



AUTOREFERAT

**Kompensacja ładunku a właściwości luminescencyjne
jonów Ln^{3+} w glinianach i galanach o strukturze grossytu**

dr Małgorzata Puchalska

Uniwersytet Wrocławski

Wydział Chemii

1. **Imię i nazwisko:** Małgorzata Puchalska

2. **Wykształcenie, uzyskane stopnie naukowe:**

2002 doktor nauk chemicznych, Wydział Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego, temat pracy doktorskiej „Synteza, spektroskopia i magnetyzm polijądrowych i monomerycznych związków lantanowców i ich niektórych heterojądrowych analogów”, promotor: prof. dr hab. Janina Legendziewicz

1994 magister chemii, Wydział Matematyki, Fizyki i Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego, temat pracy magisterskiej: „Badanie skażeń środowiska metodą ICP-AES”

1989 technik farmacji, Policealne Studium Zawodowe we Wrocławiu, kierunek farmaceutyczny

1987 absolwentka Liceum Ogólnokształcącego im. Tomasza Zana we Wschowie

3. **Zatrudnienie:**

10.1994 - 10.1997 stanowisko samodzielnego chemika na Wydziale Matematyki, Fizyki i Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego

10.1997-10.2002 studia doktoranckie na Wydziale Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego

10.2002-10.2007 asystent w Zakładzie Chemii Analitycznej na Wydziale Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego

od 25.09.2005 – 16 tygodni urlopu macierzyńskiego

od 01. 10. 2007 do chwili obecnej – adiunkt w Zakładzie Chemii Analitycznej na Wydziale Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego

od 16.10.2007 - 20 tygodni urlopu macierzyńskiego

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.):

a) Tytuł osiągnięcia naukowego:

Kompensacja ładunku a właściwości luminescencyjne jonów Ln^{3+} w glinianach i galanach o strukturze grossytu

b) Publikacje wchodzące w skład osiągnięcia naukowego:

[H1] M. Puchalska*, E. Zych

The effect of charge compensation through alkaline metal co-doping on the luminescence behaviour of $\text{SrAl}_4\text{O}_7:\text{Sm}^{3+}$ phosphor

J. Lumin., 2018, **197**, 211-218

IF (2017)=**2.732**, LC=1

[H2] M. Puchalska

High enhancement of Eu^{3+} luminescence in SrAl_4O_7 phosphor by means of charge compensation with Na^+ ions

Opt. Mater., **2017**, 72, 452-458

IF(2017)=**2.238**, LC=2

[H3] M. Puchalska*, E. Zych, A. Watras

Cooperative up-conversion processes in $\text{SrAl}_4\text{O}_7:\text{Yb}$ and $\text{SrAl}_4\text{O}_7:\text{Yb,Tb}$ and their dependence on charge compensation by Na

J. Lumin., **2017**, 183, 185-192

IF(2017)=**2.686**, LC=4

[H4] M. Puchalska*, A. Watras

A clear effect of charge compensation through Na^+ co-doping on luminescent properties of new $\text{CaGa}_4\text{O}_7:\text{Nd}^{3+}$

J. Alloy Compd., **2016**, 688, 253-260.

IF(2016)=**3.133**, LC=3

[H5] M. Puchalska*, A. Watras

A clear effect of charge compensation through Na^+ co-doping on the luminescence spectra and decay kinetics of Nd^{3+} -doped CaAl_4O_7

J. Solid State Chem., **2016**, 238, 259-266

IF(2016)=**2.299**, LC=2

[H6] M. Puchalska*, E. Zych, M. Sobczyk, A. Watras, P. Dereń

Cooperative energy transfer in Yb^{3+} - Tb^{3+} co-doped CaAl_4O_7 upconverting phosphor

Mater. Chem. Phys. **2015**, 156, 220-226

IF(2015)=**2.101**, LC=8

[H7] M. Puchalska*, E. Zych, M. Sobczyk, A. Watras, P. Dereń

Effect of charge compensation on up-conversion and UV excited luminescence of Eu^{3+} in Yb^{3+} - Eu^{3+} doped calcium aluminate CaAl_4O_7

Mater. Chem. Phys. **2014**, 147, 304-310

IF(2014)=**2.259**, LC=12

[H8] M. Puchalska*, M. Sobczyk, J. Targowska, A. Watras, E. Zych

Infrared and cooperative luminescence in Yb^{3+} doped calcium aluminate CaAl_4O_7

J. Lumin., **2013**, 143, 503-509

IF(2013)=**2.367**, LC=16

[H9] M. Puchalska*, E. Zych

The effect of charge compensation by means of Na^+ ions on the luminescence behavior of Sm^{3+} -doped CaAl_4O_7 phosphor

J. Lumin., **2012**, 132, 826-831

IF(2012)=**2.144**, LC=20

[H10] M. Puchalska*, E. Zych

Effect of Na^+ co-dopant and activator concentration on luminescent properties of $\text{CaGa}_4\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$

J. Lumin., **2012**, 132, 2879-2884

IF(2012) = **2.144**, LC=6

[H11] M. Puchalska*, Y.S. Gerasymchuk, E. Zych

Optical properties of Eu^{3+} -doped CaAl_4O_7 synthesized by the Pechini method

Opt. Mater., **2010**, 32, 1117-1122

IF(2010)=**1.679**, LC=5

Sumaryczny IF prac [H1]–[H11] - 25.66

Łączna liczba cytowań niezależnych wg WOS (LC) – 79

c) Przedstawienie badań zawartych w serii publikacji stanowiących osiągnięcie naukowe

Kompensacja ładunku a właściwości luminescencyjne jonów Ln^{3+} w glinianach i galanach o strukturze grossytu

Wprowadzenie i cel podjętych badań

Luminescencja jonów metali ziem rzadkich jest tematem intensywnych badań na całym świecie, ze względu na rosnące zapotrzebowanie domieszkowanych nimi materiałów w wielu dziedzinach życia, nauki i techniki, m.in. optoelektronice, telekomunikacji, wytwarzaniu luminoforów, zabezpieczaniu banknotów i dokumentów, czy też w diagnostyce medycznej [1-8].

Właściwości luminescencyjne materiałów oraz możliwość ich zastosowania są uzależnione od wielu czynników. Istnieje ścisły związek między rodzajem sieci macierzystej (matrycy) i rodzajem domieszki aktywnej, a właściwościami optycznymi materiału. Matryca jako ośrodek dielektryczny dla centrów aktywnych wpływa na strukturę elektronową aktywatora, intensywności przejść elektronowych, prawdopodobieństwa relaksacji stanów wzbudzonych na drodze promienistej i bezpromienistej, wydajność międzyjonowego transferu energii i wiele innych. Z punktu widzenia zastosowań istotne są także właściwości fizykochemiczne materiałów. Najważniejsze z nich to duża stabilność chemiczna, w szczególności odporność na działanie wilgoci i tlenku węgla (IV), duża stabilność temperaturowa, czy też odporność na działanie promieniowania elektromagnetycznego stosowanego do wzbudzenia materiału.

Poszukiwania nowych luminoforów są w znacznym stopniu determinowane bilansem ekonomicznym i względami ekologicznymi. Stąd w ostatnich latach przedmiotem szerszego zainteresowania jako sieci macierzyste luminoforów są związki, które w swoim składzie nie zawierają pierwiastków ziem rzadkich. Związane to jest z faktem zaliczenia tych pierwiastków do grupy najbardziej krytycznych surowców (wg Raportu: Critical raw materials for the EU – Report of the Ad-hoc Working Group on defining critical raw materials. EU Commission Enterprise and Industry (2010)). Atrakcyjne wydają się być matryce zawierające jony z grupy berylowców, w szczególności Ca^{2+} i Sr^{2+} , które mogą być łatwo podstawiane przez jony trójwartościwych lantanowców (Ln^{3+}), ze względu na podobieństwo promieni jonowych. Jednakże, domieszkowanie pozycji jonu dwuwartościowego jonem trójwartościowym wiąże się z koniecznością kompensacji nadmiaru ładunku dodatniego. Może ona przebiegać na kilka sposobów, a jej konsekwencją jest tworzenie w sieci

krystalicznej defektów punktowych, np. wakancji kationowych w miejscu jonu $\text{Ca}^{2+}/\text{Sr}^{2+}$ ($2\text{Ca}^{2+} \rightarrow 2\text{Ln}^{3+} + V_{\text{Ca}}''$), czy też atomów tlenu w pozycji międzywęzłowej ($2\text{Ca}^{2+}/\text{Sr}^{2+} \rightarrow 2\text{Ln}^{3+} + O_i''$). Powstałe zaburzenie w sieci krystalicznej może niekorzystnie wpływać na właściwości luminescencyjne materiału. Efekt ten można niwelować poprzez wprowadzenie do układu dodatkowych jonów, np. jednododatnich jonów metali alkalicznych ($M^+ = \text{Na}^+, \text{Li}^+, \text{K}^+$), które mogą pełnić funkcję kompensatora ładunku ($2\text{Ca}^{2+}/\text{Sr}^{2+} \rightarrow \text{Ln}^{3+}, M^+$). W literaturze znajdziemy liczne doniesienia na temat takiego sposobu kompensacji oraz jego korzystnego wpływu na właściwości luminescencyjne różnych materiałów [9-10]. Obserwowany wzrost intensywności emisji centrów aktywnych jest zwykle tłumaczony wzrostem stopnia krystaliczności materiału lub zmniejszoną ilością defektów sieciowych, które mogą prowadzić do dezaktywacji stanów wzbudzonych na drodze bezpromienistej. Jednakże, postulowany przez autorów, różny stopień zdefektowania sieci krystalicznej nie ma żadnego odzwierciedlenia w prezentowanych widmach absorpcyjnych i emisyjnych, które są zwykle identyczne dla układów bez i z dodatkiem jonów odpowiedzialnych za kompensację. Dlatego racjonalne i uzasadnione jest prowadzenie badań nad wpływem kompensacji ładunku na właściwości spektroskopowe materiałów.

Gliniany i galany metali ziem alkalicznych o strukturze grossytu AB_4O_7 ($A=\text{Ca}, \text{Sr}; B=\text{Al}, \text{Ga}$) posiadają wiele istotnych zalet, takich jak: mechaniczną, chemiczną oraz termiczną stabilność, odporność na wysokoenergetyczne promieniowanie, wysoką temperaturę topnienia, niską przewodność termiczną i niski współczynnik rozszerzalności cieplnej, które przemawiają na korzyść zastosowania ich jako sieci macierzystych dla optycznie aktywnych jonów lantanowców [11]. Dodatkowo, ich transparentność optyczna w szerokim przedziale spektralnym, od ultrafioletu do podczerwieni, pozwala analizować zarówno naturę przejść wewnątrz-konfiguracyjnych $4f-4f$ jak i międzykonfiguracyjnych $f-d$, a także badać procesy transferu energii pomiędzy jonami aktywatorów. Należy także podkreślić, że właściwości spektroskopowe luminoforów na bazie związków o strukturze grossytu były słabo poznane. Badania koncentrowały się głównie na glinianie strontu domieszkowanym dwudodatnimi jonami Eu^{2+} ($\text{SrAl}_4\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$), który wykazuje emisję z długo trwającą poświatą [12]. Właściwości luminescencyjne trójdatnich jonów lantanowców (Ln^{3+}) w tych matrycach były raportowane w niewielu publikacjach i dotyczyły tylko monokryształów CaAl_4O_7 i SrAl_4O_7 aktywowanych jonami Ce^{3+} , Tb^{3+} , Pr^{3+} i Nd^{3+} [13-16].

Omówienie wyników

W prezentowanym cyklu 11 prac stanowiącym osiągnięcie habilitacyjne ujęto sposób otrzymywania oraz wyniki badań strukturalnych i spektroskopowych polikrystalicznych glinianów i galanów metali ziem alkalicznych AB_4O_7 ($A=Ca, Sr$; $B=Al, Ga$) aktywowanych pojedynczo trójwartościowymi jonami lantanowców: Eu^{3+} , Sm^{3+} (emitującymi w zakresie widzialnym), Yb^{3+} , Nd^{3+} (emitującymi w zakresie bliskiej podczerwieni) oraz aktywowanych podwójnie jonami $Yb^{3+}-Tb^{3+}/Eu^{3+}$. Szczegółowe badania właściwości luminescencyjnych, przeprowadzone w funkcji stężenia domieszki aktywnej jednoznacznie wskazały na wzrastające zaburzenie w sieci krystalicznej wraz ze wzrostem stężenia jonów aktywatora. Zademonstrowano, że kompensacja ładunku poprzez wprowadzenie do układu jednododatnich jonów sodu ($2Ca^{2+}/Sr^{2+} \rightarrow Ln^{3+} + Na^+$) w znacznym stopniu niweluje to zaburzenie, co ma istotny wpływ na dystrybucję jonów aktywatora, ich symetrię lokalną oraz właściwości luminescencyjne, a w szczególności na kształt widm emisyjnych oraz dynamikę i mechanizmy relaksacji stanów wzbudzonych. Istotnym elementem prezentowanych badań było wykazanie, że obecność jonów kompensatora ładunku (Na^+) wpływa także na oddziaływania kooperatywne jonów Yb^{3+} oraz na procesy kooperatywnego transferu energii od sprzężonej pary $Yb-Yb$ do jonów Eu^{3+} , Tb^{3+} .

