

DYSPROZ – PIERWIASTEK ZIEM RZADKICH O WYSOKIM POTENCJALE APLIKACYJNYM

DYSPROSIUM - RARE EARTH ELEMENT WITH HIGH APPLICATION POTENTIAL

Justyna Czajka

*Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej,
Politechnika Bydgoska im. Jana i Jędrzeja Śniadeckich,
ul. Seminaryjna 3, 85-326 Bydgoszcz
e-mail: justyna.czajka@pbs.edu.pl*

Abstract

Wykaz stosowanych symboli i oznaczeń

Wprowadzenie

1. Dysproz – pierwiastek ziem rzadkich

1.1. Rys historyczny

1.2. Właściwości chemiczne i fizyczne

1.3. Nowoczesne zastosowanie dysprozu

1.3.1. Luminofory

1.3.2. Szkła

1.3.3. Kropki kwantowe

Uwagi końcowe

Piśmiennictwo cytowane

Dr inż. Justyna Czajka, adiunkt w grupie pracowników badawczych pracujący w Zakładzie Chemii Ogólnej i Nieorganicznej na Wydziale Technologii i Inżynierii Chemicznej Politechniki Bydgoskiej im. Jana i Jędrzeja Śniadeckich, gdzie w 2009 roku (dawniej Uniwersytet Technologiczno-Przyrodniczy w Bydgoszczy) ukończyła studia na kierunku Technologia Chemiczna w specjalności Technologia Procesów Chemicznych. Zainteresowania naukowe związane są z projektowaniem nieorganicznych luminoforów domieszkowanych jonami lantanowców(III). Stypendystka projektu „Krok w przyszłość – stypendia dla doktorantów V edycja” w roku akademickim 2014-2015 realizowanego w ramach Programu Operacyjnego Kapitał Ludzki przez Urząd Marszałkowski Województwa Kujawsko-Pomorskiego. Realizowała działanie naukowe Miniatura 5 finansowane przez Narodowe Centrum Nauki w tematyce nowoczesnych materiałów luminescencyjnych.



<https://orcid.org/0000-0001-6404-9020>

ABSTRACT

The modern world is based on dynamically evolving technologies, in which rare earth elements play a significant role. This group of seventeen chemical elements, due to their unique chemical and physical properties, is crucial for the development of the most advanced industrial sectors. Rare earth metals, also known as rare earth elements (REE), have gained the status of strategic resources in the last two decades. Despite their small market share compared to other mining and metallurgy products, they are considered critical resources both in the European Union and in the United States. From the wide range of rare earth elements and the numerous advantages they bring, this work focuses on dysprosium. Starting with its historical background, presenting its chemical and physical properties, and ending with a review of the latest scientific articles.

In recent years, understanding and characterizing the spectroscopic properties of dysprosium ions has become a subject of research for many groups of scientists worldwide. There has been a growing trend of interest in this rare earth element, as evidenced by literature reports in prestigious international journals. Dy^{3+} ions are often used as dopants in the production of modern inorganic phosphors, which are chemical compounds that emit light upon excited.

This work will show the significant importance of using dysprosium-ion-doped phosphors, glasses, or quantum dots in many areas of science and industry. It emphasizes the crucial role dysprosium has played in the development of electroluminescent diodes, solar cells, sensors, optoelectronic devices, as well as in biomedicine, forensics and anti-counterfeiting applications.

Keywords: dysprosium, rare earth elements, lanthanides, phosphors, luminescence

Słowa kluczowe: dysproz, pierwiastki ziem rzadkich, lantanowce, luminofory, luminescencja

WYKAZ STOSOWANYCH SYMBOLI I OZNACZEŃ

| | |
|-------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| CD | – ang. carbon dots, kropki węglowe |
| CIE | – Commission Internationale de l'Eclairage, Międzynarodowa Komisja Oświetleniowa |
| Ce | – ang. cerium, cer |
| CTB | – ang. charge transfer band, pasmo transferu ładunku |
| CQD | – ang. carbon quantum dots, węglowe kropki kwantowe |
| DRS | – ang. diffuse reflectance spectroscopy, spektroskopia rozproszonego odbicia |
| Dy | – ang. dysprosium, dysproz |
| EIS | – ang. electrochemical impedance spectroscopy, elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna |
| EDX | – ang. energy dispersive X-ray spectroscopy, spektroskopia rentgenowska z dyspersją energii |
| Eu | – ang. europium, europ |
| HREE | – ang. heavy rare earth elements, ciężkie pierwiastki ziem rzadkich |
| IUPAC | – ang. International Union of Pure and Applied Chemistry, Międzynarodowa Unia Chemii Czystej i Stosowanej |
| IR | – ang. infrared, promieniowanie podczerwone |
| La | – ang. lanthanum, lantan |
| LED | – ang. light emitting diode, dioda elektroluminescencyjna |
| LFP | – ang. latent fingerprint, ukryty odcisk palca |
| Ln | – ang. lanthanides, lantanowce |
| LP | – ang. lip print, odcisk warg |
| LREE | – ang. light rare earth elements, lekkie pierwiastki ziem rzadkich |
| Lu | – ang. lutetium, lutet |
| Nd | – ang. neodymium, neodym |
| NUV | – ang. near ultraviolet, bliski ultrafiolet |
| PL | – ang. photoluminescence, fotoluminescencja |
| PQD | – ang. perovskite quantum dots, perowskitowe kropki kwantowe |
| Pr | – ang. praseodymium, prazeodym |
| QY | – ang. quantum efficiency, wydajność kwantowa |
| REE | – ang. rare earth elements, pierwiastki ziem rzadkich |
| Sc | – ang. scandium, skand |
| Tb | – ang. terbium, terb |
| w-LED | – ang. white light emitting diode, biała dioda elektroluminescencyjna |
| VIS | – ang. visible light, światło widzialne |
| XRD | – ang. X-ray diffraction, dyfrakcja promieniowania rentgenowskiego |
| Y | – ang. yttrium, itr |

WPROWADZENIE

Metale ziem rzadkich występują najczęściej pod nazwą pierwiastki ziem rzadkich (rare earth elements, REE). Jak uznało International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC, Międzynarodowa Unia Chemii Czystej i Stosowanej) obejmują one grupę 17 pierwiastków zaczynając od lantanu, La, po lutet, Lu, które należą do lantanowców, oraz skand, Sc oraz itr, Y. Grupa lantanowców swą nazwę zawdzięcza przedstawicielowi grupy – lantanowi, którego nazwa pochodzi od greckiego słowa *lanthánō*, czyli ukrywać się, co miało związek z jego „ukrywaniem się” w tlenku ceru, Ce [1]. Nazwa pierwiastków ziem rzadkich wskazuje na ich sporadyczne występowanie, jednak stanowią one aż siódmą część wszystkich pierwiastków występujących w naturze, a tym samym przeczą przyjętej nazwie [2]. Niewiele osób zdaje sobie sprawę z ogromnego znaczenia tych pierwiastków we współczesnym świecie oraz faktu jak wielką rolę odegrały w rozwoju przemysłu, czy technologii [3]. Pierwsze REE zostały odkryte w Szwecji pod koniec XVIII wieku [3, 4, 5]. Aktualnie REE najczęściej dzieli się na dwie podgrupy: lekkie pierwiastki ziem rzadkich (LREE) od La do europu, Eu, oraz ciężkie pierwiastki ziem rzadkich (HREE) od gadolinu, Gd, do lutetu (w tym Y). Jedynie Sc nie jest zaliczany do żadnej z powyższych grup, ze względu na fakt, że jako jedyny nie występuje w tych samych złożach. Najogólniej mówiąc to LREE są liczniejsze niż HREE [3].

