



You have downloaded a document from
RE-BUŚ
repository of the **University of Silesia in Katowice**

Title: Szkła wykazujące emisję światła białego

Author: Agata Górny

Citation style: Górny Agata. (2021). Szkła wykazujące emisję światła białego. Praca doktorska. Katowice : Uniwersytet Śląski

© Korzystanie z tego materiału jest możliwe zgodnie z właściwymi przepisami o dozwolonym użytku lub o innych wyjątkach przewidzianych w przepisach prawa, a korzystanie w szerszym zakresie wymaga uzyskania zgody uprawnionego.



UNIWERSYTET ŚLĄSKI
W KATOWICACH



Biblioteka
Uniwersytetu Śląskiego



Ministerstwo Nauki
i Szkolnictwa Wyższego

UNIwersYTET ŚLĄSKI
WYDZIAŁ NAUK ŚCISŁYCH I TECHNICZNYCH
INSTYTUT CHEMII



ROZPRAWA DOKTORSKA

Szkła wykazujące emisję światła białego

mgr inż. Agata Górny

Promotor: prof. dr hab. inż. Joanna Pisarska

Katowice 2021



Niniejsza praca została zrealizowana w ramach projektu badawczego
finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki (OPUS)

nr 2015/17/B/ST7/03730

*„Szklą i włókna aktywne dla emisji światła białego i promieniowania w zakresie
bliskiej podczerwieni przy 2000 nm”*

Szczególne podziękowania dla **Pani Promotor Profesor dr hab. inż. Joanny Pisarskiej**
za poświęcony czas, wsparcie, wyrozumiałość
oraz za udzielenie wszechstronnej pomocy
w opracowaniu niniejszej pracy

Dziękuję **Pani dr Marcie Kuwik oraz Pani dr Natalii Pawlik**
za wspólną pracę, pomoc, a także za dodawanie otuchy
i rozmowy na bardziej i mniej naukowe tematy

Pragnę również podziękować **Moim Kochanym Rodzicom**,
dzięki którym miałam możliwość kształcenia,
zdobywania cennej wiedzy oraz realizowania swoich pasji
Dziękuję za wsparcie przez te wszystkie lata

Wielkie podziękowania składam **mojemu mężowi Łukaszowi**,
za cierpliwość i wytrwałość, a także ogromną motywację,
wsparcie oraz nieustanną wiarę w moje możliwości
nawet wtedy, gdy sama w siebie wątpiałam

Bez Was nie osiągnęłabym tego wszystkiego
Dziękuję

***„Człowiek jest wielki nie przez to co posiada, lecz przez to kim jest;
nie przez to, co ma, lecz przez to, czym dzieli się z innymi”***

Jan Paweł II

Spis treści

1.	WPROWADZENIE	1
2.	PRZEGLĄD LITERATUROWY	4
2.1.	Charakterystyka szkieł nieorganicznych pojedynczo domieszkowanych jonami lantanowców.....	4
2.2.	Charakterystyka szkieł nieorganicznych podwójnie domieszkowanych jonami lantanowców	30
2.2.1.	Charakterystyka szkieł podwójnie domieszkowanych jonami metali przejściowych i lantanowców	44
2.3.	Charakterystyka szkieł nieorganicznych potrójnie domieszkowanych jonami lantanowców	52
3.	CEL I ZAKRES PRACY	63
4.	CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA	64
4.1.	Synteza szkieł	64
4.2.	Metody badawcze	73
5.	ANALIZA WYNIKÓW BADAŃ WŁASNYCH	74
5.1.	Charakterystyka emisyjna szkieł germanianowych	74
5.1.1.	Szklą germanianowe pojedynczo domieszkowane jonami lantanowców	74
5.1.2.	Szklą germanianowe podwójnie domieszkowane jonami lantanowców	89
5.1.3.	Szklą germanianowe potrójnie domieszkowane jonami lantanowców	113
5.2.	Charakterystyka emisyjna szkieł germanianowo-boranowych	120
5.3.	Charakterystyka emisyjna szkieł boranowych	125
5.3.1.	Szklą boranowe w funkcji stężenia modyfikatora	125
5.3.2.	Szklą boranowe zawierające PbO w funkcji matrycy szklistej	135
5.3.3.	Szklą boranowe w funkcji PbX_2 ($X = F, Cl, Br$)	139
5.3.4.	Szklą boranowe po wygrzewaniu	142
6.	PODSUMOWANIE	146
7.	DOROBEK NAUKOWY	148
7.1.	Publikacje zamieszczone w czasopismach z listy filadelfijskiej	148
7.2.	Wykaz prezentacji przedstawionych podczas konferencji naukowych	151
7.3.	Zgłoszenia patentowe	153
8.	LITERATURA	154

