

**Wpływ wysokiego ciśnienia na własności strukturalne, elektronowe, i optyczne wybranych materiałów domieszkowanych jonami lantanowców / metali przejściowych**

**STRESZCZENIE**

Materiały luminescencyjne domieszkowane jonami lantanowców i metali przejściowych są badane z powodów czysto poznawczych od dawna, zaś ostatnio także z powodu ich ogromnego potencjału jako materiałów funkcjonalnych. Możliwość precyzyjnego przewidywania oraz sterowania własnościami luminescencyjnymi jonów domieszek jest od dawna podstawowym celem badań w środowisku zajmującym się materiałami optycznymi. Własności luminescencyjne jonów domieszkowych w ciele stałym są określone przez oddziaływania chemiczne i fizyczne pomiędzy nimi i lokalnym ich otoczeniem w danej matrycy. Typowym podejściem do badania relacji pomiędzy lokalnym otoczeniem wraz z wiązaniami chemicznymi centrum luminescencyjnego a jego własnościami optycznymi jest zmienianie składu chemicznego matrycy odpowiednio ją domieszkując. Jednak zmiana składu chemicznego bardzo często wprowadza zmiany struktury materiału poprzez wprowadzanie domieszek i defektów.

W niniejszej pracy zastosowano podejście alternatywne oparte na użyciu ciśnień hydrostatycznych dla badania strukturalnych, elektronowych i optycznych własności materiałów domieszkowanych lantanowcami i metalami przejściowymi, w celu uzyskania innego wglądu w podstawowe czynniki chemiczne i fizyczne niezbędne dla otrzymania pożądaných własności optycznych nowych materiałów. W ten sposób prowadzone badania mogą prowadzić do użytecznych zastosowań, ale też pozwalają na zrozumienie własności centrów luminescencyjnych jako próbników własności chemicznych i fizycznych materiałów. W tej pracy zbadano kilka materiałów domieszkowanych jonami ziem rzadkich i metali przejściowych ze zwróceniem uwagi na wpływ ciśnienia hydrostatycznego na ich właściwości strukturalne, elektronowe i luminescencyjne. Wszystkie wyniki opisane w tej pracy, z wyjątkiem zamieszczonych w Rozdziale 9, zostały już opublikowane.

Rozprawa składa się z następujących części: po rozdziałach wstępnych, wyniki są przedstawione w następujących rozdziałach:

Y.J Wang

W **Rozdziale 5**, przedstawiono strukturę elektronową jonu  $Ce^{3+}$  w kryształach objętościowych i warstwach monokrystalicznych  $YAlO_3$  i  $LuAlO_3$ . Struktura przejść wewnątrzkonfiguracyjnych  $4f - 4f$  obserwowana w absorpcji w podczerwieni wskazuje na istnienie co najmniej trzech różnych centrów związanych z jonami  $Ce^{3+}$ . Dominujące centrum jest związane z jodem Ce podstawiającym itr lub lutet. Dwa pozostałe centra są najprawdopodobniej związane z tzw. defektami antypołożeniowymi w tych materiałach, tj. jonami ziem rzadkich w miejscu jonów glinu. Teoria pola krystalicznego oparta o model ładunku wymiennego (exchange charge model) znakomicie zgadza się z obserwowanymi energiami przejść optycznych dla dominującego centrum. Szerokości linii widmowych dla przejść  $4f - 4f$  w obu typach kryształów zależą od końcowego poziomu, do którego zachodzi przejście optyczne. Jest to wynikiem oddziaływania z siecią, zwiększonego przez zbieżność energii separacji składowych termu  ${}^2F_{7/2}$  z energiami fononów.