Kluczowe zastosowanie pierwiastków ziem rzadkich w wielu gałęziach przemysłu, głównie w branży energetycznej i wojskowej rozpoczęło komercyjne zastosowanie tlenku lantanu w płaszczach gazowych w latach dziewięćdziesiątych XIX wieku [3, 6]. REE są obecnie stosowane jako metale, stopy, tlenki i chlorki, jednak to użycie prazeodymu, Pr, neodymu, Nd, Gd, Dy i terbu, Tb w magnesach trwałych uważa się za ich dominujące zastosowanie. Spośród szerokiej gamy zalet jakie niosą za sobą pierwiastki ziem rzadkich w niniejszej pracy skoncentrowano się na dysprozie, rozpoczynając od przedstawienia rysu historycznego, poprzez zaprezentowanie jego właściwości chemicznych i fizycznych aż po przegląd najnowszych doniesień literaturowych.

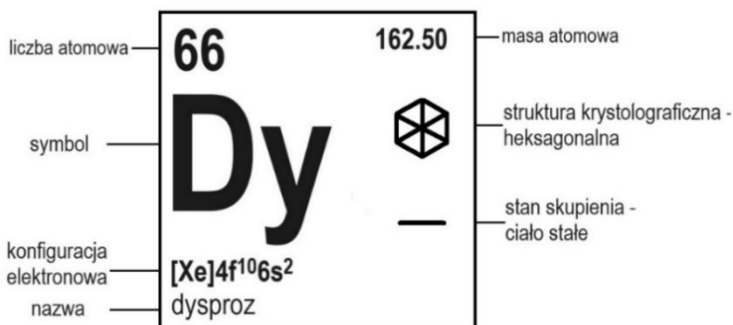
1. DYSPROZ – PIERWIASTEK ZIEM RZADKICH

1.1. RYS HISTORYCZNY

Francuski chemik Paul-Émile Lecoq de Boisbaudran w roku 1886 odkrył pierwiastek nazwany dysprozem. W swojej publikacji [7] opisuje on, że tlenek, nazywany holmią nie był jednorodny i zawierał co najmniej dwa rodniki. Natomiast po otrzymaniu holmu o wystarczającej czystości oraz po szczegółowej analizie widma zauważył dwie nowe linie wskazujące na obecność nowego pierwiastka. Zaproponował by dla pierwiastka wytwarzającego pasma 640,4 i 536,3 nm zachować nazwę holm, natomiast dla metalu o pasmach charakterystycznych dla długości 753 i 451,5 nm zaproponował nazwę dysproz [7, 8]. W książce z 1985 roku autorzy tłumaczą pochodzenie nazwy dysproz z języka greckiego jako „trudny do zdobycia”, podkreślając symboliczny charakter w historii pierwiastków ziem rzadkich [9]. Jako ciekawostkę Mary Elvira Weeks z The University of Kansas w 1932 roku [10], powołując się na informacje od francuskiego profesora Georges Urbaina [11], który to w 1906 roku był w stanie przygotować w miarę czystą frakcję dysprozu, przytoczyła jego wyznanie, że podczas rozmowy prowadzonej z Lecoq de Boisbaudran, dowiedział się, iż ten większość frakcji wykonał na swojej marmurowej płycie kominka [10, 11]. Dopiero kiedy około 1950 roku Frank Spedding wraz ze swoimi współpracownikami z Iowa State University opracował technikę chromatografii jonowymiennej dopiero wtedy dostępne stały się czyste próbki dysprozu. Od tego momentu stało się możliwe wydajne oddzielanie pierwiastków ziem rzadkich, jednakże obecnie zostało one zastąpione technologią wymiany ciec-z-ciecz.

1.2. WŁAŚCIWOŚCI CHEMICZNE I FIZYCZNE

Pierwiastek dysproz (łac. dysprosium, symbol chemiczny Dy) to pierwiastek o liczbie atomowej 66, 6 okresu bloku F o konfiguracji elektronowej $[\text{Xe}]4f^{10}6s^2$ (Rysunek 1). Naturalnie występujący dysproz zawiera 7 izotopów: ^{156}Dy , ^{158}Dy , ^{160}Dy , ^{161}Dy , ^{162}Dy , ^{163}Dy , ^{164}Dy spośród których najbardziej rozpowszechniony jest ^{164}Dy . Jest metalem ziem rzadkich o metalicznym, srebrzystym połysku. Jego właściwości fizyczne w dużej mierze zależą nawet od niewielkich ilości zanieczyszczeń, tak zwanych domieszek. W temperaturze poniżej 85 K jest ferromagnetykiem, co oznacza, że znajdują się tak zwane domeny magnetyczne (czyli obszary stałego namagnesowania), ale powyżej tej temperatury staje się antyferromagnetykiem (czyli ciałem krystalicznym niewykazującym namagnesowania poniżej pewnej temperatury i przy braku zewnętrznego pola magnetycznego), tak by w temperaturze 179 K stać się paramagnetykiem (tj. ciałem, w którym atomy posiadają wypadkowy moment magnetyczny różny od zera).

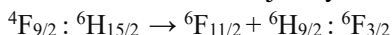


Rysunek 1. Dysproz - pierwiastek chemiczny (rysunek własny)

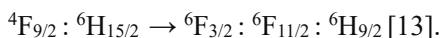
Figure 1. Dysprosium - chemical element (own drawing)

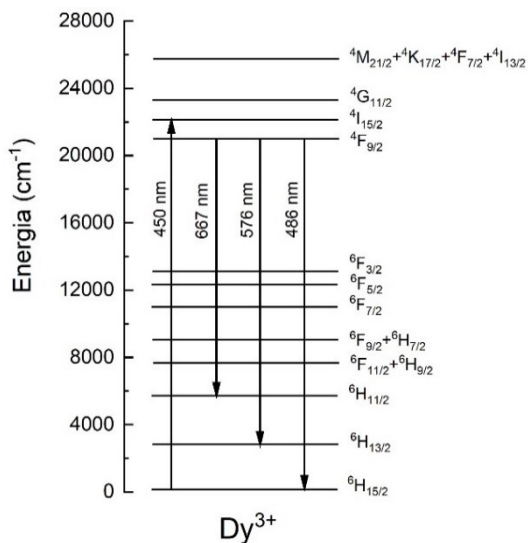
Podstawowym stopniem utlenienia dla wszystkich lantanowców jest stopień trzeci, jest on również trwałym stopniem utlenienia dla jonów dysprozu Dy³⁺ [12]. Dysproz tworzy także jony na drugim i czwartym stopniu utlenienia, jednak o znacznie mniejszej trwałości. Jony dysprozu nie biorą udziału w tworzeniu wiązań z ligandami, a brak zdolności do tworzenia wiązań π wpływa na mniejszą ilość związków chemicznych, które może tworzyć. Ze względu na ciekawe właściwości spektroskopowe, bardzo istotnym aspektem będzie zwrócenie uwagi na rozkład poziomów energetycznych jonów dysprozu (Rysunek 2).

