



SZEGEDI TUDOMÁNYEGYETEM

Természettudományi és Informatikai Kar

Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszék

Tudományos Diákköri Dolgozat

**Holmiummal ko-aktivált stroncium-aluminátok szintézise
és fotolumineszcens tulajdonságainak vizsgálata**

Havasi Viktor

Vegyész MSc II. évf.

Témavezetők:

Dr. Kukovecz Ákos egyetemi docens

Győri Zoltán tudományos segédmunkatárs

Szeged

2012

1. Bevezetés.....	3
2. Irodalmi áttekintés.....	4
2.1. A lumineszcencia és foszforeszcencia	4
2.2. Foszforok felhasználása	4
2.3. A hosszan tartó foszforeszcencia mechanizmusa.....	5
2.3.1. Matsuzawa-modell	5
2.3.2. Beuger–Aitsalo és Clabau-modell.....	6
2.3.3. Dorenbos–modell	7
2.4. Különböző ko-aktivátor lantanoidák csapdázási mélységei.....	8
2.5. A befogadó kristály hatása a fényemisszióra	8
2.6. Hasonló összetételű stroncium-aluminátok.....	9
2.7. Stroncium aluminátok szintézismódszerei	10
2.7.1. Szintézis szilárd fázisú (solid-state) módszerrel	10
2.7.2. Szintézis folyadék fázisú (combustion) módszerrel.....	10
3. Mérési módszerek, felhasznált anyagok és eszközök	12
3.1. Szintézishez használt anyagok és eszközök.....	12
3.2. Mérési módszerek	13
3.2.1. UV-Vis spektroszkópia	13
3.2.2. Pásztázó elektronmikroszkópia.....	13
3.2.3. Fotolumineszcencia spektroszkópia (lecsengési idő mérések)	13
3.2.4. Röntgen diffraktometria	14
4. Elvégzett kísérletek	15
5. Eredmények és értékelésük	17
5.1. A bór hatása a foszfor tulajdonságaira	19
5.2. Az aktivátor és a ko-aktivátorok szerepének összehasonlítása	21
5.2.3. A vegyesen alkalmazott ko-aktivátorok hatása a fotolumineszcens tulajdonságokra	26
5.2.4. Sztöchiometrikus összetétel aránytól való eltérés hatásai a foszfor tulajdonságaira	28
5.2.5 Az átlagos részecskeméret csökkentése őrléssel az ipari hasznosítás elősegítése céljából	33
6. Összefoglalás.....	35
7. Irodalomjegyzék.....	36
8. Köszönet nyilvánítás	37

1. Bevezetés

A foszforeszcencia jelenségére már a 17. században felfigyelt Vincentius Casciarolo, olasz alkímista, amikor ismeretlen kristályokat izzított és a termék a napfénytől feltöltődve később sötétben vörösen fénylett. Feltehetőleg BaS lehetett ez az anyag. Később a kutatók a más fém-szulfidok esetében is tapasztalták a jelenséget, de színbeli eltérést tapasztaltak a különböző kétértékű fémek szulfidjai esetében. A CaS kéken, míg a ZnS zölden világított. 1866-ban Théodore Sidot fedezte fel azt a tényt, hogy a tiszta fém-szulfid kristályok nem foszforeszkálnak, ehhez ugyanis aktiváló szennyeződések szükségesek, méghozzá minden esetben más szennyező. Nem sokkal később arra is rájöttek, hogy párhuzamosan többféle szennyező jelenléte jelentősen növelheti a foszforeszcencia élettartamát [1-3].

Napjainkban már számtalan féle szervesetlen kristályszerkezetet ismerünk, (MAl_2O_4 , M_2ZnSiO_7 , MAlSiN_3 , MBPO_5 , M_3PO_4) ($\text{M} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) amelyek alkalmasan mutatják a hosszan tartó foszforeszcencia jelenségét [1-4]. Minden ilyen kristályszerkezetben szükséges szennyező (aktiváló) ionok jelenléte, amely a befogadó kristály szerkezetétől függően egy vagy több féle ritkaföldfém, illetve átmeneti fém is lehet. Ezen anyagok egyik legnagyobb előnye, hogy a fény emisszió létrehozásához nem tartalmaznak sugárzó anyagokat, korábban ugyanis ez is egy módszere volt a hosszan tartó fényemisszió létrehozásának.

Kutatásunk során az egyik legnépszerűbb szervesetlen foszforral, a SrAl_2O_4 : $\text{Eu}^{2+}/\text{Dy}^{3+}$ -al kapcsolatos fejlesztésekre összpontosítottunk, ezen foszfor fényintenzitásának és tartósságának javítása érdekében. Kísérletet tettünk a foszfor előállítási költségének jelentős részét kitevő diszprózium holmiummal való helyettesítésére. A foszfor előállításának jelentősebb, a foszfor minőségére nagy befolyással bíró szintézis körülményeket és a különböző összetételbeli lehetőségeket összehasonlító elemzésekkel vizsgáltuk, majd következtetéseket teszünk az elért eredmények alapján.

Kulcsszavak: szervesetlen foszforok, SrAl_2O_4 , lecsengési idő, fényintenzitás, lantanoidák, lumineszcencia

2. Irodalmi áttekintés

2.1. A lumineszcencia és foszforeszcencia

A lumineszcencia kifejezést Eilhard Wiedemann vezette be 1888-ban. A lumineszcencia jelenségét egy részről értelmezhetjük úgy, hogy egy bizonyos anyag külső behatás segítségével fényt emittál, akár a külső behatás megszűnte után is. Másrésztől értelmezhetjük úgy is, hogy egy bizonyos atom vagy molekula elektronját gerjesztjük, amely gerjesztett energiaállapotból az elektron foton kibocsátása közben relaxálódik. A lumineszcencia különböző formáit a gerjesztő források alapján különböztethetjük egymástól. A gerjesztés lehetséges elektromos-, hő-, fény-, mechanikai- vagy kémiai energia befektetésével is. Ha lumineszcenciáról beszélünk, a fényemisszió nem származhat az anyag hőmérsékleti sugárzásából, ezért hideg sugárzásnak is nevezik.

A foszfor szó jelentése eredetileg „fényhordozó”. Alkalmasan utal a lumineszcencia jelenségek azon típusára, amely esetén a látható fényemisszió megmarad a gerjesztő forrás megszűnése után is. Az angol nyelvű irodalomban a „foszfor” kifejezést magára a foszforeszcens anyagra alkalmazzák. A jelenség klasszikusan a gerjesztett atom triplet-szingulet elektron átmenetéhez kötött, ezen átmenet biztosítja, hogy a foton kibocsátás időben elhúzódjon. A foszforeszcencia élettartama tág határok között változhat, így megkülönböztetünk rövid (ms-s), tartós (min) és hosszan tartó (long-persistent) (h) foszforeszcenciát. [1, 2]

2.2. Foszforok felhasználása

A szervesetlen foszforok felhasználása már napjainkban is széleskörű. A különböző felhasználási területre szánt foszforokat színük hangolhatósága, fényerejük, lecsengési idejük, magas kvantumhasznosítási tényezőjük vagy nagy kémiai ellenálló képességük alapján választhatjuk ki. Legnépszerűbb alkalmazási területek jelenleg a világítás/LED technológiai [2,4], biztonságtechnikai (pl. menekülő útvonalak), hibakereső adalékként [5], kompozitokban [6], elasztomerek adalékanyagaként [7], vagy speciális festékként (bankjegyek) [8] történő felhasználás. A felhasználás bővülése várható a világítástechnika területén, a kommerciális festékként történő alkalmazásnak pedig csak a foszforok ára szab határt, ezért a foszforok fejlesztésének egyik legmeghatározóbb motivációja a termék lehető leggazdaságosabb előállítása a minőségi paraméterek megtartása mellett.

2.3. A hosszan tartó foszforeszcencia mechanizmusa

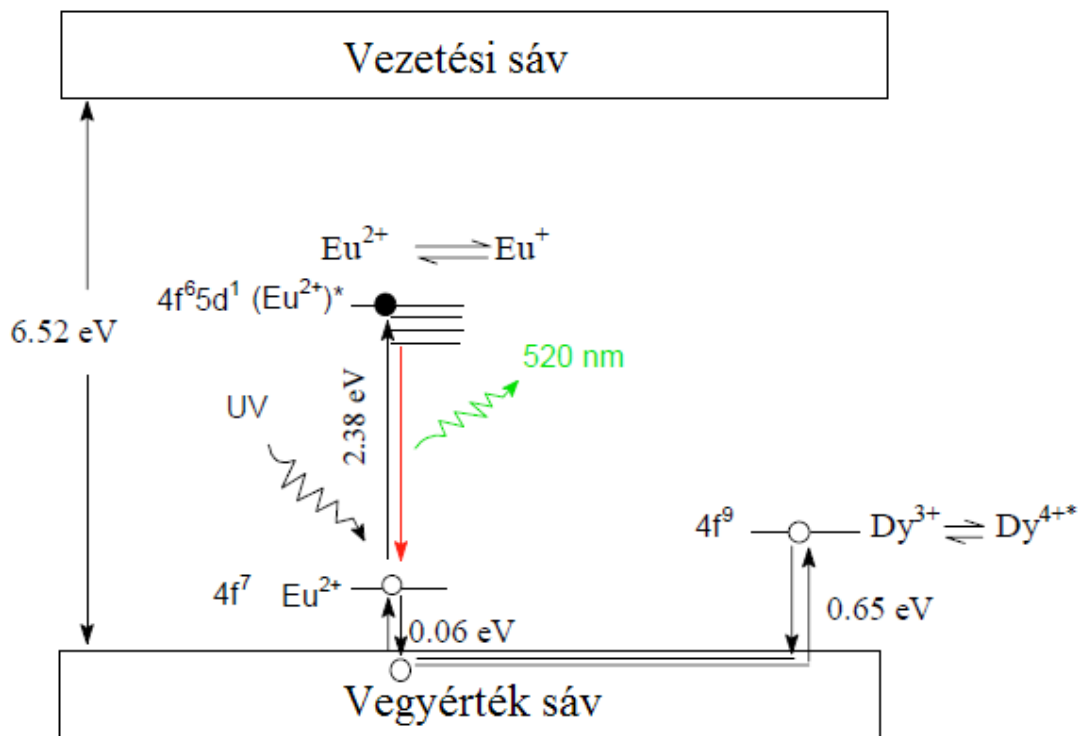
2.3.1. Matsuzawa-modell

A régebbi és klasszikusan alkalmazott modell az 1990-es években felállított Matsuzawa-modell, amely a gerjesztett és vezetési sávba került elektron csapdázását feltételezi. Eszerint a befogadó kristályban jelenlévő kristályrács hibák elektron vagy lyuk csapdaként működnek és képesek a vezetési sáv energiaszintjénél alacsonyabb energiájú elektron-lyuk párok visszatartására. A kristályrácsban megfelelő mennyiségű hibát dópolással, vagy nem sztöchiometrikus összetétel megválasztásával érhetünk el. Természetesen a kristályban a töltéseknek összességében egyensúlyban kell maradniuk mind gerjesztett, mind nyugalmi állapotban [9].

A modell szerint egy gerjesztéssel létrejövő donor-akceptor páros között jön létre az az elektronátmenet, amely elég ideig tart ahhoz, hogy tartós fény emissziót észleljünk a gerjesztés után. Esetünkben a stroncium helyére beépített Eu^{2+} ion egy vegyérték elektronja a gerjesztő fény hatására a $4f^7$ alapállapotból az $5d^1$ gerjesztett állapotba jut. Közben az f pályáról hiányzó elektront a vegyérték sávból vonja el, ezzel egy lyukat hagyva maga után. A folyamat termikus energiával (0,017 eV) aktiválódik. A lyuk aztán rekombinálódik egy elektronnal a vezetési sávból és létrejön egy Eu^+ kation, miközben a generált lyuk elindul sávban és egy másik, 3 értékű lantanoidával (Dy, Ho, Gd) rekombinálódik, amely a lantanoida +3 kationjából +4 kation jön létre. A feltételezés szerint a +4 kation vegyérték sávból rekombinálódásával egy újabb lyuk létrejötte indukálja azt a folyamatot, amely során az Eu^{2+} kation visszatér alap energia állapotába, miközben egy fotont emittál, és ez tartós emisszióhoz vezet. A mechanizmust többen is vizsgálták és bizonyítani vélték az alapján, hogy a foton kibocsátás félvezetőkben termikusan is aktiválható, valamint azt a jelenséget is ezen elmélettel magyarázzák, hogy egyértékű alkáli fémek (Na, K) beépülésével jelentősen redukálódott a fényemisszió élettartama. Az elektron paramágneses rezonancia (EPR) vizsgálatok alapján szintén nem cáfolták meg a modell helyességét, ugyanis azt mutatták, hogy UV besugárzás hatására az Eu^{2+} kationok mennyisége lecsökken, majd a besugárzás megszűntével ismét megnövekszik [10].

