subtelnej struktury widma absorpcyjnego promieniowania rentgenowskiego) wykazały utworzenie krystalitów HfO_2 o strukturze tetragonalnej i rozmiarach rzędu 4–6 nm po spiekaniu warstw $70\text{SiO}_2\text{-}30\text{HfO}_2$ w 1000°C . Tlenek hafnu był dobrze rozdyspergowany wśród amorficznej matrycy krzemionkowej i nie zaobserwowano separacji faz. Jony Er^{3+} pozostawały wbudowane w sieci nanokryształów HfO_2 podstawiając najprawdopodobniej jony Hf^{4+} (Affifi et al. 2007, Minati et al. 2007, Minati et al. 2009).

Dla wykonanych próbek określono grubość około 1 μm (1,4 μm dla $\text{SiO}_2\text{-HfO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$) i możliwość transmisji co najmniej dwóch modów TE/TM w zakresie widzialnym i jednego modu w bliskiej podczerwieni (NIR). Kryształity HfO_2 były wystarczająco małe aby uniknąć strat na skutek rozpraszania dlatego też zarówno warstwa szklana jak i szkło-ceramika były przezroczyste (Rys. 6) a tłumienność wynosiła ok. 1 dB/cm (dla 1,5 μm) i 3,5 dB/cm (dla 632,8 nm) odpowiednio w przypadku $\text{SiO}_2\text{-HfO}_2$ oraz $\text{SiO}_2\text{-HfO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$.

Różnice w widmach fotoluminescencji dla $\text{Er}^{3+}:\text{SiO}_2\text{-HfO}_2$ w postaci szkła i szkło-ceramiki były wyraźnie widoczne. Pasma emisyjne jonów Er^{3+} dla próbki otrzymanej w niższej temperaturze były szerokie co jest zwykle obserwowane dla matryc amorficznych (jak szkła krzemianowe). Natomiast warstwa szkło-ceramiki wykazywała emisję charakterystyczną dla Er^{3+} w nanokryształach, t.j. wąskie pasma z dobrze widocznymi rozszczepieniami Starkowskimi i wydłużonym czasem życia luminescencji (2 ms w szkłe i >5 ms w szkło-ceramice) dla przejścia $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ obserwowanego przy 1533 nm pod wpływem wzbudzenia o długości fali 514 nm. Z kolei eksperymentalny czas zaniku luminescencji Er^{3+} w szkłe $\text{SiO}_2\text{-HfO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ wyniósł 5,7 ms co było wyższą wartością w porównaniu do szkła o składzie 0,5% $\text{Er}^{3+}:\text{SiO}_2\text{-}30\text{HfO}_2$ (5,1 ms dla tego samego stężenia jonów Er^{3+}) (Chiappini et al. 2011). We wszystkich przypadkach krzywe wykazywały zanik eksponencjalny wskazując na jednorodne lokalne otoczenie jonów erbu – amorficzne bądź krystaliczne w zależności od matrycy (Lukowiak et al. 2015 [H10], Lukowiak et al. 2016 [H11] i referencje tamże).

Podsumowując, w porównaniu do szkła $70\text{SiO}_2\text{-}30\text{HfO}_2$, zarówno układ szkło-ceramiki jak i szkło z grupami fosforanowymi ($65\text{SiO}_2\text{-}30\text{HfO}_2\text{-}5\text{P}_2\text{O}_5$) wpływają na zmianę lokalnego otoczenia jonów erbu. Odzwierciedla się to korzystnie m.in. na wydłużenie czasu zaniku luminescencji Er^{3+} .

4 Nanokrystaliczne proszki otrzymywane metodą Pechiniego

Utworzenie zolu przez rozpuszczenie kwasu cytrynowego, glikolu etylenowego i wybranych soli metali (włączając jony RE) w odpowiednich stosunkach z następującym procesem obróbki termicznej powstałego żelu polimerowego w dobranym zakresie temperatur jest wszechstronną metodą syntezy różnych nanokrystalicznych związków, dla których w pewnym stopniu można kontrolować rozmiar cząstek, fazę krystaliczną czy stopień krystaliczności. Ważną zaletą tej techniki jest obniżenie temperatury otrzymywania krystalitów. Może ona być o kilkaset stopni niższa niż na przykład w trakcie wzrostu monokryształów. Otrzymane tym sposobem nanoproszki mogą z powodzeniem być stosowane w wielu dziedzinach fotoniki i w innych układach optycznych.

Rozdział ten przybliży kilka przykładów badanych nanomateriałów otrzymanych, w większości przypadków, po raz pierwszy opisaną powyżej modyfikowaną metodą Pechiniego. Jednym z przedstawionych poniżej układów jest wolframian gadolinowo-potasowy współdomieszkowany jonami Eu^{3+} i Yb^{3+} . Matryca ta – KGW – została opisana w literaturze jako obiecujący materiał dla laserów na ciele stałym (Demidovich et al. 1998). Kryształy domieszkowane jonami RE wykazują, znaczące z optycznego punktu widzenia, właściwości takie jak duża szerokość spektralna, wysoka wartość przekroju czynnego na emisję, dwójłomność, stosunkowo dobre właściwości termiczne czy też dość duże stężenie jonów aktywnych (włącznie ze związkami stechiometrycznymi, gdzie stężenie RE jest równe 100%mol, jak np. w $\text{KYb}(\text{WO}_4)_2$ (KYbW)), które można wprowadzić nie obserwując istotnego wygaszania stężeniowego na skutek bezpromienistego transferu energii między jonami.

Znaczącą część wykonywanych badań poświęcona była nanokrystalicznym czterofosforanom. Polifosforany ziem rzadkich występują w wielu fazach krystalicznych, jak chociażby jednoskośnej, charakteryzującej się budową łańcuchową i typowej dla czterofosforanów takich jak $\text{LiLn}(\text{PO}_3)_4$ i $\text{KLn}(\text{PO}_3)_4$, czy też cyklicznej, specyficznej dla formy kubicznej $\text{CsLnP}_4\text{O}_{12}$ i $\text{RbLnP}_4\text{O}_{12}$ (Ln – jon lantanowca). Właściwości tej grupy związków zależą od struktury krystalicznej i oczywiście od ich składu chemicznego. Istotne jest, że kryształy czterofosforanów charakteryzują się stosunkowo dużymi odległościami pomiędzy jonami Ln–Ln (większymi jeszcze niż w przypadku matrycy KGW, wynoszącymi np. 5,66 Å w przypadku $\text{LiNd}(\text{PO}_3)_4$ i 6,59 Å dla $\text{LiEu}(\text{PO}_3)_4$ (de Araujo et al. 1974, Zhu et al. 2007)), co zapobiega wygaszaniu stężeniowemu również w związkach stechiometrycznych. Dzięki tym, jak również innym właściwościom (dobre parametry optyczne i stabilność chemiczna), monokryształy polifosforanów były intensywnie badane przez wiele lat. Opracowano w szczególności neodymowy laser na bazie $\text{NdP}_5\text{O}_{14}$ (Danielmeyer et al. 1974). Około 10 lat temu pojawiły się pierwsze prace dotyczące nanokrystalicznych materiałów (Briche et al. 2006, Matraszek et al. 2008). Wśród tych związków, nasze badania objęły między innymi związki współdomieszkowane jonami Eu^{3+} i Yb^{3+} . W tym analizowane były procesy transferu energii we wspomnianych matrycach – KLnW i $\text{LiLa}(\text{PO}_3)_4$ – włączając przedstawienie transferu energii w dół (*downconversion*) pomiędzy Eu^{3+} a Yb^{3+} , które to zjawisko dla tej pary jonów było rzadko opisywane.

W grupie związków stechiometrycznych RE, na przykład NdF_3 , NaNdF_4 , Yb_2O_3 , $\text{Yb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, i CeO_2 (Li et al. 2010, Wang and Tanner 2010, Wang et al. 2010), zaobserwowano niedawno ciekawe zjawisko konwersji energii w górę (*upconversion*) prowadzące do generowania antystokesowskiej emisji szerokopasmowego widzialnego (często białego) światła. Ze względu na stosunkowo niską temperaturę obserwowanej emisji (<1000°C), efekt ten nie może być wyjaśniony jako dobrze znana emisja ciała doskonale czarnego. Ten rodzaj szerokopasmowej fotoluminescencji wzbudzanej podczerwoną diodą laserową został przedstawiony dla dwóch badanych układów, tj. czterofosforanu litowo-iterbowego ($\text{LiYb}(\text{PO}_3)_4$) oraz perowskitu neodymowo-glinowego (NdAlO_3), co zostanie przedstawione w ostatniej części tego rozdziału.

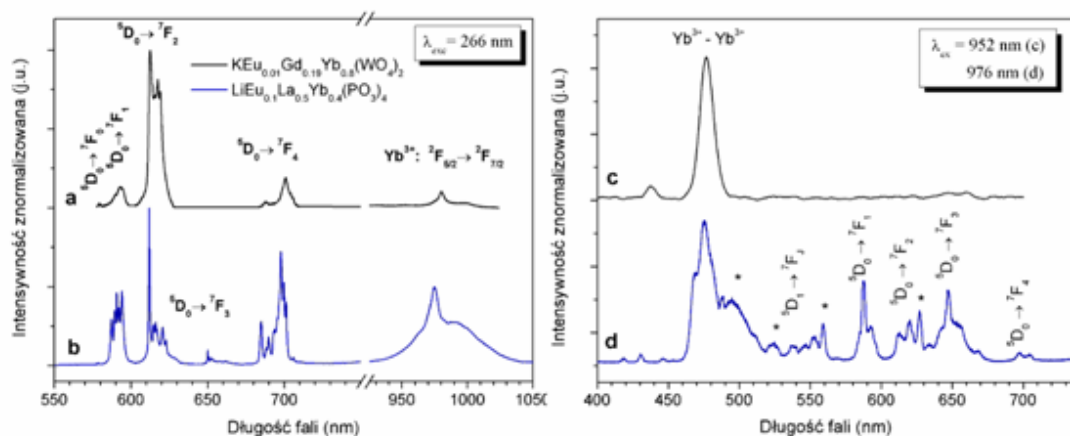
4.1 Wolframian gadolinowo-potasowy współdomieszkowany Eu^{3+} i Yb^{3+}

Wolframian o ogólnym wzorze $\text{KEu}_{0.01}\text{Gd}_{0.19}\text{Yb}_{0.8}(\text{WO}_4)_2$ (KEuGYbW) został otrzymany z wykorzystaniem azotanów poszczególnych metali i wolframianu amonowego ($(\text{NH}_4)_4\text{W}_5\text{O}_{12}\cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$) jako substratów (Lukowiak et al. 2009 [H2]). Kationy metali skompleksowano używając wodnego roztworu soli amonowej EDTA. Następnie dodano kwasu cytrynowego i glikolu etylenowego. Po wysuszeniu, żel poddano wyżarzaniu w temperaturze 750°C .

