

Streszczenie

Celem pracy było zbadanie wpływu modyfikacji matryc fosforanowych na właściwości spektroskopowe układów domieszkowanych jonami europu. W rozdziałach od 1 do 6 przybliżone zostały informacje na temat dotychczasowej wiedzy teoretycznej odnośnie podejmowanych w pracy zagadnień. Rozdziały od 7 do 11 to przedstawienie, analiza oraz wyjaśnienie uzyskanych wyników pomiarowych. Realizując założony cel zsyntezowano trzy serie materiałów opartych o matryce $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{PO}_4)_7$ i $\beta\text{-NaCaPO}_4$ za pomocą metody Pechiniego z zastosowaniem dwuetapowej strategii syntezy (kalcynacja oraz redukcja). Niezależnie od rodzaju matrycy, aktywator w postaci jonów europu (5% mol.) był zawsze intencjonalnie wprowadzany w centra wapniowe. Zastosowano dwie strategie modyfikacji matryc. Pierwsza z nich polegała na zmianie stosunku stechiometrycznego jonów Y^{3+} (od 0.5 do 2 mol.) oraz Ca^{2+} (od 8 do 9.5 mol.) i została zrealizowana w matrycy $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{PO}_4)_7$. Strategia druga dotyczyła heterowalentnego podstawienia w podsić anionową matrycy jonów kodomieszki, np. Al^{3+} w pozycje P^{5+} w $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{PO}_4)_7$ oraz Si^{4+} w centra P^{5+} w $\beta\text{-NaCaPO}_4$. Stężenie kodomieszek wynosiło odpowiednio 0, 5, 10% mol. Al^{3+} oraz 0, 5, 15% mol. Si^{4+} . Analiza XRD wykazała, że wszystkie zbadane materiały były jednofazowe. Wyniki badań spektroskopowych pokazały natomiast, że nie wybór strategii modyfikacji, ale rodzaj kreowanych, dzięki zastosowanym modyfikacjom, defektów punktowych ma wpływ na właściwości luminescencyjne otrzymanych materiałów. Potwierdzeniem tej obserwacji są wyniki badań serii ortofosforanów wapniowo-ityrowych, gdzie zauważono, że zarówno zmniejszenie wartości stosunku stężenia $[\text{Y}]/[\text{Ca}]$, jak i podstawienie jonów Al^{3+} w centra P^{5+} ma podobny wpływ na charakterystykę emisji otrzymanych luminoforów. Obserwowane zmiany przypisano obecności defektów tego samego typu niezależnie od zastosowanej strategii modyfikacji. Ponadto, pojawienie się w tej matrycy dodatkowego, nietypowego pasma emisji jonów Eu^{2+} zostało wyjaśnione zmianą pola krystalicznego ze względu na pojawienie się $V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ w bliskim otoczeniu jonów Eu^{2+} . W zakresie 580-710 nm w materiałach otrzymanych po redukcji, niezależnie od zastosowanej matrycy, widoczne są pasma emisji jonów Eu^{3+} , których intensywność zmienia się na skutek przeprowadzonych modyfikacji. Stabilizacja jonów Eu^{3+} w warunkach redukcji wyjaśniona została obecnością ujemnie naładowanych, chemicznie indukowanych defektów kompensujących (Ca'_{Y} , Al''_{P} , Si'_{P}) nadmiarowy ładunek dodatni powstały przez wprowadzenie jonów Eu^{3+} w centra Ca^{2+} ($\text{Eu}^{\bullet}_{\text{Ca}}$). Zauważono również, że zastosowane w pracy modyfikacje pozwalały w prosty sposób sterować barwą emisji otrzymanych luminoforów.