1. WPROWADZENIE

Szkła nieorganiczne domieszkowane pierwiastkami ziem rzadkich są materiałami stosowanymi w szeroko pojętej optoelektronice, między innymi w laserach, światłowodach oraz wzmacniaczach optycznych [1-4]. W ostatnich latach badania koncentrują się nie tylko na poszukiwaniu nowych materiałów luminescencyjnych w zakresie bliskiej podczerwieni, ale także pojawia się ogromne zainteresowanie urządzeniami optycznymi emitującymi światło białe [5-7]. Coraz więcej uwagi poświęca się rozwojowi materiałów emitujących białe światło wykorzystywanych głównie do produkcji diod elektroluminescencyjnych (LED), zamiast tradycyjnych żarówek, czy lamp fluorescencyjnych. Białe diody LED są bardzo atrakcyjne ze względu na oszczędność energii [8, 9], mały rozmiar [10], niezawodność [11], przyjazność dla środowiska (brak zawartości rtęci), a także wydłużony czas pracy w porównaniu do tradycyjnych świetlówek [12-15]. Zazwyczaj w produkcji diod LED wykorzystuje się dwa lub trzy luminofory emitujące różne barwy promieniowania, których połączenie umożliwia emisję światła białego. Wiele materiałów wykorzystywanych w produkcji diod LED opartych jest na domieszkowaniu matrycy dwoma lub trzema luminoforami. Wynikiem nałożenia ich pasm emisyjnych jest generacja światła białego. Szkła nieorganiczne domieszkowane jonami lantanowców są uznawane za alternatywę dla białych diod ze względu na emisję jednorodnego światła oraz lepszej stabilności termicznej materiału [16].

Dokonując przeglądu literaturowego można znaleźć wiele informacji na temat szkieł optycznych wykazujących białą emisję [17-20]. Szkła pojedynczo i podwójnie domieszkowane wybranymi jonami lantanowców mogą być dobrymi emiterami światła białego [21-24]. Szkła potrójnie domieszkowane pierwiastkami ziem rzadkich (RE) mogą także emitować światło białe. Ze względu na nakładanie się emisji czerwonej, zielonej, niebieskiej lub żółtej, pochodzącej od poszczególnych jonów RE^{3+} wprowadzonych do matrycy, możliwe jest otrzymanie światła białego [25, 26]. Istnieje także możliwość zaobserwowania procesu transferu energii pomiędzy jonami optycznie aktywnymi w matrycy szklistej, co dodatkowo umożliwia wygenerowanie białej emisji [27].

Szkła domieszkowane różnymi pierwiastkami ziem rzadkich stanowią bardzo dużą grupę materiałów, które dzięki swoim właściwościom mogą być wykorzystywane do otrzymywania światła białego. Wiele badań prowadzonych jest w celu określenia wpływu różnych czynników jak: rodzaj matrycy [28], stężenia domieszek [29], długość fali wzbudzenia [27])

na właściwości luminescencyjne, a także wartości parametrów takich jak współczynnik fluorescencji Y/B, współrzędne chromatyczności (CIE) oraz temperatura barwowa (CCT). Spośród wymienionych parametrów główną rolę odgrywają współrzędne chromatyczności, na podstawie których można dokonać oceny barwy emisji szkieł optycznych. Współrzędne te obliczane są na podstawie zarejestrowanego widma emisji oraz standardu chromatycznego wydanego przez Komisję Międzynarodową de l'Eclairage w 1931 roku (CIE1931) [30] poprzez dopasowywanie funkcji $x(\lambda)$, $y(\lambda)$, $z(\lambda)$ za pomocą następujących wzorów (1):