Przedmiotem badań były gliniany i galany metali ziem alkalicznych:

domieszkowane pojedynczo jonami Ln^{3+} : Eu^{3+} , Sm^{3+} , Nd^{3+} i Yb^{3+} oraz ich odpowiedniki współdomieszkowane jonami Na^+ :

$Ca_{1-x}Al_4O_7: xLn^{3+}$, $Ca_{1-2x}Al_4O_7: xLn^{3+}, xNa^+$ ($Ln^{3+} = Eu^{3+}, Sm^{3+}, Nd^{3+}, Yb^{3+}$) [H5, H8, H9, H11]

$Sr_{1-x}Al_4O_7: xLn^{3+}$, $Sr_{1-2x}Al_4O_7: xLn^{3+}, xNa^+$ ($Ln^{3+} = Eu^{3+}, Sm^{3+}, Yb^{3+}$) [H1, H2, H3]

$Ca_{1-x}Ga_4O_7: xLn^{3+}$, $Ca_{1-2x}Ga_4O_7: xLn^{3+}, xNa^+$ ($Ln^{3+} = Eu^{3+}, Nd^{3+}$) [H4, H10]

domieszkowane podwójnie jonami $Yb^{3+}-Tb^{3+}$ i $Yb^{3+}-Eu^{3+}$ oraz ich odpowiedniki współdomieszkowane jonami Na^+ :

$Ca_{1-x-y}Al_4O_7: xYb^{3+}, yTb^{3+}$, $Ca_{1-2x-2y}Al_4O_7: xYb^{3+}, yTb^{3+}, (x+y)Na^+$ [H6]

$Sr_{1-x-y}Al_4O_7: xYb^{3+}, yTb^{3+}$, $Sr_{1-2x-2y}Al_4O_7: xYb^{3+}, yTb^{3+}, (x+y)Na^+$ [H3]

$Ca_{1-x-y}Al_4O_7: xYb^{3+}, yEu^{3+}$, $Ca_{1-2x-2y}Al_4O_7: xYb^{3+}, yEu^{3+}, (x+y)Na^+$ [H7]

Wszystkie materiały otrzymałam w postaci polikrystalicznych proszków za pomocą zmodyfikowanej metody Pechiniego, a ich strukturę określałam wykorzystując technikę

dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego (XRD) [H1-H13]. W celu zoptymalizowania próbek pod kątem intensywności emisji badania wykonałam w funkcji stężenia jonów aktywatora, zwykle w przedziale od 0.1 do 10 %mol. Jony domieszki aktywnej nie zostały wybrane przypadkowo. Jony Eu^{3+} , Nd^{3+} i Yb^{3+} mogą pełnić funkcję czulej sondy strukturalnej. Właściwości spektroskopowe jonu Sm^{3+} są bardzo przydatne w określaniu typu i siły oddziaływania jon-jon. Natomiast, badanie emisji kooperatywnej jonów Yb^{3+} pozwala określić czy jony aktywatora wykazują tendencję do tworzenia klasterów w sieci krystalicznej.

Gliniany i galany metali ziem alkalicznych AB_4O_7 ($\text{A}=\text{Sr}$, Ba ; $\text{B}=\text{Al}$, Ga) stanowią grupę izostrukturalnych związków o strukturze grossytu (CaAl_4O_7). Krystalizują one w układzie krystalograficznym jednoskośnym, w grupie przestrzennej C2/c [17]. W strukturze grossytu występuje tylko jedna pozycja węzłowa zajmowana przez jony Ca^{2+} (z siedmioma atomami tlenu w sferze koordynacyjnej) i symetrią lokalną typu C_2 . Z kolei, jony Al^{3+} związane są z czterema atomami tlenu i mogą zajmować dwie nierównoważne sobie pozycje krystalograficzne o symetrii punktowej C_1 [17]. Ze względu na podobieństwo promieni jonowych, oczekiwano, że w sieci krystalicznej grossytu trójdodatnie jony lantanowców będą zajmowały pozycję dwudodatnich jonów wapnia/strontu. Jak już wspomniano we wstępie, takie aliowalentne podstawienie prowadzi do wytworzenia defektów w sieci krystalicznej, które mogą znacząco wpływać na dystrybucję i symetrię najbliższego otoczenia jonów aktywatora, i w konsekwencji na prawdopodobieństwo zajścia procesów promienistych i bezpromienistych oraz procesy międzyjonowego transferu energii. Zwiększający się wraz ze wzrostem stężenia domieszki aktywnej stopień zdefektowania sieci krystalicznej zwykle obniża intensywność emisji. Dlatego, w celu poprawy właściwości luminescencyjnych, wprowadziłam do badanych układów jednododatnie jony sodu, które mogą pełnić funkcję kompensatora ładunku ($2\text{Ca}^{2+}/\text{Sr}^{2+} \rightarrow \text{Ln}^{3+} + \text{Na}^+$).

Właściwości luminescencyjne jonów Eu^{3+} w CaAl_4O_7 , SrAl_4O_7 i CaGa_4O_7 [H2, H7, H10, H11]

Jony Eu^{3+} stanowią atrakcyjną domieszkę aktywną, ponieważ poza bardzo efektywną emisją w zakresie widzialnym, mogą one pełnić rolę czulej sondy strukturalnej.

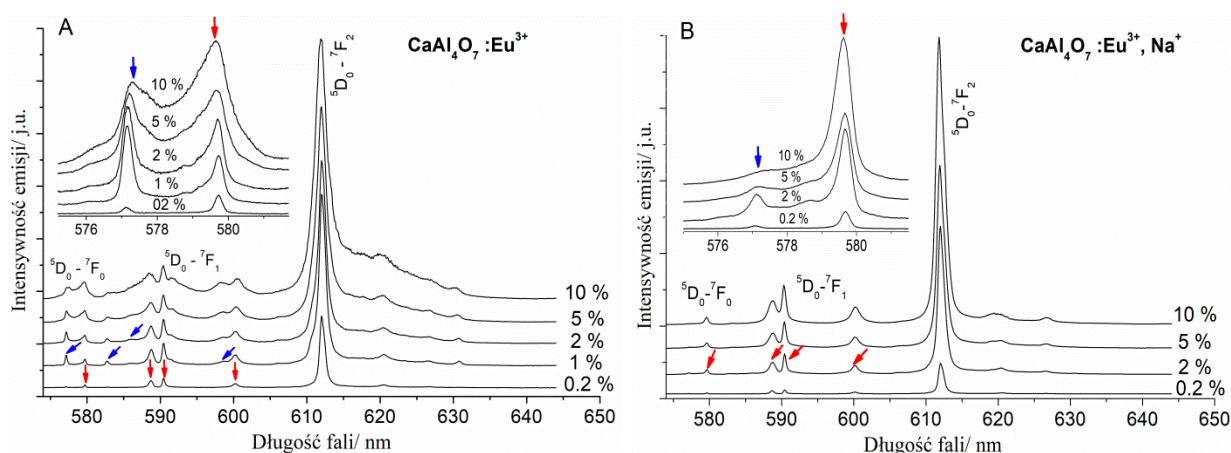
W pracach [H2], [H10], [H11] przedstawiono sposób syntezy oraz wyniki badań strukturalnych i spektroskopowych glinianów wapnia i strontu oraz galanu wapnia,

domieszkowanych jonami Eu^{3+} w różnych stężeniach, a także ich odpowiedników współdomieszkowanych jonami Na^+ .

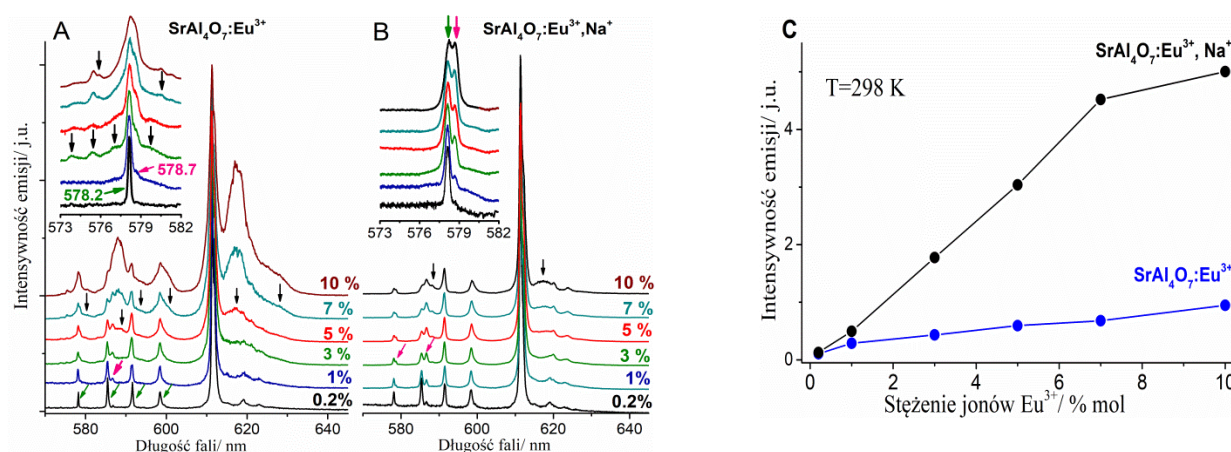
Dla wszystkich otrzymanych materiałów obserwowałam intensywną pomarańczowo-czerwoną emisję jonów Eu^{3+} przy wzbudzeniu w zakresie ultrafioletowym. Zarejestrowane widma luminescencyjne składają się z stosunkowo wąskich pasm odpowiadającym przejściom z poziomu wzbudzonego $^5\text{D}_0$ do składowych multipletu stanu podstawowego $^7\text{F}_J$ ($J=0-4$) (Rysunki 1-3). Tylko w przypadku próbek galanów wapnia w wyżej energetycznej części widma obserwowałam słabo intensywne przejścia z poziomu $^5\text{D}_1$, co powiązałam z mniejszą maksymalną energią fononów matrycy CaGa_4O_7 (800 cm^{-1}) w porównaniu z energią fononów w matrycach CaAl_4O_7 i SrAl_4O_7 (980 cm^{-1}). Analizując niskotemperaturowe widma materiałów domieszkowanych pojedynczo jonami Eu^{3+} stwierdziłam, że ich kształt jest w znacznym stopniu zależny od stężenia jonów aktywatora. Wraz ze wzrostem zawartości domieszki aktywnej ujawniają się nowe składowe i widoczne jest wyraźne poszerzanie się pasm emisyjnych. Efekt ten przypisałam coraz bardziej znaczącym zaburzeniom lokalnej symetrii centrów aktywnych wywołanych obecnością defektów sieciowych kompensujących nadmiar ładunku dodatniego wytworzonego w wyniku podstawienia trójdodatnich jonów Eu^{3+} w pozycje dwudodatnich jonów $\text{Ca}^{2+}/\text{Sr}^{2+}$. Wykazałam także, że kompensacja ładunku poprzez wprowadzenie do badanych układów jednododatnich jonów Na^+ ($2\text{Ca}^{2+}/\text{Sr}^{2+} \rightarrow \text{Eu}^{3+} + \text{Na}^+$) prowadzi do znacznie mniejszych zaburzeń lokalnej symetrii jonów aktywatora, co wynika z mniejszej populacji defektów punktowych w sieci krystalicznej. Można to łatwo prześledzić porównując pasma przejścia $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ analogicznych próbek, z i bez dodatku jonów Na^+ (wstawki na Rysunkach 1-3). W przypadku materiału $\text{CaAl}_4\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$ dla najmniejszego stężenia Eu^{3+} (0.2%) łatwo wyróżnić dwie odseparowane od siebie składowe, dominującą przy 579.7 nm i mniej intensywną przy 577.2 nm (wstawka na Rysunku 1A). Wraz ze wzrostem stężenia domieszki aktywnej widoczne jest coraz bardziej znaczne, niesymetryczne poszerzanie się obu składowych i zmienia się także ich względny stosunek intensywności. Wskazuje to na obecność jonów Eu^{3+} z różną lokalną symetrią, z których dwa są wyraźnie dominujące na widmach. Po wprowadzeniu do układu jonów Na^+ pasmo przejścia $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ ulega znacznemu uproszczeniu. Efekt ten jest szczególnie widoczny dla wyższych koncentracji domieszki (5-10%), dla których składowa przy 577.2 nm jest słabo zauważalna. Bazując na uzyskanych wynikach udowodniłam także, że trójdodatnie jonu europu podstawiają pozycje wapnia w sieci CaAl_4O_7 (wstawka na Rysunku 1B).