Dla jonów dysprozu(III) poziomem podstawowym jest poziom ${}^6H_{5/2}$. To z niego następują przejścia na poziomy wzbudzone. Jak przedstawiono na Rysunku 2 pomiędzy poziomami energetycznymi powyżej 21000 cm⁻¹ występują małe przerwy energetyczne przez co podczas wzbudzenia między poziomami wyższymi dochodzi w wyniku relaksacji wielofononowej do przejść niepromienistych. Dlatego wzbudzony poziom ${}^4F_{9/2}$ jest najbardziej obsadzony i to z niego następuje emisja. Pomiedzy poziomem wzbudzonym ${}^4F_{9/2}$ a niżej położonym ${}^6F_{3/2}$ występuje duża przerwa energetyczna, która wynosi ok. 6000 cm⁻¹, przez co możliwe jest promieniste przejście, efektem którego jest luminescencja żółto-niebieska, charakterystyczna dla jonów Dy³⁺ [13, 14]. Analiza zaprezentowanego schematu energetycznego pozwala zaobserwować, że efektem wzbudzenia jest emisja dla długości fali 486 nm - niebieska, 576 nm - żółta, 667 nm - czerwona, które są wynikiem przejścia promienistego z obsadzonego poziomu wzbudzonego ${}^4F_{9/2}$ odpowiednio na poziomy ${}^6H_{15/2}$, ${}^6H_{13/2}$ i ${}^6H_{11/2}$ [13, 14]. Między jonami dysprozu może dochodzić do relaksacji krzyżowej, która zachodzi między dwoma przejściami:



oraz





Rysunek 2. Schemat poziomów energetycznych jonów dysprozu(III) (rysunek własny na podstawie [13])
 Figure 2. Diagram of energy levels of dysprosium(III) ions (own drawing based on [13])

Podobne zjawisko może mieć miejsce w przypadku rezonansowego transferu energii zachodzącego między poziomami ${}^4F_{9/2}$ i ${}^6H_{15/2}$. Szczegółowe poznanie oraz wykorzystanie właściwości spektroskopowych jonów dysprozu stało się w ostatnich kilku latach tematem prac badawczych wielu grup naukowców z całego świata. Można również zauważyć rosnący trend zainteresowania właśnie tym pierwiastkiem ziem rzadkich objawiającym się doniesieniami literaturowymi w prestiżowych czasopismach o charakterze międzynarodowym. Często spotyka się zastosowanie jonów Dy^{3+} w postaci domieszki w otrzymywaniu nowoczesnych luminoforów nieorganicznych, czyli związków chemicznych, które pod wpływem wzbudzenia emitują światło. Niniejsza praca pozwoli dostrzec jak wielkie znaczenie odgrywa zastosowanie luminoforów, szkieł czy kropek kwantowych domieszkowanych jonami dysprozu w wielu dziedzinach nauki oraz przemysłu.

1.3. NOWOCZESNE ZASTOSOWANIE DYSPROZU

1.3.1. Luminofory

Jedną z głównych metod otrzymywania nieorganicznych luminoforów jest wysokotemperaturowa reakcja w ciele stałym. Wśród badaczy spotyka się ona z szerokim gronem sympatyków głównie ze względu na niskie koszty nakładów finansowych związanych z brakiem konieczności użycia nowoczesnej i skomplikowanej aparatury. Polega ona na dokładnym przygotowaniu próbek w postaci ciała stałego, a dokładniej proszków z odczynników o wysokiej czystości.

Dzięki wielokrotnemu ucieraniu w młódku agatowym, a następnie wygrzewaniu w piecu muflowym w odpowiednio dobranej temperaturze i czasie można otrzymać materiał luminescencyjny dobrej jakości. Wykorzystując tę metodę grupa badawcza pod kierownictwem Xin Zhang na łamach prestiżowego czasopisma *Ceramics International* [15] opisuje wpływ otrzymanych trójkolorowych luminoforów typu $\text{Ca}_2\text{GdNbO}_6$ domieszkowanych trójwartościowymi jonami dysprozu na rozwój diod elektroluminescencyjnych w-LED. Podkreślono możliwości wykorzystania jonów dysprozu jako aktywatora wykazującego trzy różne piki emisji w widmie widzialnym. Połączenie materiałów luminescencyjnych z domieszką w postaci jonów dysprozu z chipami LED emitującymi światło z zakresu ultrafioletu lub bliskiego ultrafioletu pozwala na uzyskanie emisji białego światła. W swojej publikacji skoncentrowali się na otrzymaniu materiału o strukturze podwójnego perowskitu [15, 16-19], czyli typu $\text{AB}'\text{B}''\text{O}_6$ ($\text{A} = \text{Ba}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ca}^{2+}$ i Mg^{2+}), który charakteryzuje się wydajną luminescencją i wysoką stabilnością termiczną. Zsyntetyzowane próbki, które emitują światło białe nałożone na światło niebieskie przy długości fali równej 483 nm oraz światło żółte przy 575 nm pod wzbudzeniem z zakresu bliskiego ultrafioletu charakteryzują się dobrą wydajnością kwantową o doskonałych właściwościach optycznych. Potwierdzono, że materiały podwójnego perowskitu o strukturze niobanu ABNbO_6 ze względu na różne pozycje krysztalów oraz stabilne właściwości chemiczne i fizyczne są dobrymi materiałami macierzystymi dla luminoforów [20-22]. Wyznaczono dla nich także współrzędne chromatyczności CIE (Commission Internationale de l'Eclairage), co pozwoliło na określenie potencjalnego zastosowania luminoforów w branży oświetleniowej.

Kolejnym przykładem są luminofory nieorganiczne otrzymane przez Ju Li wraz z grupą badawczą [23], również metodą konwencjonalną, tj. wysokotemperaturową reakcją w ciele stałym, typu $\text{Cd}_2\text{MgTeO}_6:\text{Dy}^{3+}$ o wysokiej czystości fazowej, dobrej termostabilności, niskiej toksyczności oraz wysokiej energii aktywacji ($E_a = 0,41$ eV). Zbadano także wpływ domieszki w postaci jonów sodowych na poprawę właściwości fizykochemicznych. Przy długości fali wzbudzenia równej 351 nm dla luminoforu typu $\text{Cd}_2\text{MgTeO}_6:\text{Dy}^{3+}, x\text{Na}^+$ zaobserwowano trzy charakterystyczne piki emisji ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{7/2}$ ($J = 15, 13, 11$). Luminofory te wykazywały głównie żółtą emisję ze względu na wyższą intensywność ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{13/2}$ od pozostałych przejść poziomów energetycznych. Ustalono, że optymalne stężenie domieszki w postaci jonów sodu wyniosło 10%mol, a mechanizm wygaszania stężeniowego oparty był o oddziaływanie kwadrupol-kwadrupol. Zaobserwowano, że niezależnie od różnych stężeń domieszki współrzędne chromatyczności były bardzo zbliżone i znajdowały się w żółtym obszarze. Stwierdzono, że wykazują one potencjał do wykorzystania w polach detekcyjnych w-LED, LFP (ang. latent fingerprint, odcisk palców) i LP (ang. lip print, odcisk warg) [23].

Zarówno LFP jak i LP odgrywają ważną rolę w kryminalistyce, ze względu na ich unikatowość. Wyróżnia się trzy poziomy charakterystyki odcisków palca. Pierwszy z nich oznacza typowe odciski, czyli pierścienie i wiry, poziom drugi to szczegóły odcisku (np. oko, jezioro, wyspa), a poziom 3 określa mikroskopijne szczegóły, np. pory. Ukryte odciski palca mogą pomóc w identyfikacji osób z miejsca zbrodni. Natomiast rozpoznawanie odcisku warg stanowi skuteczne narzędzie w kryminalistycznych badaniach terenowych. Ślady warg to bruzdy i zmarszczki między błoną śluzową wargi a zewnętrzną skórą wargi człowieka. Ich wzór jest bardzo odporny na wszelkie czynniki fizyczne, takie jak obrażenia fizyczne czy ekspozycja na zimno i gorąco [24].