$$X = \int x(\lambda)P(\lambda)d\lambda, \quad [30]$$

$$Y = \int y(\lambda)P(\lambda)d\lambda, \quad [30] \quad (1)$$

$$Z = \int z(\lambda)P(\lambda)d\lambda, \quad [30]$$

gdzie X, Y i Z to wartości trójchromatyczne, dzięki którym otrzymuje się moc każdego z trzech kolorów podstawowych wymaganych do dopasowania do widmowej gęstości mocy $P(\lambda)$. Współrzędne CIE (x oraz y) można określić z wartości trójchromatycznych przy użyciu następującego wyrażenia (2):

$$x = \frac{X}{X+Y+Z}, \quad [31]$$

(2)

$$y = \frac{Y}{X+Y+Z}, \quad [31]$$

Uzyskane wyniki przedstawia się na wykresie chromatyczności (diagramie CIE), czyli obszarze który zawiera punkty odpowiadające wszystkim możliwym do zaobserwowania przez ludzkie oko barwom. Centralnym miejscem na diagramie jest punkt odpowiadający współrzędnym $x = 0,333$ i $y = 0,333$, powstałym ze zmieszania fal z całego zakresu widzialnego. Punkt ten jest standardem określającym światło białe [32]. Korzystając z obliczonych współrzędnych chromatyczności możliwe jest także dokonanie interpretacji temperatury otrzymanego promieniowania. Temperaturę barwową CCT można obliczyć za pomocą wcześniej otrzymanych współrzędnych CIE według wzoru empirycznego McCamy'ego (3):

$$CCT = 449n^3 + 3525n^2 + 6823,8n + 5520,33 \quad [33], \quad (3)$$

gdzie: $n = (x - x_e) / (y - y_e)$ oraz $x_e = 0,3320$, $y_e = 0,1858$.

Analizując otrzymane wyniki można dodatkowo wskazać jakie jest emitowane promieniowanie widzialne pod kątem barwy światła od zimnej do ciepłej. Niskie wartości CCT oznaczają cieplejsze światło (z poświatą żółto-czerwoną), z kolei wysokie wartości temperatury barwowej oznaczają bardziej zimne światło białe (o poświacie niebieskiej) [34].

Kolejnym ważnym parametrem jest tzw. czystość barwy CP (ang. Color Purity), którą określa poniższa zależność (4):

$$CP = \frac{\sqrt{(x-x_i)^2+(y-y_i)^2}}{\sqrt{(x_d-x_i)^2+(y_d-y_i)^2}} \quad (4)$$

gdzie: (x, y) , (x_d, y_d) i (x_i, y_i) są współrzędnymi chromatyczności, współrzędnymi dominującej długości fali badanej próbki i współrzędnymi dla światła białego (0.333, 0.333).

Istotnym aspektem jest określenie właściwości optycznych jak również współczynników Y/B (Dy^{3+}), CIE oraz CCT i CP decydujących o możliwościach zastosowania szkieł pojedynczo, podwójnie, a także potrójnie domieszkowanych wybranymi jonami lantanowców, jako emiterów światła białego. Interesujące jest ponadto zbadanie wpływu składu matrycy szklistej (w tym obecności modyfikatorów) oraz stężenia domieszek optycznie aktywnych na widzialną luminescencję jonów lantanowców. Równie ważne jest szczegółowe zbadanie procesów transferu energii wzbudzenia pomiędzy jonami pierwiastków ziem rzadkich oraz scharakteryzowanie parametrów określających zdolność otrzymanych materiałów do emisji światła białego. Zagadnieniom tym poświęcona jest niniejsza rozprawa doktorska.