Dla $\text{SrAl}_4\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$ oraz $\text{CaGa}_4\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$ obserwowałam podobny trend zmian po wprowadzeniu do układu jonów Na^+ - wyżej energetyczne składowe przejścia $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ zanikały (wstawki na Rysunkach 2B i 3B).

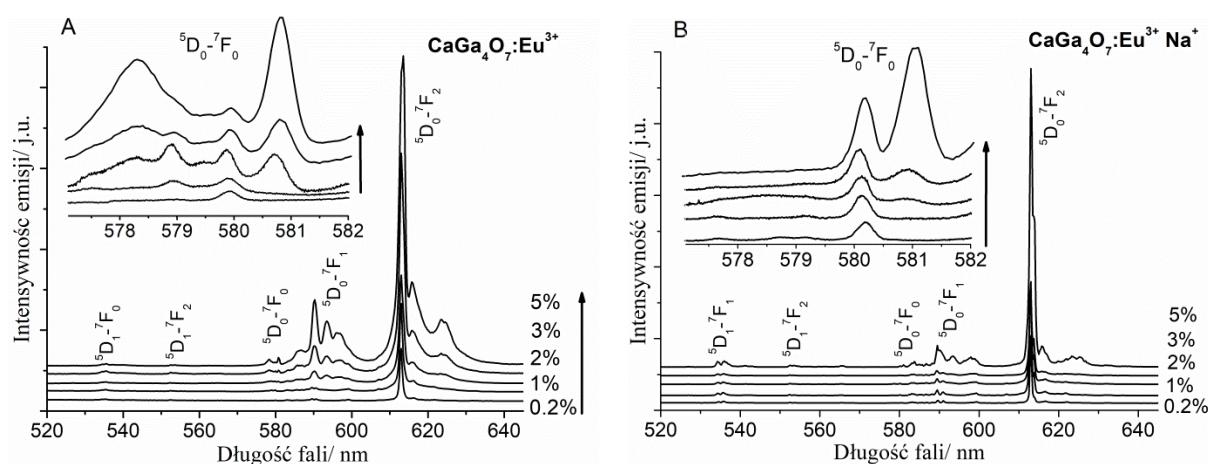
Inną, ważną konsekwencją współdomieszkowania jonami Na^+ , był znaczny wzrost intensywności emisji jonów Eu^{3+} . Największy wzrost, około sześciokrotny, obserwowałam dla próbek glinianu strontu o zawartości domieszki 7-10 %mol (Rysunek 2C). W przypadku galanu wapnia największą poprawę właściwości luminescencyjnych stwierdziłam dla próbki aktywowanej 3% jonów Eu^{3+} , dla której intensywność emisji wzrastała ponad trzykrotnie.



Rysunek 1. Widma emisji ($\lambda_{\text{wzb}}=395 \text{ nm}$) $\text{CaAl}_4\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}(x\%)$ (A) i $\text{CaAl}_4\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}, \text{Na}^+(x\%)$ (B) przedstawione w zakresie przejść $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J=0-2$) w 77 K.



Rysunek 2. Widma emisji ($\lambda_{\text{wzb}}=395 \text{ nm}$) $\text{SrAl}_4\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}(x\%)$ (A) i $\text{SrAl}_4\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}, \text{Na}^+(x\%)$ (B) przedstawione w zakresie przejść $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J=0-2$) w 77 K (A). Porównanie zależności intensywności emisji od stężenia jonów Eu^{3+} dla $\text{SrAl}_4\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}(x\%)$ i $\text{SrAl}_4\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}, \text{Na}^+(x\%)$ (C).



Rysunek 3. Widma emisji ($\lambda_{wzb}=395$ nm) $\text{CaAl}_4\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}(x\%)$ (A) i $\text{CaAl}_4\text{O}_7:\text{Eu}^{3+},\text{Na}^+(x\%)$ (B) zarejestrowane w temperaturze 77 K.

Badania kinetyki zaniku luminescencji ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ przeprowadzone dla próbek glinianów wapnia i strontu domieszkowanych pojedynczo jonami Eu^{3+} wskazały na pewne wygaszanie stężeniowe [H2, H11]. Wraz ze wzrostem stężenia jonów aktywatora (od 0.2 do 10 %mol) krzywe zaniku wykazują coraz bardziej nieeksponencjalny charakter, a wyznaczone czasy życia skracają się: dla CaAl_4O_7 od 1.71 ms do 1.32 ms, a dla SrAl_4O_7 od 1.82 ms do 1.44 ms. W przypadku SrAl_4O_7 badania kinetyki wykonano także dla materiałów współdomieszkowanych jonami Na^+ . Krzywe zaniku były eksponencjalne, a wartości czasów życia właściwie nie różniły się w badanej serii koncentracji. Późniejsze badania przeprowadzone dla próbek CaAl_4O_7 domieszkowanych podwójnie jonami Eu^{3+} i Yb^{3+} pokazały jednoznacznie, że wygaszanie luminescencji jonów Eu^{3+} związane jest z obecnością jonów Eu^{3+} z zaburzoną symetrią otoczenia [H7]. Stosując selektywne wzbudzenie wykazałam, że emisja monitorowana przy 577.1 nm charakteryzuje się szybszym i bardziej nieeksponencjalnym zanikiem w porównaniu z emisją monitorowaną przy 579.8 nm. Dlatego zanik zarejestrowany dla materiału współdomieszkowanego jonami Na^+ , w którym populacja jonów aktywatora z zaburzoną symetrią otoczenia jest znikoma, był eksponencjalny i dłuższy. Uzyskane wyniki dobrze odzwierciedlają obserwowany wzrost intensywności emisji w materiałach z dodatkiem jonów sodu oraz wskazują na obecność transferu energii pomiędzy jonami aktywatora różniącymi się lokalną symetrią otoczenia. W materiałach bez dodatku jonów Na^+ energia wzbudzenia przekazywana pomiędzy różnymi centrami Eu^{3+} może ulec dezaktywacji na obecnych w sieci defektach.

Właściwości luminescencyjne jonów Sm^{3+} w CaAl_4O_7 i SrAl_4O_7 [H1, H9]

W ostatnich latach obserwuje się znaczny wzrost badań nad właściwościami spektroskopowymi materiałów aktywowanych jonami Sm^{3+} oraz zastosowaniem ich jako luminoforów czy też laserów. Wynika on z faktu wprowadzenia na rynek tanich diod LED emitujących światło niebieskie, które umożliwiają efektywne wzbudzenie jonów Sm^{3+} w zakresie spinowo dozwolonych przejść absorpcyjnych z poziomu podstawowego $^6\text{H}_{5/2}$ do poziomów wzbudzonych $^6\text{P}_{5/2}$ i $^6\text{P}_{3/2}$ (400-410 nm). Ze względu na dużą przerwę energetyczną pomiędzy poziomem emisyjnym $^4\text{G}_{5/2}$, a najbliższym niżej położonym poziomem $^6\text{F}_{11/2}$, udział wielofononowej relaksacji jest mały i zwykle obserwuje się wydajną emisję usytuowaną w obszarze żółto-czerwonym widma. Ponadto właściwości spektroskopowe jonu Sm^{3+} są bardzo przydatne w określaniu typu i siły oddziaływania jon-jon, co może być wykorzystane w projektowaniu materiałów luminescencyjnych opartych na innych jonach lantanowców.

W pracach [H9] i [H1] zaprezentowano rezultaty badań spektroskopowych glinianów wapnia i strontu aktywowanych jonami Sm^{3+} oraz współdomieszkowanych jonami Na^+ . Szczególną uwagę zwrócono na określenie wpływu kompensacji ładunku poprzez wprowadzenie jonów Na^+ oraz wpływu stężenia domieszki aktywnej na właściwości luminescencyjne badanych układów.

Obserwowana luminescencja Sm^{3+} , uzyskana przy naświetlaniu promieniowaniem 404.5 nm (CaAl_4O_7) i 402 nm (SrAl_4O_7), jest wynikiem promienistej relaksacji poziomu metastabilnego $^4\text{G}_{5/2}$. Dystrybucja emisji w zakresie widzialnym (560-720 nm) jest ograniczona do czterech grup pasm odpowiadających przejściom z poziomu $^4\text{G}_{5/2}$ do składowych multipletu stanu podstawowego $^6\text{H}_J$ ($J=5/2-11/2$). Najbardziej obiecująca pod kątem aplikacyjnym jest pomarańczowo-czerwona emisja $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{7/2}$ obserwowana przy około 602 nm i 598.7 nm, odpowiednio, dla glinianu wapnia i strontu [H9, H1].

Analiza niskotemperaturowych (77 K) widm luminescencyjnych serii próbek $\text{CaAl}_4\text{O}_7:\text{Sm}^{3+}$ (0.1-5 %mol) pokazała, że symetria lokalna jonów aktywatora ulega coraz większemu zaburzeniu wraz ze wzrostem stężenia jonów Sm^{3+} , co objawiało się poszerzaniem pasm emisyjnych i pojawianiem się nowych składowych. Już dla zawartości domieszki 1%mol stwierdziłam obecność przynajmniej dwóch różnych centrów Sm^{3+} , dla których zarejestrowałam widma wzbudzenia różniące się położeniem i kształtem składowych pasm odpowiadających kolejnym przejściom. Obserwowane zaburzenie lokalnej symetrii jonów aktywatora, spowodowane koniecznością kompensacji ładunku poprzez tworzenie

defektów sieciowych, zostało w dużym stopniu wyeliminowane w materiale współdomieszkowanym jonami Na^+ . Inną, ważną konsekwencją wprowadzenia jonów współdomieszki był wzrost intensywności emisji, który dla największych stężeń jonów Sm^{3+} - 5 i 7 %mol, oszacowałam, odpowiednio, jako 2.5 i 3-krotny.

Analizując rezultaty badań kinetyki zaniku fluorescencji $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{7/2}$ w funkcji stężenia jonów aktywatora stwierdziłam, że w obydwu badanych układach ($\text{CaAl}_4\text{O}_7:\text{Sm}^{3+}$ i $\text{CaAl}_4\text{O}_7:\text{Sm}^{3+},\text{Na}^+$) zachodzi wygaszanie stężeniowe oraz, że proces ten jest właściwie niezależny od temperatury. Obserwowany efekt wytłumaczyłam relaksacją krzyżową zachodzącą rezonansowo [H9].

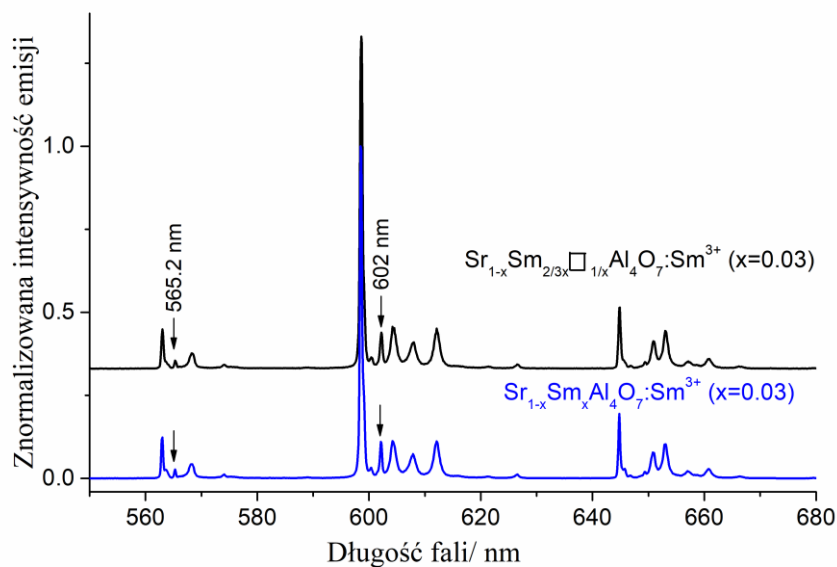
W celu wyjaśnienia typu oddziaływania między jonami Sm^{3+} krzywą zaniku fluorescencji zarejestrowaną dla $\text{CaAl}_4\text{O}_7:\text{Sm}^{3+}$ (5%) analizowałam z wykorzystaniem modelu Inokuti-Hirayama. Wynik analizy wykazał, że dominujące oddziaływania Sm-Sm są typu dipol-dipol.