W celu przygotowania luminoforu do zastosowania w potencjalnej detekcji odcisków palców i odcisków warg otrzymano szerokopasmowy wzbudzony żółty luminofor $\text{LaNb}_2\text{VO}_9:\text{Dy}^{3+}$ [24]. Otrzymane przez grupę badawczą Sichun Li materiały luminescencyjne metodą wysokotemperaturowej reakcji w ciele stałym skutecznie zostały wzbudzone przez dwa szerokie pasma przenoszenia ładunku (CTB – ang. charge transfer band, pasmo transferu ładunku) przy wzbudzeniu o długości fali 307 nm. Silne żółte światło przy długości 570 nm przypisano do przejścia poziomu energii ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{13/2}$ jonów Dy^{3+} . Współrzędne chromatyczności zostały umieszczone w obszarze koloru żółtego. Zaproponowano schematyczny diagram etapów wykrywania odcisków palców i odcisku warg na podstawie próbek dostarczonych przez 21-letnią ochotniczkę, która początkowo potarła czystym palcem czoło i odcisnęła do foliowego podłoża, a następnie delikatnie dotknęła ustami foliowe podłoże tworząc odcisk ust. W kolejnym etapie luminofor $\text{LaNb}_2\text{VO}_9:0.10\text{Dy}^{3+}$ nałożono pędzlem na odciski, które zarejestrowano aparatem cyfrowym w świetle ultrafioletowym o długości fali 275 nm. Zaobserwowano, że domieszkowanie jonami dysprozu(III) nie spowodowało żadnych zanieczyszczeń ani znaczących zmian w strukturze krystalicznej. Szerokie wzbudzone pasmo złożone z Dy^{3+} - O^{2-} CTB i V^{5+} - O^{2-} CTB sprzyja wzbudzeniu z regionu NUV. Opisano, że przy wzbudzeniu długością fali 307 nm widmo emisji składa się z trzech pasm emisyjnych: 476 nm (niebieski), 570 nm (żółty) i 659 nm (czerwony), co odpowiada odpowiednio przejściom: ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{15/2}$, ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{13/2}$ oraz ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{11/2}$. W porównaniu z konwencjonalnymi odczynnikami Fe_2O_3 i TiO_2 , wykorzystywanymi w technikach kryminalistycznych, otrzymany luminofor wykazał lepszą wydajność LFP. Uzyskany obraz odcisku warg cechował się wysoką intensywnością fluorescencji oraz dużym kontrastem, dzięki któremu można wyraźnie rozróżnić rozgałęzione, siatkowe, przecinające się i inne cechy tekstury odcisku warg [24].

W pracy opublikowanej w *Chemical Physics* [25] zaprezentowano materiał typu $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ współdomieszkowany jonami $\text{Dy}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ zsyntetyzowany w procesie spiekania w czasie 8 godzin w temperaturze 1300°C . Przygotowano materiał o tak zwanej nieuporządkowanej strukturze, co oznacza, że jedno miejsce krystalograficzne jest wspólne dla różnych typów jonów, a jony te są rozmieszczone losowo w miejscu krystalograficznym. Należy on do rodziny $\text{A}_3\text{BC}_3\text{D}_2\text{O}_{14}$, w której wszystkie jony La^{3+} lokują się w dwunastościennych pozycjach A, jedna piąta jonów Ga^{3+} w oktaedrycznych pozycjach B, trzy piąte jonów Ga^{3+} w tetraedrycznych pozycjach C, natomiast reszta jonów Ga^{3+} , a także wszystkie jony Si^{4+} znajdują się w tetraedrycznych pozycjach D. Jony Ga^{3+} i Si^{4+} rozmieszczone są w miejscach D losowo, czego efektem jest zaburzenie charakterystyczne dla tego typu materiału. Charakterystyka tych zaburzeń indukuje niejednorodne poszerzanie się pasm luminescencji i lasera, podczas gdy jony ziem rzadkich zastępują jony w miejscu A w $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$. W latach 80-tych i 90-tych zaobserwowano, że ze względu na wysoką stabilność termiczną i niejednorodne poszerzanie pasm lasera, monokryształy $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ mogą znaleźć zastosowania jako gospodarze materiałów aktywnych laserowo [25-28]. Natomiast w ostatnich latach zbadano je pod kątem potencjalnego zastosowania w diodach PC-LED [29-31]. Opisano szczegółowy wpływ stężenia domieszek na emisję współdomieszkowanych luminoforów $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ jonami Dy^{3+} oraz Eu^{3+} . Zaobserwowano, że emisja Dy^{3+} słabła, natomiast emisja Eu^{3+} wzrastała wraz ze wzrostem zawartości Eu^{3+} w badanych próbkach, co częściowo spowodowane było wzrostem zawartości jonu sensybilizatora w materiałach luminoforowych. Dodatkowo zmienione intensywności emisji $\text{Dy}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ wskazały, że transfer energii $\text{Dy}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ zachodzi przy wzbudzeniu przy 345, 365 i 385 nm [25].

Satheesh R. i inni [32] zsyntetyzowali luminofory molibdenianowe współdomieszkowane jonami dysprozu oraz samaru. Dla przygotowanych materiałów luminescencyjnych potwierdzono strukturę jednoskośną z grupą przestrzenną $c2/c$ wykorzystując dyfrakcję promieniowania rentgenowskiego (XRD). Sprawdzono także luminofory z domieszkowaniem jonami Dy^{3+} lub Sm^{3+} . W pierwszym przypadku, czyli dla materiałów typu $\text{La}_{2-x}\text{Dy}_x(\text{MoO}_4)_3$ ($x = 0,05, 0,15, 0,2, 0,3, 0,4$) zaobserwowano zmiany współrzędnych koloru CIE w zależności od stężenia jonów Dy^{3+} . Według współrzędnych chromatyczności umieszczonych na diagramie CIE ustalono, że optymalne stężenie jonów dysprozu wynosi $x = 0,2$ ($x = 0,3788, y = 0,4155$), a dla $x > 0,2$ zaobserwowano przesunięcie w stronę standardowej wartości CIE światła białego ($x = 0,33, y = 0,33$) przy długości fali wzbudzenia 388 nm. W przypadku luminoforu $\text{La}_{1,8}\text{Dy}_{0,2}(\text{MoO}_4)_3$ współrzędne CIE wynoszą $x = 0,4106$ i $y = 0,4637$, przesuwając się od emisji światła białego dla długości fali wzbudzenia 352 nm. Jest to spowodowane zróżnicowaniem

intensywności emisji żółto-niebieskiej przy dwóch różnych długościach fal wzbudzenia. Dla luminoforów współdomieszkowanych jonami dysprozu i samaru tj. $\text{La}_{1.8-x}\text{Dy}_{0.2}\text{Sm}_x(\text{MoO}_4)_3$ i $\text{La}_{1.925-x}\text{Sm}_{0.075}\text{Dy}_x(\text{MoO}_4)_3$ potwierdzono możliwość dostrojenia barwy emitowanego światła w celu uzyskania białej emisji z zimnego do ciepłego światła. Wyniki te pokazują, że luminofor $\text{La}_2(\text{MoO}_4)_3$ współdomieszkowany jonami $\text{Sm}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$ może znaleźć potencjalne zastosowania w przestrajalnych białych elektroluminescencyjnych diodach LED [32].

W badaniu opisanym przez Gao M. i in. [33] przeanalizowano fotoluminescencję luminoforów CaWO_4 z domieszką Dy^{3+} pod wpływem różnych długości fali wzbudzenia z zakresu światła UV. Zaproponowano wielostrategiczną termometrię ratiometryczną opartą na stosunku intensywności luminescencji (LIR) z przejść termicznie sprzężonych poziomów energetycznych (TCLs) jonów Dy^{3+} . Pod wpływem wzbudzenia wieloma długościami fal z zakresu ultrafioletu luminofory $\text{Dy}:\text{CaWO}_4$ wykazywały charakterystyczną fotoluminescencję dla jonów Dy^{3+} , emitując zarówno w niebieskim, jak i żółtym zakresie. Badania fotoluminescencji prowadzono w temperaturze 300-650 K gdzie zauważono jasną zależność od temperatury, wykazując wysoką czułość bezwzględną i względną ze względu na największą przerwę energetyczną TCL i stosunkowo większą wartość LIR. Zaobserwowano, że właściwości termometryczne wielu schematów LIR nie zmieniały się w zależności od długości fali wzbudzenia, potwierdzając stabilne zachowanie jonów dysprozu i równowagę termiczną TCL, wskazując na potencjalne zastosowanie w luminescencyjnej termometrii luminoforu $\text{Dy}:\text{CaWO}_4$ [33].