Analiza dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego określiła obecność jednofazowego układu jednoskośnego potwierdzając możliwość wykorzystania metody Pechiniego do syntezy polikrystalicznego wolframianu. Rozmiar krystalitów rzędu 100 nm wyznaczony został ze wzoru Scherrer'a ($D=0.9\lambda/[(\beta^2-\beta_0^2)^{1/2}\cos\theta]$), gdzie D – średni rozmiar krystalitów, λ – długość fali promieniowania X, β – szerokość połowkowa refleksu obserwowanego dla kąta θ i β_0 – stała aparaturowa dyfraktometru (Scherrer 1918)). Widmo rozpraszania ramanowskiego potwierdziło strukturę otrzymanego związku. Położenia wszystkich pasm pokrywały się w pełni z pasmami widm zarejestrowanych dla monokryształów zarówno KGW jak i KYbW (Macalik et al. 2002, Voronko et al. 2000). Jednakże dla proszku pasma te były poszerzone, co jest charakterystyczne dla nanokryształów ze względu na zależność sprzężenia elektron-fonon od rozmiaru krystalitów (Klein et al. 1990).

Widmo emisji proszku KEuGYbW wzbudzanego linią 266 nm lasera Nd:YAG składało się z pasm w zakresie widzialnym związanych z przejściami $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ jonów Eu^{3+} oraz przejściem $^2\text{F}_{5/2} \rightarrow ^2\text{F}_{7/2}$ jonów Yb^{3+} w bliskiej podczerwieni, co wskazywało na transfer energii z Eu^{3+} do Yb^{3+} (Rys. 7(a)). Proces ten zachodzi, mimo że jest nie rezonansowy ze względu na wyraźną różnicę energetyczną pomiędzy poziomami przejść $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ jonów Eu^{3+} i $^2\text{F}_{5/2} \rightarrow ^2\text{F}_{7/2}$ jonów Yb^{3+} .

Podczas wzbudzenia w bliskiej podczerwieni (952 nm), emisja jonów Yb^{3+} (ok. 1 μm) była bardziej intensywna niż przy wzbudzeniu ultrafioletem, natomiast w zakresie widzialnym widmo spektralne zdominowane było przez jedno pasmo niebieskie luminescencji przy 480 nm (Rys. 7(c)) pochodzące z kooperatywnego procesu emisji par jonów Yb^{3+} (efekt ten bywa obserwowany w próbkach silnie domieszkowanych iterbem). Nie rejestrowano emisji w zakresie czerwonym, co wskazuje na brak konwersji energii w górę między Yb^{3+} i Eu^{3+} w tej matrycy. Diagram poziomów energetycznych jonów aktywnych w KEuGYbW oraz proponowane ścieżki migracji energii w tym układzie przedstawiono szczegółowo w referencji (Lukowiak et al. 2009 [H2]).



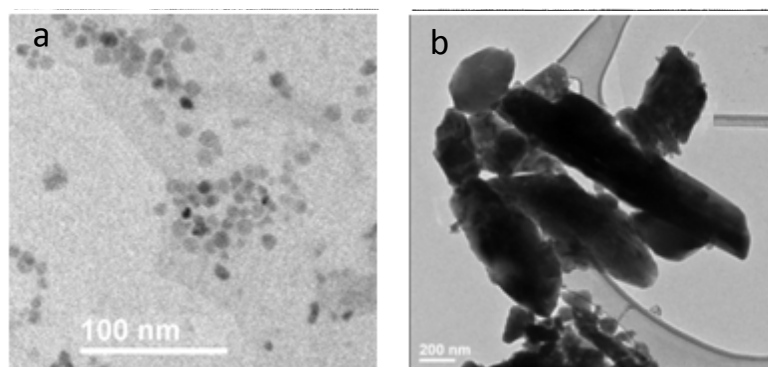
Rysunek 7. Widma fotoluminescencji wolframianu gadolinowo-potasowego (krzywe a i c) oraz czterofosforanu litowo-europowego (krzywe b i d) współdomieszkowanego jonami $\text{Eu}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ przy wzbudzeniu UV (a i b) lub NIR (c i d). Gwiazdkami zaznaczono luminescencję wywołaną zanieczyszczeniem jonami Er^{3+} (d).

A

4.2 Czterofosforany litowe domieszkowane jonami RE

Czterofosforany litowe aktywowane różnymi jonami RE również zostały zsyntezowane zmodyfikowaną metodą Pechiniego. Odpowiednie ilości azotanów lantanowców i węglanu litu zostały rozpuszczone w wodzie z dodatkiem kwasu azotowego. W trakcie mieszania do substratów dodawano stopniowo wodorofosforan amonu ((NH₄)₂HPO₄) rozpuszczony w wodzie. Wkraplanie kwasu azotowego obniżało pH roztworu zapobiegając wytrącaniu się fosforanów. Następnie dodawano kwasu cytrynowego i glikolu etylenowego. Po wysuszeniu żel spiekano w temperaturze 850°C.

W próbkach proszkowych otrzymywanych metodą żoł-żel im jest wyższa temperatura obróbki termicznej, tym większe krystality, większy stopień krystalizacji i niższe stężenie grup hydroksylowych jest uzyskiwane. Ta ostatnia cecha jest szczególnie korzystna w przypadku związków lantanowców, gdyż grupy OH mogą być odpowiedzialne za wygaszanie luminescencji jonów RE. Trend ten był obserwowany również w przypadku czterofosforanów (Wiglus et al. 2011). Dobór odpowiednich warunków syntezy umożliwia syntezę drobnych krystalitów rzędu ok 10 nm, ale zazwyczaj cząstki są większe (dziesiątki nm do mikronów) i silnie zaglomerowane (Rys. 8).



Rysunek 8. Obraz TEM nano- (a) i mikrokryształów (b) LiLa_{0.5}Eu_{0.1}Yb_{0.4}(PO₃)₄.
Panel (a) – przedruk z Lukowiak et al. 2016 [H11] za zgodą IEEE.

Czterofosforany współdomieszkowane Eu³⁺ i Yb³⁺

Do badań czterofosforanów współdomieszkowanych jonami Eu³⁺ i Yb³⁺ przygotowano dwa związki o nominalnym składzie LiEu_{0.1}La_{0.5}Yb_{0.4}(PO₃)₄ oraz LiEu_{0.2}Yb_{0.8}(PO₃)₄ (Lukowiak et al. 2013 [H8]). Dyfraktogram proszków wskazywał na złożoność próbek, dla których zarejestrowano dwa bądź trzy związki fosforanowe o różnych strukturach. Metoda Rietvela została wykorzystana do obliczenia parametrów komórek i udziału poszczególnych faz (wyniki analiz przedstawiono w referencji Lukowiak et al. 2013 [H8]).

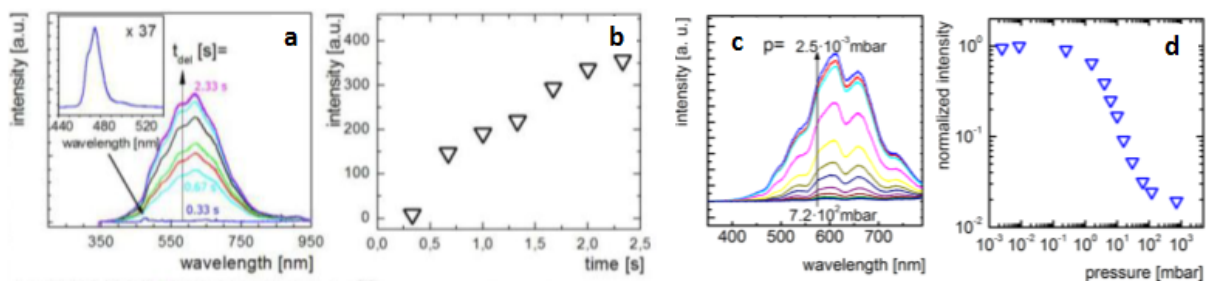
W czterofosforanach domieszkowanych jonami Eu³⁺ i wysokim stężeniem jonów Yb³⁺, pod wpływem wzbudzenia UV (266 nm) obserwowano charakterystyczne widmo emisji wzbudzonych jonów europu (Fig. 7(b)). Dodatkowo, podobnie jak w przypadku KEuGYbW (Lukowiak et al. 2009 [H2]), widoczne było szerokie pasmo z maksimum przy 976 nm (emisja z poziomu ²F_{5/2} jonów Yb³⁺), które powstawało na skutek przeniesienia energii w dół między jonami Eu³⁺ a Yb³⁺. Prawdopodobny mechanizm transferu energii to kooperatywne przeniesienie energii ze wzbudzonego poziomu ⁵D₂ jonów Eu³⁺ na parę jonów Yb–Yb oraz proces relaksacji krzyżowej.

W przeciwieństwie do matrycy wolframianowej, w związkach czterofosforanów zaobserwowano zjawisko przeniesienia energii w górę, czyli rejestrowano widmo emisji Eu³⁺ pod wpływem wzbudzenia w zakresie NIR (Fig. 7(d)). Było to wynikiem bezpośredniego transferu energii między jonami Yb³⁺ a Eu³⁺ na drodze kooperatywnego procesu. W efekcie widmo emisji składało się z wielu pasm w obszarze widzialnym, począwszy od niebieskiej kooperatywnej emisji par Yb–Yb przez zieloną pochodzącą od zanieczyszczenia jonami Er³⁺ do czerwonej emisji Eu³⁺. Procesy konwersji energii w dół i w górę zostały

opisane i przedstawione w referencji Lukowiak et al. 2013 [H8]. Ogólnie rzecz ujmując czterofosforany są matrycą, w której mogą mieć miejsce przeniesienia energii pomiędzy różnymi jonami (Pr^{3+} , Tm^{3+} , Tb^{3+} oraz Yb^{3+} jako jon współdomieszkowany) co zostało przedstawione również w kilku innych pracach (Lukowiak et al. 2016 [H11], Lukowiak et al. 2017, Marciniak et al. 2016, Grzeszkiewicz et al. 2016).

Czterofosforan iterbowo-litowy

Zsyntezowany stechiometryczny związek nanokrystalicznego czterofosforanu iterbowo-litowego ($\text{LiYb}(\text{PO}_3)_4$), o średnim rozmiarze ziaren 40 nm, wykorzystany został do zbadania jego właściwości emisyjnych zachodzących pod wpływem światła z zakresu NIR (976 nm) (Strek et al. 2011 [H5]). W takich warunkach wzbudzenia obserwowana była wydajna antystokesowska, biała, szerokopasmowa emisja. Początkowo jednak pojawiało się jedynie niebieskie światło (przy 475 nm), które po czasie 0,67 s zmieniało kolor na żółty a następnie, po 1 s, na biały o rosnącej intensywności (stabilność emisji rejestrowano po ok. 2,3 s). Opisane zmiany w czasie rejestrowanego widma przedstawiono na Rysunku 9(a,b). Szerokie pasmo (400–800 nm) wyśrodkowane przy 610 nm mierzone było w temperaturze pokojowej a jego intensywność malała w niższych temperaturach i zanikała poniżej 60 K.