A Matsuzawa-modell sokáig megfelelőnek bizonyult, és az elmélet mentén számtalan hosszan emittáló foszfort, szilikátokat, nitrideket és foszfátokat is sikeresen előállítottak különböző ko-dópolással. Ám a modell egyes elemeit, nevezetesen az Eu^{2+} Dy^{3+} ko-dópol

foszforokban nem sikerült bebizonyítani az Eu^+ és Dy^{4+} megjelenését. Ezen felül felvetődött az a probléma is, hogy a feltételezett Eu^+ ion legalacsonyabb 5d pályája is már akkora energiaszinttel rendelkezik, amely már a vezetési sávhoz tartozik egyes foszforokban. Továbbá ahhoz, hogy egy Eu^{2+*} ion egy valódi lyukat hozzon létre a vezetési sávban, az számítások szerint 4,6 eV energiát igényelne (0,017 eV helyett), amely termikus energiából nem fedezhető. Emellett a Dy^{3+} ion oxidációja Dy^{4+} ionná hasonlóan rendkívül kedvezőtlen folyamatnak látszik. [11, 12]



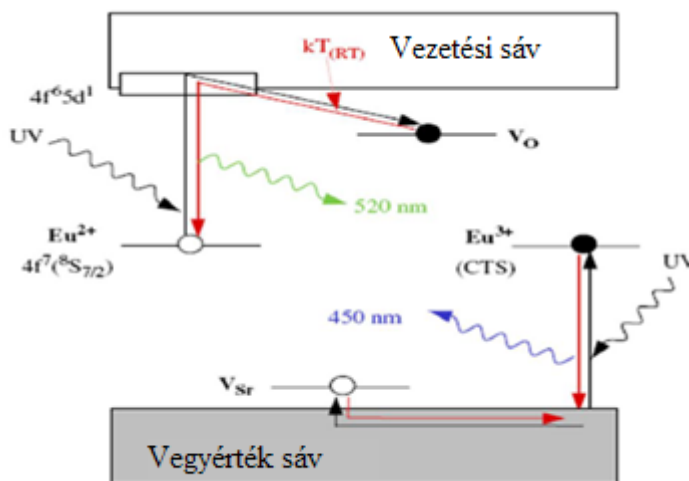
1. ábra A Matsuzawa-modell sematikus ábrázolása

2.3.2. Beuger–Aitsalo és Clabau-modell

A Beuger és Aitasalo nevéhez köthető modellekben a Matsuzawa-modellt módosítva azt feltételezik, hogy UV fény hatására egy elektron gerjesztődik az Eu^{2+} kationon egy magasabb energiaszintre, miközben egy lyuk keletkezik egy szomszédos alkáliföldfém kationon. A gerjesztett elektron ezután egy oxigénen lokalizálódik és energiáját egy másik Eu^{2+} kationnak átadva relaxálódik az alkáliföldfém lyukat betöltve. A másik gerjesztett Eu^{2+*} kation későbbi relaxációja már látható foton kibocsájtással jár, miközben a Dy^{3+} kodópolónak csak annyi jelentőséget tulajdonítanak, hogy a kristályhibák számát növelik ami

megkönnyíti a gerjesztett elektron energiájának továbbítását az Eu^{2+} kationokra. A fentebb említett EPR vizsgálatok azonban cáfolják ezt az elméletet. [1,3]

Beuger és Aitsalo modelljét Clabau és munkatársai módosították, külön foglalkozva a befogadó kristály hibahelyeire és a ko-dópoló ionok jelenlétére. Clabau modelljében feltételezik, hogy az Eu^{2+} kation 5d pályája részleges átfedésben van a befogadó kristály vezetési sávjával és az Eu^{2+} kation 4f pályája pedig a tiltott sáv közepén helyezkedik el. Ezen kívül feltételezik az Eu^{2+} ion oxidációját Eu^{3+} ionná, mivel mindkét állapot stabilan létezhet a különböző befogadó kristályszerkezetekben. A modell szerint az Eu^{2+} 5d elektronpályájáról egy elektron egy olyan oxigénhez köthető, tiltott sávba nyúló hibahelyen kötődik meg, amely egy gerjesztett Eu^{3+} kation közelében található. [11, 13] A gerjesztő UV fényforrás jelenlétében a vegyérték sávból elektron gerjesztődhet egy Eu^{3+} kationra, amely relaxációja közben szintén fotont bocsájthat ki, azonban az emisszió ezen formája csak alacsony hőmérsékleten, $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ foszforban jön létre [14]. (2. ábra)



2. ábra A Clabau-modell sematikus ábrázolása

2.3.3. Dorenbos–modell

A Dorenbos-modell szerint a Matsuzawa-modellnek éppen ellenkezője valósul meg, vagyis lyuk transzport helyett elektron-transzport történik és a kialakuló stabil állapot az Eu^{3+} és Dy^{2+} kationokkal jön létre. Dorenbos egyik kiindulópontja, hogy az Eu^{2+} kationnal ellentétben az Yb^{2+} ion nem mutatja a 4f – 5d elektron átmenetből származó foton emissziót, valamint a Sm^{3+} ion ko-dópolóként alkalmazása nem okoz hosszan tartó fényemissziót. Dorenbos szisztematikusan cáfolja a Matsuzawa-modellt saját számításaival. Állítása szerint a

korábban feltételezett 0,017 eV energiáját valóban jelen van és leküzdhető, amennyiben az Eu^{2+} kation 5d pályán lévő elektronja a vezetési sávba kerül és delokalizálódik, Eu^{3+} kationt hátrahagyva. A vezetési sávba került elektron egy ko-dópoló kationokon csapdázódik, a háromértékű kation anyagi minőségétől függően (Nd, Dy, Ho, Er) és a befogadó kristály tiltott sávjától függően ~ 1 eV-al alacsonyabb energiaszinten, mint a vezetési sáv legalsó szintje. Dorenbos magyarázatot talált arra is, hogy a Sm^{3+} kation miért nem okoz hosszan tartó emissziót. Magyarázata szerint a Sm^{3+} 2-2,7 eV-al alacsonyabb energiaszinten csapdázza az elektronokat, amelyet aztán képtelen visszaadni a vezetési sávba szoba hőmérsékleten pusztán termikus energiából fedezve, így megakadályozza a hosszan elnyúló fényemissziót [12].

A hosszan tartó foszforeszcencia jelenségének magyarázatára még ma sincs teljesen elfogadott, egységes álláspont a tudományban. Kutatásaink során a kísérletek irányvonalának kijelölésekor döntéseinket a Dorenbos- és Clabau-modellek figyelembevételével tettük meg.

2.4. Különböző ko-aktivátor lantanoidák csapdázási mélységei

Clabau és munkatársai [15] felfedezték, hogy a foszforokban a csapdázó szerepet betöltő ko-dópoló elem ionizációs potenciáljának tendenciális hatása van a foszforeszcencia életidejére. A lantanoida elemek csapdázási mélységeit összevetve azt találjuk, hogy a Sr^{2+} ionizációs potenciáljához (IP) képest kisebb IP értékű lantanoida elemek erősebb csapdának bizonyulnak. Ez alapján a következő sorrendet állították fel: $\text{Dy}^{3+} \sim \text{Nd}^{3+} > \text{Ho}^{3+} > \text{Er}^{3+} > \text{ko-dópolás mentes} > \text{Gd}^{3+} > \text{Y}^{3+}$. Ebben az emelkedő sorrendben emelkedik a foszfor fényemissziójának élettartama. Ezzel ellentétes sorrendben: $\text{Dy}^{3+} \sim \text{Nd}^{3+} < \text{Ho}^{3+} < \text{Er}^{3+} < \text{Sr}^{2+} < \text{Gd}^{3+} < \text{Y}^{3+}$ növekszik az elemek IP értéke [8, 15].

2.5. A befogadó kristály hatása a fényemisszióra

A foszforok fotonemissziója széles körben variálható a befogadó kristály tulajdonságaitól függően. A lantanoidák 4f pályájára a befogadó kristályszerkezetnek viszonylag gyenge hatása érvényesül, azonban az 5d pályákra, ahová az elektron gerjesztődhet, már jelentős hatása van a befogadó kristálynak. A kristálytér felhasadás hatására az ötszörösen degenerált 5d pálya az aktív centrum szimmetriától függően felhasad.

Erősebb terű ligandumok jelenlétében a kristálytér felhasadás erősödése mellett a legalacsonyabb energiájú 5d pálya energiája csökken, így a relaxálódó elektron fényemissziója a vörös felé tolódik. A foszforban a kiszélesedett spektrumban 5d $\rightarrow$ 4f átmenetből létrejövő emisszió akkor jelenik meg, ha a legalacsonyabb energiájú 5d pálya energiája alacsonyabbá válik mint a 4f^{7*} pályae energiája [2, 16].

2.6. Hasonló összetételű stroncium-aluminátok

Sok az általunk vizsgált SrAl₂O₄ kristályokhoz hasonló összetételű anyag alkalmas foszforként történő alkalmazásra, különböző aktiváló és ko-aktiváló kationokkal dópolva. Ezek az anyagok hasonló szintézis körülmények között állíthatók elő, így akár a saját foszforunkban is megjelenhetnek. Néhány ilyen (Eu²⁺/Dy³⁺) anyag névleges utánvilágítási idejét és domináns hullámhosszát/színét ismertetjük. [1, 6, 17]

• SrAl ₂ O ₄	10 h	zöld	(530 nm)
• SrAl ₄ O ₇	1 min	kék	(480 nm)
• SrAl ₁₂ O ₁₉	1 s	kék	(475 nm)
• Sr ₃ Al ₂ O ₆	1 h	narancs	(618 nm)
• Sr ₄ Al ₁₄ O ₂₅	20 h	cián	(424, 486 nm)
• Sr ₄ Al ₁₄ BO ₂₅	1 h	cián	(490 nm)
• SrAl ₁₂ B ₂ O ₇	-		
• SrO	1 h	vörös	(626 nm)
• Al ₂ O ₃	-		

2.7. Stroncium aluminátok szintézismódszerei

2.7.1. Szintézis szilárd fázisú (solid-state) módszerrel

A szilárd fázisú, vagy őrléses módszer eredetileg azon az elképzelésen alapszik, hogy a tiszta reaktánsokat megfelelő mértékben homogenizáljuk, majd magas hőmérsékleten kiégetjük, amely folyamat során a reaktánsokból a megfelelő foszfor alakul ki. Természetesen nagy energiájú őrléssel nem csak homogenizáljuk a reaktánsokat, hanem azok reakcióba is léphetnek egymással. Az őrlés közben lejátszódó reakcióktól függetlenül a kiégetés magas hőmérsékleten mindenképpen szükséges, mivel a kristályok megfelelő méretűre növekedése ekkor játszódhat le.

Ezen folyamatot kétféleképpen használhatjuk ki. Az egyik módszer lényege, hogy a foszfor alapját képező kristályt és szennyezőjét őrljük együtt, és a szennyezőt a befogadó kristályba kényszerítjük. Attól függően, hogy milyen reaktánsokból indulunk ki, a folyamat egészen nagy hőt is igényelhet, amely a szennyező diffúzióját feltételezve a befogadó kristály olvadási hőmérsékletét jelenti (ZnSiO_4 előállítása esetén $770\text{ }^\circ\text{C}$). Jellemzően a szulfid alapú foszforok állíthatók elő sikeresen ezzel a módszerrel.

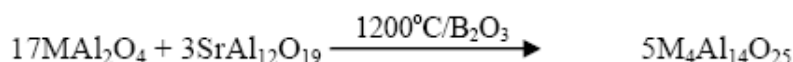
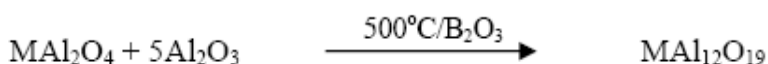
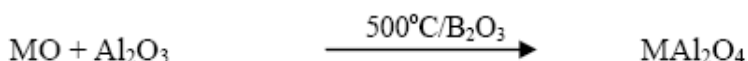
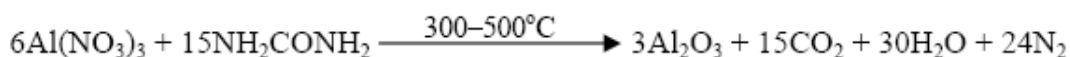
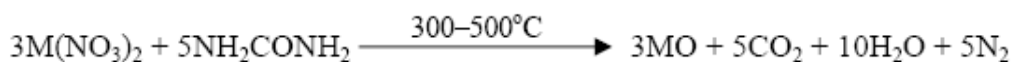
A másik módszer lényege, hogy a reaktánsok az őrlés során annyi energiát vesznek fel, hogy reakcióba lépnek egymással és egy új közös kristályban egyesülnek. Így a szennyező atomok eleve a befogadó kristályszerkezet egyes atomjait helyettesítik. A foszfor azonban akkor is sikeresen létrehozható, ha az őrlés közben reakció nem történik. Ez az előállítási módja az általunk is vizsgált aluminát alapú foszforoknak. Tipikus reaktánsok a dópoló lantanoidák oxidjai vagy nitrátjai, Al_2O_3 , SrCO_3 és H_3BO_3 [18,19].

2.7.2. Szintézis folyadék fázisú (combustion) módszerrel

A kémiai égetés egy mára bevett módszer a homogén, kis részecskeméretű anyagok előállítására. A módszer alkalmas tömegtermelésre, jelenleg is alkalmazzák, fém-oxidok, aluminátok, szilikátok előállítására.

A kémiai égetés egy folyadék fázisú módszer, előnyei ebből adódnak. A reaktánsok homogenizálása sokkal egyszerűbb és gyorsabb ezzel a technikával, mint az őrléses módszerrel. Reaktánsként használhatók fémek nitrátjai, acetátjai és más sói. Az égetés üzemanyagaként szerves redukáló anyagot alkalmazunk, amely lehet glicin, etilén-glikol, vagy karbamid. A reaktánsok oldatát melegítés közben ($70\text{--}80\text{ }^\circ\text{C}$) kevertetjük, az ajánlott

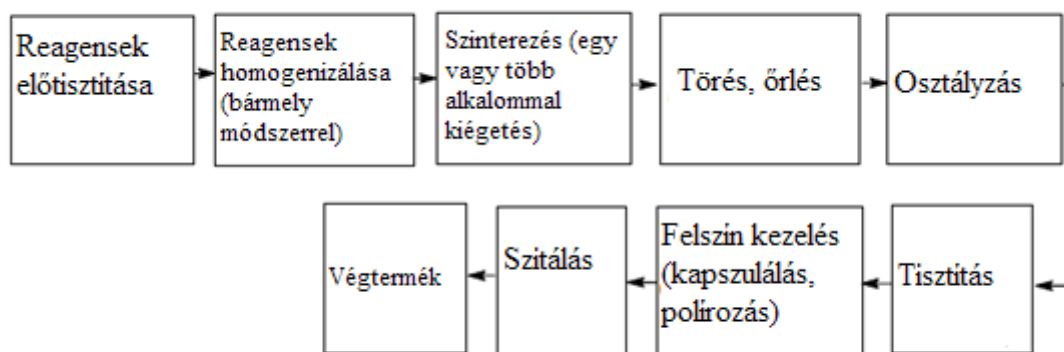
keverési idő általában 2 óra. Az üzemanyagot már homogenizált, viszkózus oldathoz adjuk hozzá, majd meghatározott hőmérsékleten (400-600 °C) aktiváljuk az alábbi reakciósort:



Jelen esetben a redox reakció az oxidáló fém-nitrát és a redukáló karbamid között játszódik le, amely végén a fémek oxidokká égnek össze, a rendszerből pedig nagy mennyiségű gáz távozik. A reakció során az oldat víz tartalma hirtelen elpárolog, és az oldat egy kritikus töménysége felett megkezdődik az égés. Az égést egy rövid élettartamú, magas hőmérsékletű (~ 1600 C°) nyílt láng kíséri. A rendszer ezután habzani kezd és mindaddig habzik, ameddig az égés során a gázfejlődés tart, majd a gázfejlődés megszűntével a kialakult fém-oxid megtartja porózus, habos formáját, ezzel biztosítva számunkra a kicsiny részecskeméretet. Az égés az oldatban jelenlévő víz mennyiségétől függően 5-10 percet vesz igénybe. A reakció során nitrózus gázok is képződnek, amely egészségi kockázatot jelent a szintézis során. A kialakult habos fém oxidokat őrlés után vethetjük alá a hőkezelésnek, mely során a termék szintereződik [20-23].

Az általunk alkalmazott eljárásokon kívül még sok féle módon lehetséges foszforok előállítása. Ilyen módszerek a „floating-zone” [24], csapadékképzéses és a [25], Pecchini/szol-gél [26, 27] szintézisek. Ezek azonban termelékenységi korlátozottságuk miatt ipari szintézishez általában nem alkalmasak.

A foszforok általános előállítási sémáját az (1. folyamatábra) mutatja be.



