

Dysertacja: *Synteza i właściwości fizykochemiczne nowych wolframianowych podwójnych perowskitów oraz ich pochodnych domieszkowanych wybranymi jonami ziem rzadkich.*

[ENG]: *Synthesis and physicochemical properties of novel, tungsten-oxide double perovskites and their derivatives doped with selected rare-earth ions.*

Streszczenie (Polish)

Praca ta w lapidarny sposób przedstawi 4 nowe materiały w postaci amfoterycznych proszków wolframianowych opartych na ziemiach rzadkich - o wzorze ogólnym $A_xRE_yW_zO_{6z}$. Dwa z nich klasyfikują się do klasycznych, podwójnych perowskitów, a dwa pozostałe to są bliżej spokrewnione z tzw. ilmenitami czy granatami. Wszystkie są uzyskiwane w wyniku wysokotemperaturowych reakcji w ciele stałym przeprowadzanych na skompresowanych pastylkach umieszczonych w atmosferze gazów obojętnych. Pierwotnym celem badań było stworzenie i dokładne opisanie owych materiałów, które powinny posiadać względnie lepsze właściwości optoelektroniczne, czy nawet scyntylacyjne w stosunku do swojego pierwowzoru jakim był $BaWO_4:Ce/Pr$. Co więcej, ze względu na unikalny polimorfizm oraz świecenie owego prekursora, istniała również duża szansa na wynalezienie efektywnego konwertera energii czy też wytworzenie radiacyjnego sensora czulego w niskich temperaturach. W związku z tym 3 z badanych związków zostały wybrane jako nośniki ceru w miejscach oznakowanych jako RE (cerany), a czwarty jako host prazeodymu (prazeodymiany). Pierwsza grupa docelowo miała należeć do rodziny podwójnych perowskitów różniących się jedynie jonami alkaicznymi ($A = Ba, Sr, Ca$)²⁺, jednak ze względu na duże różnice w promieniach jonowych, dwa ostatnie kationy okazały się tworzyć duże, pochyłe i mniej uporządkowane struktury. Są one popularnymi produktami ubocznymi w procesie produkcji ww. związków i też szeroko bada się ich naturę z różnych powodów (głównie w celach eliminacji). W przypadku prazeodymowego związku, stworzono go, gdyż chciano podjąć próbę potwierdzenia - na zasadzie kompleksowego porównania - oryginalnych właściwości ceranu baru z czymś potencjalnie izostrukturnym, co mogłoby wykazać się czymś o równie unikatowych właściwościach, Bar jest też jedynym pierwiastkiem, który okazał się być wystarczająco duży by tworzyć struktury podwójnych perowskitów zatem wybór dla kolejnego sąsiada w układzie chemicznym wydawał się być oczywisty.

Prezentowane badania mają fundamentalny charakter i pierwszy rozdział skoncentruje się głównie na szczegółowych opisach syntez i eksperymentalnych metod oraz powiązanego z nimi sprzętu. W drugim rozdziale zaprezentowana zostanie podstawowa charakterystyka fizykochemiczna struktur niedomieszkowanych w warunkach otoczenia z wykorzystaniem: proszkowej dyfrakcji XRD i zdjęć SEM. Spektroskopia FTIR zestawiona z komplementarny sposób wraz z widmami Ramana posłuży do stworzenia tzw. odcisków palca – charakterystycznych widm używanych w toku dalszych analiz strukturalnych. Dane z XPS oraz XAS ukażą równocześnie dualistyczny charakter jonowy wszystkich związków w obrębie typowych podpowłok i ich krawędzi absorpcji (głównie RE i W). Rozdział trzeci przedstawi wyniki z rozmaitych technik uzyskanych w warunkach innych niż pokojowych – głównie w funkcji temperatury oraz ciśnienia – by zbadać złożone kwestie polimorfizmu (spektroskopia Ramana), spornego zróżnicowania strukturalnego (XRD, XPS, XAS), czy stabilności (w gazach obojętnych) i ewentualnego rozkładu (wrażliwość na powietrze) przy użyciu technik DSC i TG. Ostatecznie niecodzienne wyniki pomiarowe EPR, zainspirowane istnieniem podstawowych form paramagnetycznych w związkach, otworzą drzwi ku czwartemu rozdziałowi, który dotyczyć będzie pomiarów optycznych. Tam zostanie uwypuklone zjawisko czasowo-zależnego zaniku emisji ziem rzadkich wśród barowych podwójnych perowskitów związane najpewniej z przenoszeniem ładunku do W czy międzywęzłowego tlenu pod wpływem promieniowania. Znajdują się tam również inne wyniki dotyczące porównania fotoluminescencji próbek domieszkowanych i niedomieszkowanych, absorpcji i emisji, teoretyczne i

eksperymentalne przewidywania szerokości domniemanych (prostych) przerw energetycznych. Wybrane domieszki to głównie Yb^{3+} i Ce lub Pr^{3+} w zależności od omawianego materiału – wolframiany cerowe zawierać będą Pr, prazeodymiany zaś Ce. Wszystkie dobrane tak by stworzyć korzystne warunki do zaistnienia zjawiska przekazu energii dalekiego zasięgu w kierunku iterbu i podczerwieni: (donory $h\nu$ Ce/Pr) NUV \rightarrow UV-VIS (pośrednik WO_x) \rightarrow NIR (akceptor $h\nu$ Yb).

W świetle wszystkich wykonanych i zebranych do tej pory wyników badań można rzec, że wynalezione materiały są stosunkowo słabymi luminoforami – prazeodymian baru jest najlepszy pod względem intensywności, ale jego emisja jest nietrwała, podobnie jak w izostrukturnym ceranie; Obydwa związki wydają się być wysoce podatne na światło (nietrwałe). Wolframiany ceru związane ze strontem czy wapniem są bardziej trwałymi i długoterminowymi emiterami, ale znacznie słabszymi. Związki nie wykazują zatem wystarczających możliwości czy też zdolności, aby funkcjonować jako wydajne konwertery promieniowania, zwłaszcza jeśli mogą ulec szybkiemu przegrzaniu i rozkładowi z powodu przyłożonej dużej mocy laserowej w atmosferze tlenowej. Posiadają one jednak inne, bardzo interesujące właściwości takie jak możliwość przenoszenia ładunku powiązaną pośrednio ze zjawiskiem fotowysielania i ewolucji wewnątrznie zgromadzonego, międzywęzłowego tlenu. Może to nieść wartościowy potencjał dla konstrukcji czujników promieniowania NUV lub głębszego (bardziej energetycznego), ale w sposób nieodwracalny – niestety są one raczej jednorazowego użytku. Niemniej jednak wszystkie wyżej wymienione matryce otwierają wiele nowych możliwości i ścieżek dla rozwoju przyszłych badań naukowych, np. w zakresie magnetyzmu lub innych z zastosowaniem różnorodnych domieszek ziem rzadkich. Ta praca może być równie dobrze kontynuowana po doktoracie lub posłużyć innym jako inspiracja do dalszego rozwoju.

Damien Włodarczyk