Rysunek 9. Zmiany w czasie białej emisji $\text{LiYb}(\text{PO}_3)_4$ (a i b) przy wzbudzeniu 976 nm. Zależność żółtej emisji NdAlO_3 (c i d) od ciśnienia przy wzbudzeniu 808 nm. Przedruk z Strek et al. 2011 [H5] oraz Strek et al. 2012 [H6] za zgodą odpowiednio Optical Society of America i American Institute of Physics.

Początkowa niebieska emisja stopniowo zanikająca w czasie przypisana została parom $\text{Yb}-\text{Yb}$ (za potwierdzeniem dwu fotonowej absorpcji w pomiarze zależności emisji 475 nm od mocy wzbudzenia). Intensywność białej emisji wzrastała dziesięciokrotnie w obniżonym ciśnieniu (10^{-6} bar). Zachowanie to było odmienne od innych układów, np. Yb_2O_3 i $\text{Yb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ badanych przez Wang'a i wsp. (Wang and Tanner 2010, Wang et al. 2010), dla których intensywność światła w warunkach niskiego ciśnienia była znacznie wyższa (do czterech rzędów różnicy). Niższa przewodność cieplna nanokrystalicznego $\text{LiYb}(\text{PO}_3)_4$ była zaproponowana dla wyjaśnienia tej różnicy zachowań.

Intensywność białego światła wykazywała zależność progową od temperatury i gęstości wzbudzenia charakterystyczną dla procesu lawinowego (Joubert 1999). Ponadto zjawisku fotoluminescencji towarzyszyło efektywne fotoprzewodnictwo. W rezultacie wskazano, że pochodzenie luminescencji może być związane z emisją CT–klastery Yb^{2+} ($\text{Yb}^{2+}-\text{O}^-$, gdzie O^- oznacza uwięzioną dziurę elektronową a CT – stan *charge transfer* (przejście z przeniesieniem ładunku)). Zaproponowany mechanizm powstawania antystokesowskiej białej emisji dla proszku $\text{LiYb}(\text{PO}_3)_4$ pokazano szczegółowo w referencji Strek et al. 2011 [H5]. Opiswane zjawisko może znaleźć nowe zastosowania dla związków polifosforanów (np. w zakresie nowych źródeł światła albo czujników optycznych).

4.3 Perowskit neodymowo-glinowy

Podobny eksperyment do wspomnianej powyżej generacji szerokopasmowej emisji antystokesowskiej indukowanej światłem NIR wykonano także dla innego stechiometrycznego związku RE – perowskitu neodymowo-glinowego (Strek et al. 2012 [H6]). Nanoproszek NdAlO_3 zsyntezowano wykorzystując jako substraty azotan neodymu oraz chlorek glinu z dodatkiem kwasu cytrynowego i glikolu etylenowego. Żel

wyżarzano w 900°C co prowadziło do utworzenia 10 nm nanokryształów (średni rozmiar wyznaczony z równania Scherrer'a).

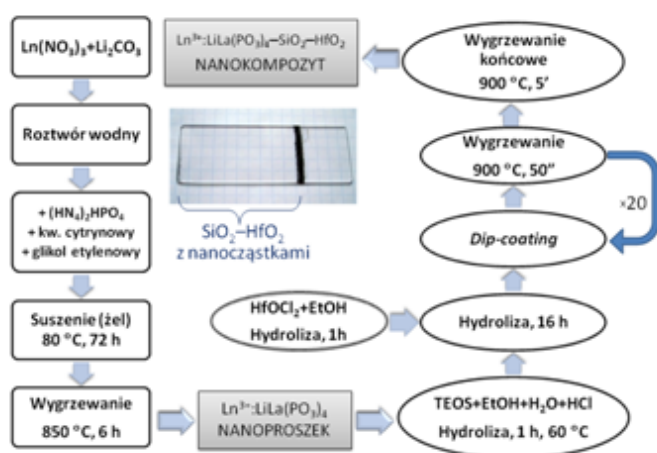
Przygotowany proszek nie wykazywał typowej stokesowskiej emisji Nd^{3+} z poziomu $^4\text{F}_{3/2}$ ze względu na wygaszanie stężeniowe. Jednakże pod wpływem wzbudzenia diodą laserową 808 nm (długość fali rezonansowa z przejściem $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{F}_{5/2}, ^2\text{H}_{9/2}$), obserwowano w atmosferze powietrza intensywną żółtawą emisję z szerokim pasmem wyśrodkowanym ok. 650 nm (Rys. 9(c)). Proces ten wykazywał się podobnymi cechami jak w przypadku proszku $\text{LiYb}(\text{PO}_3)_4$. Emisja charakteryzowała się wolnym czasem wzrostu intensywności – maksimum zostało osiągnięte po 2 s naświetlania. Nie było znaczącego wpływu obniżania temperatury na intensywność światła, ale wzrastało ono o dwa rzędy wielkości w próżni (Rys. 9(c,d)). Wykazano również, że zjawisku temu towarzyszył wysoki przepływ fotonów. Wszystkie zarejestrowane właściwości, włączając w to również zależność intensywności luminescencji od mocy wzbudzenia, wskazywały na podobne jak w przypadku układu $\text{LiYb}(\text{PO}_3)_4$ pochodzenia obserwowanej emisji czyli na lawinowy mechanizm emisji CT–klastery Nd^{2+} .

4.4 Nanokrystały czterofosforanów w warstwie $\text{SiO}_2\text{-HfO}_2$

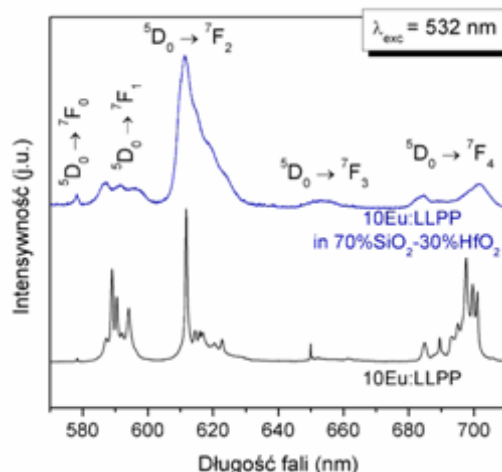
Jak było poprzednio wspomniane, kilka sposobów może być wykorzystanych aby zredukować efekt wygaszania stężeniowego zarówno pod względem modyfikacji składu jak i struktury matrycy. W tym względzie układ polifosforanów wydaje się być szczególnie atrakcyjny dla jonów lantanowców pozwalając na wprowadzenie ich wysokich stężeń bez znaczącego efektu wygaszania luminescencji. Przeprowadzone prace miały na celu wykazać czy możliwe jest wprowadzenie nanokryształów czterofosforanów wysoko domieszkowanych europem(III) do szklanej matrycy z zachowaniem ich właściwości fotoluminescencyjnych (Lukowiak et al. 2014 [H9], Lukowiak et al. 2015 [H10]).

Małe wymiary $\text{LiLa}_{0,9}\text{Eu}_{0,1}(\text{PO}_3)_4$ (średni rozmiar kryształów określono jako 45 nm) pozwoliły na przygotowanie przezroczystych nanokompozytowych warstw, w których nanocząstki zostały zamknięte w szkłe $\text{SiO}_2\text{-HfO}_2$ (Lukowiak et al. 2014 [H9]). Cały proces przygotowania proszku i hybrydowej warstwy przedstawiono na Rysunku 10. Powłoka miała grubość 750 nm a jej współczynnik załamania światła wynosił 1,621 (dla 543 nm). Widmo transmisyjne potwierdziło wysoką transparentność materiału (ponad 90%) dla długości fal powyżej 250 nm (Rys. 6).

Zarejestrowane widma fotoluminescencji jonów Eu^{3+} w samych nanokryształach i w warstwie z wprowadzonymi nanocząstkami przedstawiono na Rysunku 11. Profile wyraźnie się różnią – górne



Rysunek 10. Schemat syntezy proszków czterofosforanów i ich nanokompozytów ze szkłem $\text{SiO}_2\text{-HfO}_2$. Zdjęcie przedstawia warstwę kompozytową na podłożu krzemionkowym. Przedruk na podstawie Lukowiak et al. 2015 [H10] za zgodą wydawnictwa Springer.



Rysunek 11. Widmo fotoluminescencji $\text{LiLa}_{0,9}\text{Eu}_{0,1}(\text{PO}_3)_4$ (10Eu:LLPP) przed i po immobilizacji w szklanej matrycy $\text{SiO}_2\text{-HfO}_2$. Przedruk na podstawie Lukowiak et al. 2014 [H9] za zgodą wydawnictwa Elsevier.

widmo jest typowe dla Eu^{3+} w sieci amorficznej (szkło $\text{SiO}_2\text{-HfO}_2$) z szerokimi pasmami, słabo widocznymi rozszczepieniami Starkowskimi i dużą intensywnością względną dla przejścia ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$, podczas gdy drugie spektrum jest charakterystyczne dla aktywnych jonów obecnych w bardziej uporządkowanej strukturze (jednoskośny układ matrycy czterofosforanu). Nie jest jasne dlaczego zmieniło się otoczenie jonów podczas syntezy materiału kompozytowego. Aby to wyjaśnić, potrzebne byłyby dokładniejsze analizy materiału.

Mówiąc o czterofosforanach europowo-litowych warto wspomnieć o tym, że dla grupy związków $\text{LiLa}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_3)_4$ (gdzie $0,01 \leq x \leq 1$) zarejestrowano czasy życia dla Eu^{3+} , które były jednakowe dla wszystkich próbek (Lukowiak et al. 2014 [H9], Lukowiak et al. 2016 [H11]). Natomiast intensywność luminescencji dla wybranego pasma wzrastała liniowo wraz ze stężeniem jonów Eu^{3+} . Podobny efekt zaobserwowano również dla tej samej matrycy domieszkowanej różną zawartością jonów Er^{3+} (Lukowiak et al. 2015 [H10]).