1. folyamatábra A szervesetlen foszforok gyártásának általános sémája

3. Mérési módszerek, felhasznált anyagok és eszközök

3.1. Szintézishez használt anyagok és eszközök

A szintézishez használt berendezések:

- Fritsch P6 bolygó golyós malom
- ZrO 80 ml őrlőedény, 10 mm ZrO golyók
- Lenton LTF 12/75/610 csőkemence

Méréshez használt műszerek:

- Rigaku Miniflex II röntgen diffraktométer Cu K α sugárforrással
- Hitachi S4700 Type II FE pásztázó elektronmikroszkóp
- Ocean Optics USB 4000 spektrofotométer
- Ocean Optics DH-2000-BAL UV-Vis-NIR fényforrás
- Hamamatsu R928 fotoelektron-sokszorozó cső, 375 nm UV-LED fényforrással

A felhasznált vegyszerek listája:

SrCO₃ (Merck, 99%),
Al₂O₃ (Aldrich, 150 mesh 99%),
Eu₂O₃ (Sigma-Aldrich, 99.9%),
Dy₂O₃ (Sigma-Aldrich, 99.9%),
Ho₂O₃ (Sigma-Aldrich, 99.9%),
H₃BO₃ (Reanal, 99%),

Al(NO₃)₃*9 H₂O (Fluka, 98%),
CO(NH₂)₂ (Molar Chemicals 99%),
HNO₃ (Molar Chemicals 65%),
Tb(NO₃)₃*6H₂O (Sigma-Aldrich, 99.9%),
Nd(NO₃)₃*5H₂O (Sigma-Aldrich, 99.9%)

3.2. Mérési módszerek

3.2.1. UV-Vis spektroszkópia

Az ultraibolya (UV, $200 \text{ nm} \leq \lambda \leq 400 \text{ nm}$) illetve látható ($400 \text{ nm} \leq \lambda \leq 700 \text{ nm}$) fény abszorpciója során a molekulák elektroneloszlása megváltozik, gerjesztett állapotba kerülnek. Azon molekulacsoportok, melyek elnyelik a fényt, kromoforoknak nevezzük. Ha egy oldatot I_0 intenzitású, adott hullámhosszúságú fénnel besugárzunk, annak intenzitása a fény abszorpciója miatt lecsökken I -re. A fényelnyelés mértéke az abszorbancia (A).

$$A = \lg \frac{I_0}{I}$$

Az UV-Vis spektrofotometria csak olyan anyagok vizsgálatára alkalmas, melynek $200 \text{ nm} \leq \lambda \leq 700 \text{ nm}$ tartományban van elnyelése. Az abszorpciós spektrum mind minőségi, mind mennyiségi információkat hordoz. A fényt emittáló, nem áttetsző, szilárd anyagok esetén 45° -os detektálással az anyag diffúz fényét mérjük meg.

3.2.2. Pásztázó elektronmikroszkópia

A pásztázó elektronmikroszkóp (SEM) működési elve, hogy a minta felszínének meghatározott területét irányított elektronnyalábbal meghatározott minta szerint végigpásztázza, és az elektronsugár és a minta kölcsönhatásából érkező jelet detektálja. A pásztázó elektronmikroszkóp legáltalánosabban használt sajátossága az, hogy a vizsgált anyagok felszínének alaki tulajdonságairól nagy felbontású és nagyítású, ugyanakkor nagy mélységélességű képet tud alkotni.

3.2.3. Fotolumineszcencia spektroszkópia (lecsengési idő mérések)

Az általunk alkalmazott módszer lényege, hogy a fotont emittáló anyagot UV-LED segítségével meghatározott ideig gerjesztjük egy sötét kamrában. A mintától meghatározott távolságra egy foto-elektron sokszorozót helyezünk el. A fotoelektron-sokszorozók működésének elve az, hogy a katódra érkező fotonok külső fényelektromos hatással elektronokat váltanak ki, amelyek a katód és az első dinóda közötti feszültségesés hatására a dinóda felé áramlanak. Az első dinóda felületén a beeső elektronok szekunder elektron emissziót hoznak létre, amelynek intenzitása nagyobb, mint a primer elektronáramé. Ez a

folyamat a következő dinódákon megismétlődik. Az elektronok száma exponenciálisan növekszik a dinódák számával. A fotoelektron-sokszorozón keletkező feszültséget megmérve a kezdeti időpillanatban, majd szabályos időközönként újramérve megkapjuk a feszültségeséssel arányosan a fényintenzitás csökkenését időbeli felbontásban. A minták mennyisége nem befolyásolja a mérés eredményét, mivel a kezdeti időpontban a minta fényintenzitását normáljuk.

3.2.4. Röntgen diffraktometria

A röntgensugarak olyan elektromágneses hullámok, melyeknek jellemző fotonenergiájuk 100 eV – 100 keV közé esik, emiatt az elektromágneses színképen az UV-és a γ -sugarak között helyezkednek el. Diffrakciós vizsgálatokhoz csak a rövid hullámhossztartományba eső sugárzást alkalmazzuk, amely hullámhossza a 100 pm-es (1Å) tartományba esik csakúgy, mint a legtöbb kristályos anyag rácsállandója, így megfelelő a kristályokon való elhajlási (diffrakciós) jelenségek előidézésére. A röntgendiffraktometriai mérés során a mérendő kristályra bocsájtott sugárzás az atomok elektronjain eltérül, a fotonokat a tér minden irányába szórja. A diffraktált hullámok egymással kölcsönhatásba lépnek, azaz interferálnak. Amennyiben az atomok szabályos elrendeződésűek és az interferáló sugarak közötti útkülönbség a hullámhossz egész számú többszöröse, akkor az erősítő interferenciának megfelelő sugárzást a beeső sugár adott szöggel való elhajlásaként is felfoghatjuk. Az előbb említettek alapján meghatározható, hogy milyen szöget kell bezárnia a kristálysíkoknak a beeső röntgensugarakkal ahhoz, hogy erősítő interferencia jöjjön létre. Amikor a „ θ ” beesési szög eleget tesz a Bragg-egyenletnek, reflexiót tapasztalunk. A Bragg-egyenlet:

$$n \cdot \lambda = 2d \sin \theta$$

ahol n egy pozitív egész szám, λ a röntgen foton hullámhossza, d a kristálysíkok közötti távolság, θ a reflexióhoz tartozó beesési szög. A diffraktogramon megjelenő reflexiók elhelyezkedése és intenzitása az anyag minőségére és mennyiségére, valamint a kristályok fázisainak, alkotórészeinek arányáról ad felvilágosítást.

A megmért diffraktogramok kiértékelése az Xpowder szoftver és irodalmi adatok segítségével történt.

4. Elvégzett kísérletek

Foszforokkal kapcsolatos kutatásunkban befogadó kristálynak a népszerű SrAl_2O_4 -et választottuk. A szintézist a megfelelő irodalmi ajánlások alapján ipari méretben is hasznosítható technológiával végeztük, ezen belül a szilárd fázisú módszert részesítve előnyben. Kutatásunk során legfőképp a holmium ko-aktivátor szerepét szándékozzuk feltárni kontrollkísérletekkel, melyekhez mintáinkat egységesen 50 mmol SrAl_2O_4 előállítására terveztük.

A kutatások során egyes ábrákon a mintában lévő összetevőket rövidítésekkel jeleztük. Ezekben: C – folyadék fázisú szintézissel történő előállítás, S (és minden nem C-vel jelölt minta) – a szilárd fázisú szintézis, valamint az E – eurórium, H – holmium, D – diszprózium és az R – Al/Sr arány jelzéseket használtuk, a számérték az elem mol%-át vagy arányát jelzi.

Szilárd fázisú szintézis esetén minden prekuzort közvetlenül a bolygó golyós malom őrlőedényébe mértünk. Az őrlőedény tulajdonságai az eszközlistában felsoroltakkal azonos. Az őrlést 15 golyóval, 500 rpm mellett, 60 percig végeztük 1x-es irányváltással a 30. percben. A prekuzorok keverékét mechanikus úton távolítottuk el. Az őrlőedényt az egyes őrlések után egy 10 perces vizes öntisztító mosásnak vetettük alá, majd desztillált vízzel kiöblítettük. A példa minta létrehozásához: 44 mmol SrCO_3 , 42,5 mmol Al_2O_3 , 15 mmol (kristályos) H_3BO_3 , 1mmol Eu_2O_3 , 1 mmol Dy_2O_3 , 1mmol Ho_2O_3 összetételben adagoltuk a prekuzorokat.

A példa összetétel: $\text{Sr}_{(1-x-y-z)}\text{Al}_{(2-u)}\text{O}_4: x\text{Eu}^{2+}, y\text{Ho}^{3+}, z\text{Dy}^{3+}, u\text{B}^{3+}$ ($x,y,z = 4; u=0,3$). A szintézisek során az aktivátor/ko-aktivátor ionok arányát 1:2 értéken tartottuk, szisztematikusan arányosan emelve mennyiségileg és anyagi minőségükben változtatva azokat.

Folyadék fázisú szintézis esetén a prekuzorokat egy 100 ml-es kvarc pohárba mértük be. Ez esetben Al_2O_3 helyett 100 mmol $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ -t alkalmaztunk és minden más prekuzort a bemérés után 2 ml tömény salétromsavval nitráltá alakítottunk. A prekuzorok keverékét 50 ml desztillált vízzel hígítottuk, majd 60 percet kevertettük mágneses keverőlapon 500 rpm mellett, az oldat hőmérsékletét 65-70 °C-on tartva. A keverés 10. percében került hozzáadásra 100 mmol karbamid. A keverés befejeztével az oldat egy 600 °C-ra előmelegített statikus kemencébe került, ahol erőteljes gázfejlődés mellett kiégett. A mintát ezután porcelán mozsárban porítottuk.

A mindkét módszerrel előkészített mintákat 100X10X10 mm-es porcelán csónakokba helyeztük és csökemencében, egységesen 1200 °C-on, 3 óráig redukív 90% N_2 (180 ml/perc),

10% H_2 (20 ml/perc) atmoszférában kalcináltuk. A mintákat 300 °C-ra előfűtött kemencébe helyeztük és a hőmérsékletet 5 °C/perc felfűtési sebességgel emeltük 1200 °C-ra. A kemencéből eltávolítás után egy erre a célra kialakított törő berendezéssel, majd mozsárban és malomban őrltük a mintákat. A minták lumineszcens tulajdonságainak vizsgálatához a kb. 10-20 μm nagyságú részecskékből álló porított mintáinkat használtuk. Egyes mintákat 4 órás száraz őrlésnek vetettük alá amelyek részecskeméretét megállapítva a részecskeméret és a fényemittáló képesség kapcsolatának összefüggéseit kerestük.

Kutatásunk korai fázisában a számunkra legalkalmasabb szintézistechnikát kerestük. Ezért ugyanazt az összetételű mintát párhuzamosan szilárd és folyadékfázisú módszerrel is előállítottuk és a szilárd fázisú szintézisben vizsgáltuk a folyadék hozzáadás és az őrlési módszer befolyásának lehetőségét is. Az erre irányuló kísérlet kivételével minden mintát a fentebb leírt szilárd fázisú szintézissel megegyezően készítettük.

A B^{3+} ion befogadó kristályra gyakorolt hatása viszonylag magas arányú adalékolása miatt jelentős, bór hozzáadása nélkül a megfelelő szerkezet nem alakul ki. A bór kérdése kompromisszumos feladatnak bizonyult, mely során végül a kristályban a mindenkori Al^{3+} mennyiségének 15%-át B^{3+} -ra cseréltük. Kísérleteink igazolták, hogy a bór helyettesítőként alkalmazása kedvezőbb, mint az alumínium mennyiség csökkentése nélküli bór hozzáadás. A különböző bór aránnyal készült minták között a fényemisszió különbsége nem számottevő, azonban a feldolgozhatóság szempontjából ezt az arányt ítéltük legkedvezőbbnek [19].

Kutatásaink során kíváncsiak voltunk a Sr:Al sztöchiometrikus arányoktól való eltéréseivel milyen hatásokat gyakorlunk a foszfor fényintenzitására és annak lecsengési idejére, ezért a Sr:Al sztöchiometrikus arányát 1:1,8-2,2-ig változtattuk a szintéziskor [28].

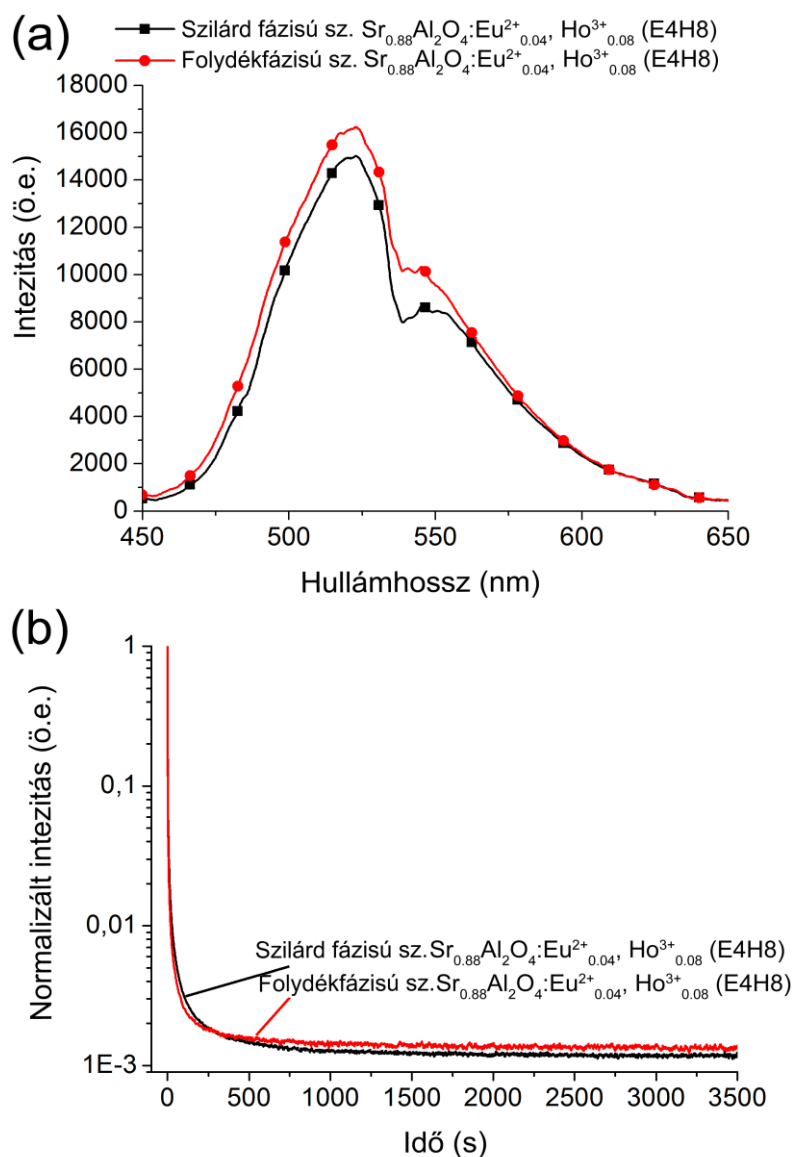
A széleskörű felhasználhatóság érdekében mintáink részecskeméretének és fényemissziójának intenzitását vizsgáltuk. Kísérletünket a szilárd fázisú szintézishez használt eszközökkel és paraméterekkel végeztük, mindössze az őrlési időt emeltük 4 órára. A kísérletben 1g mintát őrltünk önmagában, szárazon.