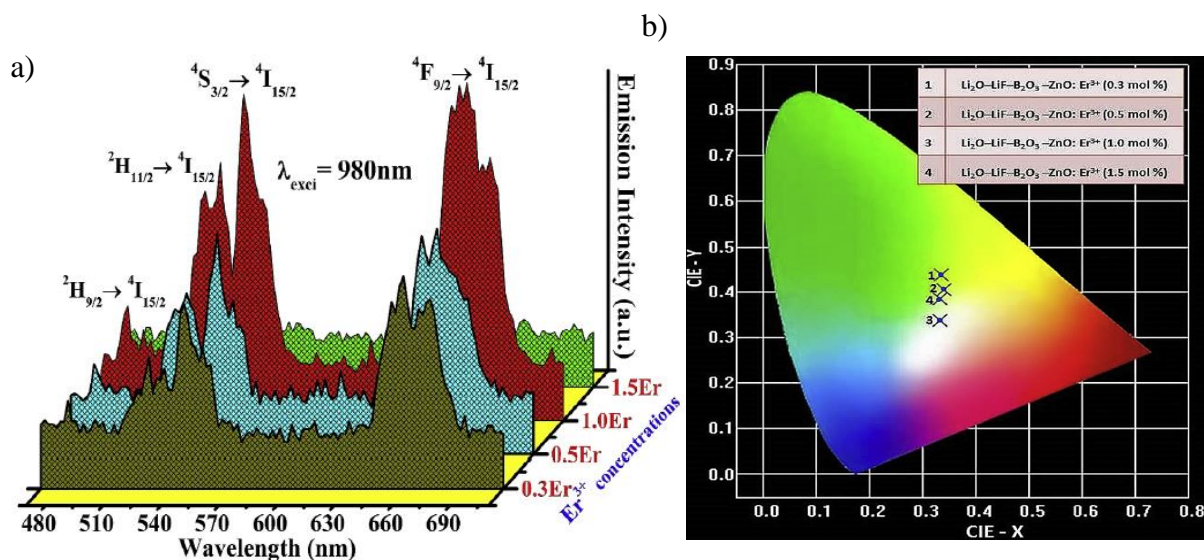
2. PRZEGLĄD LITERATUROWY

2.1. Charakterystyka szkieł nieorganicznych pojedynczo domieszkowanych jonami lantanowców

Szkła są stosowane jako matryce dla metali ziem rzadkich (RE). Są interesującym materiałem do badań ze względu na ich szerokie zastosowania, do których należą między innymi lasery o dużej mocy, czujniki i urządzenia wykorzystywane w komunikacji optycznej. Ostatnio bardzo często uwaga naukowców skupia się na badaniach szkieł i ich właściwości luminescencyjnych pod kątem emisji światła białego. Właściwości te można modyfikować poprzez zmianę składników i/lub stężenia jonów aktywatora w matrycy szklistej.

Badania dotyczące luminescencji związanej ze światłem białym są prowadzone z wykorzystaniem różnych pierwiastków ziem rzadkich. Fluorkowe szkło boranowo-litowe domieszkowane pojedynczo jonami Er^{3+} pokazuje, że parametry charakteryzujące światło białe zmieniają się w zależności od stężenia domieszki optycznie czynnej [35].

Dla fluorkowego szkła boranowo-litowego domieszkowanego pojedynczo jonami Er^{3+} zaobserwowano czerwoną i zieloną emisję, a także słabo intensywną emisję niebieską. Na widmach emisyjnych zaobserwowano pasma położone przy 483 nm, 523 nm, 544 nm oraz 659 nm związane odpowiednio z przejściami elektronowymi z wyżej leżących stanów wzbudzonych $^2\text{H}_{9/2}$, $^2\text{H}_{11/2}$, $^4\text{S}_{3/2}$, $^4\text{F}_{9/2}$ do stanu podstawowego $^4\text{I}_{15/2}$ jonów Er^{3+} . Zauważono, że intensywność emisji zielonej i czerwonej znacznie wzrasta, gdy próbki były domieszkowane od 0,3% mol do 1,0% mol jonów Er^{3+} . W przypadku próbki zawierającej największe stężenie jonów erbu (1,5% mol) intensywność emisji dla poszczególnych pasm uległa zmniejszeniu [35].