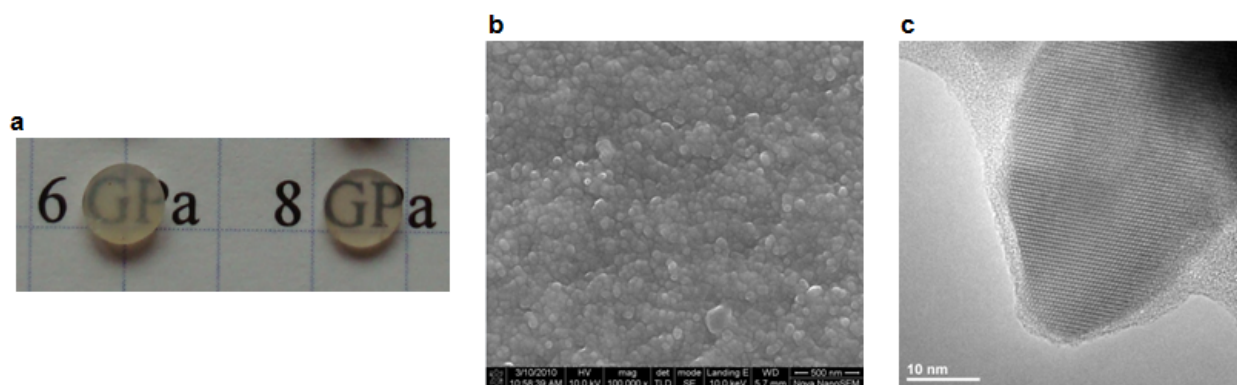
5 Nanoceramika YAG

Nanoproszki, również te syntezowane metodą zol-żel, mogą być używane do otrzymywania litych i przezroczystych nanoceramik. Nanoceramika może z powodzeniem zastąpić monokryształ a w niektórych aspektach może mieć nad nim przewagę, jak chociażby pod względem pewnej dowolności w formowaniu kształtu i rozmiaru (większe próbki), krótszego czasu potrzebnego do uzyskania materiału, niższych kosztów produkcji czy większego stężenia i równomiernego rozproszenia wprowadzanych jonów aktywnych. Rozwój technologii spiekania proszków zapoczątkowany pod koniec XX w., gdy udało się otrzymać wysokiej jakości nanoceramikę granatu itrowo-glinowego ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, YAG), pozwolił na syntezę różnych polikrystalicznych ceramiek o bardzo dobrych właściwościach optycznych, w których akcja laserowa była porównywalna lub nawet lepsza od tej obserwowanej w monokryształach (Ikesue et al. 1995, Fedorov et al. 2012).

W naszej grupie zajmowano się rozwijaniem nowej technologii spiekania nanoceramiek (z proszków uzyskanych metodą Pechiniego) pod wpływem wysokiego ciśnienia (do 8 GPa) z etapem wygrzewania nie przekraczającym temperatury 500°C w czasie kilku minut. Tak dobrane parametry pozwoliły uniknąć wzrostu ziaren dając w efekcie przezroczyste ceramiki na bazie różnych nanokryształów o dobrej jakości optycznej (Fedyk et al. 2007, Hreniak et al. 2009). Procedura taka była między innymi zastosowana do przygotowania próbek granatu itrowo-glinowego.

Wiele interesujących prac rozwijało tematykę strukturalnych i optycznych właściwości nanokryształów granatu, ale tylko kilku autorów wykorzystywało widma spektroskopii wibracyjnej do charakteryzowania tych materiałów. Dlatego temat ten pojawił się w naszych badaniach wykorzystujących pomiary spektroskopowe (absorpcja w podczerwieni i rozpraszanie ramanowskie) nanoceramiek otrzymanych wspomnianą metodą przy użyciu różnych ciśnień w trakcie spiekania (Lukowiak et al. 2009 [H3]). Obserwowane zmiany w widmach wibracyjnych, takie jak znaczący spadek intensywności sygnału ramanowskiego, były dyskutowane pod kątem deformacji ziaren krystalitów oraz częściowej amorfizacji powstającej podczas procesu syntezy.

Początkowo przygotowano metodą Pechiniego nanoproszek YAG wykorzystując azotan itru i chlorek aluminium jako substraty. Żel powstały po dodaniu do wodnego roztworu soli kwasu cytrynowego i glikolu etylenowego i po wysuszeniu zolu w temperaturze 80°C , poddano wyżarzaniu w 900°C . Nanoceramiki przygotowano metodą nisko-temperaturowego, wysoko-ciśnieniowego spiekania. Przed spiekaniem uformowano z proszku pastylki o średnicy 4 mm i grubości ok. 2 mm (prasowanie pod niskim ciśnieniem w temperaturze pokojowej). Następnie poddano je prasowaniu w temperaturze 450°C w czasie 1 min i pod ciśnieniem z zakresu 2–8 GPa.



Rysunek 12. Ceramika YAG otrzymana pod ciśnieniem 6 i 8 GPa (a). Obrazy SEM (b) oraz TEM (c) ceramiki otrzymanej pod ciśnieniem 8 GPa.

Ceramika otrzymana w najwyższym ciśnieniu była transparentna, podczas gdy użycie niższego ciśnienia dawało jedynie półprzezroczyste lub nieprzezroczyste próbki (Rys. 12(a)). Temperatura i wysokie ciśnienie działające w bardzo krótkim czasie nie powodowały wyraźnej dekompozycji związku, gdyż tylko refleksy pochodzące od kubicznej fazy $Y_3Al_5O_{12}$ obecne były na dyfraktogramie ceramiki.

Podczas wysokotemperaturowego procesu spiekania nanostukturalnej ceramiki, zwykle obserwuje się znaczący wzrost ziaren, co jednak nie następuje w tej szybkiej metodzie. Przeprowadzona analiza Rietvelda wykazała, że pod ciśnieniem 2 GPa nastąpił nieznaczny wzrost średniego rozmiaru ziaren (z 35,5 nm do 36,8 nm ± 0.2 nm). Zwiększenie ciśnienia (do 4–8 GPa) doprowadziło z kolei do zmniejszenia krystalitów do ok. 26 nm. Sugerowaliśmy, że za zmiany te może być odpowiedzialna częściowa amorfizacja próbki, co zostało potwierdzone obrazami z wysokorozdzielczego elektronowego mikroskopu transmisyjnego, gdzie amorficzna część ceramiki była dobrze widoczna (jasnoszare obszary wokół ziaren krystalicznych przedstawione na Rys. 12(c)). Niekryształiczne obszary pojawiały się już dla próbek otrzymanych pod ciśnieniem 2 GPa i wydawały się zwiększać wraz ze wzrostem ciśnienia. Prawdopodobnie podwyższona temperatura w trakcie procesu syntezy była jednym z czynników odpowiedzialnych za amorfizację pojawiającą się dla stosunkowo niskich ciśnień (dla struktury granatu amorfizacja w temperaturze pokojowej nie była obserwowana poniżej 101 GPa (Hua et al. 1996)). Wyjaśnieniem może więc być, że to ten efekt jest odpowiedzialny za zmniejszenie rozmiarów ziaren YAG dla próbek 4, 6 i 8 GPa.

Dla poszczególnych ceramik otrzymanych kolejno pod większym ciśnieniem można było zaobserwować nieznaczne zmiany w widmach w podczerwieni i ramanowskich (przesunięcia i poszerzenia pasm), ale trudno je jednoznacznie przypisać do zmniejszania rozmiaru ziaren lub zmian wywołanych wzrostem naprężeń. W porównaniu do monokryształu, pasma pojawiające się w widmie Ramana samego proszku YAG były znacznie szersze (tak jak w przypadku wspomnianych poprzednio nanometrycznych czterofosforanów). Wykazywały też dalsze poszerzenie dla ceramik spiekanych pod ciśnieniem 2 i 4 GPa i stopniowe zwężenie dla ceramik z wyższych ciśnień. Wraz ze wzrostem ciśnienia użytego w czasie syntezy, ich intensywność wyraźnie malała i wiele z pasm przesunęło się nieznacznie w stronę niższych liczb faliowych. Zmiany względnych intensywności mogą być wywołane nieznacznymi zmianami w lokalnej strukturze badanych ceramik i obecnością defektów wywołanych zastosowaniem wysokiego ciśnienia. Jednakże sugerowaną przez nas główną przyczyną jest częściowa amorfizacja układu. W literaturze przedstawiono poprzednio, że częściowa amorfizacja prowadzi nie tylko do znaczącego spadku sygnału ramanowskiego i poszerzenia pasm, ale również do pojawienia się dodatkowych bardzo słabych pasm ze względu na powstałe zmiany w lokalnej strukturze (Paraguassu et al. 2004, Garg et al. 2005). Nasze wyniki również mogą wskazywać na pokazanie się dodatkowych pasm dla próbek otrzymanych w warunkach 6 i 8 GPa, co potwierdzałoby wniosek o amorfizacji badanych ceramik YAG.

6 Podsumowanie

W technologii zol-żel cały proces, począwszy od wyboru prekursorów przez powstające elementarne jednostki składowe związków po warunki prowadzenia całej syntezy, umożliwia zaplanowanie struktury na poziomie molekularnym i utworzenie zaawansowanych (nano)materiałów o zaprojektowanych właściwościach. W obszarze fotoniki, badaniami objęte są głównie ich właściwości fizykochemiczne i możliwości kontrolowania światła w strukturach w skali nano- i mikrometrycznej. Domieszkowanie jonami lantanowców pozwala znacząco poszerzyć zakres możliwych zastosowań ze względu na uzyskanie aktywnych struktur fonicznych o zadanych właściwościach fotoluminescencyjnych. W efekcie, materiały otrzymane metodą zol-żel to obszerna grupa, obejmująca m.in. szkło, szkło-ceramikę i nanokryształy, na bazie których można wytwarzać nowe, bardziej efektywne i kompaktowe przyrządy fotoniki, w tym pasywne i aktywne elementy układów optoelektroniki (np. światłowody, mikrosoczewki, wzmacniacze, przełączniki, kryształy foniczne) o dużej skali integracji.

Prowadzone badania to dla naszej grupy badawczej krok naprzód w obszarze fonicznych szkieł, szkło-ceramik i nanoceramik. W ich trakcie opracowano lub zoptymalizowano procedury w technologii zol-żel dla syntez nanostrukturalnych materiałów o pożądanym właściwościach optycznych. Jednym z celów prac było wprowadzenie większej zawartości jonów RE w nieorganicznej matrycy (szkła fosforanowe lub nanokryształy czterofosforanów) z uniknięciem tworzenia klasterów i zmniejszonym przez to wygaszaniem stężeniowym, co w dalszym etapie mogłoby przyczynić się do uzyskania kompaktowych urządzeń optycznych. Stechiometryczne, nanokrystaliczne związki RE ($\text{LiYb}(\text{PO}_3)_4$, NdAlO_3) były z kolei badane pod kątem generacji antystokesowskiej szerokopasmowej emisji światła białego. Czterofosforany zostały też wskazane jako odpowiednie matryce, w których może zachodzić transfer energii w górę lub w dół pomiędzy jonami Yb^{3+} i Eu^{3+} (lub innymi RE). Ponadto, na bazie proszków przygotowano i scharakteryzowano makroskopowe nanoceramikę YAG (otrzymane przez spiekanie w warunkach wysokiego ciśnienia) i planarne kompozyty szkło-ceramik $\text{SiO}_2\text{-HfO}_2$ inkrustowanej nanocząstkami czterofosforanu. Testowano również tlenkowe powłoki pod kątem ich wykorzystania jako światłowody, warstwy wygładzające i czujnikowe.

