

# Zamknięcie przewodu doktorskiego

## Temat pracy:

**Detekcja bezolowiowych nanokryształów fluorkowych rozproszonych w materiałach zol-żelowych przy użyciu dyfrakcji rentgenowskiej oraz metod mikroskopowych i spektroskopowych**

Autor: mgr Natalia Pawlik

Promotor: prof. dr hab. Wojciech Pisarski

## Streszczenie:

Aktualnie jednym z czołowych kierunków rozwoju inżynierii materiałów przeznaczonych do zastosowań w optoelektronice jest opracowanie metod syntezy tlenkowo-fluorkowych materiałów amorficzno-krystalicznych aktywowanych jonami ziem rzadkich. Wskazana grupa materiałów stanowi klasę innowacyjnych układów optycznych zawierających nanokryształy fluorkowe rozproszone w tlenkowych matrycach amorficznych, cechujących się wysoką odpornością chemiczną i mechaniczną, a także wydajną luminescencją domieszek optycznie aktywnych. Tlenkowo-fluorkowe materiały amorficzno-krystaliczne otrzymywane są powszechnie w toku kontrolowanej obróbki cieplnej szkieł tlenkowych uzyskiwanych konwencjonalną metodą wysokotemperaturowego topienia. Alternatywną metodą syntezy materiałów amorficzno-krystalicznych jest technologia zol-żel realizowana poprzez przebieg reakcji polikondensacji w fazie ciekłej. Mając na uwadze, że obróbka termiczna materiałów zol-żelowych przeprowadzana w celu krystalizacji faz fluorkowych odbywa się w temperaturach znacznie niższych niż topienie składników szkłotwórczych, technologia zol-żel stanowi szczególnie atrakcyjną metodę otrzymywania dwufazowych materiałów amorficzno-krystalicznych do zastosowań w optoelektronice.

W ramach pracy doktorskiej otrzymano oraz dokonano charakterystyki dwufazowych materiałów zol-żelowych domieszkowanych optycznie aktywnymi jonami  $\text{Eu}^{3+}$  z rozproszonymi w matrycach amorficznych fazami fluorkowymi typu  $\text{MF}_2$  ( $M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) oraz  $\text{MF}_3$  ( $M = \text{Y}, \text{La}, \text{Gd}$ ) krystalizującymi w skali nanometrycznej. Materiały te zostały otrzymane na drodze kontrolowanej obróbki cieplnej kserożeli krzemionkowych, a zmiany strukturalne zachodzące w obrębie matryc zol-żelowych zostały zweryfikowane na podstawie badań spektroskopii w podczerwieni IR-ATR. Identyfikacja poszczególnych faz fluorkowych została przeprowadzona w oparciu o badania rentgenowskiej analizy fazowej XRD, natomiast obrazowanie uzyskanych nanokryształów odbyło się przy użyciu wysokorozdzielczej transmisyjnej mikroskopii elektronowej HR-TEM. W celu oszacowania zmian strukturalnych towarzyszących procesowi kontrolowanej obróbki termicznej wykorzystano również unikalne właściwości spektroskopowe optycznie aktywnych jonów  $\text{Eu}^{3+}$  wynikające z natury ich wewnątrz-konfiguracyjnych przejść elektronowych typu  $4f^6-4f^6$ , którymi domieszkowano badane materiały zol-żelowe. Na podstawie znacznego spadku wartości współczynnika R/O po procesie wygrzewania oraz widocznego rozszczepienia pasm emisyjnych stwierdzono częściowe wbudowanie jonów aktywatora w sieci krystaliczne otrzymanych nanokryształów fluorkowych typu  $\text{MF}_2$  ( $M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) i  $\text{MF}_3$  ( $M = \text{Y}, \text{La}, \text{Gd}$ ). Ponadto, przeprowadzonemu procesowi obróbki termicznej towarzyszyła zmiana charakteru zarejestrowanych krzywych zaniku luminescencji z poziomu  $^5\text{D}_0$  jonów  $\text{Eu}^{3+}$  z mono-eksponencjalnych (kserożele) na bi-eksponencjalne (materiały dwufazowe), wskazując tym samym na dystrybucję jonów domieszki aktywnej między zol-żelowe matryce amorficzne, a nanokryształy fluorkowe. Powyższe metody badań pozwalają na przeprowadzenie pełnej charakterystyki otrzymanych materiałów amorficzno-krystalicznych, ze szczególnym uwzględnieniem krystalizacji faz fluorkowych w skali nanometrycznej.