5. Eredmények és értékelésük

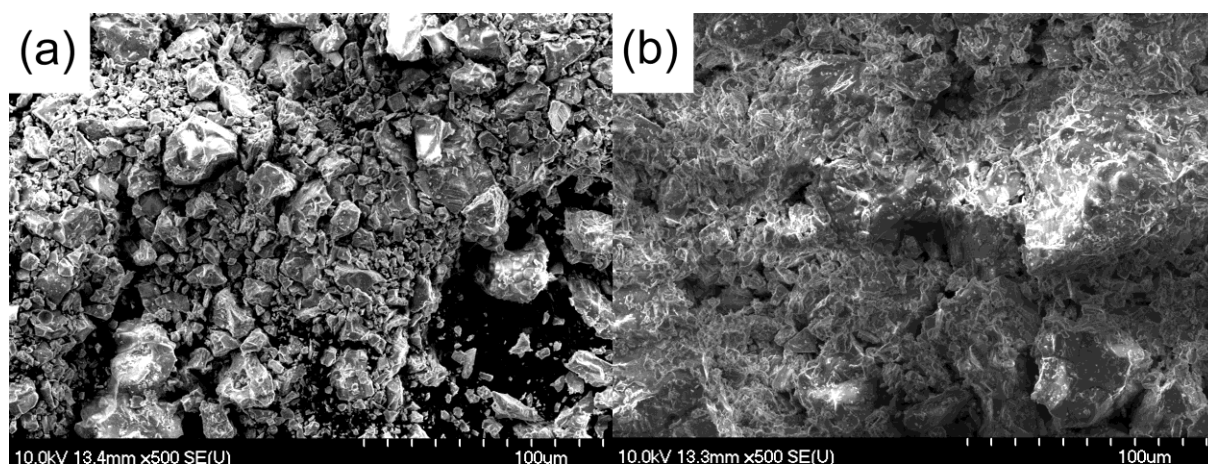
A szintézismódszer megválasztásakor a száraz őrléses és folyadékfázisú szintéziseket az érdeklődésünk középpontjában álló $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{2+} \text{Ho}^{3+}$ mintákat állítottunk elő. Az Eu^{2+} aktivátort 4 mol %, a ko-aktivátor Ho^{3+} arányát 8 mol %-nak választottuk. Mindkét minta esetében a gerjesztés alatt kibocsájtott fényemisszó intenzitás maximuma 523 nm-nél volt, ami az Eu^{2+} ion tipikus $5d^1 \rightarrow 4f^7$ ($^2D \rightarrow ^8S_{7/2}$) elektronátmenetének energiájával egyenértékű. Az intenzitásmaximumok között mindössze 8,5% eltérés található, (3.a ábra) amely alapján ebből a szempontból a két szintézismódszert egyenértékűnek tekinthetjük. Ez alapján a szintézisre alkalmasabb módszert a lecsengési idők alakulása szabja meg. A lecsengési profil alapján szintén nem láthatunk számottevő különbséget a különböző módszerekkel előállított minták között. (3.b ábra) Ugyanez a helyzet a részecskeméret eloszlással is, amely szintén hasonló képet mutat a két esetben, azonban a szilárd fázisú szintézissel előállított minták összeszinterelődése néhány esetben nagyobb fokúnak látszódott. (4. ábra) A kétféle módon előállított minták röntgen diffraktogramjait összevetve nem találunk olyan reflexiót amely csak az egyik mintában jelenne meg, tehát azok egyformának tekinthetők. (5. ábra)

Egy további kísérletünkben egy látványosan rosszabb körülmények között, egyszerű dörzsmozsárban homogenizált mintát vetettünk össze a normál malmos őrléses szintézissel. Ebben az esetben már jelentősen rosszabb kezdeti fényintenzitás és erősen aggregálódott részecskék jellemezték a létrejött mintát.

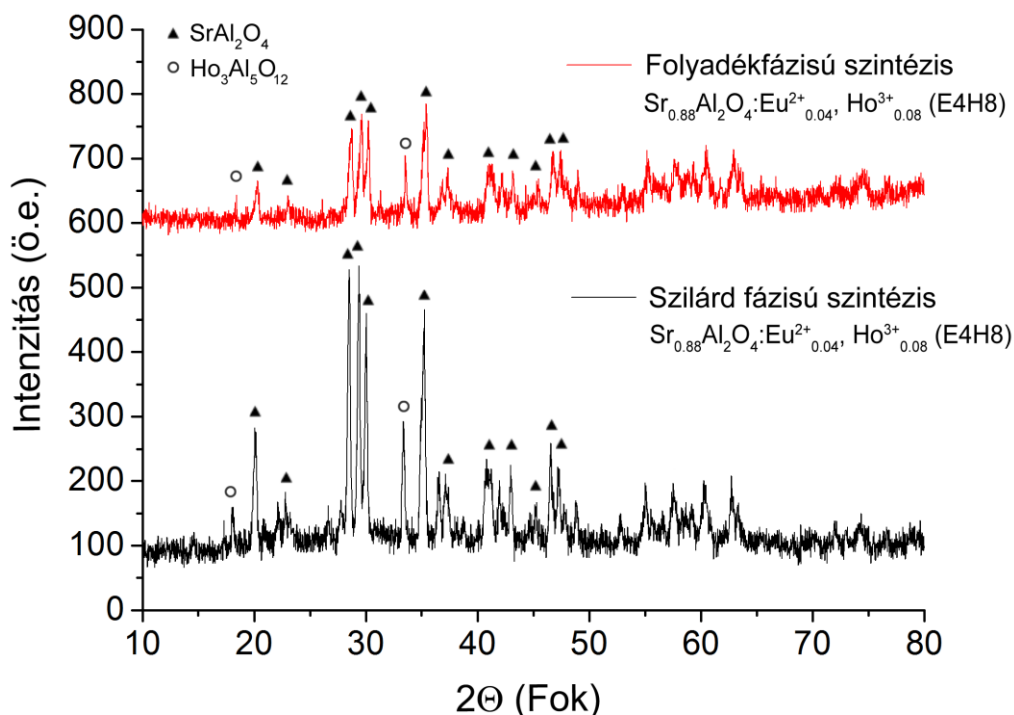
Összességében tehát amennyiben a prekursorokat megfelelően sikerül homogenizálnunk, az nem fontos, hogy milyen módszerrel tesszük. Sokkal nagyobb jelentőséggel bír a minták tulajdonságaira a prekursorok összetétele és a kalcinálás körülményei. Munkánk során tapasztaltuk, hogy a keletkező foszfor minták rendkívül érzékenyek a szennyeződésekre. Mivel a folyadékfázisú szintézishez egy olyan összetevő is szükséges, amelyet a felhasznált nagy mennyisége miatt nem gazdaságos analitikai tisztaságban alkalmazni, (ez az üzemanyagként használt karbamid) ez az összetevő szennyezés forrást jelenthet a mintára nézve. Ezért összességében a megegyező szintézis tulajdonságok ismeretében a szilárd fázisú homogenizációt ítéltük kedvezőbbnek a további szintézisekhez.



3. ábra a) Szilárd és folyadék fázisú módszerrel előállított minták kezdeti intenzitásai b) a két féle módszerrel előállított minta lecsengési görbéi



4. ábra a) Folyadék fázisú - b) Szilárd fázisú módszerrel előállított minta SEM felvétele



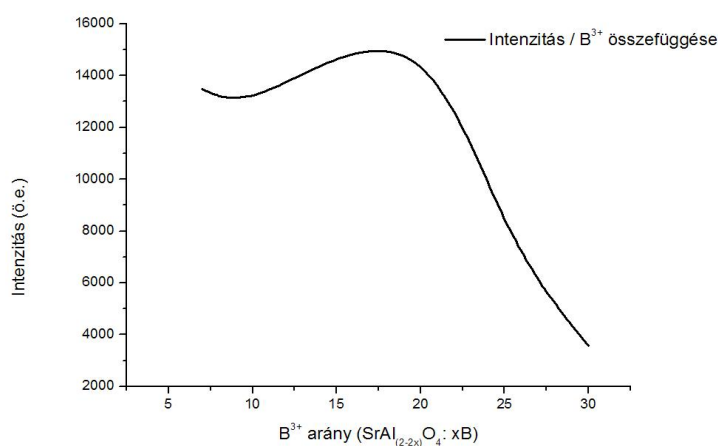
5. ábra A kétféle módszerrel előállított minták röntgen diffraktogramjai

5.1. A bór hatása a foszfor tulajdonságaira

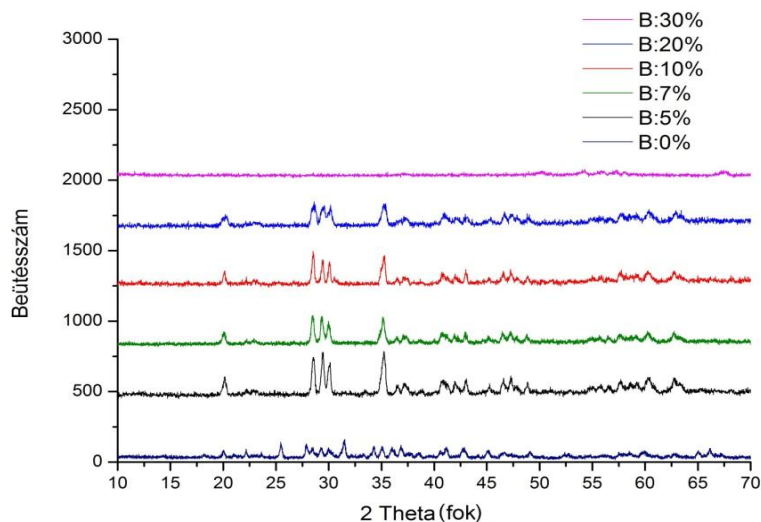
A bór jelenléte alapvetően szükséges ahhoz, hogy a foszfor 1200 °C-on létrejöhessen. Kísérletünkben a bór nélkül készült minta esetében egy lumineszcensen inaktív, kontrollálhatatlan keverék-vegyület jött létre. A 7 mol% $\text{B}^{3+}/\text{Al}^{3+}$ cserét ítéltük a minimálisan szükséges mennyiségnek, mivel 5 mol% aránnyal a mintáknak csak egy része volt sikeresen szintetizálható. A minták egységesen 3 mol% Eu^{2+} -al készültek. Az intenzitás maximumok görbéjén (6. ábra) látható, hogy 20 mol% mellett értünk el intenzitásmaximumot.

A nagy mennyiségben adagolt bór, befolyását minták tisztaságára XRD mérésekkel elemeztük. Ezekben a vizsgálatokban egyrészt a bór tartalmú vegyületek nyomait kerestük a diffraktogramokon. Másrészt a SrAl_2O_4 kristályosodásának sikerességét ellenőrizhetjük, elsősorban azt, hogy a lumineszcens aktív monoklin, vagy az inaktív hexagonális kristályszerkezet alakult-e ki. Kristályos bór vegyület diffraktogramját a magasabb bór tartalmú mintákban nem sikerült azonosítanunk, (7. ábra) ugyanakkor ezekben a mintákban a SrAl_2O_4 -hoz tartozó csúcsok is sokkal kevésbé intenzívek, összességében egy részben amorf struktúrára engednek következtetni, amelyet a SEM felvételek is alátámasztanak. (8. ábra) A vizsgált 5-30 mol% bór tartalmú mintáink esetében csak az aktív, monoklin SrAl_2O_4 szerkezet azonosítható.

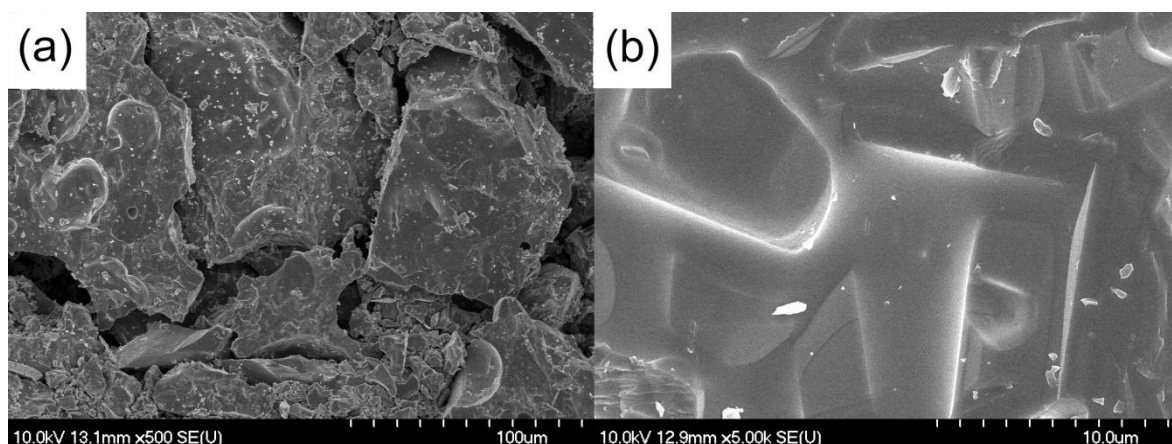
20 mol% B^{3+} arány felett a minták erősen üvegesednek, a mintában előtérbe kerül a B tartalmú lumineszcensen inaktív vegyületek aránya és már 20% B^{3+} mellett is jelentős részecske aggregációt tapasztaltunk. (8. ábra) A részecskék ekkor a 100 μm -es nagyságot is elérték, ennél azonban jóval kisebbre van szükségünk egy esetleges ipari felhasználás esetén. Jól látható a SEM felvételeken, hogy a magas bór tartalmú minták SrAl_2O_4 részecskéi egy üveges mátrixba merülnek, az aggregáció fő oka pedig ez az üveges mátrix, amely az egyébként dominánsan a körülbelül 10 μm nagyságú részecskéket tartja össze. 5-10 mol% B^{3+} arány mellett a létrejött minták rendkívül kemények, nehezen feldolgozhatóak voltak, habár a részecskeméret eloszlásuk kedvezőbb volt. Ezért kutatásainkat a köztes tulajdonságokkal (40-20 μm átlagos átmérővel) rendelkező 15 mol% B^{3+} aránnyal folytattuk tovább. A különbség látható a 8. és 9. ábrákon.