Dla $\text{SrAl}_4\text{O}_7:\text{Sm}^{3+}$ oraz $\text{SrAl}_4\text{O}_7:\text{Sm}^{3+},\text{Na}^+$ badania właściwości luminescencyjnych przeprowadziłam w szerszym zakresie stężenia jonów aktywatora, od 0.1-10 %mol, w temperaturze 298 K, 77 K i 16 K [H1]. Bazując na niskotemperaturowych (16 K) wysokorozdzielczych widmach emisji i wzbudzenia wykazałam, że w materiale bez dodatku Na^+ jony Sm^{3+} zajmują 4 różne pozycje lokalne (Sm1-Sm4) w sieci krystalicznej SrAl_4O_7 (Tabela 1).

Widma emisyjne jonów Sm^{3+} zajmujących pozycje lokalne Sm1 i Sm4 były bardzo zbliżone, a obserwowane różnice polegały na nieznacznym przesunięciu składowych przejść $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_j$ (rzędu kilkunastu cm^{-1}). Zauważyłam także, że wraz ze wzrostem stężenia domieszki udział emisji Sm4 był coraz bardziej znaczący. W oparciu o uzyskane rezultaty stwierdziłam, że centrum Sm1 z maksimum emisji przy 598.3 odpowiada izolowanemu jonowi Sm^{3+} zajmującemu regularną pozycję Sr^{2+} oferowaną przez sieć macierzystą, natomiast centrum Sm4 ($\lambda_{\text{max}}=598.7$ nm) związane jest z jonami Sm^{3+} tworzącymi pary. Pozycję lokalną Sm3 ($\lambda_{\text{max}}=602$ nm) przypisałam jonom Sm^{3+} znajdującym się w bliskim sąsiedztwie luki kationowej (V_{Sr}''), co potwierdziłam otrzymując niemal identyczne widma emisyjne dla dwóch materiałów: $\text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Al}_4\text{O}_7$ ($x = 0.03$) oraz $\text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_{2/3x}\square_{1/3x}\text{Al}_4\text{O}_7$ ($x = 0.03$), w którym 0.03 M jonów Sr^{2+} zostało zastąpionych 0.02 M jonami Sm^{3+} (Rysunek 4). Udział Sm2 w widmie luminescencyjnym był znikomy i nie udało się wyjaśnić jego pochodzenia [H1].

Pozycje lokalne Sm^{3+}	$^4\text{G}_{7/2} \rightarrow ^6\text{H}_J$	Liczba składowych: oczekiwana/ obserwowana	Energia składowych / cm^{-1}	$\Delta E / \text{cm}^{-1}$
Sm1	$^6\text{H}_{5/2}$	3/3	17773, 17610, 17379	394
	$^6\text{H}_{7/2}$	4/4	16715, 16559, 16459, 16346	369
	$^6\text{H}_{9/2}$	5/5	15516, 15369, 15320, 15225, 15141	375
Sm2	$^6\text{H}_{5/2}$	3/1	17730	
	$^6\text{H}_{7/2}$	4/1	16667	
	$^6\text{H}_{9/2}$	5/1	15465	
Sm3	$^6\text{H}_{5/2}$	3/3	17699, 17429, 16986	713
	$^6\text{H}_{7/2}$	4/4	16614, 16341, 16099, 15970	644
	$^6\text{H}_{9/2}$	5/4	15405, 15187, 15016, 14891	514
Sm4	$^6\text{H}_{5/2}$	3/3	17756, 17625, 17379	377
	$^6\text{H}_{7/2}$	4/4	16703, 16566, 16478, 16360	343
	$^6\text{H}_{9/2}$	5/5	15503, 15379, 15339, 15242, 15154	349

Tabela 1. Eksperymentalne wartości energii składowych Starka poszczególnych multipletów dla czterech różnych lokalnych symetrii jonu Sm^{3+} w SrAl_4O_7 [H1].



Rysunek 4. Porównanie znormalizowanych widm emisyjnych: $\text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Al}_4\text{O}_7$ i $\text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_{2/3x}\square_{1/3x}\text{Al}_4\text{O}_7$ ($x = 0.03$) zarejestrowanych przy wzbudzeniu 402 nm w temperaturze 77 K.

Badania serii próbek $\text{SrAl}_4\text{O}_7:\text{Sm}^{3+},\text{Na}^+$ wykazały, że kompensacja ładunku poprzez wprowadzenie jonów Na^+ skutkuje znacznie mniejszym zaburzeniem symetrii najbliższego

otoczenia jonu Sm^{3+} . W konsekwencji wyróżnia się właściwie tylko dwa centra luminescencyjne: $\text{Sm}1$ i $\text{Sm}4$, związane z zajmowaniem regularnej pozycji Sr^{2+} oferowanej przez sieć krystaliczną SrAl_4O_7 . Znikoma populacja centrów $\text{Sm}3$ udowodniła, że dodatek jonów sodu, pełniących rolę kompensatora ładunku, niemal całkowicie eliminuje obecność luk kationowych (V_{Sr}''). Zaobserwowałam także większą tendencję jonów aktywatora do tworzenia par $\text{Sm}4$ - $\text{Sm}4$ w porównaniu z materiałami bez dodatku jonów Na^+ [H1].

Analizując krzywe zaniku fluorescencji $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{7/2}$ stwierdziłam wygaszanie stężeniowe fluorescencji Sm^{3+} w obu badanych układach, bez i z dodatkiem jonów sodu. Tylko dla najniższego stężenia domieszki (0.1%) emisja zanikała eksponencjalnie, natomiast dla wyższych stężeń przebieg krzywych zaniku był nieeksponencjalny i czasy życia poziomu $^4\text{G}_{5/2}$ skracały się. Wygaszanie emisji w funkcji zwiększającego się stężenia aktywatora wytłumaczyłam relaksacją krzyżową zachodzącą rezonansowo. Dla wyższych stężeń Sm^{3+} (7-10%) proces ten był nieco bardziej wydajny w $\text{SrAl}_4\text{O}_7:\text{Sm}^{3+},\text{Na}^+$, w porównaniu z $\text{SrAl}_4\text{O}_7:\text{Sm}^{3+}$. Powiązałam to z różną dystrybucją centrów aktywnych w obu materiałach, a w szczególności ze zwiększoną tendencją jonów Sm^{3+} do tworzenia par ($\text{Sm}4$ - $\text{Sm}4$) w układzie współdomieszkowanym jonami Na^+ . Wykorzystując model Inokuti-Hirayama wykazałam, że w $\text{SrAl}_4\text{O}_7:\text{Sm}^{3+},\text{Na}^+$ bezpromienisty transfer energii między donorem a akceptorem jest oparty na oddziaływaniu typu dipol-dipol, natomiast w przypadku $\text{SrAl}_4\text{O}_7:\text{Sm}^{3+}$ dominujący mechanizm oddziaływania jon-jon określiłam jako dipol-kwadrupol. Obliczone wartości odległości krytycznych R_0 oraz wartości parametru oddziaływania donor-akceptor C_{da} potwierdziły nieco silniejsze wygaszanie stężeniowe w $\text{SrAl}_4\text{O}_7:\text{Sm}^{3+},\text{Na}^+$ [H1].

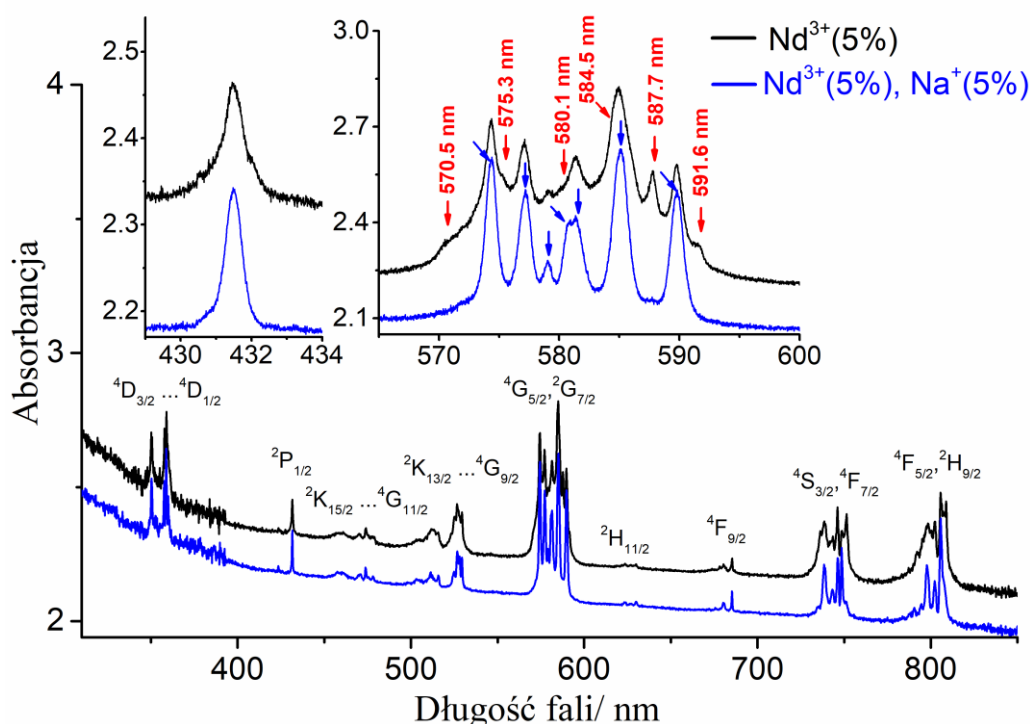
Materiały aktywowane jonami Nd^{3+} emitujące w zakresie bliskiej podczerwieni - $\text{CaAl}_4\text{O}_7:\text{Nd}^{3+}$ i $\text{CaGa}_4\text{O}_7:\text{Nd}^{3+}$ [H4, H5]

Różnorodność zastosowań materiałów aktywowanych jonami Nd^{3+} jest bardzo duża. Ich właściwości luminescencyjne związane z emisją promieniowania w zakresie NIR są wykorzystywane w ośrodkach czynnych laserów, scyntylatorach, pamięciach optycznych, czy też w luminoforach zdolnych do konwersji energii w górę. Warto dodać, że nanocząstki domieszkowane jonami Nd^{3+} mają coraz większe znaczenie dla zastosowań w obrazowaniu biologicznym, ze względu na możliwość ich wzbudzenia promieniowaniem z zakresu VIS i NIR, które jest znacznie mniej szkodliwe dla żywych tkanek w porównaniu z wysokoenergetycznym promieniowaniem z zakresu ultrafioletu.

W pracach [H5] i [H4] przedstawiono wyniki badań strukturalnych i spektroskopowych glinianów i galanów wapnia, domieszkowanych pojedynczo jonami Nd^{3+} oraz podwójnie jonami Nd^{3+} i Na^+ . Zademonstrowano jednoznacznie, że wprowadzenie do badanych układów jednododatnich jonów sodu jako kompensatora ładunku, ma wpływ na ich strukturę krystaliczną, kształt widm absorpcyjnych i emisyjnych oraz na dynamikę stanów wzbudzonych centrów optycznych. Dla wszystkich badanych próbek zawierających zmienne ilości optycznie aktywnej domieszki (0.1-10%) wyznaczyłam parametry komórki elementarnej wykorzystując metodę Rietvelda. Otrzymane rezultaty wskazały na bardzo małe, ale coraz bardziej zauważalne odkształcenia komórki elementarnej wraz ze wzrostem stężenia jonów Nd^{3+} . Dla $\text{CaAl}_4\text{O}_7:\text{Nd}^{3+}$ stałe sieciowe a i b nieznacznie się zwiększały, a stała c zmniejszała się. Podobny trend zmian parametrów a i b obserwowano w $\text{CaAl}_4\text{O}_7:\text{Nd}^{3+},\text{Na}^+$, natomiast stała c właściwie nie ulegała zmianie. Objętość komórki elementarnej zmieniała się nieznacznie wraz z koncentracją, ale kierunek tych zmian był różny w $\text{CaAl}_4\text{O}_7:\text{Nd}^{3+}$ i w $\text{CaAl}_4\text{O}_7:\text{Nd}^{3+},\text{Na}^+$. Dla materiałów bez dodatku jonów Na^+ objętość komórki elementarnej ulegała zmniejszeniu wraz ze wzrostem stężenia jonów Nd^{3+} , natomiast dla materiałów współdomieszkowanych jonami Na^+ zaobserwowałam odwrotny trend zmian. Efekt ten powiązałam z różnicami wartości promieni jonowych jonów Nd^{3+} i Na^+ oraz z obecnością coraz większej ilości wakancji kationowych w $\text{CaAl}_4\text{O}_7:\text{Nd}^{3+}$ [H5]. W przypadku galanu wapnia CaGa_4O_7 , obserwowałam podobne kierunki zmian parametrów komórki elementarnej, ale zmiany te były jeszcze mniejsze [H4].