W **Rozdziale 6** przedstawiono wyniki badań spektroskopowych oraz strukturalnych, w tym fazowej przemiany martenzytycznej monokryształu  $Y_4Al_2O_9:Ce$ . Pomiar absorpcji w podczerwieni pokazuje występowanie czterech różnych centrów związanych z jonami  $Ce^{3+}$  podstawiającymi jony Y. Silne gaszenie termiczne luminescencji jonów  $Ce^{3+}$  jest związane z jonizacją termiczną najniższego poziomu stanu 5d do pasma przewodnictwa. Ciśnienie hydrostatyczne powoduje przywrócenie emisji jonów  $Ce^{3+}$  nieobserwowanej w warunkach normalnych, a także indukuje wzrost jej intensywności. Badania rozproszenia promieni X przy użyciu promieniowania synchrotronowego oraz efektu Ramana w funkcji ciśnienia hydrostatycznego pozwalają na identyfikację przejścia fazowego występującego w ciśnieniach pomiędzy 8 a 11 GPa, które ma tzw. charakter martenzytyczny.

W **Rozdziale 7**, zademonstrowano potencjał mikrokrystalicznego warstwowego perowskitu  $Na_2La_2Ti_3O_{10}$ , domieszkowanego jonami  $Pr^{3+}$  jako materiału dla termometrii optycznej, który wykazuje znakomitą wydajność pomiaru w szerokim zakresie temperatur (125 – 533 K). Zaproponowano mechanizm rekombinacji nośników związanych z  $Pr^{3+}$  pułapkach dziurowych. Pomiar wysokociśnieniowy potwierdza interpretację własności spektroskopowych oraz zaproponowany model. Pokazano, że położenie poziomu związanego ze stanami interwalencyjnego transferu ładunku (IVCT) ma krytyczne znaczenie dla własności

Y.J Wang

optycznych tego materiału oraz wydajności termometrycznych. Zbadano również efekt termoluminescencji tego materiału.

W **Rozdziale 8** opisano badania porównawcze luminescencji i jej pochodzenia w odniesieniu do różnego składu chemicznego związanego z użyciem innego jonu ziemi rzadkiej w mikrokrystalicznych perowskitach warstwowych  $\text{Na}_2\text{Ln}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$  ( $\text{Ln}=\text{La}, \text{Gd}$ ) domieszkowanych jonami  $\text{Pr}^{3+}$ . W tym przypadku tych tlenkowych perowskitów warstwowych typu Ruddlesden'a-Popper'a wyniki wskazują na możliwość wpływania na relaksację niepromienistą związaną z przejściami  ${}^3\text{P}_0 \rightarrow {}^1\text{D}_2$  w domieszce  $\text{Pr}^{3+}$  poprzez stany IVCT oraz odległość energetyczną względnie płytkich pułapek w odniesieniu do dna pasma przewodnictwa, co daje możliwość zastosowania specyficznej inżynierii przerwy energetycznej dla tych materiałów.

W **Rozdziale 9** opisano wpływ temperatury i wysokiego ciśnienia na własności optyczne jonów  $\text{Mn}^{3+}$  w monokryształach granatów  $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ . Występujący w niskich temperaturach dramatyczny spadek emisji związanej z przejściami  ${}^5\text{T}_2 \rightarrow {}^5\text{E}$  jest związany z termalizacją pomiędzy poziomami elektronowymi  ${}^5\text{T}_2$  and  ${}^1\text{T}_2$ . Pole krystaliczne ma znaczący wpływ na wydajność luminescencji. Współczynnik ciśnieniowy dozwolonych spinowo przejść  ${}^5\text{T}_2 \rightarrow {}^5\text{E}$  jonów  $\text{Mn}^{3+}$  określono na około  $10 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$ . Wpływ efektu Jahn-Tellera, który jest większy dla stanu podstawowego  ${}^5\text{E}$  niż dla wzbudzonego  ${}^5\text{T}_2$  jest prawie niezależny od ciśnienia. Dodatkowe pasmo luminescencji pojawiające się powyżej ciśnienia 80 kbar przypisane jest przejściom radiacyjnym pomiędzy stanami  ${}^3\text{E} \rightarrow {}^3\text{T}_1$  w jonach  $\text{Mn}^{3+}$ . Ponadto w temperaturach poniżej 100 K obserwuje się silną luminescencję związaną z jonami  $\text{Mn}^{4+}$ . Zaproponowano mechanizmy odpowiedzialne za obserwowane własności spektroskopowe w tym kryształ.

**Rozdział 10** zawiera podsumowanie i propozycje dalszych badań.

Yongjie Wang