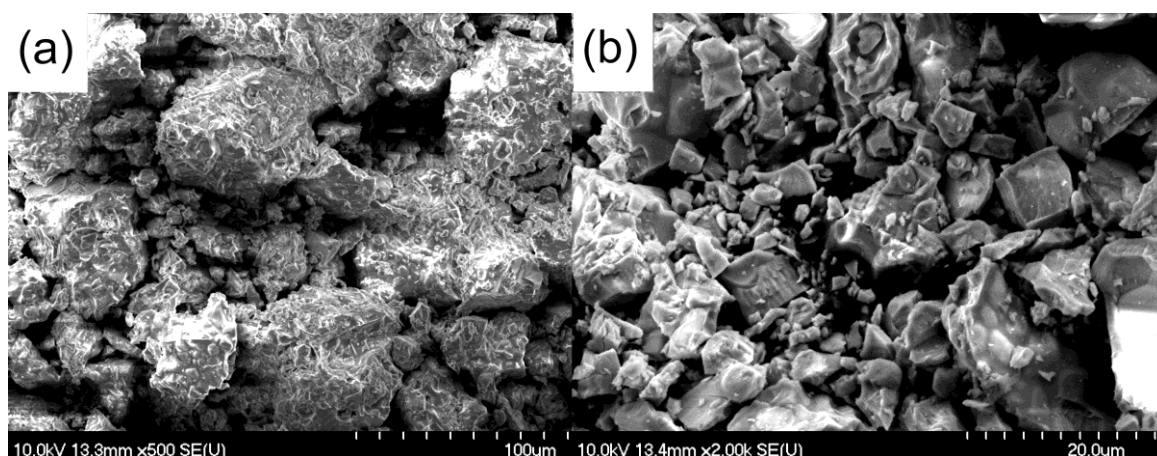
6. ábra Bór arány és kezdeti intenzitás relációja



7. ábra Különböző bór arányokkal készült minták röntgen diffraktogramjai



8. ábra 20% bór aránnyal készült minta SEM felvételei *a)* távolabbi (100 μm méretarány) *b)* közelebbi (10 μm méretarány) nézetekből

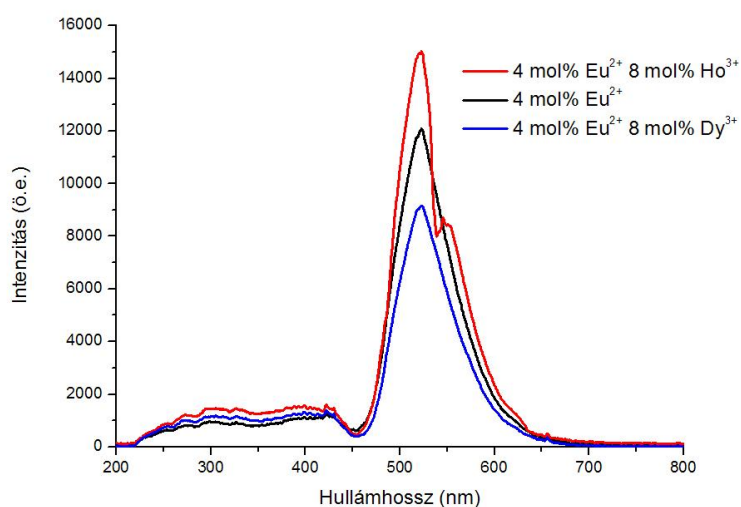


9. ábra 15% bór aránnyal készült minta SEM felvételei *a)* távolabbi (100 μm méretarány) *b)* közelebbi (20 μm méretarány) nézetekből

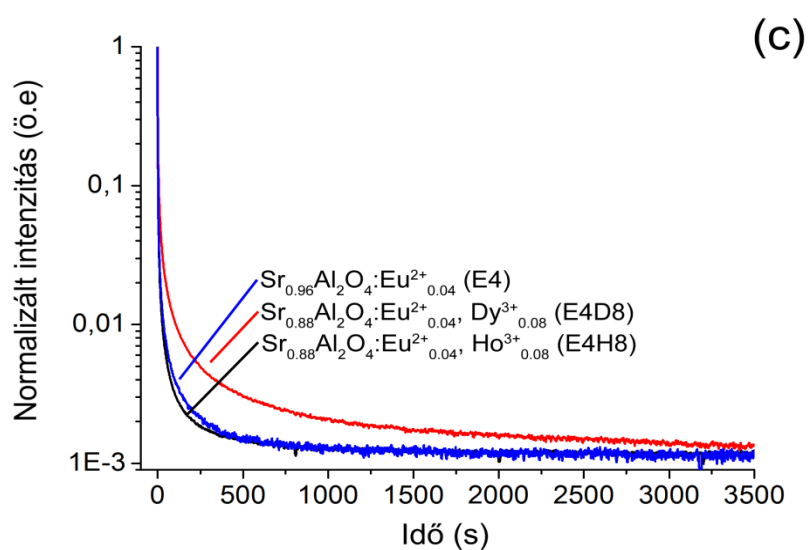
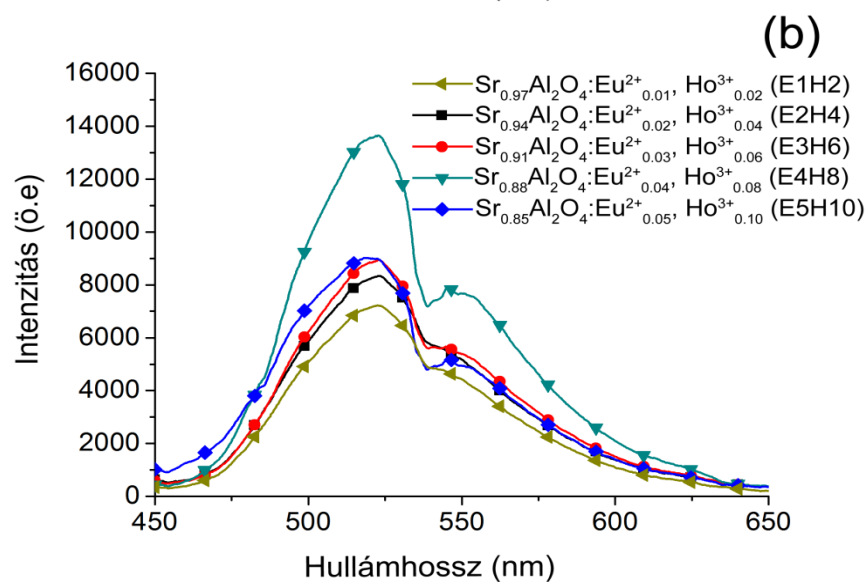
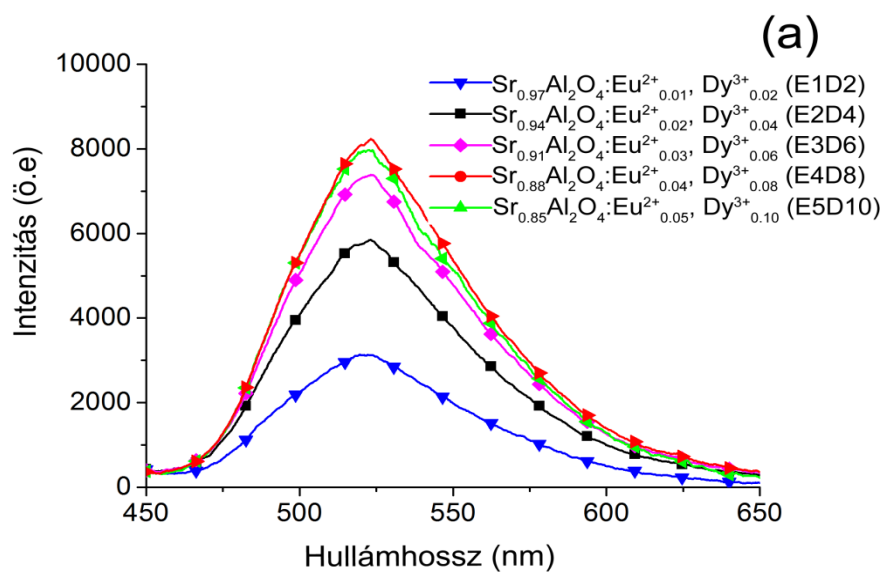
5.2. Az aktivátor és a ko-aktivátorok szerepének összehasonlítása

Az ideális foszfor összetételének meghatározó elemei a lantanoida elemek, amelyekkel részlegesen helyettesítjük a Sr^{2+} ionokat a kristályban. Ezen lantanoidák molarányát lineárisan emelve egy nem lineáris intenzitásnövekedést figyelhetünk meg az $\text{Eu}^{2+}/\text{Dy}^{3+}$ és az $\text{Eu}^{2+}/\text{Ho}^{3+}$ ko-aktivált foszfor mintákban (11.a, 11.b ábra). Az intenzitásnövekedés egyúttal telítésbe fut, mindkét esetben a 4 mol% Eu^{2+} és 8 mol% Ln^{3+} ($\text{Ln} = \text{Dy}, \text{Ho}$) összetétel esetében figyelhető meg a maximum intenzitás. Minden esetben az azonos arányú aktivátor/ko-aktivátor mellett intenzívebb csúcsokat kaptunk a holmiumos változatban. A maximális fényintenzitású mintákat összehasonlítva a holmiumos változat 40%-kal intenzívebb az emissziós görbék

maximumhelyén, 523 nm-en. Ezen kívül a holmiummal ko-aktivált mintákon egy második csúcs is megjelenik 545 nm-es maximummal az intenzitásgörbéken, ez a második csúcs tovább növelve a minták fényerejét. Ezt a csúcst a részlegesen redukálódott Ho^{2+} centrumokon történő $4f^{10}5d^1 \rightarrow 4f^{11}$ ($^2D \rightarrow ^4I$) elektron relaxálódásnak tulajdonítottuk, a jelenséggel a 4.2.4. pontban foglalkozunk részletesebben. A 4 mol% Eu^{2+} -al, ko-aktivátor nélkül készült minta intenzitás értéke a két maximális intenzitású ko-aktivátorral készült minta értékei közé esik. (10. ábra) A Dy^{3+} ko-aktivált minta gyengébb fényereje a Dy^{3+} feltételezett önabszorpciójával magyarázható. [29] A holmiummal ko-aktivált minta intenzitása sokkal többet csökkent az ideális értéknél több (5 mol% / 10 mol%) aktivátor/ko-aktivátor jelenlétében. Míg a diszpróziummal ko-aktivált minták esetében a fény intenzitás mindössze 5 %-ot csökkent, addig a holmiummal ko-aktivált mintában a visszaesés körülbelül 25%-os volt. A csúcshintenzitások összetétel szerinti megoszlásából látszik, hogy a holmiummal ko-aktivált minták érzékenyebbek az ideális összetételtől való eltérésre. A jelenséggel további kutatásokban foglalkoztunk. Ezzel együtt a holmiummal ko-aktivált mintánk lecsengési görbéje (11.c ábra) láthatóan sokkal elmarad a diszpróziummal ko-aktivált „klasszikusan” alkalmazott mintáétól, és a ko-aktivátor mentes mintával megegyező karakterisztikát mutat. A holmium tehát önállóan nem alkalmas a ko-aktivátorként, olyan alkalmazások esetén, ahol a hosszú távú lecsengés alapkövetelmény. További kutatásainkban ezért a holmiumot diszpróziummal együtt alkalmaztuk ko-aktivátorként, megpróbálva ötvözni a két ko-dópoló ion előnyös tulajdonságait, azaz a holmium magas kezdeti intenzitását illetve a diszprózium ko-aktivátor által kiváltott lassabb lecsengési időt.



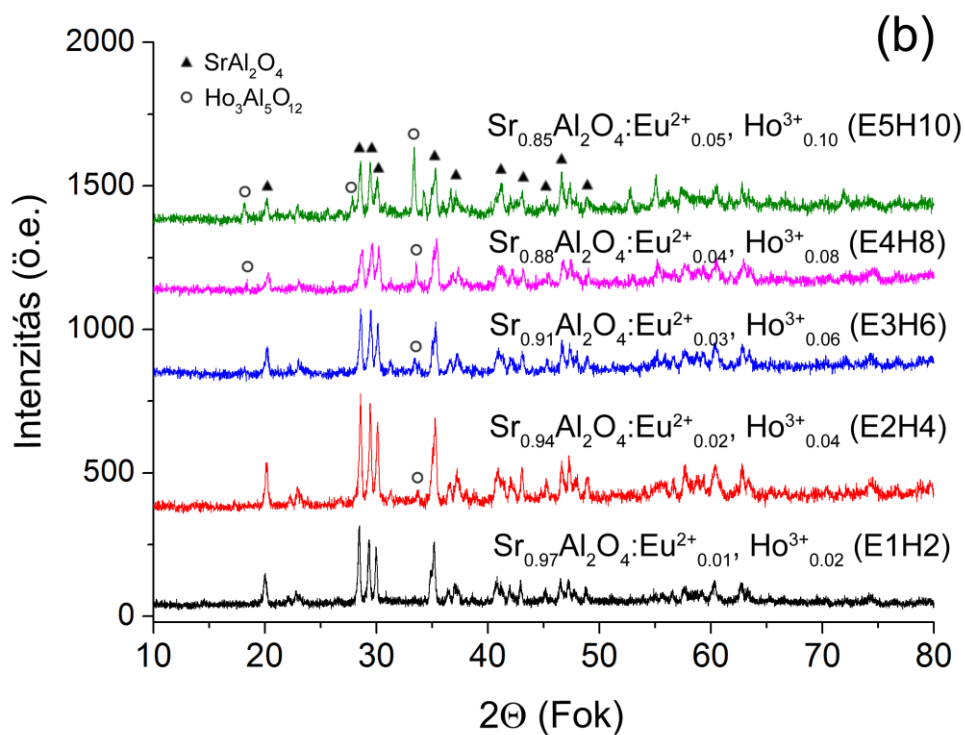
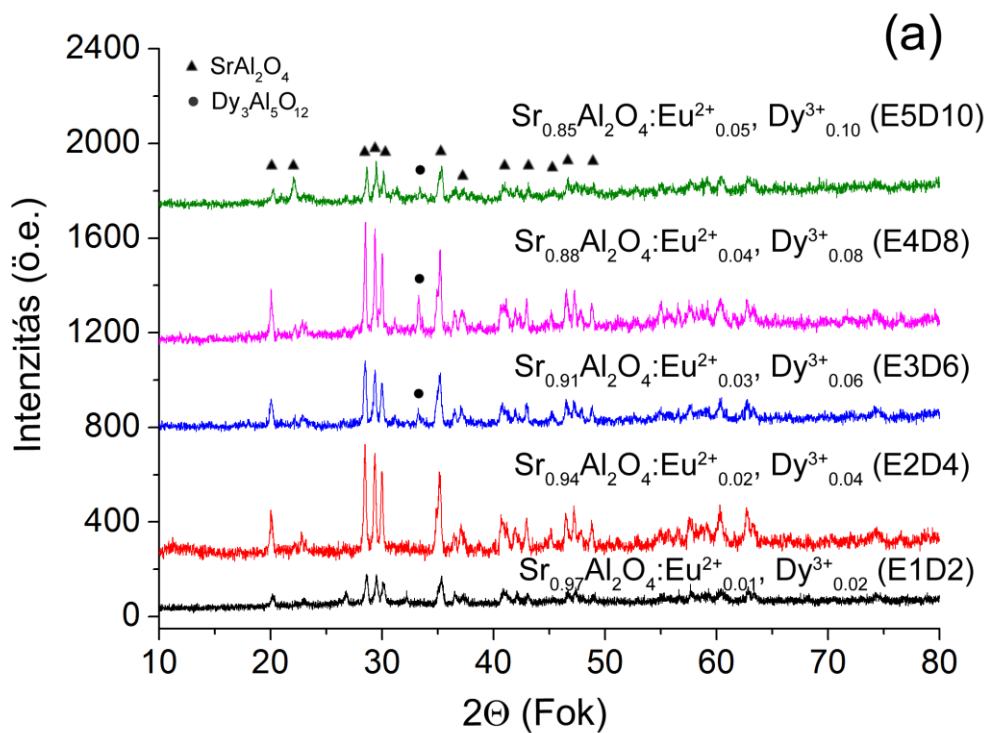
10. ábra Ko-aktivátor mentes minta összehasonlítása a holmiummal és diszpróziummal koaktivált minták kezdeti intenzitásával



11. ábra Aktivátor és ko-aktivátor lantanoidák kvantitatív összetételében módosított minták a) diszpróziummal ko-aktivált mintasor b) holmiummal ko-aktivált mintasor c) a két mintasor legjobb elemének és a ko-aktivátor mentes minta lecsengési görbéi

A minták röntgen diffraktogramos elemzése során a lantanoidák arányának emelkedésével új reflexió megjelenését tapasztaltuk, mindkét sorozatban ugyanazon 2θ fok értéknél. A holmiumos sorozatban már 4 mol% Ho^{3+} jelenlétében, a diszpróziumos sorozatban 6 mol% Dy^{3+} jelenlétében látszik először az új reflexió. Az új reflexió a köbös kristályrácsú $\text{Ho}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ és $\text{Dy}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ -ként (LnAG: lantanoida alumínium-gránát) azonosítható, a két anyag diffraktogramja szinte teljesen megegyezik.