Szukając zastosowań dla opracowywanych materiałów, można wspomnieć o fotoluminescencyjnych nanocząstkach jako nowych luminoforach dla wyświetlaczy i oświetlenia. Mogą one być również elementami koncentratorów słonecznych dla zwiększenia wydajności ogniw fotowoltaicznych. Cienkie warstwy inkrustowane nanocząstkami pełniłyby rolę konwerterów energii słonecznej z „bezużytecznego” zakresu w obszar odpowiadający maksimum czułości panelu słonecznego (np. ogniwa krzemowego). Ze względu na biokompatybilność nieorganicznych fosforanów, mogą być one warte zainteresowania w dziedzinie bio-zastosowań (np. bioobrazowanie). Zostało już wykazane, że nanoceramika ma odpowiednie parametry dla tworzenia laserów i innych składowych optycznych, gdzie wymagana jest wysoka jakość obiektów makroskopowych. Wnikliwe analizy mikrostruktury nanoceramik mogą przyczynić się do lepszego poznania zmian zachodzących w trakcie ich spiekania i wyjaśnienia niektórych właściwości odróżniających nanoceramikę od mono- lub nanokryształów. Co więcej, połączenie technologii zol-żel z innymi technikami, w tym wypadku LTCC, może znacząco poszerzyć możliwości aplikacyjne z wykorzystaniem innych materiałów i układów łączonych.

Literatura

- Afifi, N.D., Dalba, G., Rocca, F., Ferrari, M., *Er³⁺-activated SiO₂-based glasses and glassceramics: from structure to optimization*. Eur. J Glass Sci. Technol. B. Phys. Chem. Glasses 48 (2007) 229-234.
- Arai, K., Namikawa, H., Kumata, K., Honda, T., Ishii, Y., Handk, T., *Aluminum or phosphorus codoping effects on the fluorescence and structural properties of neodymiumdoped silica glass*, J. Appl. Phys. 59 (1986) 3430-3436.
- Berneschi, S., Pelli, S., Boulard, B., Chiasera, A., Alombert-Goget, G., Duverger Arfuso, C., Ferrari, M., *Rare earth-activated glass-ceramic in planar format*, Opt. Eng. 50 (2011) 071105.

- Briche, S., Zambon, Boyer, D., Chadeyron, G., Mahiou, R., *Sol-gel derived $Y(PO_3)_3$ polyphosphate: Synthesis and characterization*, Opt. Mater. 28 (2006) 615-620.
- Brinker, C.J., Scherer, G.W., *Sol-Gel Science*, Academic Press, San Diego 1990.
- Chiappini, A., Chiasera, A., Berneschi, S., Armellini, C., Carpentiero, A., Mazzola, M., Moser, E., Varas, S., Righini, G.C., Ferrari, M., *Sol-gel-derived photonic structures: fabrication, assessment, and application*, J. Sol-Gel Sci. Technol. 60 (2011) 408-425.
- Danielmeyer, H.G., Jeser, J.P., Schönherr, E., Stetter, W., *The growth of laser quality NdP_5O_{14} crystals*, J. Cryst. Growth 22 (1974) 298-302.
- Demidovich, A.A., Kuzmin, A.N., Ryabtsev, G.I., Strek, W., Titov, A.N., *A 1.35 μm laser diode pumped continuous wave KGW:Nd laser*. Spectrochim. Acta A 54 (1998) 1711-1713.
- Deschamps, T., Ollier, N., Vezin, H., Gonnet, C., *Clusters dissolution of Yb^{3+} in codoped $SiO_2-Al_2O_3-P_2O_5$ glass fiber and its relevance to photodarkening*, J. Chem. Phys. 136 (2012) 014503.
- DuPont™, <http://www.dupont.com>, Technical Data Sheet of DuPont™ Green Tape™ 951
- Fedorov, P.P., Osiko, V.V., S.V. Kuznetsov, S.V., Garibin, E.A., *Fluoride laser nanoceramics*, J. Phys.: Conf. Ser. 345 (2012) 01201.
- Fedyk, R., Hreniak, D., Łojkowski, W., Stręk, W., Matysiak, H., Grzanka, E., Gierlotka, S., Mazur, P., *Method of preparation and structural properties of transparent YAG nanoceramics*, Opt. Mater. 29 (2007) 1252-1257.
- Gan, F., Xu, L. (Eds.), *Photonic Glasses*. World Scientific Publishing, Singapore (2006).
- Garg, N., Murli, C., Tyagi, A.K., Sharma, S.M., *Phase transitions in $Sc_2(WO_4)_3$ under high pressure*, Phys. Rev. B 72 (2005) 064106.
- Golonka, L.J. *Technology and applications of Low Temperature Cofired Ceramic (LTCC) based sensors and microsystems*, Bull. Polish Academy Sci. 54 (2006) 221-231.
- Grzeszkiewicz, K., Marciniak, L., Hreniak, D., *Governing of down-shifting processes in $LiLaP_4O_{12}:Tb^{3+}, Yb^{3+}$ for enhancement of its near-infrared emission*, J. Rare Earths 34 (2016) 833-836.
- Hreniak, D., Bettinelli, M., Speghini, A., Łukowiak, A., Głuchowski, P., Wiglusz, R., *The $f-f$ emission of Pr^{3+} ion as an optical probe for the structural properties of YAG nanoceramics*, J. Nanosci. Nanotechnol. 9 (2009) 6315-6319.
- Hua, H., Mirov, S., Vohra, Y.K., *High-pressure and high-temperature studies on oxide garnets*, Phys. Rev. B 54 (1996) 6200-6209.
- Ikesue, A., Kinoshita, T., Kamata, K., Iosida, K., *Fabrication and optical properties of high-performance polycrystalline Nd:YAG ceramics for solid-state lasers*, J. Amer. Ceram. Soc. 78 (1995) 1033-1040.
- Jestin, Y., Armellini, C., Chiasera, A., Chiappini, A., Ferrari, M., Moser, E., Retoux, R., Righini, G.C., *Low loss optical Er^{3+} -activated glass-ceramics planar waveguides fabricated by bottom-up approach*. Appl. Phys. Lett. 91 (2007) 071909.
- Joubert, M.F., *Photon avalanche upconversion in rare earth laser materials*, Opt. Mater. 11 (1999) 181-203.
- Klein, M.C., Hache, F., Ricard, D., Flytzanis, C., *Size dependence of electron-phonon coupling in semiconductor nanospheres: The case of CdSe*. Phys. Rev. B 42 (1990) 11123.
- Li, M., Hao, Z.H., Peng, X.N., Li, J.B., Yu, X.F., Wang, Q.Q., *Controllable energy transfer in fluorescence upconversion of NdF_3 and $NaNdF_4$ nanocrystals*, Opt. Express 18 (2010) 3364-3369.
- Lukowiak, A., Strek, W., *Sensing abilities of materials prepared by sol-gel technology*, J. Sol-Gel Sci. Technol. 50 (2009) 201-215 [H1].
- Lukowiak, A., Wiglusz, R.J., Pazik, R., Lemanski, K., Strek, W., *Synthesis, structure and luminescence properties of $KEu_{0.01}Gd_{0.19}Yb_{0.8}(WO_4)_2$ powder*, J. Rare Earths 27 (2009) 564-568 [H2].
- Lukowiak, A., R.J. Wiglusz, M. Maczka, P. Gluchowski, W. Strek, *IR and Raman spectroscopy study of YAG nanoceramics*, Chem. Phys. Lett. 494 (2010) 279-283 [H3].*
- Lukowiak, A., Bednarkiewicz, A., Wiglusz, R.J., Strek, W., Kepinski, L., Krajczyk, L., Ristic, D., Chiasera, A., Ferrari, M., *Eu^{3+}/Yb^{3+} -activated nanocrystals of lanthanide phosphates*, IEEE Conference Publications (2013) 36th International Convention on Information and Communication Technology, Electronics and Microelectronics (MIPRO), 44-48 [H8].
- Lukowiak, A., Wiglusz, R.J., Chiappini, A., Armellini, C., Battisha, I.K., Righini, G.C., Ferrari, M., *Structural and spectroscopic properties of Eu^{3+} -activated nanocrystalline tetraphosphates loaded in silica-hafnia thin film*, J. Non-Cryst. Sol. 401 (2014) 32-35 [H9].
- Lukowiak, A., Chiappini, A., Chiasera, A., Ristic, D., Vasilchenko, I., Armellini, C., Carpentiero, A., Varas, S., Speranza, G., Taccheo, S., Pelli, S., Battisha, I.K., Righini, G.C., Strek, W., Ferrari, M., *Sol-gel-derived photonic structures handling erbium ions luminescence*, Opt. Quant. Electron. 47 (2015) 117-124 [H10].
- Lukowiak, A., Marciniak, L., Vasilchenko, I., Armellini, C., Chiasera, A., Vaccari, A., Ferrari, M., Dorosz, D., Strek, W., *Phosphate-based glasses and nanostructures*, IEEE Conference Publications, 2016 18th International Conference on Transparent Optical Networks (ICTON), 1-4. Doi: 10.1109/ICTON.2016.7550589 [H11].