Aktualnie istotnym wyzwaniem dla badaczy podejmujących tematykę poprawy termoczulych materiałów fotoluminescencyjnych jest ich ograniczona stabilność termiczna oraz powtarzalność. Jest to związane z ich strukturą chemiczną, przez co nie działają one w podwyższonych temperaturach przez długi czas, co wpływa na ograniczenia w zapobieganiu podrabianiu i przechowywaniu zakodowanych informacji. Li Y. i in. [34] zsyntetyzowali serię podwójnych luminoforów perowskitowych $\text{Cs}_2\text{NaInCl}_6:\text{Sb}^{3+}/\text{Ln}^{3+}$ ($\text{Ln} = \text{Er}, \text{Dy}, \text{Tb}, \text{Ho}$) wykorzystując wysokotemperaturową metodę hydrotermalną. Po wzbudzeniu światłem ultrafioletowym zaobserwowano niebieskie pasmo emisji samospułapkowanych ekscytonów (STE), czyli takich, które powstają w wyniku zniekształcenia sieci indukowanej przez silne sprzężenie elektron (ekscyton) - fonon po fotowzbudzeniu, i wewnętrzne emisje Ln^{3+} . Opierając się na znacznej zmienności kolorów zależnej od temperatury, a także doskonałej stabilności termicznej i wysokiej powtarzalności stwierdzono, że można je zastosować do zapobiegania fałszerstwom i kodowania informacji. Natomiast unikalne właściwości termochromowe i dobra stabilność luminoforów $\text{Cs}_2\text{NaInCl}_6:\text{Sb}^{3+}/\text{Ln}^{3+}$ ($\text{Ln} = \text{Er}, \text{Dy}$,

Tb, Ho) otworzyła drogę do rozwoju termometrów wielomodowych oraz niezawodnych systemów szfrowania informacji z zastosowaniem materiałów termochromowych [34], czyli takich, które opierają się na różnej wrażliwości termicznej dwóch pików emisji, aby uzyskać zmiany koloru.

1.3.2. Szkła

Możliwości dostosowania właściwości fizykochemicznych do różnych aplikacji poprzez wprowadzanie trójwartościowych jonów ziem rzadkich stwarza grupom naukowców możliwość opracowania innowacyjnych rozwiązań w dziedzinie oświetlenia i technologii materiałowej. Znalazienie tanich, ale efektywnych i zrównoważonych źródeł światła wymaga jednak dalszych prac badawczych nad poszukiwaniem nowych metod i materiałów o wysokim potencjale produkcyjnym i niskim wpływie środowiskowym. Wiele grup badawczych w najnowszych doniesieniach literaturowych wykorzystuje jony dysprozu do produkcji nowoczesnych szkieł.

W publikacji Kumari S. i inni [35] opisali wytworzone szkła boranowe, które domieszkowane były jonami dysprozu. Szkła boranowe stosowane są ze względu na niską temperaturę topnienia, wysoką przezroczystość materiału, niski koszt produkcji, wysoki współczynnik załamania światła, niską rozszerzalność cieplną czy prostą metodę ich przygotowania [35-37]. Badania dyfrakcji rentgenowskiej potwierdziły amorficzny charakter, a otrzymane materiały charakteryzowały się dobrą stabilnością termiczną. Wyznaczone współrzędne chromatyczności CIE obliczone na podstawie danych emisyjnych mieszczą się w obszarze białym stąd zaproponowano wykorzystanie tych szkieł do produkcji białych diod elektroluminescencyjnych oraz innych zastosowań w oświetleniu półprzewodnikowym.

Tematykę szkieł w tym przypadku z fosforanem cynkowo-glinowo-sodowym (ZnAlNaP) domieszkowanym jonami dysprozu o składzie chemicznym $(10-x)\text{ZnO}-20\text{Al}_2\text{O}_3-10\text{Na}_2\text{O}-60\text{P}_2\text{O}_5-x\text{Dy}_2\text{O}_3$ ($x = 0,1-2,0\%$ mol) rozwinął Vidhi i inni [38]. W pracach eksperymentalnych dokonał porównania szkieł domieszkowanych jonami dysprozu oraz bez zawartości domieszki, stwierdzając w oparciu o badania termogravimetryczne, że próbki z niedomieszkowanym szkłem ZnAlNaP wykazały jego stabilność termiczną i ogólną utratę masy. Na podstawie analizy widm emisji, wzbudzenia oraz zaniku fotoluminescencji sprawdzono przydatność otrzymanych szkieł do urządzeń oświetleniowych. Emisja zarejestrowana przy wzbudzeniu 350 nm pokazała dwa główne pasma w obszarach niebieskim i żółtym. Natomiast badania fotoluminescencji w zależności od temperatury szkieł typu $\text{ZnAlNaPDy}1.0$ wykazały energię aktywacji wynoszącą 0,212 eV przy spadku intensywności luminescencji o 25,6%. Wszystkie badania spektroskopowe przeprowadzone na zsyntetyzowanych

szklach ZnAlNaPDy ostatecznie ujawniły ich doskonałą naturę do wytwarzania niezawierających epoksydów diod elektroluminescencyjnych (w-LED) [38].

W badaniu przeprowadzonym przez Hathot S. F. i in. [39] opracowano szereg szklanych matryc barowo-borotellurowych z uwzględnieniem różnych stężeń domieszkowania tlenku dysprozu(III), Dy_2O_3 otrzymanych metodą topienia i szybkiego chłodzenia. Sprawdzono wpływ domieszkowania Dy_2O_3 na cechy fizyczne i spektroskopowe szkieł. Do produkcji szkieł wykorzystano tlenek baru (BaO), dwutlenek telluru (TeO_2), tlenek boru (B_2O_3) i tlenek dysprozu. Charakterystyka strukturalna sporządzona w oparciu o dyfrakcję promieniowania rentgenowskiego oraz analizę Ramana potwierdziła wpływ zmiany stężenia tlenku dysprozu na struktury sieci szkła. Natomiast analiza widm absorpcji i emisji zsyntetyzowanych szkieł wykazała silną korelację ze zmianami strukturalnymi, które wynikają również z domieszkowania Dy_2O_3 , efektem czego jest powstanie więcej mostkującego tlenu BO, poprawiając tym samym ogólne właściwości fizyczne szkieł. Wraz ze wzrostem stężenia domieszki zaobserwowano wzrost wartości przerwy energetycznej i wskaźnika załamania. Analiza widm emisji szkieł wykazała cztery intensywne piki przy długościach 474, 485, 564 i 580 nm. Ustalono, że wszystkie szkła wykazały emisję światła o barwie niebieskiej i żółtej, które odpowiednio przypisano przejściom ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$ i ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$ jonów Dy^{3+} . Zaproponowano składy szkieł, które mogą znaleźć potencjalne zastosowania w ogniwach słonecznych, sensorach czy laserach ciała stałego [39].

Badaniem właściwości optycznych związków polikrystalicznych Dy^{3+} : $(Sr_{1-x}Ca_x)_3Gd_2(BO_3)_4$ ($x = 0-0,9$) domieszkowanych różnymi stężeniami jonów Ca^{2+} otrzymanych na drodze reakcji stałej, mających na celu poprawę możliwości emisji przez kryształ zajął się Gong H. wraz z grupą naukowców [40]. Na podstawie przeprowadzonej analizy danych strukturalnych oraz spektralnych ustalone zostało optymalne domieszkowanie jonami wapnia na poziomie 60%at. Następnie kryształ o wzorze $Dy^{3+}:(Sr_{0,4}Ca_{0,6})_3Gd_2(BO_3)_4$ uzyskano metodą Czochralskiego, dla którego wydajność kwantowa fluorescencji wyniosła 52,5%, która to w porównaniu z kryształem $Dy^{3+}:Sr_3Gd_2(BO_3)_4$, została znacząco poprawiona zwiększając także możliwości aplikacyjne.