Az (12.a ábrán) fekete telt körökkel jelölt diffrakciós csúcsok, $33.31^\circ 2\theta$ fok értéknél a $\text{Dy}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (420) reflexiójához tartoznak. Az (12.b ábrán) üres körrel jelölt 10 mol% Ho^{3+} tartalmú mintában a $\text{Ho}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ szerkezethez tartozó több reflexió is észlelhetővé válik. Növekvő sorrendben 18.11° (211); 27.81° (321); 33.36° (420); 52.75° (444); 55.11° (640) a reflexiók egyértelműen kivehetőek. A holmiumos sorozatban a holmium arány növekedésével párhuzamosan a $\text{Ho}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ -hez tartozó diffrakciós csúcsok intenzitása is növekszik a SrAl_2O_4 reflexióihoz képest. Ez a tendencia a diszpróziumos sorozatban nem figyelhető meg, sőt azok a diffrakciós csúcsok sem vehetők ki egyértelműen, amelyek nem fednek át a SrAl_2O_4 reflexióival. Valószínű, hogy a gránát szerkezet megjelenése lehet a felelős a magasabb lantanoida tartalmú minták fényemissziójának gyengüléséért és rosszabb lecsengési karakterisztikájáért. Ezen szerkezet megjelenését már Tanaka és munkatársai is leírták, [29] azonban hatását nem elemezték. Mivel az irodalomban mindkét anyagnak csak kedvező mágneses tulajdonságait említik, a fotolumineszcencia szempontjából valószínűleg inaktívak, nagyobb arányú jelenlétükkel a foszfor teljesítményét rontják [30, 31].



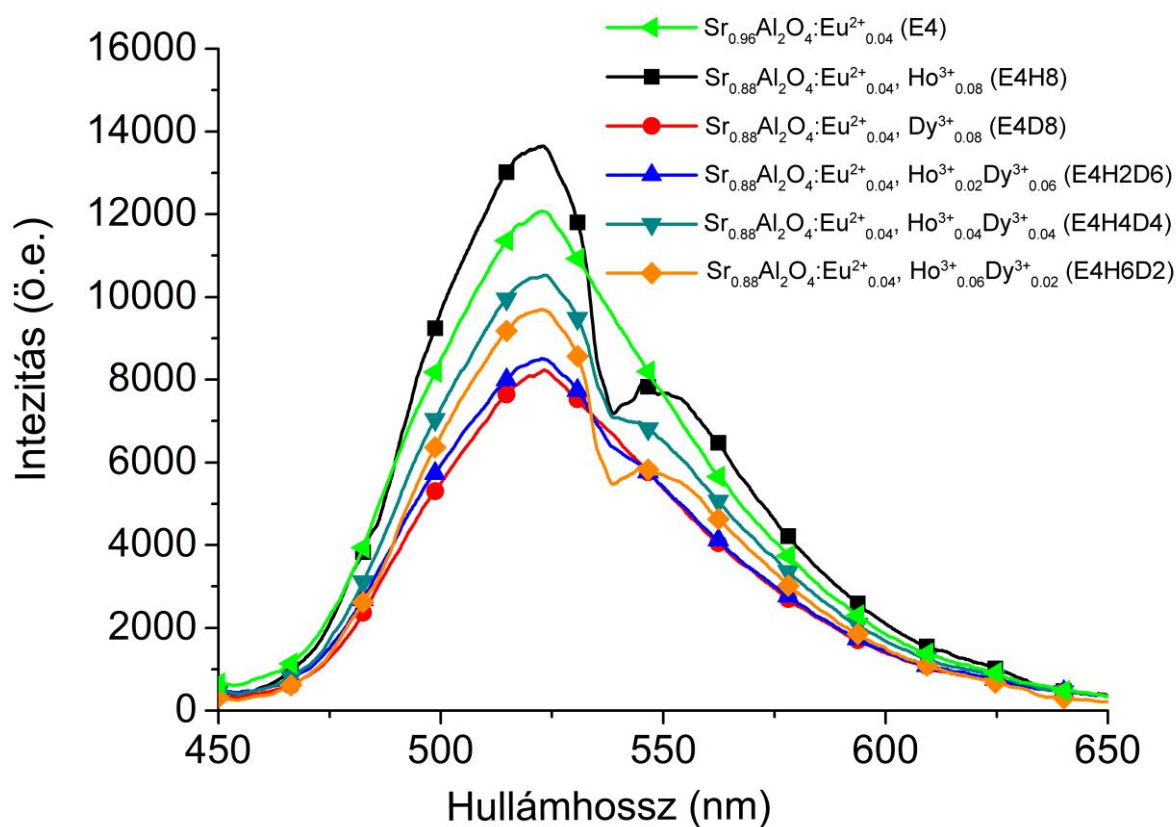
12. ábra LnAG gránát szennyeződések a) a diszpróziumos sorozat röntgen diffraktogramjain
b) a holmiumos sorozat röntgen diffraktogramjain

5.2.3. A vegyesen alkalmazott ko-aktivátorok hatása a fotolumineszcens tulajdonságokra

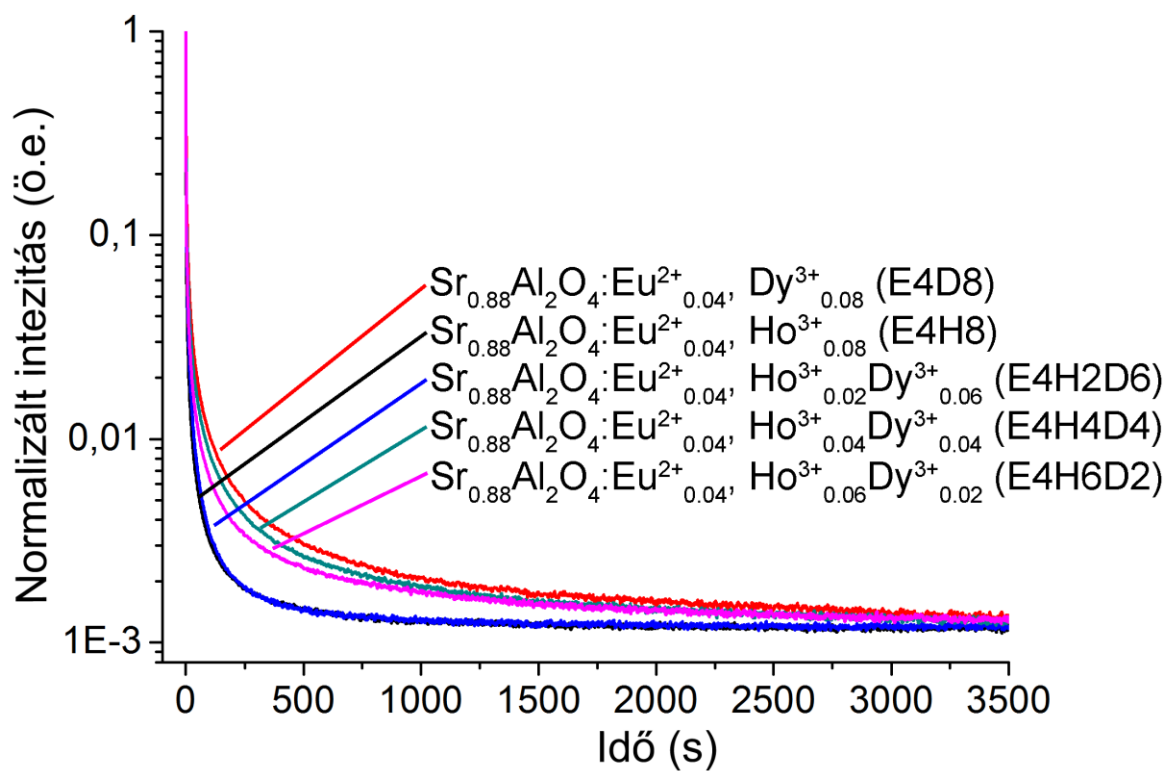
A ko-aktivátorok kedvező tulajdonságait vegyes dópolással sikerült ötvöznünk. A ko-aktivátorokat szisztematikusan $\text{Dy}^{3+}:\text{Ho}^{3+}$ 1:3, 1:1, 3:1 arányban vizsgáltuk, majd a tiszta ko-dópolók tulajdonságaival is összehasonlítottuk. Az eredményeket a (13. ábra) szemlélteti. A vártakkal ellentétben a minták fényereje nem növekszik lineárisan a ko-dópolók arányában a holmium arány növekedésével, hanem a $\text{Dy}^{3+}:\text{Ho}^{3+}$ 1:1 arányú összetételénél kaptuk a legintenzívebb csúcsot. A köztes arányú minták intenzitás értékei a két tiszta ko-dópolt minták szélső értékén belül mozognak. Az igazi eredményt azonban a lecsengési karakterisztikában értük el, ugyanis a $\text{Dy}^{3+}:\text{Ho}^{3+}$ 1:1 aránnyal ko-aktivált foszforunkkal megközelítettük a klasszikus Dy^{3+} dópolt mintánk lecsengési ütemét. A magasabb Dy^{3+} tartalmú minta azonban elmaradt a vártaktól és a tisztán holmiumos mintához hasonlóan fénye nagyon gyorsan csökkent. (14. ábra)

A röntgen diffraktogramokon ismét feltűnnek a (15. ábra) lantanoida alumínium-gránátok, az 1:1 arányban kevert mintában látszólag kisebb intenzitással. Egyéb különbséget nem fedeztünk fel a minták diffraktogramjain.

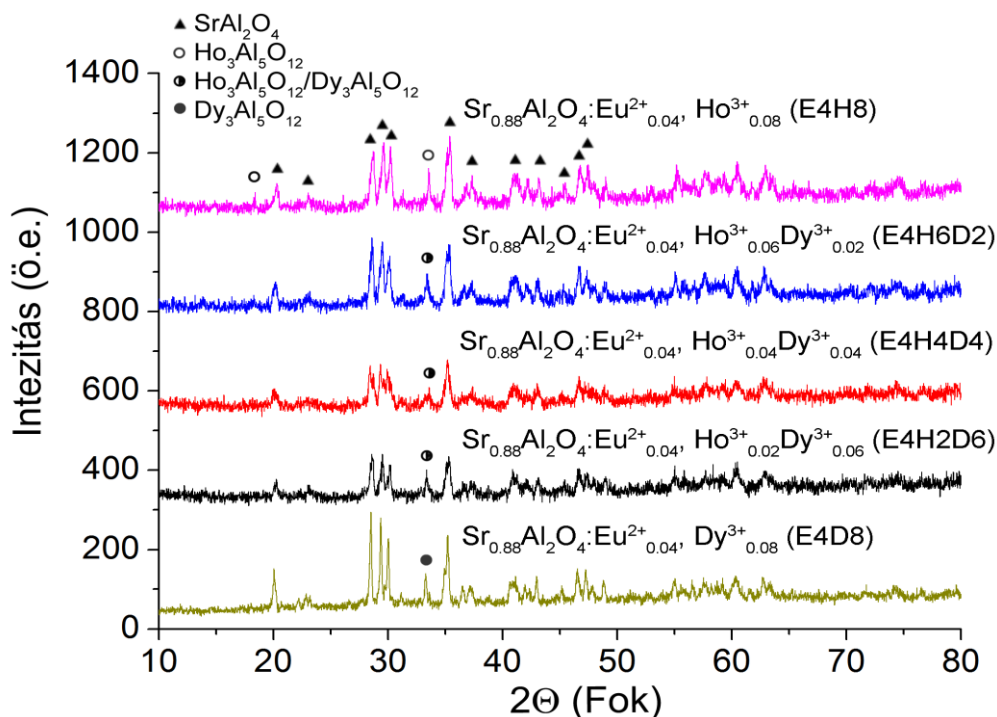
Ezen eredmények alapján feltételeztük, hogy egyfajta új ideális összetételi arányt találtunk a ko-aktivátorokat illetően és további kutatásainkat a $\text{Ho}^{3+}:\text{Dy}^{3+}$ 1:1 arányú összetétellel folytattuk, mivel a Dy^{3+} ko-dópolt mintáénál nagyobb fényintenzitást és közel azonos sebességű lecsengést mutatott.



