

Szkła i materiały szklano-ceramiczne na osnowie TeO_2 do potencjalnych zastosowań luminescencyjnych

mgr Łukasz Marek

Promotor

dr hab. Marcin Sobczyk, prof. UWr

Przedmiotem badań niniejszej rozprawy doktorskiej były szkła tellurowe $\text{TeO}_2\text{-ZnO-Na}_2\text{O-RE}_2\text{O}_3$ (RE= La, Gd, Y) jako materiały luminescencyjne i prekursorzy do otrzymywania ceramiek szklanych, domieszkowanych wybranymi jonami lantanowców i Ni^{2+} . Celem pracy doktorskiej było wyjaśnienie procesów relaksacji stanów wzbudzonych i mechanizmów transferu energii wzbudzenia w tellurowych szklach i materiałach szklano-ceramicznych do potencjalnych zastosowań luminescencyjnych: luminofory światła widzialnego, lasery, konwertery promieniowania krótkofalowego, czujniki optyczne temperatury i ciśnienia, luminescencyjne wzmacniacze wydajności konwersji światła słonecznego na prąd elektryczny.

Tytułowe szkła otrzymano metodą przechładzania cieczy. W wyniku optymalizacji procesu krystalizacji szkieł uzyskano po raz pierwszy transparentne ceramiki szklane, zawierające nanostruktury $\text{La}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$ i ZnTeO_3 . Proces krystalizacji kontrolowano wykorzystując metody analizy termogravimetrycznej (TGA-DTA), transmisyjnej mikroskopii elektronowej (TEM) i rentgenograficznej dyfraktometrii proszkowej (XRD). Stwierdzono znaczne różnice we właściwościach luminescencyjnych materiałów amorficznych i szklano-ceramicznych.

Na podstawie zarejestrowanych widm absorpcyjnych przeprowadzono analizę intensywności przejść $4f \rightarrow 4f$ jonów Ln^{3+} z wykorzystaniem modelu Judda-Ofelta. Uzyskane fenomenologiczne parametry intensywności przejść Ω_λ ($\lambda = 2, 4, 6$) pozwoliły wyznaczyć wartości prawdopodobieństw przejść radiacyjnych (A_R), współczynników rozgałęzienia luminescencji (β_R) oraz radiacyjnych czasów życia (τ_R). Wyznaczone parametry luminescencyjne były podstawą do interpretacji widm emisyjnych, procesów depopulacji stanów wzbudzonych i wyjaśnienia mechanizmów konwersji energii wzbudzenia. Obliczenia spektroskopowe wykazały, że tytułowe szkła spełniają warunki spektroskopowe stawiane materiałom laserowym.

W oparciu o widma emisji szkieł i ceramik szklanych zarejestrowanych w zakresie widzialnym, wyznaczono współrzędne chromatyczności CIE oraz współczynniki oddawania barwy (*CRI*). Barwa emisji szkieł domieszkowanych jonami Pr^{3+} zależy od stężenia aktywatora. Szkła domieszkowane jonami Tm^{3+} wykazują charakterystykę barwową luminescencji zależną od długości fali wzbudzenia.

Procesy wygaszania stężeniowego luminescencji zostały scharakteryzowane w oparciu o wyniki pomiarów kinetycznych, analizowanych modelami: Inokutiego-Hiraymy oraz Yokota-Tanimoto. Na ich podstawie wyznaczono mikroskopowe parametry transferu energii: parametr oddziaływania donor-akceptor (C_{DA}), donor-donor (C_{DD}) i promień krytyczny (R_0). Uzyskane wyniki wskazują, że depopulacja stanów wzbudzonych jonów Ln^{3+} w badanych układach odbywa się w oparciu o procesy: relaksacji krzyżowej i migracji energii. Określono mechanizmy relaksacji energii wzbudzenia z pierwszych poziomów wzbudzonych jonów Ln^{3+} (Ho^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} , Yb^{3+}). Wykazano, że zasadniczą rolę w populowaniu tych stanów odgrywają procesy samowygaszania luminescencji i reabsorpcji.

W wyniku przeprowadzonych badań opracowano materiały zdolne do efektywnej konwersji światła z zakresu UV-Vis na zakres NIR. W szklach domieszkowanych pojedynczo jonami Pr^{3+} obserwowano rzadko spotykaną dla materiałów tlenkowych emisję z poziomu $^1\text{G}_4$ oraz zjawisko cięcia kwantowego. Po raz pierwszy opisano proces transferu energii wzbudzenia $\text{Ni}^{2+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$, który jak dotychczas nie był raportowany w literaturze. W widmach luminescencji i wzbudzenia luminescencji tytułowych szkieł potwierdzono rzadko obserwowane pasma elektronowe przejść w obrębie konfiguracji $5s^2$ jonu Te^{4+} . Szkła i ceramiki domieszkowane parą jonów Pr^{3+} , Yb^{3+} oraz szkła Ni^{2+} , Yb^{3+} wskazano jako luminofory poprawiające sprawność konwersji światła słoneczne – prąd elektryczny w krzemowych ogniwach fotowoltaicznych.

Określono wpływ temperatury na procesy relaksacji stanów wzbudzonych jonów domieszek w szklach i materiałach szklano-ceramicznych. Zarejestrowane krzywe zaniku luminescencji szkieł ujawniły anomalny przebieg zmiany czasu zaniku luminescencji z poziomu $^1\text{D}_2$ jonu Pr^{3+} w zakresie temperatury szklenia. Temperaturowa charakterystyka luminescencji szkieł i materiałów szklano-ceramicznych domieszkowanych jonami Nd^{3+} i Er^{3+} pokazuje, że mogą być one rozpatrywane jako potencjalne optyczne czujniki temperatury. W szklach domieszkowanych jonami Dy^{3+} stwierdzono termiczne wygaszanie luminescencji ze stanu $^4\text{F}_{9/2}$. Zjawisko to zostało wyjaśnione w oparciu o mechanizm wygaszania emisji z tego poziomu przez stany elektronowe matrycy.

Po raz pierwszy zaobserwowano liniową zależność między intensywnością luminescencji, a ciśnieniem dla szkieł domieszkowanych jonami Pr^{3+} . Wstępne wyniki badań spektroskopowych szkieł domieszkowanych jonami Pr^{3+} wskazują, że mogą być one atrakcyjnymi materiałami dla zastosowań jako optyczne mierniki próżni.