Przeprowadziłam szerokie badania właściwości spektroskopowych jonów Nd^{3+} w otrzymanych glinianach i galanach wapnia. Obejmowały one pomiary widm absorpcyjnych, emisyjnych i wzbudzenia oraz kinetyki zaniku luminescencji w temperaturze pokojowej i ciekłego azotu [H4,H5]. Przy wzbudzeniu lampą ksenonową ($\lambda_{\text{wzb}}=585 \text{ nm}$) obserwowałam intensywną emisję w zakresie podczerwieni, związaną z przejściami $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_J$ ($J=9/2-13/2$) jonu Nd^{3+} . Głównym kanałem emisji było przejście laserujące $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$ z maksimum przy około 1079 nm (CaAl_4O_7) i 1075 nm (CaGa_4O_7). W oparciu o badania luminescencji przeprowadzone w funkcji stężenia jonów aktywatora wykazałam, że w układach domieszkowanych pojedynczo jonami Nd^{3+} symetria najbliższego otoczenia tych jonów ulega coraz większym zaburzeniom, co na widmach emisyjnych objawiało się zwiększającą się ilością składowych poszczególnych przejść oraz poszerzaniem się pasm. Udowodniłam, że współdomieszkowanie jonami Na^+ w znacznym stopniu niweluje zaburzenia lokalnej symetrii jonów domieszki aktywnej, a zarejestrowane widma emisyjne dla tych serii próbek właściwie nie zmieniały się wraz z koncentracją Nd^{3+} . Efekt ten

potwierdziłam pomiarami niskotemperaturowych (4 K) widm absorpcyjnych, które dla układów z dodatkiem jonów Na^+ ukazały znacznie mniej złożone pasma przejść z poziomu podstawowego $^4\text{I}_{9/2}$ do poziomów wzbudzonych jonu Nd^{3+} . Na Rysunku 5 przedstawione jest porównanie widm absorpcyjnych dla próbek glinianu wapnia. Liczba składowych przejść $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^2\text{P}_{1/2}$ i $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{G}_{5/2}, ^4\text{G}_{7/2}$ dla $\text{CaAl}_4\text{O}_7:\text{Nd}^{3+}(5\%), \text{Na}^+(5\%)$ jest zgodna z ilością oczekiwaną dla jonów Nd^{3+} zajmującym pojedyncze położenie krystalograficzne w sieci CaAl_4O_7 [H5].

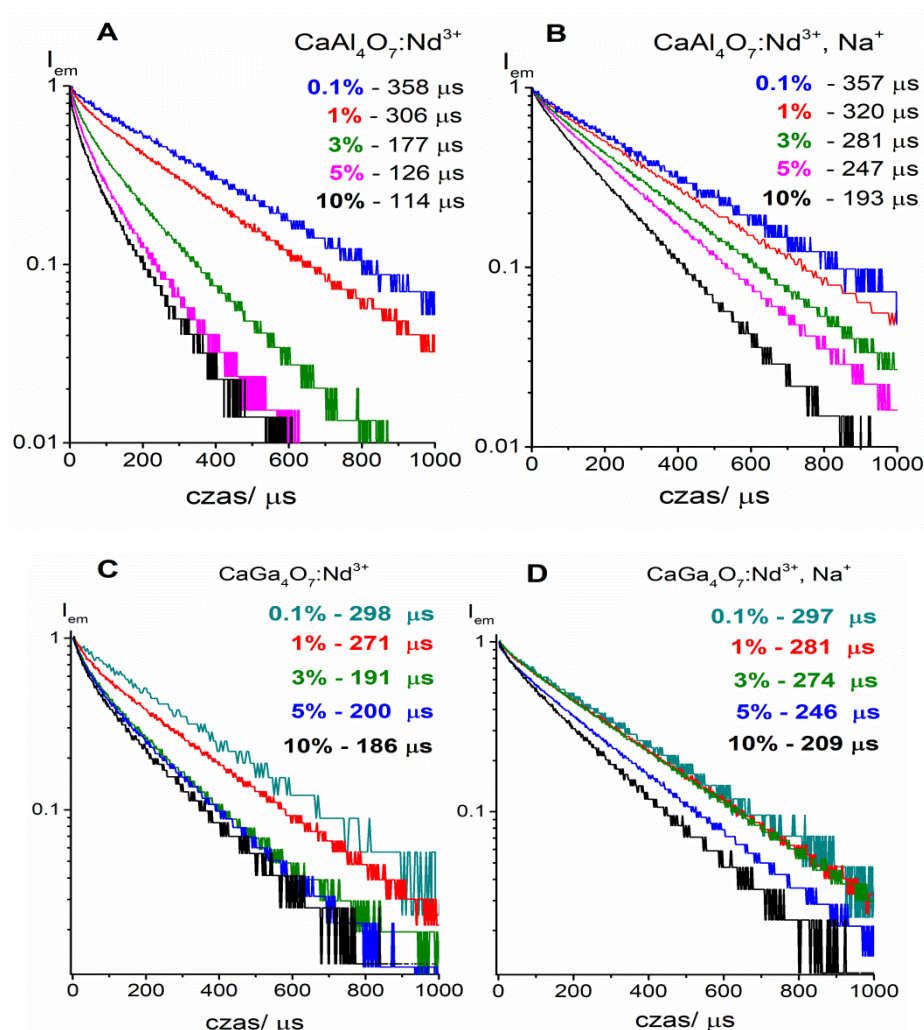


Rysunek 5. Widma absorpcyjne próbek $\text{CaAl}_4\text{O}_7:\text{Nd}^{3+}(5\%)$ (grubość pastylki – 0.08 mm) i $\text{CaAl}_4\text{O}_7:\text{Nd}^{3+}(5\%), \text{Na}^+(5\%)$ (grubość pastylki – 0.08 mm) zarejestrowane w temperaturze 4 K.

Wprowadzenie do badanych glinianów i galanów wapnia jonów Na^+ w celu kompensacji ładunku skutkowało znaczną poprawą intensywności emisji jonów Nd^{3+} . Największy wzrost intensywności, około trzykrotny, obserwowałam dla próbek o zawartości domieszki aktywnej równym 5 %mol.

W celu uzyskania informacji o dynamice stanu wzbudzonego $^4\text{F}_{3/2}$ przeprowadziłam badania kinetyki zaniku fluorescencji w funkcji stężenia jonów Nd^{3+} (0.1-10 %mol). Dla najmniejszej koncentracji domieszki aktywnej (0.1%) czas zaniku był dłuższy w $\text{CaAl}_4\text{O}_7:\text{Nd}^{3+}$ (358 μs) niż w $\text{CaGa}_4\text{O}_7:\text{Nd}^{3+}$ (298 μs) i w obu przypadkach był on niezależny od obecności jonów Na^+ . Dla wyższych stężeń jonów aktywatora obserwowałam zmiany przebiegu krzywej zaniku

luminescencji oraz skracanie się czasu życia stanu wzbudzonego $^4F_{3/2}$ (Rysunki 6A-6D). Wygaszanie emisji w funkcji zwiększającego się stężenia domieszki aktywnej przypisałam oddziaływaniom międzyjonowym Nd-Nd, zachodzącym na drodze relaksacji krzyżowej. Efekt ten był znacznie słabszy dla serii próbek współdomieszkowanych jonami sodu: $\text{CaAl}_4\text{O}_7:\text{Nd}^{3+},\text{Na}^+$ i $\text{CaGa}_4\text{O}_7:\text{Nd}^{3+},\text{Na}^+$ (Rysunki 6B i 6D).



Rysunek 6. Krzywe zaniku luminescencji $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ zarejestrowane dla $\text{CaAl}_4\text{O}_7:\text{Nd}^{3+}$ (A) i $\text{CaAl}_4\text{O}_7:\text{Nd}^{3+},\text{Na}^+$ (B) oraz $\text{CaGa}_4\text{O}_7:\text{Nd}^{3+}$ (C) i $\text{CaGa}_4\text{O}_7:\text{Nd}^{3+},\text{Na}^+$ (D) w temperaturze 298 K.

Wykorzystując model Inokuti-Hirayama określiłam dominujący mechanizm oddziaływania jon-jon jako dipol-dipol. Dla obydwu badanych materiałów wyznaczone wartości odległości krytycznych oraz parametru C_{da} były mniejsze dla próbek z dodatkiem jonów Na^+ , co potwierdziło słabsze wygaszanie stężeniowe w $\text{CaAl}_4\text{O}_7:\text{Nd}^{3+},\text{Na}^+$ i $\text{CaGa}_4\text{O}_7:\text{Nd}^{3+},\text{Na}^+$ [H4, H5].

Dla glinianu wapnia aktywowanego jonami Nd^{3+} badania kinetyki zaniku luminescencji wykonano także w temperaturze 77 K. Analizując otrzymane wyniki stwierdziłam, że obniżenie temperatury prowadzi do mniejszego wygaszania stężeniowego w obu seriach próbek - $\text{CaAl}_4\text{O}_7:\text{Nd}^{3+}$ oraz $\text{CaAl}_4\text{O}_7:\text{Nd}^{3+}, \text{Na}^+$, co wskazało na proces transferu energii między jonami Nd^{3+} zachodzący z asystą fononów [H5].

Obserwowane wygaszanie stężeniowe fluorescencji jonów Nd^{3+} i Sm^{3+} w glinianach i galanach (AB_4O_7 A=Ca, Sr; B=Al., Ga) w pewnym stopniu ogranicza zastosowanie badanych materiałów jako ewentualnych luminoforów czy też ośrodków laserowych. Z drugiej strony, znaczące oddziaływania między jonami będą korzystne dla procesu konwersji energii wzbudzenia w górę (z zakresu bliskiej podczerwieni $\rightarrow$ zakres widzialny) np. na drodze kooperatywnych oddziaływań.

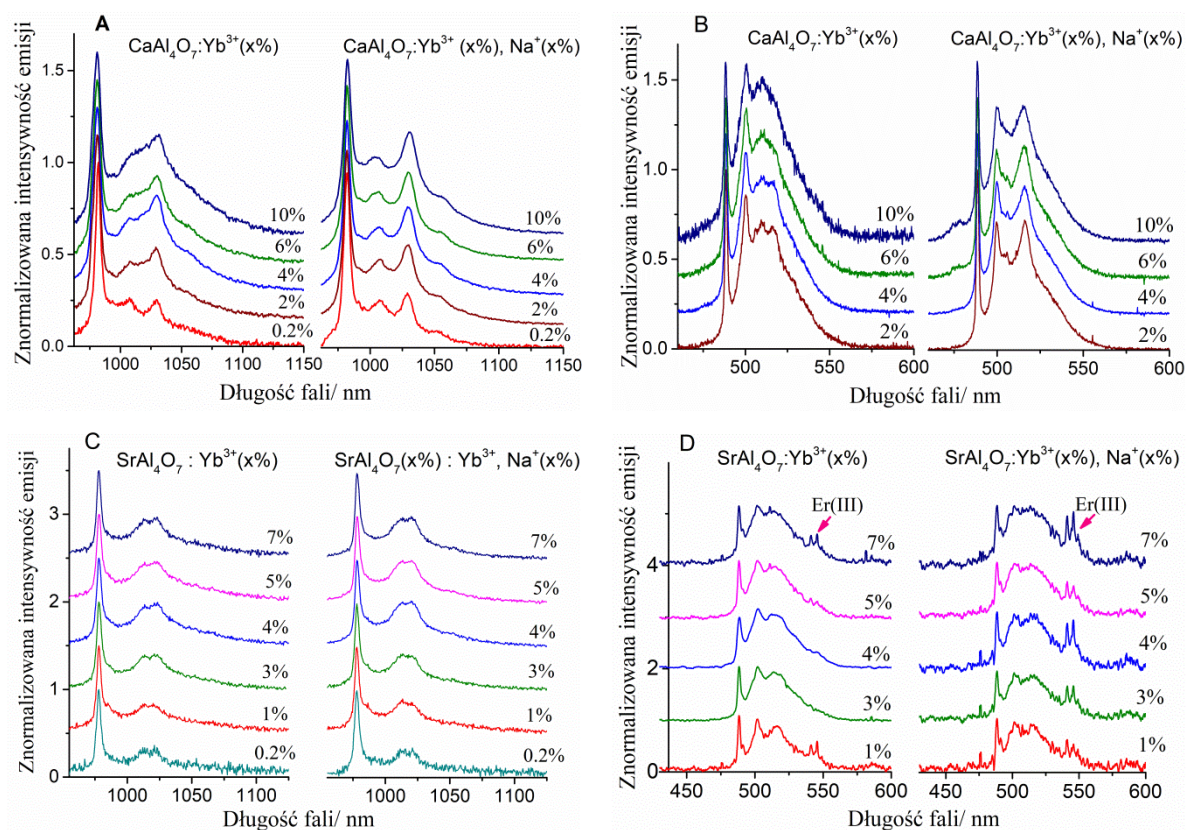
Emisja w zakresie bliskiej podczerwieni i emisja kooperatywna jonów Yb^{3+} w CaAl_4O_7 i SrAl_4O_7 [H3, H8]

Celem badań materiałów $\text{CaAl}_4\text{O}_7:\text{Yb}^{3+}$ i $\text{SrAl}_4\text{O}_7:\text{Yb}^{3+}$ było sprawdzenie czy jony domieszki aktywnej mają tendencję do tworzenia klasterów w sieci krystalicznej grossytu. Pomiar kooperatywnej luminescencji (CL) jonów Yb^{3+} , pochodzącej z par oddziaływujących ze sobą jonów Yb^{3+} stanowią użyteczną metodę pozwalającą śledzić proces klasterowania [18]. Jednakże, nie jest to zadanie łatwe, ze względu na bardzo małą wydajność procesu.