13. ábra Vegyesen ko-aktivált minták kezdeti intenzitásai



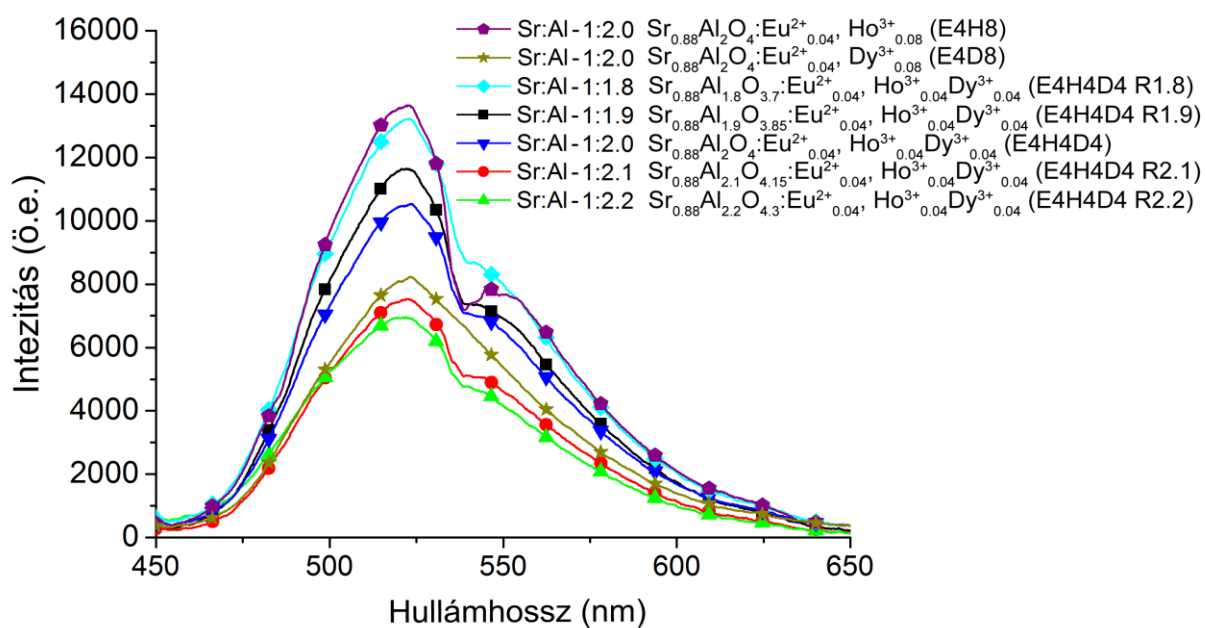
14. ábra Vegyesen ko-aktivált minták lecsengési profiljai



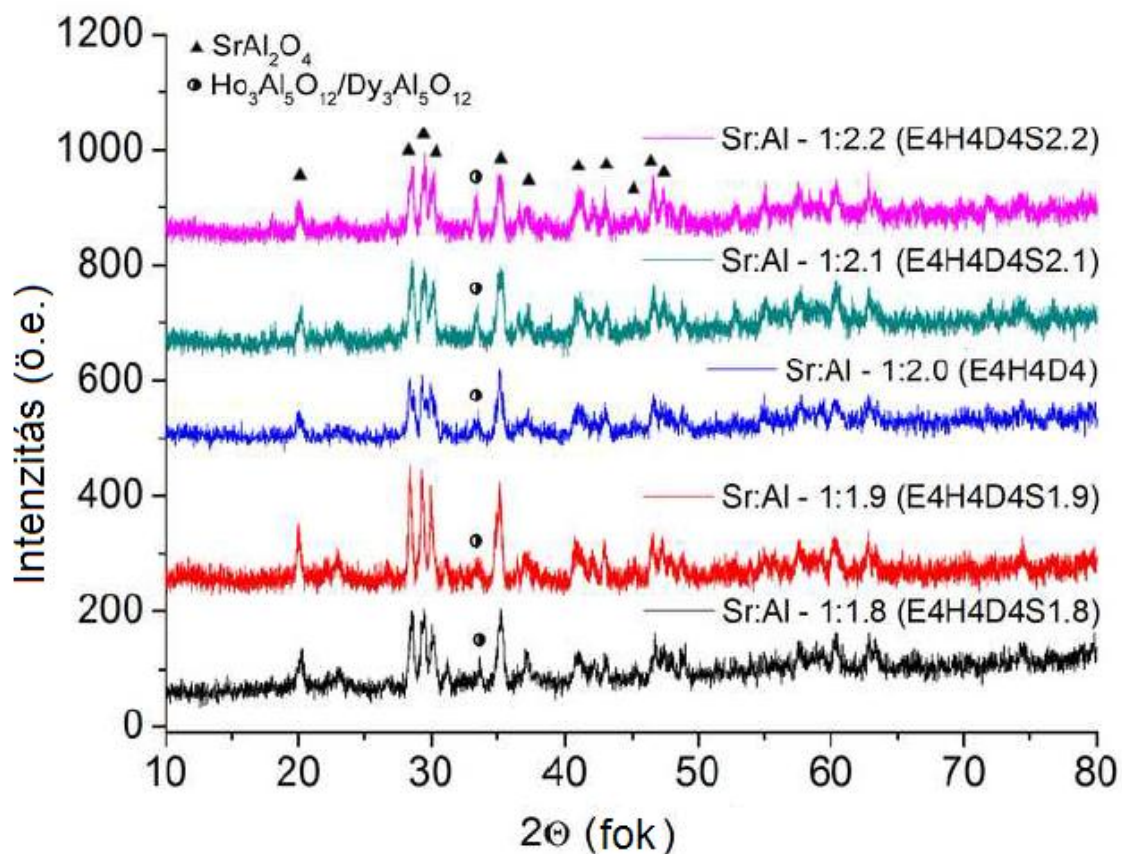
15. ábra Vegyesen ko-aktivált minták röntgen diffraktogramjai, gránát szennyeződésekkel

5.2.4. Sztöchiometrikus összetétel aránytól való eltérés hatásai a foszfor tulajdonságaira

A sztöchiometrikus arányok eltolásával olyan hibahelyeket kívántunk létrehozni, amelyek a radiatív/non-radiatív emisszió arányát kedvezően befolyásolják, vagy a szabad elektron-lyuk párokat csapdázzák ideiglenesen. Az alumínium/stroncium arány módosításával létrehoztunk nagyobb fényerejű és hosszabban emittáló mintákat is. Ezen tulajdonságok azonban nem egyszerre, hanem az egymással ellentétesen befolyásolt alumínium defektusok hatására jöttek létre. (16. ábra) Az alumínium/stroncium arányt 2-ről 1,9-re és 1,8-ra csökkentve a $\text{Dy}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ vegyesen (1:1 arányban) ko-dóolt minták fényereje jelentősen növekedett, lecsengési ütemük azonban gyorsult. Az alumínium/stroncium arányt 2,1-re és 2,2-re növelve 10% illetve 20% fényerő romlást tapasztalhatunk a klasszikusan Dy^{3+} ko-dóolt minta fényintenzitásához képest, lecsengési időben azonban a 2,1 és a 2,2-es minta teljesítménye is megegyezik a klasszikus mintáéval. (17. ábra) Luitel és munkatársai szintén enyhe alumínium felesleg mellett észleltek a lecsengési időt érintő javulást $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ foszforban. [1] A minták röntgen diffraktogramjain tendenciális változást figyelhetünk meg a $\text{Dy}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}/\text{Ho}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ csúcsintenzitásaiban. Az alumínium arány emelkedésével a gránátok aránya is növekszik, szintén kedvezőtlenül befolyásolva a minták fényintenzitását.

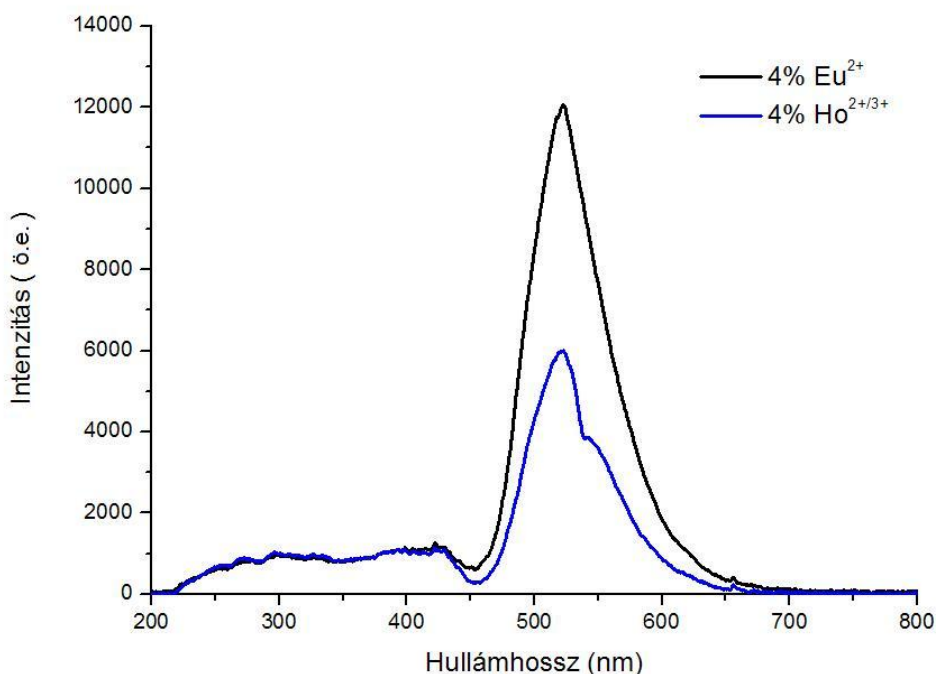


16. ábra Al/Sr sztöchiometriai aránnyal befolyásolt mintasor kezdeti intenzitásai

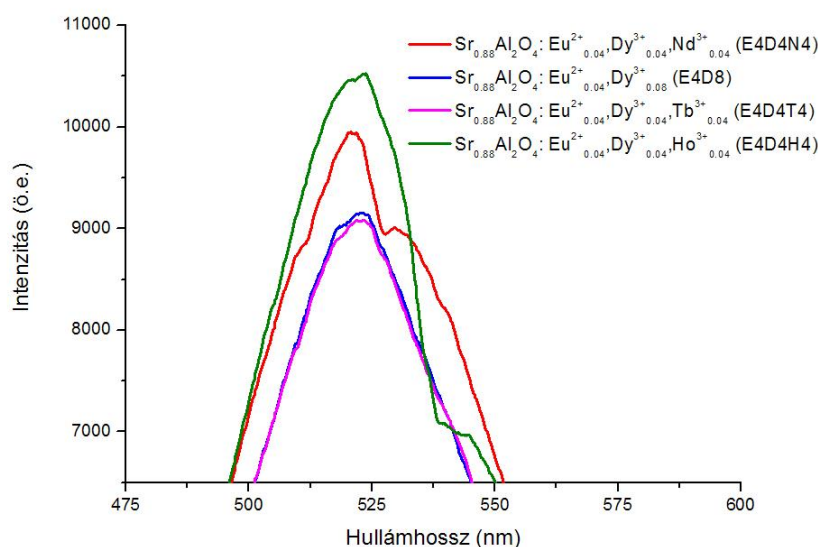


17. ábra Al/Sr sztöchiometriai aránnyal befolyásolt mintasor röntgen diffraktogramjai LnAG szennyeződéssel

Az összes holmiummal ko-aktivált minta spektrumán látható egy kisebb váll 545 nm-es lokális maximum intenzitással, amelyet a részlegesen redukálódott Ho^{2+} centrumokon történő $4f^{10}5d^1 \rightarrow 4f^{11}$ ($^2D \rightarrow ^4I$) elektron relaxálódásnak tulajdonítunk. Egy a SrAl_2O_4 -hez hasonló foszforban, a $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7: \text{Eu}^{2+}, \text{Ho}^{3+}$ vizsgálatok H. Wu és munkatársai hasonló megállapításra jutottak, [32] miszerint a Ho^{2+} megjelenik a foszfor szintézise során. Ez részben magyarázat lehet a tisztán holmiummal ko-dópolt minták a vártnál rosszabb lecsengési karakterisztikájára. (11.c ábra) Feltevésünket úgy igazoltuk, hogy tisztán Ho-al dópolt mintát hoztunk létre. A 18. ábrán látható a 4 mol% $\text{Ho}^{2+/3+}$ dópolt mintából származó fényemisszió spektruma, összehasonlítva a 4 mol% Eu^{2+} dópolt mintával. Wu és munkatársai szintén 2 csúcsos emisszióról számolnak be a $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ esetén [32]. Hasonló mellékcsúcsok jelenléte nem fellelhető a Dy^{3+} és Tb^{3+} ko-dópolt minták esetében, (Nd^{2+}) Nd^{3+} jelenlétében azonban szintén jellemző 530 nm-en. (19. ábra) A kezdeti fényintenzitás javítása, vagy azonos fényerő elérése európium részeleges Ho^{2+} -ra mint aktivátor komponensre cseréjével gazdaságos fejlesztési útnak tűnik, hiszen ára oxid és nitrát formájában is kevesebb mint fele az európiuménak [35]. Ezért a későbbiekben további kutatásokat kívánunk végezni majd Ho^{2+} és Nd^{2+} aktivátorként való alkalmazhatósága terén.



18. ábra Holmiummal és európiummal aktivált foszfor minták kezdeti intenzitásai



19. ábra Nd, Tb és Ho vegyesen ko-aktivált minták kezdeti intenzitásai

A fotolumineszcencia lecsengési analíziséhez modellfüggvényeket használunk, amely általában exponenciális függvények összege lehet. Ezen modellek alkalmazásakor feltételezzük, hogy több egymástól független jelenséget jellemzünk. M.N. Berberan-Santos és munkatársai [33, 34] kidolgozták a különböző fotolumineszcencia jelenségekre leginkább jellemző függvények matematikai hátterét. Ilyen függvények pl. a Kohlrausch nyújtott exponenciális és a Becquerel nyomott hiperbola és ezek különböző kombinációi. Ezen bonyolult folyamatok felderítése jelenleg nem volt célunk, így a minták kvalitatív összehasonlítását a minta normált fényerejének $\tau = 1/e^6$ értékéhez tartozó időpillanatuk alapján végeztük. Ez alapján mintáink eredményeit az 1. táblázatban találjuk. Eredményeinket egy összefoglaló 2 Y tengelyes ábrán is szemléltetjük (20. ábra).

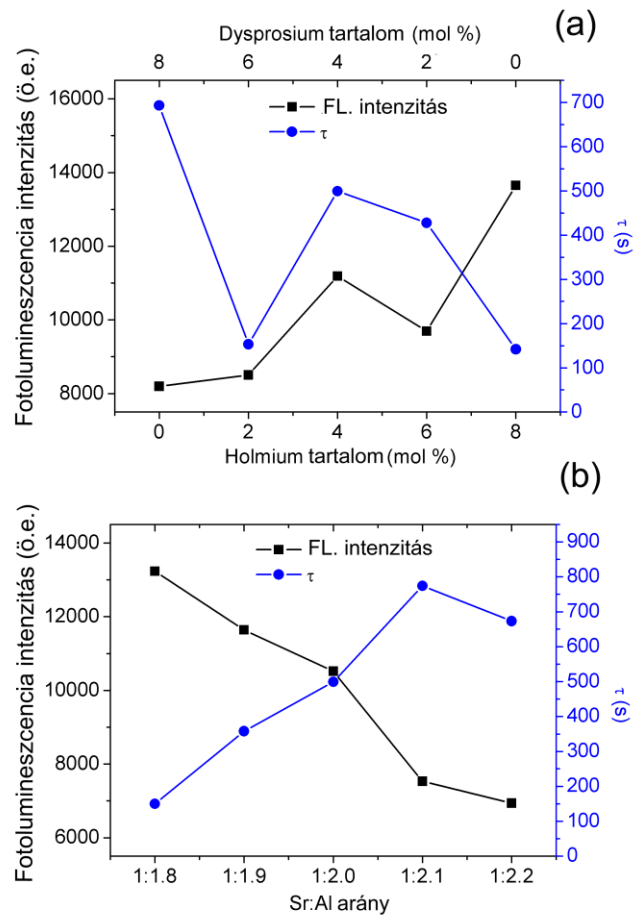
Amennyiben mégis szükségünk lenne exponenciálisok illesztésére bonyolultabb összefüggések kereséséhez, az alábbi egyenlet sémáját követhetjük:

$$I = A_1 \exp\left(\frac{-t}{\tau_1}\right) + A_2 \exp\left(\frac{-t}{\tau_2}\right) + A_3 \exp\left(\frac{-t}{\tau_3}\right) \dots$$

ahol A konstans és τ a lecsengési idő [25].

