

Synteza oraz właściwości spektroskopowe krzemianów i glinokrzemianów domieszkowanych jonami Eu^{3+} , Ce^{3+} , Eu^{2+}

Matryce będące przedmiotem badań prowadzonych w ramach rozprawy doktorskiej zostały wybrane, aby zweryfikować dwie hipotezy badawcze. Pierwsza z nich wynikała z postulatu Georga Blassego, który wskazał że sztywna matryca wykazuje doskonałe właściwości temperaturowe. Druga hipoteza zakładała, że można zmieniać właściwości spektroskopowe matrycy domieszkowanej jonami lantanowców poprzez zmianę siły pola krystalicznego. Stworzono zatem cztery kryteria wyboru matryc. Pierwszym była jej sztywność którą zdefiniowano jako stosunek sumy jonów krzemu i glinu do ilości jonów tlenu $(\text{Si}^{4+} + \text{Al}^{3+})/\text{O}^2$. Drugim kryterium była odległości pomiędzy jonami metalu, za które podstawiany był aktywator a następnie odległości aktywator – tlen oraz tlen – krzem. Ostatnim kryterium brany pod uwagę był element nowości, tzn. postanowiono badać materiały, dla których nie było doniesień literaturowych o ich właściwościach luminescencyjnych, bądź dostępne były jedynie pojedyncze prace z innymi niż wybrane przez nas domieszkami.

Biorąc pod uwagę wyżej wymienione kryteria wyselekcjonowano następujące materiały $\text{Mg}_{0.5}\text{AlSi}_{1.5}\text{O}_7$, dwa krzemiany $\text{K}_4\text{SrSi}_3\text{O}_9$, $\text{K}_4\text{BaSi}_3\text{O}_9$ oraz $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$, dla których parametr sztywności zmieniał się od 0,29, poprzez średnią 0,33 dla krzemianów do najwyższej 0,5 dla glinokrzemianu. Odległości między aktywatorami zmieniały się od 3,5740 Å dla $\text{Mg}_{0.5}\text{AlSi}_{1.5}\text{O}_7$ poprzez 3,4050 Å dla $\text{K}_4\text{BaSi}_3\text{O}_9$ i 5,7175 Å dla $\text{K}_4\text{SrSi}_3\text{O}_9$ aż do 4,6704 Å dla $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$.

Hipotezy badawcze i sposób doboru matryc pozwoliły jasno sformułować cele pracy doktorskiej. Pierwszym celem było opracowanie nowych metod otrzymywania krzemianów $\text{K}_4\text{BaSi}_3\text{O}_9$, $\text{K}_4\text{SrSi}_3\text{O}_9$ i glinokrzemianów $\text{Mg}_{0.5}\text{Ca}_2\text{AlSi}_{1.5}\text{O}_7$, $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ domieszkowanych jonami Eu^{3+} , Ce^{3+} , Eu^{2+} . Drugim celem było zbadanie jak sztywność matrycy wpływa na możliwość generowania emisji z jonów Eu^{2+} oraz na jej stabilność temperaturową. Trzecim celem było zbadanie właściwości spektroskopowych wybranych matryc a w szczególności określenie na podstawie wyników tych badań położenia poziomu podstawowego jonów lantanowców w paśmie zabronionym matrycy.

Do najważniejszych wyników osiągniętych w niniejszej pracy można zaliczyć:

- 1) Opracowanie nowych metod syntezy $K_4BaSi_3O_9$, $K_4SrSi_3O_9$, $Mg_{0.5}Ca_2AlSi_{1.5}O_7$, $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$.

Wybrane do badań glinokrzemiany $Mg_{0.5}Ca_2AlSi_{1.5}O_7$, $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$ otrzymano metodą zol-żelową, natomiast krzemiany $K_4BaSi_3O_9$, $K_4SrSi_3O_9$ metodą w ciele stałym. Zastosowanie techniki zol-żelowej pozwoliło na obniżenie o 100 °C temperatury krystalizacji $Mg_{0.5}Ca_2Si_{1.5}AlO_7$. Natomiast modyfikacja metody zol-żelowej pozwoliła na uproszczenie procedury otrzymywania polikrystalicznego $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$. Krzemiany $K_4BaSi_3O_9$ oraz $K_4SrSi_3O_9$ otrzymano za pomocą reakcji w ciele stałym w niższych reżimach temperatury i czasu wygrzewania.

- 2) Wykazanie, że nie sprawdza się fenomenologiczna reguła wiążąca sztywność matrycy z jej właściwościami spektroskopowymi.