Badania właściwości luminescencyjnych glinianów wapnia i strontu aktywowanych jonami Yb^{3+} przeprowadziłam w zakresie widzialnym i bliskiej podczerwieni w funkcji stężenia domieszki aktywnej (prace H8 i H3). Przy bezpośrednim wzbudzeniu jonów Yb^{3+} w zakresie przejścia $^2\text{F}_{7/2} \rightarrow ^2\text{F}_{5/2}$ (900-980 nm) obserwowałam stokesowską emisję $^2\text{F}_{5/2} \rightarrow ^2\text{F}_{7/2}$ jonów Yb^{3+} w zakresie podczerwieni z maksimum przy około 981 nm ($\text{CaAl}_4\text{O}_7:\text{Yb}^{3+}$) i 978 nm ($\text{SrAl}_4\text{O}_7:\text{Yb}^{3+}$) oraz antystokesowską emisję o barwie niebieskozielonej (Rysunek 7).

Energia promieniowania emitowanego w zakresie widzialnym była dwukrotnie większa w porównaniu z energią promieniowania emitowanego w zakresie bliskiej podczerwieni. Emisję stokesowską obserwowałam przy wzbudzeniu lampą ksenonową, natomiast wywołanie emisji w zakresie widzialnym wymagało zastosowania bardziej wydajnego źródła wzbudzenia, jakim była laserowa dioda półprzewodnikowa emitująca przy 980 nm.

Szczególną uwagę zwróciłam na wyjaśnienie procesu konwersji energii w górę. Z zależności intensywności emisji antystokesowskiej od mocy wzbudzenia ustaliłam, że proces prowadzący do konwersji w górę zachodzi w oparciu o mechanizm dwufotonowy.



Rysunek 7. Widma emisji stokesowskiej ($\lambda_{ex}=940$ nm) (A, C) i kooperatywnej ($\lambda_{ex}=980$ nm) (B, D) dla $\text{CaAl}_4\text{O}_7:\text{Yb}^{3+}$ i $\text{SrAl}_4\text{O}_7:\text{Yb}^{3+}$ zarejestrowane w temperaturze 298 K.

Analizując wyniki badań kinetyki zaniku luminescencji zaobserwowałam, że w badanym zakresie stężeń aktywatora czasy zaniku emisji antystokesowskiej są w przybliżeniu dwukrotnie krótsze od tych wyznaczonych dla emisji w zakresie podczerwieni (Tabele 2 i 3) [H8, H3]. Na podstawie uzyskanych wyników wykazałam, że niebieskozielone promieniowanie jest efektem kooperatywnej luminescencji (CL ang. Cooperative Luminescence) pochodzącej od par sprzężonych jonów $\text{Yb}^{3+}-\text{Yb}^{3+}$. Zarówno dla $\text{CaAl}_4\text{O}_7:\text{Yb}^{3+}$, jak i $\text{SrAl}_4\text{O}_7:\text{Yb}^{3+}$, emisja ta była wyraźnie widoczna już przy stężeniu jonów aktywatora równym 1%mol, co wskazało na tendencje jonów Yb^{3+} do tworzenia par/klasterów w obydwu sieciach krystalicznych i jednocześnie zasugerowało przydatność zastosowanych matryc do projektowania luminoforów, w których wykorzystano by proces kooperatywnego przeniesienia energii (CET ang. Cooperative Energy Transfer) od pary jonów Yb^{3+} (donora) do jonów akceptora np. Tb^{3+} .

x (%mol)	CaAl ₄ O ₇ :Yb ³⁺ (x%)		CaAl ₄ O ₇ :Yb ³⁺ (x%),Na ⁺ (x%)	
x (mol %)	$\lambda_{em}=1030$ nm $\tau_1 + \tau_2$ (μ s) $\langle \tau \rangle$ (μ s)	$\lambda_{em}=515$ nm $\tau_1 + \tau_2$ (μ s) $\langle \tau \rangle$ (μ s)	$\lambda_{em}=1030$ nm $\tau_1 + \tau_2$ (μ s) $\langle \tau \rangle$ (μ s)	$\lambda_{em}=515$ nm $\tau_1 + \tau_2$ (μ s) $\langle \tau \rangle$ (μ s)
0.2	726	-	786	371
1	691	410	881	457
2	639	331	926	429
4	591+126 562	270+43.8 259	724	315
5	468+81.0 436	228+37.1 213	588	278
6	429+77.0 398	212+35.0 193	557	268
7	387+76.0 350	182+32.4 161	544	227
10	313+64.0 262	151+30.8 124	448+112 427	151+30.8 180

Tabela 2. Czasy zaniku emisji w bliskiej podczerwieni i kooperatywnej jonów Yb³⁺ w CaAl₄O₇:Yb³⁺(x%) i CaAl₄O₇:Yb³⁺(x%),Na⁺(x%) ($\lambda_{wzb}=940$ nm).

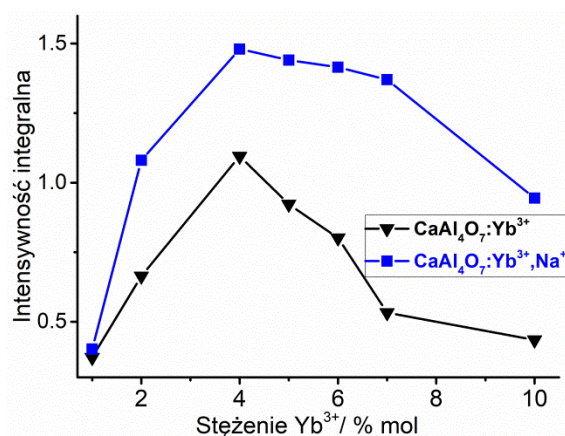
x (mol %)	SrAl ₄ O ₇ :Yb ³⁺ (x%)		SrAl ₄ O ₇ :Yb ³⁺ (x%), Na ⁺ (x%)	
	$\lambda_{em}=1020$ nm $\tau_1 + \tau_2$ (μ s) $\langle \tau \rangle$ (μ s)	$\lambda_{em}=510$ nm τ (μ s)	$\lambda_{em}=1020$ nm $\tau_1 + \tau_2$ (μ s) $\langle \tau \rangle$ (μ s)	$\lambda_{em}=510$ nm τ (μ s)
0.2	684	-	743	-
1	750 + 48 740	442	752 + 56 743	410
3	679 + 51 673	334	750 + 59 726	357
4	583 + 50 565	294	702 + 76 691	336
5	557 + 55 538	302	732 + 66 707	338
7	526 + 58 506	267	683 + 72 662	305

Tabela 3. Czasy zaniku emisji w zakresie bliskiej podczerwieni i kooperatywnej jonów Yb³⁺ w SrAl₄O₇:Yb³⁺(x%) i SrAl₄O₇:Yb³⁺(x%),Na⁺(x%) ($\lambda_{wzb}=940$ nm).

Analizując stosunki intensywności składowych przejścia $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$ w funkcji stężenia domieszki aktywnej stwierdziłam występowanie zjawiska reabsorpcji, kiedy to foton wyemitowany przez jon donora (Yb³⁺) wędruje w sieci kryształu i zostaje wychwycony przez jon akceptora (Yb³⁺).

Podobnie, jak w przypadku opisanych wcześniej materiałów aktywowanych pojedynczo jonami Eu^{3+} , Sm^{3+} i Nd^{3+} , wykazałam, że symetria najbliższego otoczenia jonów Yb^{3+} ulega coraz większym zaburzeniom, gdy koncentracja tych jonów wzrasta. Najłatwiej można to zaobserwować na widmach emisji stokesowskiej próbek $\text{CaAl}_4\text{O}_7:\text{Yb}^{3+}$, gdzie już w temperaturze pokojowej widoczne jest znaczne poszerzanie się składowych pasm wraz ze wzrostem stężenia aktywatora (Rysunek 7A). W przypadku tego materiału, efekt ten jest wyraźnie widoczny także na widmach emisji kooperatywnej, co oznacza, że jony Yb^{3+} o różnej lokalnej symetrii są włączone w proces konwersji energii w górę [H8].

Udowodniłam także, że dodatek jonów Na^+ prowadzi do mniejszych zaburzeń lokalnej symetrii jonów Yb^{3+} oraz poprawy intensywności emisji w zakresie podczerwieni. Największy wzrost intensywności, około 2.5-krotny i 1.7-krotny, zaobserwowałam odpowiednio dla $\text{CaAl}_4\text{O}_7:\text{Yb}^{3+}(7\%)$ i $\text{SrAl}_4\text{O}_7:\text{Yb}^{3+}(5\%)$. Wzmocnieniu uległa także emisja kooperatywna jonów Yb^{3+} , ale tylko w przypadku materiałów na bazie glinianu wapnia (Rysunek 8)

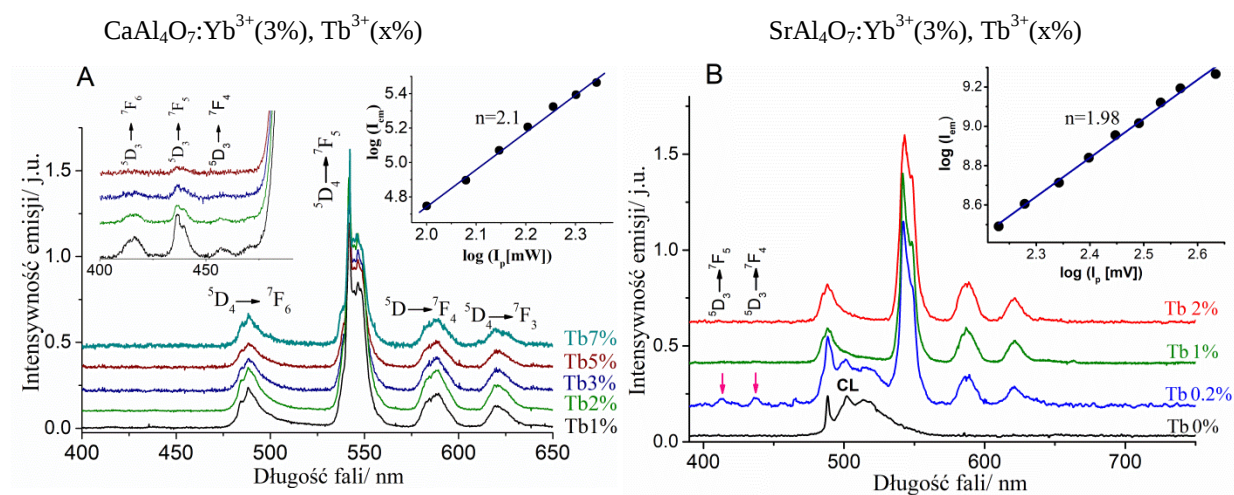


Rysunek 8. Porównanie zależności intensywności emisji kooperatywnej od stężenia jonów Yb^{3+} dla $\text{CaAl}_4\text{O}_7:\text{Yb}^{3+}(x\%)$ i $\text{CaAl}_4\text{O}_7:\text{Yb}^{3+},\text{Na}^+(x\%)$.