Sample	$\tau(1/e^6)$
E4	138
C-E4H8	126
S-E4H8	142
E4D8	693
E4H2D6	153
E4H4D4	499
E4H6D2	428
E4H4D4 S1.8	150
E4H4D4 S1.9	358
E4H4D4 S2.1	774
E4H4D4 S2.2	673

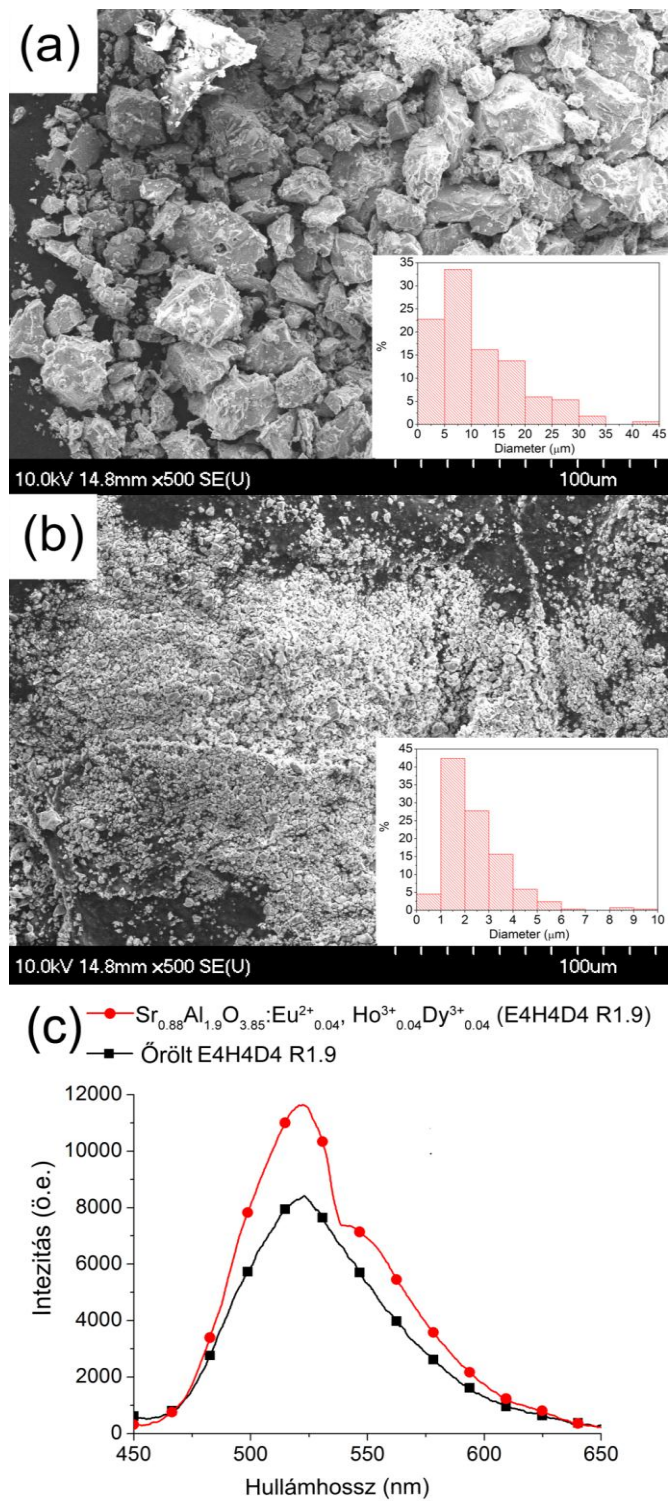
1. táblázat A mintasorozat lecsengési időinek összefoglalása



20. ábra A ko-dópolók arányának illetve a sztöchiometrikus összetétel arányától való eltérés hatása a kezdeti intenzitás, illetve a $\tau(1/e^6)$ lecsengési idő értékekre

5.2.5 Az átlagos részecskeméret csökkentése őrléssel az ipari hasznosítás elősegítése céljából

Mivel egy esetleges gyakorlati felhasználás esetén fontos tulajdonság lehet az adott foszfor különböző anyagokban történő eldiszpergálhatósága, így vizsgáltuk azok részecskeméret csökkentésének hatását a fotolumineszcens tulajdonságaikra. Őrléssel kísérletünkben sikeresen csökkentettük mintánk részecskeméretét 20-30 μm -ról 1-2 μm -es átlagos átmérőre. A (21.a 21.b ábra) mutatja a minta részecskéiről készült felvételt a méreteloszlásról készült hisztogrammal, az őrlés előtti és 4 órás őrlés utáni állapotában, a két állapothoz tartozó intenzitás görbékkel együtt. Jól látható, hogy az átlagos részecskeméretet 1/10-ed értékére csökkentve, a minta fényemissziója 1/3-ad értékével csökkent (21.c ábra). Ezért amennyiben a felhasználás lehetővé teszi a nagyobb részecskeméretű foszforok használatát, a szintézist és az őrlési folyamatokat is érdemes úgy optimalizálni, hogy 20 μm átlagos részecskeméretű foszforokat kapjunk.



20. ábra Foszfor minta részecskeméret eloszlása *a)* őrlés előtt *b)* őrlés után és *c)* kezdeti intenzitása őrlés előtt és után

6. Összefoglalás

Munkánk során az irodalmi vonatkozások és a foszforeszcenciával kapcsolatos elméletek ismeretében sikeresen állítottunk elő foszforokat. Munkánk során a különböző lantanoida elemekkel dópolt SrAl_2O_4 -ra koncentráltunk, melyen főleg a dópoló elemekkel kapcsolatos kísérleteket végeztünk. Optimalizáltuk a szintézishez használandó bór mennyiségét, amely eredményeképp az Al^{3+} ionokat 15%-ban helyettesítettük B^{3+} ionokkal. Optimalizáltuk az aktiváló és ko-aktiváló elemek Sr^{2+} -ra vonatkoztatott arányát, amely kísérletben az $\text{Eu}^{2+}/\text{Dy}^{3+}$ és $\text{Eu}^{2+}/\text{Ho}^{3+}$ 4/8 mol% arányt találtuk ideálisnak. Kimutattuk, hogy ebben az arányban a holmiummal ko-aktivált foszfor jóval intenzívebb fényemissziót bocsájt ki, azonban jóval rövidebb ideig, mint a diszpróziummal ko-aktivált minta. Azt tapasztaltuk továbbá, hogy a SrAl_2O_4 szintézise során alkalmazott redukzív atmoszférában az európium mellett a holmium is részben redukálódik divalens kationná. A Ho^{2+} megjelenését külön kísérletben igazoltuk. Ez magyarázatot ad a spektrumon megjelenő jellemző mellékcúcsra és arra, hogy a holmiumos minta kezdeti intenzitása nagyobb, mint diszpróziumos analógjáé. A Ho^{3+} mennyiség csökkenése miatt a csapdázásra képes hibahelyeket részben diszpróziummal és a befogadó kristályban keletkező hibahelyekkel pótoltuk, amelyet a szintézisben a sztöchiometrikus aránytól való különböző mértékű eltérésekkel értünk el. Újfajta ideális arányként a különböző ko-dópolók 1:1 arányú vegyítése mellett találtunk javulást. Így a nagyobb fényintenzitás mellett is elértük a diszpróziummal ko-aktivált foszfor lecsengési idejét. A szintézisek során végig a SrAl_2O_4 optikailag aktív monoklin kristályformája képződött. Felfedeztük azonban, hogy magas lantanoida arányok mellett a ko-dópolókból képződő gránátok rontják a foszfor teljesítményét. A különböző ko-dópolók 1:1 arányú keverésével ezt a jelenséget is sikeresen minimalizáltuk.

Végző konklúzióként levonhatjuk, hogy a holmium ion részben kiválthatja a jelenleg széles körben elterjedt diszprózium koaktivátor szerepét. A befogadó kristály sztöchiometriai arányaiban az alumínium dúsítás kedvezően befolyásolja a gerjesztett elektronokat csapdázni képes hibahelyek számát. Valamint, hogy a holmium részben divalens és trivalens oxidációs állapotában is keletkezik a redukzív atmoszférában történő kalcinálódása során. Mivel jelenleg a holmium olcsóbb az európiumnál, potenciálisan aktivátorként is alkalmazható lehet [35]. Ezen kívül, a gránát képzésre hajlamos ko-aktivátorok 1:1 arányú keverésével sikeresen visszaszoríthatjuk a nemkívánatos gránát képződést, ezzel nagyobb kezdeti intenzitást és jobb lecsengési időt elérve.

7. Irodalomjegyzék

- [1].H. N. Luitel: Preparation and Properties of Long Persistent $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ Phosphors Activated by Rare Earth Metal Ions, Department of Energy and Materials Science Graduate School of Science and Engineering, Saga University, 2010
- [2].R. Xie, Y. Q. Li, N. Hirosaki, H. Yamamoto: Nitride Phosphors and Solid-State Lighting, 1st Edition, CRC Press, Boca Raton, FL, 2011, 3-26; 34-45.
- [3].P. D. Nsimama: Characterization of $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ nano thin films prepared by pulsed laser deposition, Faculty of Natural and Agricultural Sciences Department of Physics, University of the Free State, 2010
- [4].Y. Murayama, N. Takeuchi, Y. Aoki, T. Matsuzawa, Phosphorescent Phosphor, US Patent 5424006 (1995)
- [5].Y. H. Lin, Z. T. Zhang, F. Zhang, Z. L. Tang, Chen Q M., *Mater. Chem. Phys.*, 65 (2000) 103.
- [6].M. Akiyama, C. Xu, Y. Liu, K. Nonaka, T. Watanabe, *J. Lumin.*, 97 (2002) 13-18.
- [7].B. P. Chandra, R. N. Baghel, A. K. Luka, T. R. Sanodiya, R. K. Kuraria, S. R. Kuraria, *J. Lumin.*, 129 (2009) 760-766.
- [8].S. Cotton: Lanthanide and Actinide Chemistry, John Wiley & Sons Ltd, The Atrium, Southern Gate, Chichester, 2006, 10-14; 60-77.
- [9].V. Abbruscato, *J. Electrochem. Soc.*, 118 (1971) 930.
- [10].T. Matsuzawa, Y. Aoki, N. Takeuchi, Y. Murayama, *J. Electrochem. Soc.*, 143 (1996) 2670.
- [11].F. Clabau, X. Rocquefelte, S. Jobic, P. Deniard, M. Whangbo, A. Garcia, T. L. Mercier, *Solid state Sciences*, 9 (2007) 608-612.
- [12].P. Dorenbos, *J. The Electrochemical Society*, 152 (7) (2005) 107-110.
- [13].P. Dorenbos, *Journal of Luminescence*, 91 (2000) 155-176.
- [14].Y. Lin, Z. Tang, Z. Zhang, *Materials Letters*, 51 (2001) 14.
- [15].F. Clabau, X. Rocquefelte, S. Jobic, P. Deniard, M. Whangbo, A. Garcia, T. Le Mercier, *Chem. Mater.*, 17 (2005) 3904.
- [16].G. Blasse in *Luminescence of Solids*, Plenum Publishing Corporation 233 Spring Street, New York (1998) 122.
- [17].A. Nag, T. R. N. Kutty, *J. Alloys and Compounds*, 354 (2003) 221-231.
- [18].L. Xiao, S. Meng, Z. Junying, W. Tianmin, *J. Rare Earths*, 28 (2010) 150-152.
- [19].Y. Chang, H. Hsiang, M. Liang, *J. Alloys and Compounds*, 461 (2008) 598-603.
- [20].T. Peng, H. Yang, X. Pu, B. Hu, Z. Yiang, C. Yan, *Materials Letters* 58 (2004) 352-356.
- [21].X. Yu, C. Zhou, X. He, Z. Peng, S. Yang, *Materials Letters*, 58 (2004) 1087-1091.
- [22].N. M. Son, L. T. T. Vien, L. V. K. Bao, N. N. Trac, *J. Physics*, Conference Series 187 (2009) 012017
- [23].H. N. Luitel, T. Watari, T. Torikai, M. Yada, *Optical Materials*, 31 (2009) 1200–1204.
- [24].T. Katsumata, S. Toyomane, A. Tonegawa, Y. Kanai, U. Kaneyama, K. Shakuno, R. Sakai, S. Komuro, T. Morikawa, *Journal of Crystal Growth*, 237–239 (2002) 361–366.
- [25].C. Chang, Z. Yuan, D. Mao, *Journal of Alloys and Compounds*, 415 (2006) 220–224.
- [26].Y. Xu, W. Peng, S. Wang, X. Xiang, P. Lu, *Mater. Chem. Phys.*, 98 (2006) 51.
- [27].I. C. Chen, T. M. Chen, *J. Mater. Res.*, 16 (2001) 644.
- [28].Z. X. Yuan, C. K. Chang, D. L. Mao, W. Ying, *J. Alloys and Compound*, 377 (2004) 268.

- [29].K. Tanaka, *J. App. Pysics*, 88 (2000) 4069.
- [30].A.G. Petrosyan, *J. Crystal Growth*, 139 (1994) 372-392.
- [31].N. Dubnikova: Sol-gel synthesis and characterization of lanthanide aluminium garnets, Institute of Chemistry, Center for Physical Sciences and Technology, Vilnius University, 2011
- [32].H. Wu, Y. Hu, Y. Wang, C. Fu, *Mater. Sci. Eng. B*, 172 (2010) 276.
- [33].M. N. Berberan-Santos, E. N. Bodunov, B. Valeur, *Chemical Physics*, 315 (2005) 171.
- [34].M. N. Berberan-Santos, E. N. Bodunov, B. Valeur, *Chemical Physics* 317 (2005) 57.
- [35].<http://www.sigmaaldrich.com/hungary.html> 2012-11-03

8. Köszönet nyilvánítás

Ezúton szeretnék köszönetet mondani az Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszék munkatársainak, akik biztosították a TDK dolgozatomhoz végzett kutatásaimhoz szükséges feltételeket.

Külön köszönetet érdemel Győri Zoltán tudományos segédmunkatás, aki végig sokat segített és támogatott munkám során. Szintén köszönetet érdemel Madarász Dániel PhD. hallgató a SEM felvételek elkészítéséért, valamint Tátrai Dávid PhD. hallgató a fotolumineszcencia mérésekben való közreműködéséért.