

Struktura energetyczna i własności spektroskopowe jonów $3d_3$ (Cr^{3+} , Mn^{4+}) w matrycach krystalicznych w warunkach ekstremalnych

Celem projektu jest poznanie mechanizmu odpowiedzialnego za sterowanie własnościami emisyjnymi jonów Mn^{4+} lub Cr^{3+} w zależności od matrycy, w której będą umieszczone. By poznać te zależności będą przeprowadzone szczegółowe badania (zarówno eksperymentalne, jak i teoretyczne) materiałów krystalicznych, w których niewielka część - około 1-2% - dodatkowo naładowanych jonów matrycy jest zastępowana jonami Mn^{4+} lub Cr^{3+} . Domieszkowane materiały, takie jak Cs_2GeF_6 , $LaAlO_3$, $ZnGa_2O_4$ itp. mają ogromne znaczenie dla różnorodnych zastosowań optycznych, w szczególności jako źródła światła i termometria optyczna. W ostatnich latach napotkano kilka problemów w rozwoju technologii diod świecących białym światłem (LED) o ciepłej barwie. Większość nowoczesnych białych diod LED opiera się na superpozycji światła niebieskiej diody LED i żółtego luminoforu. Niestety taka kombinacja wytwarza "zimne" białe światło ze względu na brak emitowanego światła czerwonego o odpowiednim natężeniu i rozkładzie spektralnym. Dlatego w wiodących laboratoriach na całym świecie prowadzone są intensywne poszukiwania efektywnego luminoforu emitującego czerwony kolor. Krystaliczne matryce w formie proszków, domieszkowane jonami Mn^{4+} są bardzo obiecującymi luminoforami pozwalającymi na rozwiązanie tego trudnego problemu. W proponowanym podejściu planujemy syntezę dużych grup materiałów izostrukuralnych domieszkowanych jonami Mn^{4+} , takich jak perowskity, podwójne perowskity, fluorki, oksyfluorki itp. o różnym składzie kationowym. Zbadane zostaną ich właściwości strukturalne i emisyjne w warunkach normalnych oraz pod wysokim ciśnieniem hydrostatycznym i w szerokim zakresie temperatur istotnym dla zastosowań LED. Następnie dokonamy selekcji materiałów pod kątem najlepszej wydajności emisyjnej. Zastosowana w projekcie unikalna metoda spektroskopii wysokociśnieniowej ułatwi zrozumienie strukturalnych i elektronowych właściwości tych materiałów. Zostaną przeprowadzone szczegółowe obliczenia struktury pasmowej i właściwości optycznych dla zsyntezowanych związków. Pomogą one wyjaśnić wyniki eksperymentów i przez analizę porównawczą znaleźć relacje typu "struktura-własność" i "własność-własność" oraz – w przyszłości- przewidywać właściwości emisyjne nowych materiałów na podstawie analizy obliczeń kwantowo-chemicznych. Termometria optyczna- jest to szybko rozwijający się obszar, który jest bardzo ważny dla zastosowań w układach biologicznych oraz w medycynie, ponieważ jest nieinwazyjną metodą, która może być stosowana do określania temperatury nawet wewnątrz żywych organizmów. Technika ta oparta jest na zmianach wzajemnej relacji pomiędzy charakterystycznymi pikami emisyjnymi lub na zmianach stanów wzbudzenia w zależności od temperatury. Jony Cr^{3+} są doskonałymi kandydatami dla takich sond termometrycznych, ponieważ ich widma emisyjne po umieszczeniu w ciele stałym (na skutek oddziaływania z wewnętrznym polem krystalicznym) składają się z kombinacji przejść spinowo dozwolonych lub zabronionych, których czasy życia silnie zależą od temperatury. W tym celu planujemy zbadać mechanizmy, które zmieniają intensywność promieniowania podczas tych przejść i granice zmienności intensywności, zaś badania te będą obejmować syntezę, pomiary właściwości spektralnych w warunkach normalnych oraz przy wysokim ciśnieniu. Obliczenia oparte funkcjonale gęstości umożliwią poznanie relacji pomiędzy strukturą a właściwościami emisyjnymi tych związków. Projekt przewiduje połączenie działań eksperymentalnych i teoretycznych trzech grup badawczych w Polsce, które od lat współpracują z wiodącymi ośrodkami na świecie: zespół z UJD (prof. MG Brik, kierownik projektu, odpowiedzialny za obliczenia właściwości elektronicznych, strukturalnych i optycznych badanych związków) oraz dwie grupy eksperymentalne: z Uniwersytetu Gdańskiego (prof. M. Grinberg, odpowiedzialny za spektroskopię wysokociśnieniową) i Uniwersytetu Wrocławskiego (prof. E. Zych, odpowiedzialny za syntezę i spektroskopię w szerokim zakresie temperatur). Możliwości eksperymentalne i umiejętności teoretyczne oraz istniejącą wieloletnią i owocną współpracę pomiędzy partnerami projektu, stanowią solidną podstawę do synergicznego rozwoju prowadzącego do realizacji proponowanego projektu. Efektem realizacji projektu będzie usystematyzowana wiedza na temat interakcji jonów domieszek Mn^{4+} lub Cr^{3+} z matrycą, jako luminoforów i materiałów termometrycznych. Projekt będzie miał pozytywny wpływ zarówno na badania fundamentalne jak i na potencjalne zastosowania. Dzięki utworzeniu nowych etatów dla doktorantów i młodych badaczy ze stopniem doktora umożliwi się im aktywny udział w pracach interdyscyplinarnego zespołu z międzynarodową współpracą oraz możliwość publikacji w prestiżowych czasopiśmie i udział w międzynarodowych konferencjach .