Na podstawie przeprowadzonych badań kinetyki zaniku fluorescencji w funkcji stężenia domieszki aktywnej stwierdziłam mniejsze wygaszanie stężeniowe emisji Yb^{3+} w zakresie podczerwieni oraz w zakresie widzialnym w materiałach współdomieszkowanych jonami sodu (Tabela 2 - CaAl_4O_7 i Tabela 3 - SrAl_4O_7). Powiązałam to z mniejszą ilością defektów sieciowych, które mogą dezaktywować energię przekazywaną od jonu do jonu. Należy podkreślić, że zaprezentowane w pracach H8 i H3 wyniki badań są unikatowe, ponieważ wpływ kompensacji ładunku ($2\text{Ca}^{2+}/\text{Sr}^{2+} \rightarrow \text{Yb}^{3+} + \text{M}^+$, $\text{M}=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}$) na procesy oddziaływań kooperatywnych $\text{Yb}-\text{Yb}$ był niezmiernie rzadko raportowany.

Kooperatywny transfer energii od Yb³⁺ do Tb³⁺ w SrAl₄O₇ i CaAl₄O₇ [H3, H6]

Obecność oddziaływań kooperatywnych pomiędzy jonami Yb³⁺ w matrycach glinianów wapnia i strontu zainspirowała mnie do sprawdzenia, czy możliwe jest w tych układach kooperatywne przeniesienie energii od pary jonów Yb³⁺-Yb³⁺ do Tb³⁺ (CET ang. Cooperative Energy Transfer). W tym celu zsyntetyzowałam próbki CaAl₄O₇ i SrAl₄O₇ domieszkowane zmiennymi ilościami jonów Yb³⁺ i Tb³⁺, a następnie przeprowadziłam ich szczegółową charakterystykę spektroskopową [H3 i H6]. Wykazałam, że naświetlanie materiałów promieniowaniem o długości fali 980 nm prowadzi do stosunkowo intensywnej zielonej luminescencji, związanej z przejściami w obrębie konfiguracji 4f⁶ jonów Tb³⁺, z poziomu ⁵D₄ do poziomów ⁷F_J (J=6-3) - Rysunek 9. Dla obydwu materiałów maksimum emisji było usytuowane przy długości fali około 542 nm.



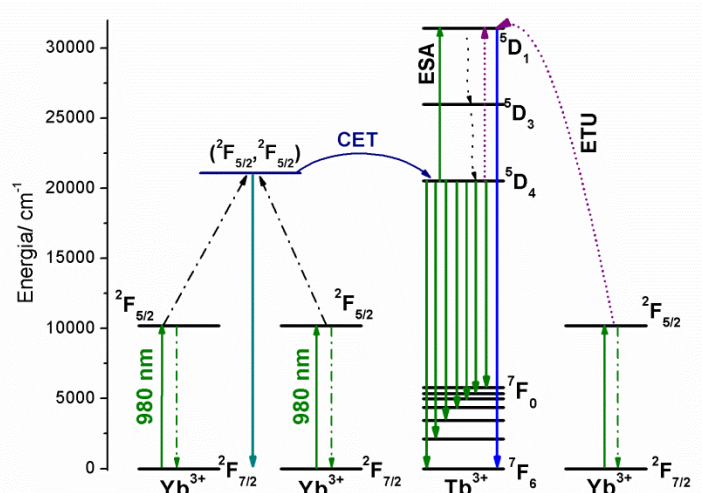
Rysunek 9 Widma emisji antystokesowskiej CaAl₄O₇:Yb³⁺(3%),Tb³⁺(x%) (A) i SrAl₄O₇:Yb³⁺(3%), Tb³⁺(x%) (B) zarejestrowane przy wzbudzeniu 980 nm. Wstawki na rysunkach A i B przedstawiają zależność intensywności emisji antystokesowskiej od mocy wzbudzenia, odpowiednio, dla CaAl₄O₇:Yb³⁺(3%),Tb³⁺(3%) i SrAl₄O₇:Yb³⁺(3%), Tb³⁺(2%).

Ze względu na dużą przerwę energetyczną pomiędzy stanami: podstawowym i wzbudzonym jonu Tb³⁺ (około 20000 cm⁻¹) proces konwersji energii w górę może zachodzić tylko na drodze kooperatywnego uczulania. W procesie tym energia wzbudzenia dwóch oddziaływujących ze sobą jonów Yb³⁺ (pary Yb³⁺-Yb³⁺) jest przekazywana jednocześnie do znajdującego się w bliskim sąsiedztwie jonu Tb³⁺, który relaksując emituje promieniowanie w zakresie widzialnym. Badania kinetyki zaniku fluorescencji z poziomu ²F_{5/2} Yb³⁺ w funkcji

stężenia jonów Tb^{3+} rzeczywiście wykazały, że jony Yb^{3+} pełnią rolę uczulacza emisji UC. Obserwowałam wyraźne skracanie się czasów życia poziomu $^2F_{5/2}$ wraz ze wzrostem stężenia jonów Tb^{3+} , dla $CaAl_4O_7:Yb^{3+}(3\%), Tb^{3+}(1-7\%)$ - od 473 μs do 270 μs i dla $SrAl_4O_7:Yb^{3+}(3\%), Tb^{3+}(0.2-2\%)$ - od 660 μs do 424 μs . Zaproponowany mechanizm potwierdziłam także wyznaczoną zależnością intensywności emisji antystokesowskiej Tb^{3+} w funkcji mocy wzbudzenia, która wykazała zaangażowanie dwóch fotonów w proces konwersji energii w górę (wstawki na Rysunkach 9A i 9B).

Krzywe zaniku emisji antystokesowskiej z poziomu 5D_4 Tb^{3+} charakteryzowały się obecnością krótkiego narostu i dwueksponencjalnego zaniku złożonego ze składowej krótko i długożyjącej. Zarówno szybka jak i wolna składowa skracaly się wraz ze wzrostem stężenia Tb^{3+} , co powiązałam z coraz bardziej wzmożonymi procesami transferu energii pomiędzy jonami akceptora ($Tb^{3+}-Tb^{3+}$), a także możliwością zachodzenia wstecznego transferu energii $Tb^{3+} \rightarrow Yb^{3+}$. Obecność odwrotnego transferu energii w $CaAl_4O_7:Yb^{3+}, Tb^{3+}$ i $SrAl_4O_7:Yb^{3+}, Tb^{3+}$ została przeze mnie zaobserwowana (wyniki nieopublikowane) i będzie to przedmiotem przyszłych badań.

Interesującym zjawiskiem była emisja antystokesowska związana z przejściami z wyższego poziomu emitującego 5D_3 jonu Tb^{3+} , której uzyskanie jest możliwe na drodze dwuetapowego procesu, gdzie po kooperatywnym przeniesieniu energii od pary $Yb^{3+}-Yb^{3+}$ do jonu Tb^{3+} (I etap) musi nastąpić absorpcja w stanie wzbudzonym lub sekwencyjny transfer energii ETU (ang. Energy Transfer Up-conversion) od jonu Yb^{3+} (niezaangażowanego w CET) do jonu Tb^{3+} (II etap). W rezultacie zostaje obsadzony poziom 5D_1 , skąd następuje relaksacja bezpromienista do poziomu 5D_3 . Chociaż obserwowana intensywność przejść $^5D_3 \rightarrow ^7F_1$ była bardzo mała, należy podkreślić, że tego typu emisja jest rzadko raportowana, w szczególności w sieciach macierzystych z wysoką energią fononów. W omawianych matrycach $CaAl_4O_7$ i $SrAl_4O_7$ najbardziej energetyczne fonony mają energię około 980 cm^{-1} . Analizując widma emisji antystokesowskiej materiałów $CaAl_4O_7:Tb^{3+}(1\%), Yb^{3+}(1-3\%)$ wykazałam, że wydajność tego procesu nieco zwiększała się wraz ze wzrostem stężenia jonów Yb^{3+} , co wskazało na udział procesu ETU w obsadzaniu poziomu 5D_3 jonu Tb^{3+} . Zaproponowany mechanizm konwersji energii w górę dla $CaAl_4O_7:Yb^{3+}, Tb^{3+}$ przedstawiono na rysunku 10.



Rysunek 10. Zaproponowany schemat procesów energetycznych mogących zachodzić w $\text{CaAl}_4\text{O}_7:\text{Yb}^{3+},\text{Tb}^{3+}$.

Zoptymalizowałam badane układy: $\text{CaAl}_4\text{O}_7:\text{Yb}^{3+},\text{Tb}^{3+}$ i $\text{SrAl}_4\text{O}_7:\text{Yb}^{3+},\text{Tb}^{3+}$ pod względem intensywności emisji. Analizując widma emisji antystokesowskiej próbek o różnym stopniu domieszkowania wykazałam, że optymalne stężenie jonów Yb^{3+} wynosi 3% zarówno dla glinianu wapnia, jak i glinianu strontu, natomiast optymalne stężenie Tb^{3+} wynosi 3% (CaAl_4O_7) i 2% (SrAl_4O_7).

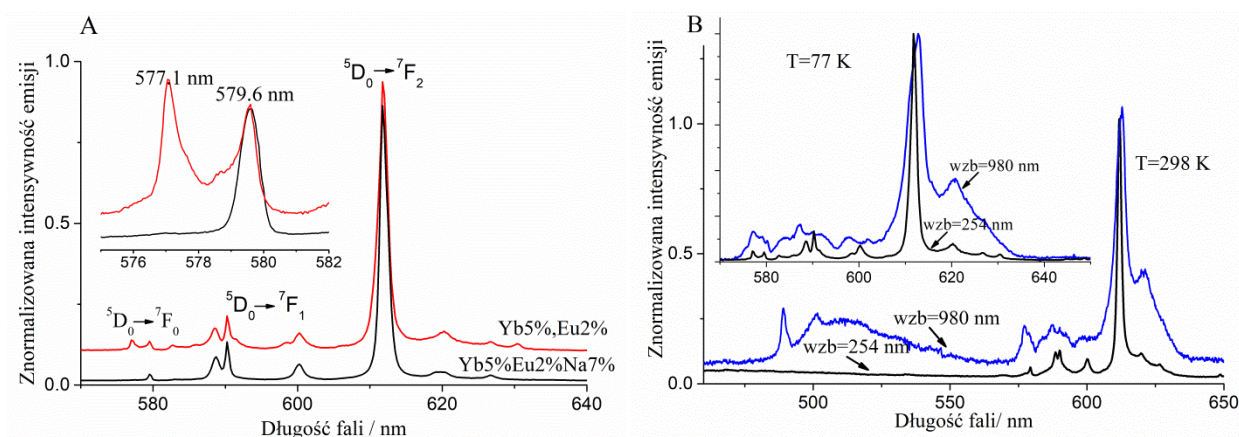
Badane materiały wykazywały dodatkową zaletę, związaną z możliwością uzyskania intensywnej luminescencji Tb^{3+} (z poziomu $^5\text{D}_4$ i $^5\text{D}_3$) także pod wpływem promieniowania z zakresu UV. Na widmach wzbudzenia emisji ($\lambda_{\text{em}}=542\text{ nm}$) obserwowałam szerokie pasmo z maksimum przy około 220 nm pochodzące od przejść $4f^8 \rightarrow 4f^7 5d^1$ Tb^{3+} oraz mniej intensywne, węższe pasma pochodzące od wewnątrzkonfiguracyjnych przejść 4f-4f jonu Tb^{3+} . Zatem otrzymane próbki mogą być efektywnie wzbudzone w dwóch obszarach spektralnych, zarówno przy naświetlaniu promieniowaniem z zakresu UV, jak i NIR, co może mieć znaczenie użytkowe, np. w projektowaniu znaczników luminescencyjnych lub zabezpieczeń dokumentów i banknotów.

Dla $\text{CaAl}_4\text{O}_7:\text{Yb}^{3+},\text{Tb}^{3+}$ zbadałam wpływ współdomieszkowania jonami Na^+ na właściwości luminescencyjne. Wykazałam, że dodatek jonów pełniących rolę kompensatora ładunku skutkuje mniejszymi zaburzeniami lokalnej symetrii jonów aktywatora oraz wzmocnioną (około dwukrotnie) emisją stokesowską $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ jonów Tb^{3+} . Efekt ten był słabo obserwowalny na widmach emisji antystokesowskiej, które były niemal identyczne dla obu układów. Zauważyłam tylko nieznacznie większy udział emisji z poziomu $^5\text{D}_3$ w widmie emisyjnym próbki współdomieszkowanej jonami Na^+ .