- Lukowiak, A., Chiasera, A., Chiappini, A., Righini, G.C., Ferrari, M., *Active sol-gel materials, fluorescence spectra and lifetimes*. In: *Handbook of Sol-Gel Science and Technology: Processing, Characterization and Applications*, 2nd ed.; L. Klein., M. Aparicio, A. Jitianu (Eds.), Springer, New York (2017).
- Lukowiak, A., Stefanski, M., Ferrari, M., Streck, W., *Nanocrystalline lanthanide tetrphosphates: Energy transfer processes in samples co-doped with Pr³⁺/Yb³⁺ and Tm³⁺/Yb³⁺*, *Opt. Mater.* (2017) in Press, doi: 10.1016/j.optmat.2017.03.025.
- Macalik, L., Hanuza, J., Kaminskii, A.A., *Polarized infrared and Raman spectra of KGd(WO₄)₂ and their interpretation based on normal coordinate analysis*, *J. Raman Spectrosc.* 33 (2002) 92-103.
- Marciniak, L., Bednarkiewicz, A., Stefanski, M., Tomala, R., Hreniak, D., Streck, W., *Modulation of thulium upconversion in potassium tetrphosphates (KLaP₄O₁₂) nanocrystals by co-doping with Yb³⁺ ions*, *J. Mater. Chem. C* 4 (2016) 2513-2517.
- Matraszek, A., Macalik, L., Szczygieł, I., Godlewska, P., Solarz, P., Hanuza, J., *Luminescence and optical absorption studies of submicro-dimensional cerium ortho- and metaphosphates doped with Eu³⁺ ions*, *J. Alloys Compd.*, 451 (2008) 254-257.
- Minati, L., Speranza, G., Ferrari, M., Jestin, Y., Chiasera, A., *X-ray photoelectron spectroscopy of erbium-activated-silica-hafnia waveguides*, *J. Non-Cryst. Solids* 353 (2007) 502-505.
- Minati, L., Speranza, G., Micheli, V., Ferrari, M., Jestin, Y., *X-ray photoelectron spectroscopy of Er³⁺-activated SiO₂-HfO₂ glass-ceramic waveguides*, *J. Phys. D Appl. Phys.* 42 (2009) 015408.
- Najafi, S.I. (Ed.), *Selected Papers on Sol-Gel for Photonics*, SPIE Press, Bellingham (1998).
- Nowak D., Miś, E., Dziedzic, A., Kita, J., *Fabrication and electrical properties of laser-shaped thick-film and LTCC microresistors*, *Microelectronics Reliability* 49 (2009) 600-606.
- Nowak K., Tadaszak, R., Ryznar, T., Wozniak, L., Lukowiak, A., Golonka, L., Patela, S., *Sol-gel-based optical waveguides on LTCC substrates*, *Proc. SPIE*, 31st International Spring Seminar on Electronics Technology, ISSE 2008, 526-530.
- Paraguassu, W., Maczka, M., Souza Filho, A.G., Freire, P.T.C., Mendes Filho, J., Melo, F.E.A., Macalik, L., Gerward, L., Staun Olsen, J., Waskowska, A., Hanuza, J., *Pressure-induced structural transformations in the molybdate Sc₂(MoO₄)₃*, *Phys. Rev. B* 69 (2004) 094111.
- Pechini, M.P. *Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating methods to form the capacitor*. US Patent No. 3.330.697 (July 11, 1967).
- Scherrer P. *Bestimmung der grösse und der inneren struktur von kolloidteilchen mittels röntgenstrahlen*. Göttinger Nachrichten 1918 (1918) 98-100.
- Stein, A., Schroden, R.C., *Colloidal crystal templating of three-dimensionally ordered macroporous solids: materials for photonics and beyond*, *Curr. Opin. Solid St. M.* 5 (2001) 553-564.
- Streck, W., Marciniak, L., Bednarkiewicz, A., Lukowiak, A., Wiglusz, R., Hreniak, D., *White emission of lithium ytterbium tetrphosphate nanocrystals*, *Opt. Express* 19 (2011) 14083-14092 [H5].
- Streck, W., Marciniak, L., Hreniak, D., Lukowiak, A., *Anti-Stokes bright yellowish emission of NdAlO₃ nanocrystals*, *J. Appl. Phys.* 111 (2012) 024305 [H6].
- Tadaszak, R.J., Lukowiak, A., Golonka, L.J., Patela, S., *Hybrid sol-gel-glaze planar optical waveguides on LTCC substrate - preliminary works*, *Opt. Applicata XLI* (2011) 493-500 [H4].
- Tadaszak, R., Lukowiak, A., Golonka, L.J., *Optical pH detector based on LTCC and sol-gel technologies*, *Mater. Sci.-Poland* 31 (2013) 115-121 [H7].
- Vasilchenko, I., Carpentiero, A., Chiappini, A., Chiasera, A., Vaccari, A., Lukowiak, A., Righini, G.C., Vereshagin, V., Ferrari, M., *Influence of phosphorous precursors on spectroscopic properties of Er³⁺-activated SiO₂-HfO₂-P₂O₅ planar waveguides*, *J. Phys.: Conf. Ser.* 566 (2014) 012018.
- Voronko Yu.K., Sobol, A.A., Ushakov, S.N., Tsymbal, L.I., *Raman spectra and phase transformations of the MLn(WO₄)₂ (M=Na, K; Ln=La, Gd, Y, Yb) tungstates*, *Inorg. Mater.* 36 (2000) 947-953.
- Wang, J., Tanner, P.A., *Upconversion for white light generation by a single compound*, *J. Am. Chem. Soc.* 132 (2010) 947-949.
- Wang, J., Hao, J.H., Tanner, P.A., *Luminous and tunable white-light upconversion for YAG (Yb₃Al₃O₁₂) and (Yb,Y)₂O₃ nanopowders*, *Opt. Lett.* 35 (2010) 3922-3924.
- Wiglusz, R.J., Pazik, R., Lukowiak, A., Streck, W., *Synthesis, structure, and optical properties of LiEu(PO₃)₄ nanoparticles*, *Inorg. Chem.* 50 (2011) 1321-1330.
- Yamada, T., Otsuka, K., Nakano, J., *Fluorescence in lithium neodymium ultraphosphate single crystals*, *J. Appl. Phys.* 45 (1974) 5096-5097.
- Zampedri, L., Righini, G.C., Portales, H., Pelli, S., Nunzi-Conti, G., Montagna, M., Mattarelli, M., Goncalves, R.R., Ferrari, M., Chiasera, A., Bouazaoui, M., Armellini, C., *Sol-gel-derived Er-activated SiO₂-HfO₂ planar waveguides for 1.5 μm application*, *J. Non-Cryst. Solids* 345&346 (2004) 580-584.
- Zhu, J., Cheng, W.D., Wu, D.S., Zhang, H., Gong, Y.J., Tong, H.N., Zhao, D., *A series of lithium rare earth polyphosphates [LiLn(PO₃)₄] (Ln = La, Eu, Gd) and their structural, optical, and electronic properties*, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2 (2007) 285-290.

5. Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo - badawczych

W czasie doktoratu, moje zainteresowania naukowe również obejmowały tematykę materiałów otrzymywanych metodą zól-żel. Głównie jednak dotyczyły one tlenków, które mogą znaleźć zastosowanie w układach czujników optycznych. Prace skupiały się na najprostszych układach, jakie można tą techniką otrzymywać, tj. SiO_2 , TiO_2 oraz hybrydowych SiO_2 - TiO_2 , w postaci monolitów lub cienkich warstw.

Poniżej przedstawiono wybrane przykłady spośród syntezowanych i charakteryzowanych materiałów oraz ich właściwości ważne za względu na potencjalne zastosowanie w czujnikach.

1. Monolityczne kserożele krzemionkowe domieszkowane kompleksami ftalocyjanin z metalami (Nd, Mg). Barwne i trwałe związki organiczne zamknięte w polimerowej matrycy nieorganicznej posłużyły jako nieodwracalna sonda promieniowania gamma, gdzie rejestrowane były zmiany absorpcji w trakcie naświetlania promieniotwórczym ^{60}Co . Badano również zmiany właściwości optycznych zachodzących w samej matrycy (np. tworzenie centrów barwnych). Podsumowując wyniki można zaznaczyć, że sama matryca wytrzymuje duże dawki promieniowania (do ok. 1 MGy), nie zmieniając znacząco swoich właściwości optycznych. Jednocześnie stabilizuje molekuly barwników przyczyniając się do ich znacznie wolniejszego rozpadu niż w przypadku roztworów. Dzięki temu domieszkowane materiały można poddawać długotrwałemu napromienianiu.
2. Warstwy SiO_2 - TiO_2 w tym domieszkowane błękitem bromotymolowym. Dla hybrydowych warstw z różną zawartością TiO_2 (od 20 do 75%mol) na podłożu krzemowym, wykonano pomiary elipsometryczne wyznaczając ich grubości i współczynniki załamania światła. Warstwy niedomieszkowane posłużyły jako planarny światłowód, na powierzchni którego wytworzono siatkę dyfrakcyjną w warstwie pozytywowego fotorezystu. Udowodniono możliwość sprzęgania światła do takiej struktury (obserwowane były maksymalnie trzy mody TE dla długości fali 632,8 nm). Ponadto, wykazano różnice w widmie absorpcji warstwy domieszkowanej błękitem pod wpływem zmieniającego się odczynu pH środowiska widocznej jako stopniowa zmiana koloru płytki z zielonej na niebieską dla $\text{pH} > 6$.
3. Warstwy TiO_2 . Powłoki te naniesione na odpowiednie podłoża alundowe z nadrukowanymi elektrodami i grzejnikiem posłużyły jako rezystancyjny czujnik gazów. Badano jego czułość na heksan, 1-heksanol, cykloheksan i benzen, rejestrując natężenie prądu jako odpowiedź czujnika w różnych temperaturach jego pracy. Określano również reakcję na pary olejów napędowego, opałowego oraz ich mieszanin. Wykazano, że na podstawie wyników i odpowiedniej ich interpretacji (analiza głównych składowych oraz liniowa analiza dyskryminacyjna) można za pomocą takiego czujnika rozróżnić poszczególne związki.

Zestawienie publikacji z wyżej przedstawionego zakresu prac:

- A. Łukowiak, E. Łukowiak, M. Jasiorski, K. Maruszewski, W. Stręć, *Influence of gamma radiation on neodymium bisphthalocyanine*, Opt. Mater. 26 (2004) 163–166.
- A. Łukowiak, R. Dylewicz, S. Patela, K. Maruszewski, M. Nowacki, S. Lis, *Światłowody planarne wytworzone metodą zól-żelową*, Prace Studentów Politechniki Wrocławskiej, seria Konferencje, 2, 2004, 47–56.
- A. Łukowiak, R. Dylewicz, S. Patela, W. Stręć, K. Maruszewski, *Optical properties of SiO_2 - TiO_2 thin film waveguides obtained by the sol-gel method and their applications for sensing purposes*, Opt. Mater. 27 (2005) 1501–1505.
- K. Kozłowska, A. Łukowiak, A. Szczurek, K. Dudek, K. Maruszewski, *Sol-gel coatings for electrical gas sensors*, Opt. Appl. 3 (2005) 783–790.
- S. Lis, A. Łukowiak, R. Dylewicz, S. Patela, K. Maruszewski, *SiO_2 - TiO_2 thin film for integrated optics fabricated by the sol-gel technique*, IEEE Conference Proceedings (2006) International Students and Young Scientists Workshop "Photonics and Microsystems", 34–38.
- A. Łukowiak, A. Szczurek, M. Maciejewska, K. Kozłowska, B. Borak, T. Gotszalk, A. Baszczuk, V. Tyrpekl, K. Maruszewski, *Zastosowanie cienkiej warstwy TiO_2 otrzymanej techniką zól-żel do rozróżniania lotnych związków organicznych*, Czujniki optoelektroniczne i elektroniczne. COE 2006. IX Konferencja naukowa. Materiały konferencyjne, 2006.
- A. Łukowiak, M. Maciejewska, A. Szczurek, K. Maruszewski, *Application of titania thin film for the discrimination between diesel fuel and heating oil*, Thin Solid Films, 515 (2007) 7005-7010.
- A. Łukowiak, K. Kozłowska, K. Urbański, A. Szczurek, K. Dudek, K. Maruszewski, *Application of an artificial neural network in the processing of output signals from a gas sensor with sol-gel-derived TiO_2 film*, Mater. Sci. - Poland 25 (2007) 861–868.

- A. Łukowiak, R. Dylewicz, S. Lis, A. Baszczuk, S. Patela, K. Maruszewski, *SiO₂-TiO₂ thin films obtained by the sol-gel method*, Annals of Polish Chemical Society 2007 (Roczniki Polskiego Towarzystwa Chemicznego 2007) 329-332.

