

Damian Pasiński

Praca doktorska: „Zależność między budową chemiczną luminoforu o strukturze granatu a jego właściwościami luminescencyjnymi”

Promotor: dr hab. Jerzy Sokolnicki

Streszczenie

Granaty stanowią interesującą grupę związków chemicznych. Struktura pierwszych zsyntezowanych granatów została rozwiązana blisko 100 lat temu. Mimo tak bogatej historii zainteresowanie tą grupą związków chemicznych nie słabnie. Wynika to z faktu iż struktura granatu bogata jest w różne pozycje krystalograficzne: dodekaedryczną, oktaedryczną i tetraedryczną. Obecność pozycji o różnych liczbach koordynacyjnych oraz rozmiarach pozwala na otrzymanie granatów z blisko połową pierwiastków układu okresowego. Z tego też względu granaty znakomicie spełniają rolę sieci macierzystych luminoforów.

W niniejszej pracy otrzymano szereg granatów germanianowych domieszkowanych jonami Ce^{3+} , Mn^{2+} lub Eu^{3+} o ogólnym wzorze $\text{A}_3\text{B}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$, gdzie **A**- Ca^{2+} , Sr^{2+} ; **B**- Al^{3+} , Sc^{3+} , Y^{3+} oraz granat itrowo glinowy domieszkowany jonami Ce^{3+} . Ten ostatni luminofor jest najczęściej badanym luminoforem o strukturze granatu ze względu na jego wykorzystanie m.in. jako scyntylator czy luminofor w technologii białych diod LED. Jony Ce^{3+} i Mn^{2+} zostały wybrane do badań ze względu na ich szerokopasmową emisję, korzystną z punktu widzenia luminoforów dla LED. Dodatkowo przejścia absorpcyjne i emisyjne w jonach Ce^{3+} są dozwolone regułami wyboru, co zapewnia wydajną absorpcję i emisję. Współdomieszkowanie jonami Mn^{2+} pozwala na zrealizowanie transferu energii $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{2+}$ i uzyskanie jednoczesnej emisji z obu jonów. Daje to możliwość konstruowania luminoforów o przestrajalnej barwie emisji, w tym białej. Jony Eu^{3+} zastosowano jako sondę strukturalną, ale też jako źródło czerwonego światła. Wąskopasmowa, intensywna emisja z jonów Eu^{3+} może uzupełniać szeroko pasmową emisję luminoforu i zwiększać jej jaskrawość. Natomiast granaty germanianowe są znacznie słabiej przebadane, niektóre zostały zsyntezowane i opisane po raz pierwszy.

Celem pracy było ustalenie, jak symetria lokalna i otoczenie chemiczne jonu aktywnego w luminoforze o strukturze granatu wpływa na długość fali jego emisji/absorpcji, oraz jak czynniki strukturalne wpływają na obsadzanie pozycji krystalograficznych w sieci macierzystej.

Cel pracy obejmował również zbadanie wydajności i mechanizmu transferu energii $Ce^{3+} \rightarrow Mn^{2+}$ w tych sieciach macierzystych.

Jednofazowe luminofory germanianowe o strukturze granatu otrzymano stosując głównie zmodyfikowaną metodę syntezy w fazie stałej, opracowaną na potrzeby niniejszych badań. Otrzymane materiały polikrystaliczne badano za pomocą: dyfraktometrii proszkowej (XRD), spektroskopii absorpcyjnej i emisyjnej w zakresie UV-Vis, w tym czasowo rozdzielczej, analizy elementarnej czy Skaningowej Mikroskopii Elektronowej.

Wykazano, że długość fali absorpcji / emisji jonów aktywnych w tych sieciach macierzystych zależy od składu chemicznego matrycy i może być odniesiona do wielkości odkształcenia od symetrii kubicznej wokół jonów aktywnych wyrażonego parametrem d_{88}/d_{61} . Na wielkość tego parametru ma wpływ rozmiar jonów w pierwszej i drugiej sferze koordynacyjnej. Wykazano też, że innym ważnym czynnikiem wpływającym na długość fali absorpcji / emisji jest elektroujemność atomów budujących sieć macierzystą. Ustalono w jaki sposób jony aktywne obsadzają różne pozycje w sieci macierzystej luminoforu stosując jako sondę strukturalną jony Eu^{3+} lub Ce^{3+} . Zbadano mechanizm transferu energii $Ce \rightarrow Mn$ i wykazano, że jest on inny dla germanianów o dużej i małej komórce elementarnej. Dodatkowo opracowano metodę syntezy i otrzymano zmodyfikowany $YAG:Ce^{3+}$, w którym część atomów tlenu została wymieniona na atomy azotu ($Y_3Al_5O_{12-x}N_{2x/3}$). Stwierdzono, że taka modyfikacja strukturalna zmienia właściwości optyczne luminoforu powodując, że wykazuje on bardziej długofalową emisję i większą wydajność kwantową luminescencji. Zaproponowana metoda syntezy pozwala na niezwykle wysoki poziom domieszkowania jonami Ce^{3+} (14%), przy zachowaniu bardzo intensywnej emisji z jonów Ce^{3+} .