Kooperatywny transfer energii od Yb^{3+} do Eu^{3+} w CaAl_4O_7 [H7]

W celu dokładniejszego poznania procesu transferu energii od pary Yb-Yb do jonu Ln^{3+} jako akceptora energii użyłam jonów Eu^{3+} , które są doskonałym wskaźnikiem wpływu otoczenia ligandów na luminescencję domieszki [1]. Badania przeprowadziłam dla glinianu wapnia domieszkowanego zmiennymi ilościami jonów Yb^{3+} i Eu^{3+} : $\text{CaAl}_4\text{O}_7:\text{Yb}^{3+}(5\%),\text{Eu}^{3+}(1-7\%)$ i $\text{CaAl}_4\text{O}_7:\text{Yb}^{3+}(1-6\%),\text{Eu}^{3+}(2\%)$ oraz dla układu współdomieszkowanego jonami Na^+ : $\text{CaAl}_4\text{O}_7:\text{Yb}^{3+}(5\%),\text{Eu}^{3+}(2\%),\text{Na}^+(7\%)$. Dla wszystkich otrzymanych materiałów obserwowałam pomarańczowo-czerwoną emisję jonów Eu^{3+} ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$, $J=1-4$), zarówno przy wzbudzeniu w zakresie ultrafioletu, jak i bliskiej podczerwieni (980 nm) – Rysunek 11A-B. W oparciu o niskotemperaturowe (77 K) widma emisji stokesowskiej $\text{CaAl}_4\text{O}_7:\text{Yb}^{3+},\text{Eu}^{3+}$ wykazałam obecność jonów Eu^{3+} różniących się lokalną symetrią otoczenia, przy czym dwa z nich są dominujące i wyraźnie rozróżnialne na widmie (pasma przejścia $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ usytuowane przy 577.1 nm i 579.6 nm) - Rysunek 11A. Zaburzenie lokalnej symetrii centrów aktywnych, wynikające z obecności defektów sieciowych, zostało niemal całkowicie wyeliminowane w materiale $\text{CaAl}_4\text{O}_7:\text{Yb}^{3+}(5\%),\text{Eu}^{3+}(2\%),\text{Na}^+(7\%)$, w którym rolę kompensatora ładunku pełniły jednowartościowe jony sodu. Otrzymane widmo emisyjne, charakteryzujące się obecnością wyraźnie dominującej składowej w zakresie przejścia $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ (przy 579.6 nm) jest związane głównie z jonami Eu^{3+} zajmującymi regularną, niezaburzoną pozycję Ca^{2+} oferowaną przez sieć CaAl_4O_7 (Rysunek 11 A). Udział innych centrów Eu^{3+} w widmie jest bardzo mały. Innym łatwo obserwowalnym efektem zmniejszenia się ilości defektów w sieci CaAl_4O_7 był znaczny (ponad dwukrotny) wzrost intensywności emisji.

Badania emisji antystokesowskiej wykazały obecność pasm związanych z kooperatywną emisją Yb^{3+} i także z przejściami 4f-4f jonu Eu^{3+} (Rysunek 11 B). Dla serii próbek $\text{CaAl}_4\text{O}_7:\text{Yb}^{3+}(5\%),\text{Eu}^{3+}(1-7\%)$ stosunek intensywności obu emisji był wyraźnie zależny od stężenia akceptora. Wraz ze wzrostem stężenia Eu^{3+} udział emisji CL Yb^{3+} zmniejszał się, co potwierdziło zakładany mechanizm konwersji w górę na drodze kooperatywnego uczulania. Zestawiając widma CL Yb^{3+} z widmami wzbudzenia Eu^{3+} oraz analizując strukturę elektronową użytych jonów domieszek udowodniłam, że w wyniku kooperatywnego przeniesienia energii zostaje obsadzony poziom $^5\text{D}_1$ akceptora i że proces ten wymaga asysty fononów. W następnym etapie proces relaksacji bezpromienistej prowadzi do obsadzenia poziomu $^5\text{D}_0$, skąd następuje emisja światła o barwie pomarańczowo-czerwonej.



Rysunek 11. (A) Widma emisji $\text{CaAl}_4\text{O}_7:\text{Yb}^{3+}(5\%),\text{Eu}^{3+}(2\%)$ i $\text{CaAl}_4\text{O}_7:\text{Yb}^{3+}(5\%),\text{Eu}^{3+}(2\%),\text{Na}^+$ przy wzbudzeniu 394 nm w 77 K; (B) porównanie widm $\text{CaAl}_4\text{O}_7:\text{Yb}^{3+}(5\%),\text{Eu}^{3+}(2\%)$ zarejestrowanych przy wzbudzeniu 254 nm oraz 980 nm w 298 K. Wstawka przedstawia widma w zakresie emisji $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J=0-2$) Eu^{3+} zarejestrowane w 77 K.

Innym, bardzo interesującym rezultatem było wykazanie, że energia wzbudzenia sprzężonej pary $\text{Yb}^{3+}-\text{Yb}^{3+}$ jest przekazywana preferencyjnie do jonów Eu^{3+} z zaburzoną symetrią najbliższego otoczenia, a nie do tych, które zajmują regularną pozycję Ca^{2+} oferowaną przez sieć CaAl_4O_7 . Wniosek ten sformułowałam w oparciu o przeprowadzoną analizę porównawczą widm emisji stokesowskiej i antystokesowskiej Eu^{3+} . Zauważyłam, że pasma przejść $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ na widmie UC są bardzo poszerzone i właściwie nie zawierają składowych, związanych z emisją jonów Eu^{3+} o niezburzonej symetrii (Rysunek 11 B). Rezultat ten potwierdziłam badając materiał współdomieszkowany jonami sodu - $\text{CaAl}_4\text{O}_7:\text{Yb}^{3+}(5\%),\text{Eu}^{3+}(2\%),\text{Na}^+(7\%)$, dla którego obserwowałam mniej intensywną antystokesowską emisję jonów Eu^{3+} oraz znacznie większy udział kooperatywnej emisji Yb^{3+} , w porównaniu z materiałem bez dodatku jonów sodu.

Należy dodać, że w literaturze istnieje niewiele doniesień na temat antystokesowskiej emisji jonów Eu^{3+} . Nieliczne opublikowane prace dotyczą głównie analizy transferu energii $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ w niskofononowych matrycach fluorków np. CaF_2 [19].

Podsumowanie

Zakres prowadzonych przeze mnie lub z moim udziałem badań naukowych, których wyniki zawarłam w 11 monotematycznych publikacjach, obejmował zagadnienia związane z właściwościami optycznymi tlenkowych materiałów o strukturze grossytu AB_4O_7 ($\text{A}=\text{Ca}, \text{Sr}; \text{B}=\text{Al}, \text{Ga}$). Swoją uwagę skupiałam na wyjaśnieniu mechanizmów transferu energii

wzbudzenia między jonami lantanowców zajmujących różne pozycje krystalograficzne w badanych matrycach. Szczególnie ważne wyniki dotyczą wyjaśnienia wpływu kompensacji ładunku na relaksację stanów wzbudzonych centrów aktywnych. Jest to kluczowe przy projektowaniu wydajnych luminoforów, w których centrum luminescencyjne jest o innym stopniu utlenienia niż jon, w miejsce którego jest ono podstawiane w matrycy.

Za najważniejsze osiągnięcia uważam:

1. Wykazanie, w oparciu o obserwowane wyraźne zmiany na widmach elektronowych, **wzrastającego zaburzenia lokalnej symetrii centrów aktywnych wraz ze wzrostem ich stężenia w materiale.**
2. Wykazanie, że obserwowane **zaburzenie w sieci krystalicznej jest przede wszystkim związane z obecnością wakancji kationowych (V_{Sr}'' , V_{Ca}'')** utworzonych w celu skompensowania nadmiaru ładunku dodatniego wynikającego z aliowalentnego podstawienia $\text{Ln}^{3+} \rightarrow \text{Ca}^{2+}/\text{Sr}^{2+}$.
3. Udowodnienie, że jony Na^+ **pełnią rolę kompensatora ładunku ($\text{Ca}^{2+}/\text{Sr}^{2+} \rightarrow \text{Ln}^{3+} + \text{Na}^+$) zmniejszając populację defektów punktowych w sieci krystalicznej, i w konsekwencji prowadząc do znacznego wzrostu wydajności luminescencji.** Uzyskany rezultat został sformułowany na podstawie zaobserwowanych spektakularnych różnic w kształcie widm emisyjnych/absorpcyjnych materiałów domieszkowanych pojedynczo jonami Ln^{3+} oraz współdomieszkowanych jonami Na^+ . Należy tutaj podkreślić, że uzyskane przeze mnie wyniki są unikatowe. Chociaż w literaturze znane są doniesienia o wpływie takiego sposobu kompensacji na właściwości luminescencyjne wielu materiałów, autorzy prac rzadko znajdują potwierdzenie swoich tez w prezentowanych widmach elektronowych, które zwykle nie różnią się kształtem dla układów bez i z dodatkiem jonów pełniących rolę kompensatora ładunku.
4. **Uzyskanie emisji antystokesowskiej w matrycach domieszkowanych jonami Yb^{3+} i $\text{Yb}^{3+}/\text{Na}^+$ i wyjaśnienie jej natury jako efektu oddziaływań kooperatywnych między jonami Yb^{3+} .** Ważnym rezultatem było wykazanie wpływu obecności jonów kompensatora ładunku (Na^+) na oddziaływania $\text{Yb}^{3+}-\text{Yb}^{3+}$, co przejawiało się w kształcie widm emisyjnych oraz dynamice stanów wzbudzonych. Warto dodać, że wpływ kompensacji ładunku ($2\text{Ca}^{2+}/\text{Sr}^{2+} \rightarrow \text{Yb}^{3+} + \text{M}^+$, $\text{M}=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}$) na procesy

oddziaływań kooperatywnych Yb-Yb był niezmiernie rzadko donoszony w literaturze.

5. **Wyjaśnienie mechanizmu transferu energii od jonów Yb^{3+} do jonów Tb^{3+} oraz Eu^{3+} .** Nie tylko potwierdziłam zakładany mechanizm konwersji w górę na drodze kooperatywnego uczulania ($\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Tb}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$) ale także wykazałam, że procesy te są zależne od sposobu kompensacji ładunku. Warto podkreślić, że uzyskana przeze mnie antystokesowska emisja, w szczególności jonów Eu^{3+} , jest rzadko raportowana.
6. **Optymalizację składu badanych materiałów pod kątem uzyskania najbardziej intensywnej luminescencji.**

Literatura:

- [1]. G. Blasse, B.C. Grabmaier, Luminescent materials, Springer Verlag, Berlin, 1994.
- [2] W. Fan, W. Bu and J. Shi, Adv. Mater., 2016, **28**, 3987-4011
- [3] X. Liu, C.-H. Yan and J. Capobianco, Chem. Sec. Rev., 2015, **44**, 1299-1301
- [4] Y. H. Park, K.T. Lee, Y.D. Suh and T. Hyeon, Chem. Sec. Rev., 2014, **44**, 1302-1317
- [5] The First International Conference on the Science and Technology of Emissive Displays and Lighting, 12-14 November 2001, San Diego, CA, USA.
- [6] Carlos D.S. Brites, Sangeetha Balabhadra and Lius D. Carlos, Adv. Optical Mater., 2018, 1801239
- [7] A. J-J Bos, Materials 2017, **10**, 1357
- [8] T. Justel, Luminescent Materials for Phosphor-Converted LED in „Luminescence: from theory to applications” pod redakcją C. Ronda, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2008
- [9] H. Nagabhushana, D.V. Sunitha, S.C. Sharma, B. Daruka Prasad, B.M. Nagabhushana, R.P.S. Chakradhar, J. Alloy. Compds. 595, 2014, **595**, 192-199
- [10] Yinrong Fu, Shaoan Zhang, Yihua Hu, J Mater Sci: Mater Electron 2017, **28**, 5262–5269
- [11] S. Jonas, F. Nadachowski, D. Szwagierczak, Ceram. Int. 1999, **25**, 77
- [12] [19] Baochang Cheng, Zhaodong Zhang, Zhihui Han, Yanhe Xiao, Shuijin Lei, Cryst. Eng. Comm., 2011, **13**, 3545
- [13] Dongdong Jia, Jing Zhu, Boqun Wu, S. E, J. Lumin. 2001, **93**, 107–114
- [14] Dongdong Jia, J. Lumin. 2006, **117**, 170–178
- [15] Xiao-jun Wang, Shihua Huang, Lizhu Lu, William M. Yen, A. M. Srivastava and A. A. Setlur, Appl. Phys. Lett., 2001, **79**, 2160-2162

[16] A.J. Lindop, D. W. Goodwin, J. Phys C: Solid State Phys. 1973, **6**, 1818

[17] D. W. Goodwin, A.J. Lindop, Acta Cryst. B 1970, **26**, 1230

[18] F. Auzel, P. Meichenin, F. Pelle, P. Goldner, Opt. Mater. 1994, **4**, 35

[19] Y. Li, J. Guo, X. Liu, T. Aidilibike, W. Qin, Phys. Chem. Chem. Phys. 2016, **18**, 16094-16097

Puchalska