W pracach doświadczalnych przeprowadzonych przez Alqarni A.S. i innych [41] zsyntetyzowano za pomocą konwencjonalnej procedury hartowania w stopie i scharakteryzowano nową serię szkieł o składzie $30B_2O_3-15CaMg(CO_3)_2-(55-x)TeO_2-xDy_2O_3$ proponując dla ułatwienia skrót BDTxDy. Naukowcy podkreślili, że analiza widm FTIR i stosunek N4 potwierdziły, że Dy_2O_3 może działać jako modyfikator sieci, przekształcając jednostki $BO_3 \rightarrow BO_4$ oraz $TeO_3 \rightarrow TeO_4$. Na podstawie widm absorpcji przedstawiono charakterystykę tworzenia wiązania

Dy^{3+} z jonem O^{2-} , siły oscylatora, energie przerwy energetycznej pasma oraz jednostki intensywności Judda-Ofelta. Na widmach emisji wykazano, że wzbudzenie falą o długości 350 nm, ukazało trzy przejścia f-f, zlokalizowane przy długościach fali 482, 575 i 662 nm, przypisane odpowiednio do przejść ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$, ${}^6H_{13/2}$ i ${}^6H_{11/2}$, podkreślając, że przejście ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{11/2}$ charakteryzowało się największą emisją i lepszymi właściwościami radiacyjnymi. Szkła BDTxDy emitują światło zbliżone do światła białego zgodnie z diagramem chromatyczności CIE 1931 oraz wykazują wysoką efektywność kwantową, co czyni je potencjalnym kandydatem do zastosowań laserowych oraz jako źródło światła białego.

Nad termicznie stabilną szklaną ceramiką (GCs) otrzymaną na drodze procesu krystalizacji w stopie domieszkowaną tlenkiem dysprozu(III) i tlenkiem samaru(III), tj. Dy_2O_3/Sm_2O_3 zawierającą kryształ $La_2Sn_2O_7$ z możliwością regulacji luminescencji pracował Zhao X. i in. [42]. Optymalne warunki obróbki cieplnej otrzymanego materiału ustalono na poziomie $650^\circ C/1,5$ h. Na widmach emisji podczas wzbudzenia o długości fali 362 nm, zaobserwowano transfer energii z $Dy^{3+} \rightarrow Sm^{3+}$ w próbkach domieszkowanych Dy_2O_3/Sm_2O_3 . Interakcję dipolowo-dipolową elektryczną przypisano mechanizmowi transferu energii z jonów Dy^{3+} do Sm^{3+} zgodnie z równaniem Dexter'a dotyczącym transferu energii. Potwierdzono wysoką stabilność próbek ceramiki szklanej domieszkowanej $0,5\%Dy_2O_3-0,4\%Sm_2O_3$ w zakresie od 298 K do 458 K, a energię aktywacji hartowania termicznego przy 575 nm oszacowano na 0,265 eV. Na podstawie współrzędnych chromatyczności i skorelowanej temperatury barw, stwierdzono możliwość uzyskania emisji ciepłego białego światła i zastosowania materiału w diodach elektroluminescencyjnych emitujących ciepłe białe światło (w-LEDs).

Jarucha N. i in. [43] prowadzili badania nad otrzymaniem szkieł glinowo-sodowo-wapniowych aktywowanych jonami dysprozu do generowania chłodnego białego światła w zastosowaniach w-LED. Widma emisyjne fotoluminescencji szkieł domieszkowanych jonami Dy^{3+} wykazały większą intensywność emisji przy 483 nm (światło niebieskie) i 575 nm (światło żółte), które są krytycznymi długościami fal dla materiałów wytwarzających światło białe. Na podstawie widm emisyjnych oszacowano współrzędne chromatyczności CIE 1931 i odpowiednią temperaturę barw, ukazując jej przesunięcie w kierunku zimnego białego światła.

1.3.3. Kropki kwantowe

Wpisując się w aktualne trendy światowych badań nad kropkami kwantowymi, grupa naukowców pod kierownictwem Balan A. [44] na łamach czasopisma *Bulletin of Materials Science* opublikowała wyniki badań dotyczących działania przeciwnowotworowego in vitro poprzez nanonośnik węglowej kropki kwantowej

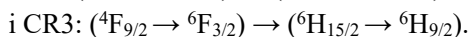
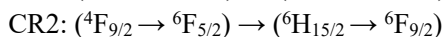
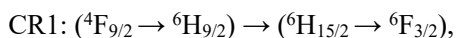
domieszkowany dysprozem. W ostatnich latach kropki węglowe (CD) stają się coraz bardziej popularne ze względu na doskonałą i przestrajalną fotoluminescencję (PL), wysoką wydajność kwantową (QY), niską toksyczność, mały rozmiar, znaczną biokompatybilność i niskie źródła kosztów, zapewniając ważne zastosowania w wielu dziedzinach takich jak kataliza, biomedycyna, przeciwdziałaniu podrabianiu czy w urządzeniach optoelektronicznych [45].

Według skróconej definicji kropek węglowych (CDs) przedstawionej przez Liu J. wraz z grupą badawczą, są to materiały na bazie węgla o quasi-0D (niemal zerowej wymiarowości) o rozmiarze poniżej 20 nm, a fluorescencja jest ich właściwością [45]. Ostatnio, duże zainteresowanie wzbudziły także ich magnetyczne właściwości. Otrzymano nowatorski nanomateriał CQD domieszkowany dysprozem, wykonany jako kompozyt z polimerem β -cyklodekstryna-glikol polietylenowy-folian (ang. β -cyclodextrin-polyethylene glycol-folate polymer). Rozmiar nanokompozytów typu polym-CQDs:Dy wyniósł $11,1 \pm 2,4$ nm, podkreślając, że zgłoszony materiał domieszkowany Dy jest nieco większy, co pozwala mu skuteczniej wytrzymać klirens nerkowy. Kropki kwantowe Dy-CQDs wykazały szeroki pas absorpcji spektralnej, którego koniec sięga 800 nm, a także superparamagnetyczne zachowanie ze względu na podstawienie Dy^{3+} w materiale, co sprawia, że są one odpowiednie do zastosowań w bioobrazowaniu czyniąc je strategicznymi w celu nadania właściwości magnetycznych. Lek przeciwnowotworowy jest uwalniany powoli i skutecznie przez ponad 100 godzin z nanonośnika, co stanowi udany przykład uwalniania kontrolowanego. Ponadto było to dwuetapowe uwalnianie. Stwierdzono, że polimer CD-PEG-fol umożliwia znaczną enkapsulację leku ze względu na swoją nowatorską strukturę [44].

Następnie w swojej pracy Wei K. i inni [46] przedstawili badania możliwości regulacji konwersji energii w górę w nanomateriałach domieszkowanych jonami ziem rzadkich w celu opracowania wysokoczułych optycznych przetworników temperatury. Podkreślono problem ostrego wygaszania termicznego fluorescencji oraz niską wydajność transferu energii stanowiące obecnie ograniczenia dla dalszego rozwoju w tej dziedzinie. Zaprezentowano wyniki przeprowadzonych eksperymentów na perowskitowych kropkach kwantowych $CsPbBr_3$ (PQD), otrzymanych metodą hartowania w stopie, z domieszką jonów Dy^{3+} w szkle borokrzemianowym, w celu poznania właściwości termochromowych. Zwrócono uwagę na nowatorskie zjawisko, polegające na tym, że powstałe emisje bimodalne pochodzą z luminescencyjnego aktywnego centrum $CsPbBr_3$ oraz zabezpieczonego przed wpływem temperatury jonu dysprozu, przyczyniając się do niezwyklej czułości względnych ($2,631\% K^{-1}$). Interesującym efektem badań jest fakt, że polichromatyczna luminescencja szkła osadzonego w PQD, zależna

od temperatury, została wykazana jako wzbudzona światłem ultrafioletowym o długości fali 365 nm. Przewiduje się, że dzięki precyzyjnej kontroli centrów luminescencyjnych i gamy kolorów możliwe będzie projektowanie materiałów wrażliwych na temperaturę opartych na PQD do zastosowań optycznych.