Na podstawie sztywności matrycy nie można przewidzieć stabilności temperaturowej emisji jonów Eu^{2+} . Glinokrzemian $Mg_{0.5}Ca_2AlSi_{1.5}O_7$ posiada najmniejszą sztywność matrycy (0,29), pomimo tego wykazuje doskonałą stabilność temperaturową niebieskiej emisji jonów Eu^{2+} , ponieważ poziom 5d Eu^{2+} znajduje się 0,77eV poniżej dna pasma przewodnictwa. Zielona emisja jonów Eu^{2+} bardzo szybko ulegała wygaszeniu, ponieważ poziom 5d Eu^{2+} znajduje się znacznie bliżej dna pasma przewodnictwa tj. w odległości 0,4 eV. Krzemiany $K_4BaSi_3O_9$, $K_4SrSi_3O_9$ posiadają sztywność matrycy rzędu 0,33. Europ w tych związkach występuje tylko na +3 stopniu utlenienia. W kordierycie $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$, który posiada największą sztywność matrycy (0,5), z pośród wybranych materiałów, proces redukcji $Eu^{3+} \rightarrow Eu^{2+}$ przebiegł bezproblemowo, a stabilność temperaturowa emisji zależała od położenia jonów Eu^{2+} w sieci krystalicznej $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$ oraz od zastosowanych warunków redukcji. Reasumując fenomenologiczna reguła sztywności jest bardzo przybliżonym kryterium i nie można stosować jej bez dodatkowych badań.

- 3) Wykazanie, że wzrost promienia jonowego berylowca w krzemianach $K_4BaSi_3O_9$, $K_4SrSi_3O_9$ wpływa na stabilność temperaturową emisji jonów Eu^{3+} .

Temperatura wygaszania $T_{0.5}$ dla Eu^{3+} w matrycy strontowej jest równa $250\text{ }^{\circ}\text{C}$. Zwiększenie promienia jonowego kationu ze 132 pm (Sr^{2+}) do 149 pm (Ba^{2+}) prowadzi do wzrostu stabilności temperaturowej emisji o prawie $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ i wynosi aż $340\text{ }^{\circ}\text{C}$. $\text{K}_4\text{BaSi}_3\text{O}_9$ oraz $\text{K}_4\text{SrSi}_3\text{O}_9$ krystalizują w innych układach i prawdziwa jest zależność, że im dłuższe wiązanie $\text{Me}^{n+} - \text{O}^{2-}$, tym potrzebna jest wyższa energia do przeniesienia elektronu z liganda tlenowego na jon Eu^{3+} . Im wyższa energia CT tym mniejsze prawdopodobieństwo niepromienistego transferu energii do stanu podstawowego, a tym samym wyższa stabilność temperaturowa emisji.

- 4) Wyznaczenie wielkości przerwy energetycznej badanych materiałów oraz położenia w niej poziomów podstawowej konfiguracji $4f$ i $4f^{n-1}5d$ jonów Ln^{2+} i Ln^{3+} .

Opracowano nowy model wyznaczania wielkości przerwy energetycznej oraz położenia poziomów podstawowych $4f$ i $5d$ lantanowców na $+2$ i $+3$ stopniu utlenienia. Stosując tę metodę skonstruowano schematy energetyczne dla glinokrzemianów $\text{Mg}_{0.5}\text{Ca}_2\text{AlSi}_{1.5}\text{O}_7$ oraz $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$. Zastosowanie tego modelu jest możliwe jedynie w materiałach, w których występuje emisja jonów Eu^{2+} . Natomiast atutem tej metody jest wykorzystanie prostych metod pomiarowych, bez konieczności pomiarów w 10 K z użyciem promieniowania synchrotronowego.

- 5) Wykazanie wpływu warunków syntezy na położenie poziomów energetycznych domieszek w przerwie energetycznej danego materiału, na położenie maksimum emisji i jej stabilność temperaturową.

W matrycach domieszkowanych jonami Eu^{2+} jak i Ce^{3+} zastosowane warunki redukcji determinują położenie maksimum emisji, wraz ze zmianą atmosfery wygrzewania z próżni na H_2/N_2 , maksimum przesuwa się w stronę niższych energii. Zastosowanie mieszaniny gazowej H_2/N_2 powoduje, że część jonów Eu^{2+} lokuje się w strukturze w nowym położeniu krystalograficznym. Temperatura termicznego wygaszania emisji ($T_{0.5}$) Eu^{2+} oraz Ce^{3+} w badanych matrycach jest wyższa dla próbek wygrzewanych w próżni. Zastosowanie mieszaniny gazowej H_2/N_2 powoduje znaczne obniżenie stabilności temperaturowej emisji tych jonów, gdyż poziomy wzbudzone $5d$ w próbkach wygrzewanych w H_2/N_2 znajdują się bliżej dna pasma przewodnictwa, w porównaniu do próbek wygrzewanych w próżni.

Wyniki badań przedstawione w pracy doktorskiej przyczynią się do zwiększenia wiedzy o charakterze ogólnym dotyczącym właściwości optycznych krzemianów i glinokrzemianów oraz wpływu metody syntezy na właściwości spektroskopowe i stabilność temperaturową emisji jonów Eu^{2+} i Ce^{3+} . Otrzymane luminofory mogą być zastosowane w oświetleniu LED. Wyznaczenie położenia poziomów energetycznych $4f_i$ $4f^{n-1}5d$ $\text{Ln}^{2+/3+}$ w przerwie energetycznej badanych materiałów dostarczy niezbędnej wiedzy do projektowania luminoforów z opóźnioną emisją (ang. persistent phosphor) lub luminoforów magazynujących energię (ang. storage phosphor).