

## **Zbadanie właściwości spektroskopowych pirofosforanów oraz ortofosforanów domieszkowanych jonami europu**

Piro oraz ortofosforany to dwie olbrzymie rodziny związków fosforanowych, które ze względu na swoje właściwości takie jak stabilność chemiczna i temperaturowa oraz łatwość przygotowania znajdują szerokie zastosowanie między innymi jako matryce, które można domieszkować jonami optycznie aktywnymi. Ze względu na mnogość związków należących do tych rodzin w pracy opisane zostały pirofosforany typu  $MYP_2O_7$ , gdzie M oznacza jon  $K^+$ ,  $Rb^+$  lub  $Cs^+$  oraz ortofosforany o strukturze typu whitlockite o wzorze  $Ca_9ZMg(PO_4)_7$ , gdzie Z oznacza jon  $Li^+$ ,  $Na^+$  lub  $K^+$ .

Zaproponowane w tytule rozprawy materiały są interesującymi obiektami do badań spektroskopowych ze względu na swoją strukturę krystaliczną. Pirofosforany krystalizują w układzie jednoskośnym i idealnie nadają się na domieszkowanie optycznie aktywnymi jonami ziem rzadkich na trzecim stopniu utlenienia, które podstawiają się w miejsce jonu  $Y^{3+}$ . Wszystkie pirofosforany z grupy  $MYP_2O_7$  są izostrukuralne, więc istnieje możliwość zbadania jak zwiększanie jonu metalu alkalicznego (a co za tym idzie rozmiarów komórki elementarnej) wpłynie na właściwości strukturalne i spektroskopowe tych związków. Podobnie jest z ortofosforanami, które krystalizują w układzie trygonalnym. W ich przypadku możliwe jest domieszkowanie zarówno jonami ziem rzadkich na trzecim stopniu utlenienia (utworzą się wtedy defekty w strukturze) jak i na drugim stopniu utlenienia. Ortofosforany  $Ca_9ZMg(PO_4)_7$  również są względem siebie izostrukuralne, co, podobnie jak w przypadku pirofosforanów, pozwoli na dokładne zbadanie wpływu rozmiaru jonu metalu alkalicznego na właściwości strukturalne i spektroskopowe otrzymanych związków.

Do głównych celów pracy należało opracowanie nowej metody syntezy piro oraz ortofosforanów metodami mokrej chemii, określenie wpływu zmiany rozmiaru jonu metalu alkalicznego na właściwości strukturalne otrzymanych materiałów oraz zbadanie właściwości luminescencyjnych pirofosforanów oraz ortofosforanów typu whitlockite domieszkowanych jonami  $Eu^{2+}$  i  $Eu^{3+}$  w funkcji rozmiaru jonu metalu alkalicznego.

Do najważniejszych wyników osiągniętych w niniejszej pracy można zaliczyć:

Ustalenie położenia w matrycach  $\text{MYP}_2\text{O}_7$  jonów  $\text{Eu}^{3+}$ . Badania widm emisji w temperaturze 10 K ujawniły, że jony  $\text{Eu}^{3+}$  lokują się w pozycji jonów  $\text{Y}^{3+}$  o grupie punktowej  $C_1$  oraz w położeniu o grupie punktowej  $S_4$ , które zostało zdefiniowane jako podstawienie jonów  $\text{Eu}^{3+}$  w miejscu jonu metalu ziemi alkalicznej, które tworzy defekty w sieci w celu zrównoważenia ładunku. Określono również, że zwiększanie rozmiaru jonu metalu ziemi alkalicznej powoduje nieznaczne przesunięcie pasm emisji jonów  $\text{Eu}^{3+}$  znajdujących się w miejscu jonów  $\text{Y}^{3+}$  w stronę dłuższych fal.

Określenie, że wzrost rozmiaru jonu metalu ziemi alkalicznej powoduje wzrost temperatury wygaszania emisji od 670 K dla  $\text{KYP}_2\text{O}_7$  do ponad 823 K dla pozostałych pirofosforanów. Mechanizmem odpowiedzialnym za wygaszania emisji jest przede wszystkim termiczne obsadzanie wyżej leżących poziomów, które prowadzi do depopulacji poziomu  $^5\text{D}_0$ .