Ca N. X. i inni [47] pracowali nad wprowadzeniem jonów Dy^{3+} do półprzewodnikowych kropek kwantowych CdS ($Cd_{1-x}Dy_xS$) wykorzystując moką metodę chemiczną. Obecność jonów Dy^{3+} w kropkach kwantowych CdS oraz zajęcie miejsca jonów kadmu w sieci krystalicznej gospodarza CdS przez jony dysprozu zostały potwierdzone za pomocą spektroskopii rentgenowskiej z dyspersją energii (EDX). Wyniki analizy dyfrakcji rentgenowskiej (XRD) oraz widm absorpcji ujawniły, że zsyntetyzowane kropki kwantowe posiadały strukturę wurtzytu (WZ) o wielkości cząstki około 4-5 nm. Widma absorpcji kropek kwantowych w obszarze IR i VIS wykazały sześć pików o długościach fal wynoszących 732, 804, 906, 1103, 1285 i 1686 nm, odpowiadających odpowiednio przejściom jonów dysprozu(III): ${}^6H_{15/2} \rightarrow {}^6F_{3/2}$, ${}^6H_{15/2} \rightarrow {}^6F_{3/2}$, ${}^6H_{15/2} \rightarrow {}^6F_{7/2}$, ${}^6H_{15/2} \rightarrow {}^6F_{9/2}+{}^6H_{7/2}$, ${}^6H_{15/2} \rightarrow {}^6F_{11/2}+{}^6H_{11/2}$ i ${}^6H_{15/2} \rightarrow {}^6H_{11/2}$. Zbadano również proces transferu energii z CdS do jonów Dy^{3+} wskazując, że proces ten powoduje tłumienie pasma emisji gospodarza, ale zwiększenie intensywności luminescencji jonów Dy^{3+} . Zauważono, że zachowanie luminescencji Dy^{3+} przy wysokich stężeniach jest związane z wygaszaniem stężeniowym poprzez procesy relaksacji krzyżowej:



Wyniki analizy diagramu chromatyczności CIE wskazują, że kropki kwantowe $Cd_{1-x}Dy_xS$ są potencjalnymi kandydatami do zastosowań oświetleniowych, emitując białe światło przy odpowiednich stężeniach jonów Dy^{3+} .

Rozwojowi obiecującej i atrakcyjnej technologii ogniw słonecznych uczulonych kropkami kwantowymi (QDSSC) opartymi na II-VI (QD II-VI) sprzyjają ich unikalne właściwości. Niestety ich zastosowanie, a zwłaszcza QD CdTe nadal są ograniczone. Amani-Ghadim A. R. i inni [48] w swojej pracy opublikowanej w prestiżowym czasopiśmie *Journal of Power Sources* zaprezentowali opracowane materiały typu rdzeń/powłoka CdS domieszkowane CdTe@Dy, współczuły QD CdSe jako sensybilizator w QDSSC w celu zwiększenia zakresu i wydajności zbierania światła, przyspieszenia separacji ładunków i tłumienia rekombinacji ładunków. Otrzymane QDSSC z wykorzystaniem fotoanody CdS/CdSe/ZnS z domieszką $TiO_2/CdTe@Dy$ charakteryzowały się najlepszym prądem zwarcia ($J_{sc} = 20,08 \text{ mA/cm}^2$) i wydajnością konwersji mocy ($\eta=8,26\%$) w porównaniu z innymi

fotoanodami zawierający TiO_2/CdTe , $\text{TiO}_2/\text{CdTe}@\text{CdS}$, $\text{TiO}_2/\text{CdTe}@\text{CdS}/\text{ZnS}$, $\text{TiO}_2/\text{CdTe}@\text{CdS}/\text{CdSe}/\text{ZnS}$ i $\text{TiO}_2/\text{CdTe}@\text{CdS}/\text{CdSe}/\text{Dy}$ -domieszkowany ZnS .

Szczegółowa analiza wyników uzyskanych ze spektroskopii rozproszonego odbicia, absorpcji dyfuzyjnej, fotoluminescencji i elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej (EIS) ujawniła między innymi, że struktura rdzeń/skorupa typu CdTe/CdS II posiada szeroki zakres absorpcji oraz wolniejszą szybkość rekombinacji. Potwierdzono, że obecność kationów Dy w kryształce CdS przyczynia się do zwiększenia prędkości transferu ładunku do pasma przewodnictwa TiO_2 , co może dodatkowo wpłynąć na poprawę wydajności ogniw słonecznych.

UWAGI KOŃCOWE

Niniejsza praca przeglądowa przedstawia analizę i prezentację aktualnego stanu wiedzy dotyczącej znaczenia zastosowań jonów dysprozu w nowoczesnych materiałach. Zaprezentowano w niej rys historyczny, omówiono właściwości fizyczne i chemiczne dysprozu oraz jego praktyczne zastosowania w wielu dziedzinach nauki i przemysłu, uwzględniając najnowsze osiągnięcia naukowe oraz technologiczne.

Ostatnie lata świadczą o wysokim potencjale aplikacyjnym dysprozu w nowoczesnych materiałach. Trend ten potwierdzają liczne raporty literaturowe opublikowane w prestiżowych międzynarodowych czasopismach przez grupy badawcze z całego świata. Jony Dy^{3+} są powszechnie stosowane na przykład jako domieszki w produkcji nowoczesnych luminoforów nieorganicznych, czyli materiałów emitujących światło w wyniku ich wzbudzenia. Naukowcy intensywnie pracują nad udoskonaleniem metod ich otrzymywania, obniżeniem kosztów syntezy, zwiększeniem efektywności emisji, obniżeniem toksyczności czy poprawą stabilności termicznej co wciąż zwiększa ich możliwości aplikacyjne. W swoich pracach w sposób szczególnie istotny podkreślają kluczową rolę dysprozu jaką odgrywa w rozwoju diod elektroluminescencyjnych, ogniw słonecznych, sensorów, materiałów pomagających w zapobieganiu podrabianiu, urządzeniach optoelektronicznych, ale także w biomedycynie i kryminalistyce. Stawiają sobie za cel opracowanie coraz to bardziej innowacyjnych i atrakcyjnych technologii np. w produkcji nowoczesnych ogniw słonecznych opartych na kropkach kwantowych [48]. Publikują wyniki badań dotyczących działania przeciwnowotworowego *in vitro* poprzez nanoosznik węglowej kropki kwantowej domieszkowany dysprozem [47]. Wpisują się tym samym w gwałtownie rozwijający się trend ostatnich lat dotyczący kropek węglowych, które swoją popularność zyskują ze względu na doskonałą i przestrajalną fotoluminescencję, wysoką wydajność kwantową, niską toksyczność, mały rozmiar, znaczną biokompatybilność czy niskie źródła kosztów, zapewniając możliwości zastosowania w biomedycynie czy katalizie.