Główne prace prowadzone po uzyskaniu stopnia doktora przedstawiono w punkcie 4. W tym zakresie tematycznym współuczestniczyłam również w badaniach dotyczących, innych niż opisanych powyżej, nanokrystalicznych związków (LiEu(PO₃)₄, LiLa_{1-x}Nd_x(PO₃)₄, LiLa_{1-x}Pr_x(PO₃)₄, Eu³⁺:MgAl₂O₄, Eu³⁺:CaAl₂O₄, Ca₃Sc₂Si₃O₁₂ domieszkowane Ce³⁺, Tb³⁺ lub Ce³⁺/Er³⁺) i nanoceramik (Pr³⁺:YAG, Yb³⁺:YAG, TiO₂). Oprócz metody Pechiniego, do syntez wykorzystano także metodę strąceniową lub liofilizacji. Charakterystyka proszków obejmowała zazwyczaj poznanie ich właściwości morfologicznych, strukturalnych, fotoluminescencyjnych. Wykorzystano m.in. jony Eu³⁺ (lub Pr³⁺) jako sondę optyczną do określenia lokalnej struktury jonów aktywnych w proszkach i spiekanych ceramikach.

Zestawienie wybranych publikacji z wyżej przedstawionego zakresu prac:

- D. Hreniak, M. Bettinelli, A. Speghini, A. Łukowiak, P. Głuchowski, R. Wiglusz, *The f-f emission of Pr³⁺ ion as an optical probe for the structural properties of YAG nanoceramics*, J. Nanosci. Nanotechnol. 9 (2009) 6315–6319.
- W. Strek, L. Marciniak, A. Łukowiak, A. Bednarkiewicz, D. Hreniak, R. Wiglusz, *Synthesis and luminescence properties of LiLa_{1-x}Nd_xP₄O₁₂ nanocrystals*, Opt. Mater. 33 (2010) 131-135.
- W. Zhao, D. Hreniak, G. Boulon, W. Strek, A. Brenier, M. Yin, P. Gluchowski, A. Łukowiak, R. Wiglusz, T. Epicier, *Spectroscopic properties of Yb³⁺-doped Y₃Al₅O₁₂ nano-ceramics obtained under different sintering pressures*, Rad. Measur. 45 (2010) 304-306.
- R.J. Wiglusz, R. Pązik, A. Łukowiak, W. Stręk, *Synthesis, structure, and optical properties of LiEu(PO₃)₄ nanoparticles*; Inorg. Chem. 50 (2011) 1321-1330.
- L. Marciniak, W. Strek, A. Bednarkiewicz, A. Łukowiak, D. Hreniak, *Bright upconversion emission of Nd³⁺ in LiLa_{1-x}Nd_xP₄O₁₂ nanocrystalline powders*, Opt. Mater. 33 (2011) 1492-1494.
- W. Strek, L. Marciniak, A. Bednarkiewicz, A. Łukowiak, D. Hreniak, R. Wiglusz, *The effect of pumping power on fluorescence behavior of LiNdP₄O₁₂ nanocrystals*, Opt. Mater. 33 (2011) 1097-1101.
- R.J. Wiglusz, T. Grzyb, A. Łukowiak, P. Gluchowski, S. Lis, W. Strek, *Comparative studies on structural and luminescent properties of Eu³⁺:MgAl₂O₄ and Eu³⁺/Na⁺:MgAl₂O₄ nanopowders and nanoceramics*, Opt. Mater. 35 (2012) 130-135.
- R.J. Wiglusz, T. Grzyb, A. Łukowiak, A. Bednarkiewicz, S. Lis, W. Strek, *Tuning luminescence properties of Eu³⁺ doped CaAl₂O₄ nanophosphores with Na⁺ co-doping*, J. Lumin. 133 (2013) 102-109.
- D. Wojcieszak, D. Kaczmarek, J. Domaradzki, A. Łukowiak, W. Strek, *Influence of terbium on structure and luminescence of nanocrystalline TiO₂ thin films*, Cent. Eur. J. Phys. 11 (2013) 239-244.
- J.J. Velázquez, R. Fernández-González, J. Marrero-Jerez, V.D. Rodríguez, A. Łukowiak, A. Chiappini, A. Chiasera, M. Ferrari, P. Núñez, *Structural and luminescence study of Ce³⁺ and Tb³⁺ doped Ca₃Sc₂Si₃O₁₂ garnets obtained by freeze-drying synthesis method*, Opt. Mater. 46 (2015) 109-114.
- R. Fernandez-Gonzalez, J.J. Velazquez, V.D. Rodriguez, F. Rivera-Lopez, A. Łukowiak, A. Chiasera, M. Ferrari, R.R. Gonçalves, J. Marrero-Jerez, F. Lahoz, P. Nunez, *Luminescence and structural analysis of Ce³⁺ and Er³⁺ doped and Ce³⁺-Er³⁺ codoped Ca₃Sc₂Si₃O₁₂ garnets: influence of the doping concentration in the energy transfer processes*, RSC Advances 6 (2016) 15054–61.
- A. Łukowiak, R.J. Wiglusz, T. Grzyb, M. Ptak, M. Stefanski, A. Chiappini, W. Strek, *Structural and optical investigation of lithium lanthanum praseodymium tetraphosphate powders*, J. Alloys Compd. 687 (2016) 733–740.
- V.H. Tran, P. Głuchowski, A. Łukowiak, W. Stręk, *Influence of crystal structure on physical properties of undoped and Ag-doped TiO₂ nanoceramics*, Nanoscale 8 (2016) 19703–19713.
- A. Lukowiak, M. Stefanski, M. Ferrari, W. Strek, *Nanocrystalline lanthanide tetraphosphates: Energy transfer processes in samples co-doped with Pr³⁺/Yb³⁺ and Tm³⁺/Yb³⁺*, Opt. Mater. (2017) in Press, doi: 10.1016/j.optmat.2017.03.025.

Staż podoktorski w Istituto di Fotonica e Nanotecnologie (Trydent, Włochy) zaowocował poszerzeniem badań w zakresie materiałów szklistych i szkło-ceramik dla fotoniki. Oprócz wspomnianych światłowodów planarnych SiO₂-HfO₂ oraz SiO₂-HfO₂-P₂O₅, uwaga moja poświęcona była otrzymywanym metodą zol-żel warstwom SiO₂-SnO₂ (szkło-ceramika domieszkowana RE dla poprawy właściwości luminescencyjnych jonów aktywnych) oraz SiO₂-HfO₂-ZnO (domieszkowanie jonami Eu³⁺ w układzie szkło-ceramik dla poznania lokalnej struktury nowego systemu). Wśród nowo definiowanych zastosowań podobnych materiałów znalazły się: warstwy dla ogniw fotowoltaicznych; ID dielektryczne kryształy

fotoniczne; mikrosferyczne rezonatory. Ponadto zapoznałam się z technologią magnetronowego rozpylania jonowego wspomaganego falami częstotliwości radiowej (ang. *rf-sputtering*, np. dla otrzymywania światłowodów planarnych lub 1D kryształów fotonicznych) oraz możliwościami aplikacyjnymi kryształów fotonicznych (struktura 3D na bazie sferycznych polistyrenowych cząstek pokrytych elastomerem czy też układ 1D cząstek złota) jako optyczne czujniki naprężeń.

W trakcie miesięcznego stażu w Institut des Nanotechnologies de Lyon, INSA (Villeurbanne, Francja) przeprowadzałam charakterystykę strukturalną i spektroskopową nanocząstek ZnO oraz ich kompozytów z metalami. Badania te były ukierunkowane na zastosowanie w układach fotowoltaicznych (konwersja energii) oraz jako luminofory (emisja światła białego).

Wyniki międzynarodowej współpracy w powyższych tematach zaprezentowane były dotychczas w trakcie wielu wystąpień konferencyjnych oraz w prawie 30 wspólnych artykułach, w tym:

- A. Chiappini, C. Armellini, A. Carpentiero, I. Vasilchenko, A. Lukowiak, D. Ristic, S. Varas, S. Normanni, M. Mazzola, A. Chiasera, *Glass-based confined structures fabricated by sol-gel and rf-sputtering*, Opt. Eng. 53 (2014) 071804.
- A. Lukowiak, I. Vasilchenko, S. Normanni, A. Chiappini, A. Chiasera, C. Armellini, C. Arfuso Duverger, B. Boulard, R.J. Wiglusz, S. Pelli, I.K. Battisha, F. Prudenzano, G.C. Righini, M. Marciniak, M. Ferrari, *Glass-ceramics for photonics: advances and perspectives*, Proceedings of 16th International Conference on Transparent Optical Networks (ICTON) 2014, 6876584.
- R.R. Gonçalves, A. Lukowiak, D. Ristic, B. Boulard, A. Chiappini, A. Chiasera, D. Dorosz, M. Marciniak, G.C. Righini, M. Ferrari, *RED photonic glasses and confined structures*, B. Pol. Acad. Sci.-Tech. Sci. 62 (2014) 647-653.
- Tran T.T. Van, S. Turrell, B. Capoen, Lam Q. Vinh, O. Cristini-Robbe, M. Bouazaoui, F. d'Acapito, M. Ferrari, D. Ristic, A. Lukowiak, R. Almeida, L. Santos, C. Kinowski, *Erbium-doped tin-silicate sol-gel-derived glass-ceramic thin films: Effect of environment segregation on the Er^{3+} emission*, Sci. Adv. Mater. 7 (2015) 301-308.
- A. Chiasera, J. Jasieniak, S. Normanni, S. Valligatla, A. Lukowiak, S. Taccheo, D. Narayana Rao, G.C. Righini, M. Marciniak, A. Martucci, M. Ferrari, *Hybrid 1-D dielectric microcavity: Fabrication and spectroscopic assessment of glass-based sub-wavelength structures*, Ceram. Int. 41 (2015) 7429-7433.
- F. Scotognella, A. Chiasera, L. Criante, E. Aluicio Sarduy, S. Varas, S. Pelli, A. Lukowiak, G.C. Righini, R. Ramponi, M. Ferrari, *Metal oxide one dimensional photonic crystals made by RF sputtering and spin coating*, Ceram. Int. 41 (2015) 8655-9.
- A.K. Piotrowska, A. Chiappini, A. Lukowiak, C. Armellini, A. Carpentiero, M. Mazzola, S. Varas, M. Marciniak, M. Ferrari, D. Zonta, *Strain-sensitive photonic crystals for sensing applications in structural health monitoring*, IEEE Workshop on Environmental, Energy, and Structural Monitoring Systems, EESMS 2015 Proceedings, 2015, article No. 7175860, Pages 102-106
- S. Valligatla, A. Chiasera, S. Varas, P. Das, B.N. Shivakiran Bhaktha, A. Lukowiak, F. Scotognella, D.N. Rao, R. Ramponi, G.C. Righini, M. Ferrari, *Optical field enhanced nonlinear absorption and optical limiting properties of 1-D dielectric photonic crystal with ZnO defect*, Opt. Mater. 50 (2015) 229-233.
- D. Ristić, S. Guddala, A. Chiappini, G. Alombert Goget, A. Lukowiak, R. Ramponi, G.C. Righini, M. Ivanda, M. Ferrari, *Thermo optical coefficient of tin – oxide films measured by ellipsometry*, J. Appl. Phys. 118 (2015) 215306.
- A. Bouajaj, S. Belmokhtar, M. R. Britel, C. Armellini, B. Boulard, F. Belluomo, A. Di Stefano, S. Polizzi, A. Lukowiak, M. Ferrari, F. Enrichi, *Tb^{3+}/Yb^{3+} codoped silica-hafnia glass and glass-ceramic waveguides to improve the efficiency of photovoltaic solar cells*, Opt. Mater. 52 (2016) 62- 68.
- D. Ristić, S. Berneschi, M. Camerini, D. Farnesi, S. Pelli, C. Trono, A. Chiappini, A. Chiasera, M. Ferrari, A. Lukowiak, Y. Dumeige, P. Féron, G.C. Righini, S. Soria, G. Nunzi Conti, *Photoluminescence and lasing in whispering gallery mode glass microspherical resonators*, J. Lumin. 170 (2016) 755-760.
- F. Enrichi, C. Armellini, G. Battaglin, F. Belluomo, S. Belmokhtar, A. Bouajaj, E. Cattaruzza, M. Ferrari, F. Gonella, A. Lukowiak, M. Mardegan, S. Polizzi, E. Pontoglio, G.C. Righini, C. Sada, E. Trave, L. Zur, *Silver doping of silica-hafnia waveguides containing Tb^{3+}/Yb^{3+} rare earths for downconversion in PV solar cells*, Opt. Mater. 60, 2016, 264-269.
- A. Chiasera, F. Scotognella, S. Valligatla, S. Varas, J. Jasieniak, L. Criante, A. Lukowiak, D. Ristic, R. Rocha Gonçalves, S. Taccheo, M. Ivanda, G.C. Righini, R. Ramponi, A. Martucci, M. Ferrari, *Glass-based 1-D dielectric microcavities*, Opt. Mater. 61 (2016) 11-14.
- A. Chiappini, C. Armellini, A. Carpentiero, L. Pasquardini, L. Lunelli, A. Vaccari, S. Pelli, A. Lukowiak, C. Pederzoli, G.C. Righini, R. Ramponi, M. Ferrari, *Glass-derived photonic crystal structures*, Adv. Sci. Technol. 98 (2017) 17-25.
- S. Ghosh, S. Valligatla, A. Lukowiak, A. Chiasera, M. Ferrari, S.B.N. Bhaktha, *Time-resolved photoluminescence studies in Eu doped $SiO_2 - HfO_2 - ZnO$ glass-ceramic waveguides*, Ceram. Int. 43 (2017) 1145-1149.