Określenie, że wzrost rozmiaru jonu metalu ziemi alkalicznej nie ma zauważalnego wpływu na właściwości luminescencyjne ortofosforanów  $\text{Ca}_9\text{ZMg}(\text{PO}_4)_7$  domieszkowanych jonami  $\text{Eu}^{3+}$ . Zarówno widma wzbudzenia jak i emisji praktycznie nie wykazują zmian w całym zakresie próbek. Widoczne są jedynie zmiany intensywności związane z wygaszaniem koncentracyjnym

Określenie, że wzrost rozmiaru jonu metalu ziemi alkalicznej powoduje obniżenie energii  $E_{\text{CTS}}$  w ortofosforanach  $\text{Ca}_9\text{ZMg}(\text{PO}_4)_7$  domieszkowanych jonami  $\text{Eu}^{3+}$ . Jon metalu ziemi alkalicznej nie ma większego wpływu na temperaturę wygaszania, która oscyluje w okolicach 650 K. Zauważyć można natomiast wpływ jonów metalu ziemi alkalicznej na mechanizm wygaszania. Dla wszystkich ortofosforanów w zakresie temperatur do 600 K wygaszanie emisji zachodzi poprzez termalizację wyżej leżącego poziomu  $^5\text{D}_1$ , natomiast powyżej tej temperatury mechanizmem odpowiedzialnym za wygaszanie jest transfer energii z poziomu  $^5\text{D}_0$  do pasma przeniesienia ładunku, a następnie niepromienista relaksacja do poziomów  $^7\text{F}_j$ . Wraz ze zwiększaniem rozmiaru jonu metalu alkalicznego maleje energia  $E_{\text{CTS}}$  od wartości 8781 do 6983  $\text{cm}^{-1}$ .

Określenie, że zmiana rozmiaru jonu metalu ziemi alkalicznej powoduje zbliżanie się do siebie pasm emisyjnych jonów  $\text{Eu}^{2+}$  w ortofosforanach  $\text{Ca}_9\text{ZMg}(\text{PO}_4)_7$ . Wszystkie ortofosforany wykazywały szerokopasmową emisję pokrywającą cały zakres widzialny. Wzrost promienia jonowego jonu ziemi alkalicznej powoduje, przesuwania się pasm emisji jonów  $\text{Eu}^{2+}$  w pozycji Ca1 i Ca3 w stronę dłuższych fal, a pasma emisja jonu  $\text{Eu}^{2+}$  w pozycji Ca2 w stronę krótszych fal. Wzrasta również prawdopodobieństwo obsadzenia przez jony  $\text{Eu}^{2+}$  położenia Ca1, co

powoduje szybkie wygaszanie emisji. Warto również zaznaczyć, że ortofosforan  $\text{Ca}_9\text{KMg}(\text{PO}_4)_7$ : 1%  $\text{Eu}^{2+}$  jest bardzo dobrym kandydatem na wydajny luminofor do białych diod PC-WLED.

Określenie, że wzrost rozmiaru jonu metalu ziemi alkalicznej powoduje zmiany temperatury wygaszania emisji  $\text{Eu}^{2+}$  w ortofosforanach. Temperatura wygaszania zmienia się od 355 K dla  $\text{Ca}_9\text{NaMg}(\text{PO}_4)_7$  do 450 K dla  $\text{Ca}_9\text{KMg}(\text{PO}_4)_7$  i jest powiązana z elektroujemnością jonów metali ziemi alkalicznej. Podobnie zmienia się parametr  $\Delta E$  przyjmując najmniejszą wartość 0,52 eV dla  $\text{Ca}_9\text{NaMg}(\text{PO}_4)_7$ , a największą 0,66 eV dla  $\text{Ca}_9\text{KMg}(\text{PO}_4)_7$ .

### **Spectroscopic properties of pyrophosphates and ortophosphates doped with europium ions**

Pyro and ortophosphates are huge families of phosphate compounds, which can be applied as hosts for optically active ion dopants due to their properties like chemical and temperature stability or ease of preparation. Because of multiplicity of compound belonging to these families only pyrophosphates  $\text{MYP}_2\text{O}_7$ , where M is  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$  or  $\text{Cs}^+$  ion and ortophosphates with whitlockite structure  $\text{Ca}_9\text{ZMg}(\text{PO}_4)_7$ , where Z is  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$  or  $\text{K}^+$  ion are described in this work.

Materials proposed in the title of this dissertation due to their crystallographic structure are very interesting subject of spectroscopic investigation. Pyrophosphates crystallize in monoclinic system and are perfect for doping with optically active rare earth ions, which substitute  $\text{Y}^{3+}$  ion. All  $\text{MYP}_2\text{O}_7$  pyrophosphates are isostructural, therefore it is possible to investigate the influence of increasing of alkali metal ion (increasing of unit cell size) on structural and spectroscopic properties of these compounds. Similar situation is with ortophosphates, which crystallize in trigonal system. In this case it is possible to dope with trivalent (there will be defects in the structure) and with divalent rare earth ions. Ortophosphates  $\text{Ca}_9\text{ZMg}(\text{PO}_4)_7$  are isostructural, which also allows to investigate the influence of size of alkali metal ions on structural and spectroscopic properties of prepared compounds.