Podsumowując, zaprezentowana analiza, wyniki i spostrzeżenia wskazują na obiecującą przyszłość materiałów domieszkujących jonami dysprozu jako materiałów wysokim potencjale aplikacyjnym, ale także wskazuje na wyzwania jakie stoją przed naukowcami w najbliższym czasie.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] M. Karas, *Kwartalnik Historii Nauki i Techniki*, 2020, **4**, 101
- [2] M. Burchard-Dziubińska, *Gospodarka W Praktyce I Teorii*, 2014, **34**, 21
- [3] N. Dushyantha, N. Batapola, I. M.S.K. Ilankoon, S. Rohitha, R. Premasiri, B. Abeysinghe, N. Ratnayake, K. Dissanayake, *Ore Geology Reviews*, 2020, **122**, 103521
- [4] Lanthanides, Tantalum and Niobium: Mineralogy, Geochemistry, Characteristics of Primary Ore Deposits, Prospecting, Processing and Applications edited by Peter Möller, Petr Cerny, and Francis Saupe, Springer-Verlag Berlin Heidelberg GmbH, 1986
- [5] J.H.L Voncken, *The Rare Earth Elements: An Introduction*, Springer, 2016
- [6] C.R. Neary, D.E. Highley, *Rare Earth Element Geochemistry*, 1983, **12**, 423
- [7] P.E. Lecoq de Boisbaudran, *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci*, 1886, **102**, 1003
- [8] P.E. Lecoq de Boisbaudran, *The Chemical News*, 1886, **53**, 265
- [9] D.N. Trifonow, V.D. Trifonow, *Pierwiastki chemiczne. Jak je odkryto (OA Glebov i IV Poluyan, tłum.)*, Moskwa: Wydawnictwo Mir, 1985
- [10] M. E. Weeks, *J. Chem. Educ.*, 1932, **9**, 1751
- [11] G. URBAIN, *Chew. Ztg.*, 1912, **36**, 929
- [12] W. Brzyska, *Lantanowce i aktynowce*, WNT, Warszawa, 1996
- [13] D. Rajesh, Y.C. Ratnakaram, M. Seshadri, A. Balakrishna, T. Satya Krishna, *J. Lumin.*, 2012, **132**, 841
- [14] I. Rayappan, K. Maheshvaran, S. Babu, K. Marimuthu, *Phys. Status Solidi A*, 2012, **209**, 570
- [15] X. Zhang, R. Cui, M. Zhang, C. Deng, *Ceram. Int.*, 2024, **50**, 6658
- [16] Y. Xiang, Z. Liu, Y. Gao, L. Feng, T. Zhou, M. Liu, Y. Zhao, X. Lai, J. Bi, D. Gao, *J. Chem. En.*, 2023, **456**, 140901
- [17] Q. Sun, S. Wang, B. Devakumar, L. Sun, J. Liang, T. Sakthivel, S. J. Dhoble, X. Huang, *J. Alloys Compd.*, 2019, **804**, 230
- [18] X. Geng, Y. Xie, Y. Ma, Y. Liu, J. Luo, J. Wang, R. Yu, B. Deng, W. Zhou, *J. Alloys Compd.*, 2020, **847**, 156249
- [19] J. Zhu, T. Yang, H. Li, Y. Xiang, R. Song, H. Zhang, B. Wang, *J. Chem. En.*, 2023, **471**, 144550
- [20] Y. Hua, W. Ran, J. S. Yu, *J. Chem. En.*, 2021, **406**, 127154
- [21] Y. Hua, J. S. Yu, *Ceram. Int.*, 2021, **47**, 6059
- [22] X. Zhang, R. Cui, K. Guo, M. Zhang, J. Zhang, C. Deng, *Ceram. Int.*, 2023, **49**, 15402
- [23] J. Li, Z. Wang, X. Xie, J. Li, R. Yang, C. Wang, R. Zhao, R. Yu, S. Xie, Y. Ji, *J. Alloys Compd.*, 2024, **981**, 173620
- [24] S. Li, J. Guo, W. Shi, X. Hu, S. Chen, J. Luo, Y. Li, J. Kong, J. Che, H. Wang, B. Deng, R. Yu, *J. Lumin.*, 2022, **244**, 118681
- [25] Q. Luo, Q. Li, *Chem. Phys.*, 2024, **580**, 112215
- [26] A. A. Kaminskii, I. M. Silvestrova, S. E. Sarkisov, G. A. Denisenko, *Phys. Status Solidi A*, 1983, **80**, 607
- [27] H. J. Eichler, D. Ashkenasi, H. Jian, A. A. Kaminskii, *Phys. Status Solidi A*, 1994, **146**, 833
- [28] A. A. Kaminskii, B. V. Mill, A. V. Butashin, K. Kurbanov, L.A. Polyakova, *Phys. Status Solidi A*, 1990, **120**, 253

- [29] N. N. Zhang, X. X. Jiang, Y. N. Wang, X. R. Pan, Y. Y. Zhang, B. Liu, Y. G. Yang, X. P. Wang, *J. Alloys Compd.*, 2023, **932**, 167626
- [30] N. N. Zhang, Y. G. Yang, X. Y. Yan, M. Q. Wang, Y. Y. Zhang, H. D. Zhang, R. Zhang, C. C. Qiu, F. D. Chen, J. Y. Wang, *Ceram. Int.*, 2023, **49**, 16080
- [31] H. Yuan, Y. Bai, G. Wang, L. Xu, H. Jia, X. Sun, *Ceram. Int.*, 2023, **49**, 18000
- [32] R. Sathesh, M. Venugopal, S. P. Anusree, V. S. Dhanya, H. Padma Kumar, *J. Mol. Struct.*, 2023, **1281**, 135111
- [33] M. Gao, B. Cao, Z. Liao, L. Qiu, Y. He, B. Dong, *Mater. Res. Bull.*, 2024, **172**, 112667
- [34] Y. Li, S. Xu, Y. Gao, Y. Cao, X. Zhang, H. Yu, Y. Wang, T. Liu, B. Chen, *Ceram. Int.*, 2024, **50**, 13378
- [35] Kumari, Anu, A. Prasad, P. Rohilla, A. S. Rao, *Mater. Sci.: Mater. Electron.*, 2023, **34**, 907
- [36] S.A. Azizana, S. Hashima, N. A. Razaka, M. H. A. Mhareb, Y.S.M. Alajerami, N. Tamchek, *J. Mol. Struct.*, 2014, **1076**, 20
- [37] G. N. Carneiro, H. Vargas, J. A. Sampaio, *J. Alloys Compd.*, 2019, **777**, 1327
- [38] V. Vidhi, W. Ankita; Anu; A. S. Rao, *Opt. Mater.*, 2022, **132**, 112863
- [39] S. F. Hathot, B. M. Al Dabbagh, H. Aboud, *Chalcogenide Letters*, 22024, **21**, 201
- [40] X. Gong, S. He, L. Liu, Y. Huang, L. Zhang, F. Yuan, Z. Lin. *J. Lumin.*, 2024, **267**, 120383
- [41] I. Bulusa, A. S. Alqarni, N. N. Yusof, I. M. Danmallam, M. Alomar, S. K. Ghoshal, *Opt Laser Technol*, 2024, **170**, 110327
- [42] X. Zhao, S. Xu, L. Wang, Y. Guo, W. Bao, H. Zhang, *J. Lumin.*, 2024, **266**, 120319
- [43] N. Jarucha, Y. Ruangtaweep, P. Meejitpaisan, S. Kothan, H. J. Kim, J. Kaewkhao, *Optik*, 2024, **299**, 171604
- [44] A. Balan, M. M. R. Kennedy, V. Manikantan, A. Alexander, G. S. Varalakshmi, S. Ramasamy, A. S. Pillai, I. V. M. V. Enoch, *Bull. Mater. Sci.*, 2024, **47**, 28
- [45] J. Liu, R. Li, B. Yang, *ACS Cent. Sci.*, 2020, **6**, 2179
- [46] K. Wei, P. Li, Y. Duan, S. Zhang, L. Chen, S. Xu, J. Zhang, *J. Non-Cryst. Solids*, 2021, **57015**, 121022.
- [47] A. R. Amani-Ghadim, M. Mousavi, F. Bayat, *J. Power Sources*, 2022, **53915**, 231624

Praca wpłynęła do Redakcji 4 kwietnia 2024 r.