- A. Chiasera, I. Vasilchenko, D. Dorosz, M. Cotti, S. Varas, E. Iacob, G. Speranza, A. Vaccari, S. Valligatla, L. Zur, A. Lukowiak, G.C. Righini, M. Ferrari, *SiO₂-P₂O₅-HfO₂-Al₂O₃-Na₂O glasses activated by Er³⁺ ions: from bulk sample to planar waveguide fabricated by rf-sputtering*, Opt. Mater. 63 (2017) 153–157.
- L. Zur, T.N.L. Tran, M. Meneghetti, T.T.V. Tran, A. Lukowiak, A. Chiasera, D. Zonta, M. Ferrari, G.C. Righini, *Tin-dioxide nanocrystals as Er³⁺ luminescence sensitizers: formation of glass-ceramics thin films and their characterization*, Opt. Mater. 63 (2017) 95–100.
- L. Minati, A. Chiappini, C. Armellini, A. Carpentiero, D. Maniglio, A. Vaccari, A. Lukowiak, L.Z. Zur, M. Ferrari, G. Speranza, *Gold nanoparticles 1D array as mechanochromic strain sensor*, Mater. Chem. Phys. 192 (2017) 94–99.
- A. Lukowiak, L. Zur, T.N.L. Tran, M. Meneghetti, S. Berneschi, G. Nunzi Conti, S. Pelli, C. Trono, B.N.S. Bhaktha, D. Zonta, S. Taccheo, G.C. Righini, M. Ferrari, *Sol-gel-derived glass-ceramic photorefractive films for photonic structures*, Crystals 7 (2017) 61.

Kolejny obszar tematyczny moich zainteresowań wiąże się z nanometrycznymi biomateriałami i strukturami węglowymi. Układami z pierwszej grupy były m.in. hydroksyapatyty (w tym domieszkowane Eu³⁺ i/lub Ag), nanocząstki bioaktywnego szkła (SiO₂-CaO) i warstwy ochronne na implanty (SiO₂, TiO₂) a z pogranicza obu grup – kompozyty tlenku grafitu (ze srebrem i kompleksami ftalocyanin). Epizodycznie pojawiła się także tematyka warstw SiO₂ na włóknach węglowych (w celu ich modyfikacji pod kątem aplikacji w kompozytach z osnową metalową), fulerenów jako materiałów o niskiej stałej dielektrycznej i generowania białego światła przez struktury grafenowe.

Badania we współpracy z Instytutem Genetyki i Mikrobiologii UWr pozwoliły między innymi wykazać bardzo dobre właściwości przeciwbakteryjne kompozytów ze srebrem oraz ze strukturami grafenowymi. Z kolei prace nad nanoproszkciem bioaktywnego szkła zapoczątkowane w trakcie stażu podoktorskiego w Institut de Chimie de Clermont-Ferrand (Université Clermont Auvergne, Francja) przyczyniły się do zaplanowania bardziej szczegółowych badań nad samymi szklami oraz ich kompozytami, które będą realizowane w latach 2017–2020 w ramach projektu zgłoszonego do konkursu Sonata Bis i finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki.

Zestawienie wybranych publikacji z powyższego zakresu prac:

- J. Krzak-Roś, A. Baszczuk, A. Lukowiak, M. Miller, *Sol-gel derived titania and silica based ceramic thin films for implant coatings-design, preparation and characterization*, On-line Journal of 11th European Powder Diffraction Conference 2008.
- A. Olszówka-Myalska, A. Botor-Probierz, J. Krzak-Roś, A. Lukowiak, T. Rzychoń, *Zastosowanie procesu zol-żel do pokrywania powierzchni włókien węglowych warstwą SiO₂ (Preparation of the SiO₂ sol-gel layer on the carbon fibers)*, Kompozyty (Composites Theory and Practice), 9 (2009) 332-336.
- K. Zagorodniy, D. Chumakov, C. Täschner, A. Lukowiak, H. Stegmann, D. Schmeisser, H. Geisler, H.J. Engelmann, H. Hermann and E. Zschech, *Novel Carbon-cage based ultralow-k materials: Modelling and first experiments*, IEEE Trans. Semicond. Manuf. 21 (2008) 646-660.
- R.J. Wiglusz, A. Bednarkiewicz, A. Lukowiak, W. Strek, *Synthesis and optical properties of Eu³⁺ ion doped nanocrystalline hydroxyapatites*, Spectrosc. Lett. 43 (2010) 333-342.
- R.J. Wiglusz, A. Kedziora, A. Lukowiak, W. Doroszkiewicz, W. Strek, *Hydroxyapatites and europium(III) doped hydroxyapatites as a carrier of silver nanoparticles and their antimicrobial activity*, J. Biomed. Nanotechnol. 8 (2012) 605–612.
- A. Lukowiak, J. Lao, J. Lacroix, J.M. Nedelec, *Bioactive glass nanoparticles obtained through sol-gel chemistry*, Chem. Commun. 49 (2013) 6620-6622.
- Y. Gerasymchuk, A. Lukowiak, A. Wedzyska, A. Kedziora, G. Bugła-Płoskonska, D. Piątek, T. Bachanek, V. Chernii, L. Tomachynski, W. Strek, *New photosensitive nanometric graphite oxide composites as antimicrobial material with prolonged action*, J. Inorg. Biochem. 159 (2016) 142–148.
- A. Lukowiak, A. Kedziora, W. Strek, *Antimicrobial graphene family materials: progress, advances, hopes and fears*, Adv. Colloid Int. Sci. 236 (2016) 101–112.
- W. Stręk, R. Tomala, L. Marciniak, M. Łukaszewicz, Y. Gerasymchuk, A. Lukowiak, D. Hreniak, *Graphene for white lighting*, IEEE Proceedings 18th International Conference on Transparent Optical Networks (ICTON), 10-14 July, Trento, Italy, 2016, 7550393.
- Y. Gerasymchuk, A. Lukowiak, A. Kędziora, A. Wędyńska, G. Bugła-Płoskońska, D. Piątek, T. Bachanek, V. Chernii, L. Tomachynski, W. Stręk, *New antibacterial photoactive nanocomposite additives for endodontic cements and fillings*. In: Di Bartolo B., Collins J., Silvestri L. (eds) Nano-Optics: Principles Enabling Basic Research and Applications. NATO Science for Peace and Security Series B: Physics and Biophysics. Springer, Dordrecht 2017, pp. 507-509.

Prowadzone badania zostały udokumentowane w licznych artykułach opublikowanych na łamach czasopism a także były przedstawione na międzynarodowych konferencjach. Część prac realizowana była w ramach współfinansowanych projektów badawczych. Wiele syntez i pomiarów możliwych było dzięki krajowej oraz międzynarodowej współpracy z innymi ośrodkami a niektóre tematy nie byłyby podjęte gdyby nie staże badawcze (2011/2012 – Institut de Chimie de Clermont-Ferrand, 2012/2013 – Istituto di Fotonica e Nanotecnologie del CNR), IX/X 2016 – INL, INSA de Lyon). Bardziej szczegółowe informacje w tym zakresie zebrano w załączniku, poniżej przytoczone zostały jedynie uogólnione dane.

Podsumowanie dorobku publikacyjnego i wystąpień konferencyjnych

- Liczba prac wg Web of Science (WoS): 67
w tym po uzyskaniu stopnia doktora: 59
- Indeks Hirscha wg WoS: 12
- Liczba cytowań publikacji wg bazy WoS: 421
- Liczba cytowań bez autocytowań wg WoS: 379
- Prezentacje konferencyjne (po uzyskaniu stopnia doktora): 74
w tym 9 własnych referatów ustnych,
5 własnych wykładów wygłoszonych na zaproszenie,
2 własne prezentacje plakatowe.

Podsumowanie projektów badawczych

- Kierownik jednego projektu finansowanego przez NCN (Sonata Bis)
- Kierownik jednego projektu międzynarodowego finansowanego z 7PR (ERANet-LAC)
- Kierownik projektu w ramach programu Mobilność Plus finansowanego przez MNiSW
- Wykonawca w 6 projektach finansowanych przez NCN (wcześniej MNiSW i KBN)
- Wykonawca w 2 projektach finansowanych przez EIT+ Wrocław
- Wykonawca w 2 projektach bilateralnych (współpraca polsko-włoska i włosko-egipska)

12.04.2017 *Stulowiec*