The main goals of dissertation are elaborating the new synthesis method for pyro and ortophosphates using the wet-chemistry methods, investigating the influence of alkali metal ion size on structural properties of prepared compounds and investigating the spectroscopic

properties of pyrophosphates and whitlockites doped with  $\text{Eu}^{2+}$  and  $\text{Eu}^{3+}$  ions in function of alkali metal ion size.

The most important results of this dissertation are:

Defining the positions of  $\text{Eu}^{3+}$  in  $\text{MYP}_2\text{O}_7$  host. Measurements of emission spectra at 10 K have revealed that  $\text{Eu}^{3+}$  ions occupy  $\text{Y}^{3+}$  sites with  $\text{C}_1$  point group and sites with  $\text{S}_4$  point group, which was defined as substitution of alkali metal ion with  $\text{Eu}^{3+}$  ion, which creates crystallographic defects to compensate the charge mismatch. Increasing the size of alkali metal ion causes slight redshift of emission bands of  $\text{Eu}^{3+}$  placed in  $\text{Y}^{3+}$  position.

Defining that increase of the alkali metal ion size causes increase of temperature of luminescence thermal quenching from 670 K for  $\text{KYP}_2\text{O}_7$  to over 823 K for rest of the pyrophosphates. The mechanism responsible for thermal quenching of luminescence is thermal population of higher lying levels, which leads to depopulation of the  $^5\text{D}_0$  level.

Defining that increase of the alkali metal ion size does not have noticeable influence on spectroscopic properties of  $\text{Ca}_9\text{ZMg}(\text{PO}_4)_7$  orthophosphates doped with  $\text{Eu}^{3+}$  ions. Both the excitation and emission spectra do not have any visible changes for all samples. There are only intensity changes connected with concentration quenching.

Defining that increase of alkali metal ion size causes decrease of the  $E_{\text{CTS}}$  energy in  $\text{Ca}_9\text{ZMg}(\text{PO}_4)_7$  orthophosphates doped with  $\text{Eu}^{3+}$  ions. Alkali metal ion does not have visible influence on quenching temperature, which oscillates at about 650 K. It is noticeable that alkali metal ions have influence on the mechanism of luminescence thermal quenching. For all orthophosphates up to 600 K quenching of the emission is caused by the thermalization of the higher lying level  $^5\text{D}_1$ , while above this temperature the mechanism responsible for quenching is energy transfer from the  $^5\text{D}_0$  level to the charge transfer band and then nonradiative relaxation to the  $^7\text{F}_j$  levels. Increasing of the alkali metal ion cause decrease of the  $E_{\text{CTS}}$  energy from 8781 to 6983  $\text{cm}^{-1}$ .

Defining that change of the alkali metal ion causes decrease of energy distance between emission band of  $\text{Eu}^{2+}$  ions in  $\text{Ca}_9\text{ZMg}(\text{PO}_4)_7$  whitlockites. All orthophosphates have broadband emission, which covers whole visible region. Increase of the radius of the alkali metal ion causes redshift of emission bands of  $\text{Eu}^{2+}$  ions placed in the Ca1 and Ca3 position and blueshift of emission band of  $\text{Eu}^{2+}$  ions placed in the Ca2 position. Also the probability of populating the

Ca1 position by the  $\text{Eu}^{2+}$  ions increase, which causes quenching of the emission from these ions. The whitlockite  $\text{Ca}_9\text{KMg}(\text{PO}_4)_7$ : 1%  $\text{Eu}^{2+}$  ions is very good candidate for efficient phosphor for PC-WLEDs.

Defining that increase of the alkali metal ion causes changes of temperature of luminescence thermal quenching of  $\text{Eu}^{2+}$  ions in orthophosphates. Quenching temperature changes from 355 K for  $\text{Ca}_9\text{NaMg}(\text{PO}_4)_7$  up to 450 K for  $\text{Ca}_9\text{KMg}(\text{PO}_4)_7$  and is connected with electronegativity of alkali metal ions. The  $\Delta E$  parameter changes in similar way having the smallest value 0.52 eV for  $\text{Ca}_9\text{NaMg}(\text{PO}_4)_7$  and the highest 0.66 eV for  $\text{Ca}_9\text{KMg}(\text{PO}_4)_7$ .

Wrocław, 14.04.2016 r.