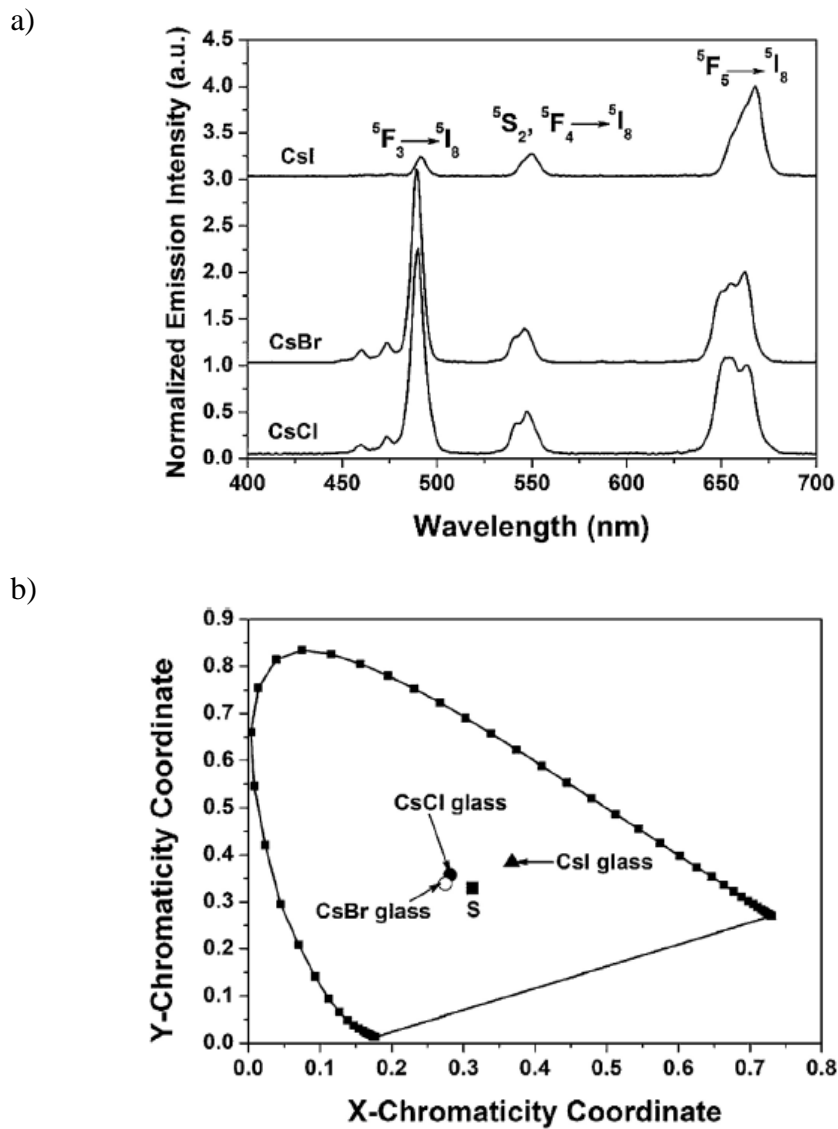


Rys.1. Widma emisji (a) oraz diagram CIE (b) dla szkła na bazie $\text{Li}_2\text{O-LiF-B}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ pojedynczo domieszkowanego jonami Er^{3+} [35].

Na podstawie zmierzonych widm emisji dla próbek szkła na bazie $\text{Li}_2\text{O-LiF-B}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ pojedynczo domieszkowanego jonami Er^{3+} obliczono współrzędne chromatyczności CIE. W zależności od stężenia jonów erbu w badanych układach wartości x oraz y różniły się między sobą. Wartości współrzędnych CIE zbliżone do standardowego punktu światła białego (0,333; 0,333) zauważono dla próbki szkła domieszkowanej 1,0% mol jonów erbu. Wartości te wynosiły odpowiednio $x = 0,3324$ oraz $y = 0,3379$ [35]. Diagram CIE dokładnie obrazuje zmianę wartości współrzędnych chromatyczności w zależności od stężenia domieszki optycznie czynnej w matrycy szklistej (Rys.1b). Obliczone wartości temperatury barwowej CCT wynosiły pomiędzy 5200 K a 5600 K. W przypadku układu zawierającego 1,0% mol jonów Er^{3+} obliczona wartość CCT wynosiła 5520 K i jest bardzo zbliżona do temperatury charakteryzującej idealne światło białe [35]. Uzyskane wartości CCT znajdują się w obszarze zimnego światła białego, co stwarza możliwość zastosowania otrzymanych układów szklistych do produkcji diod W-LED wykorzystywanych w celach oświetleniowych.

J. Zhang ze współpracownikami [36] prowadzili badania dla szkieł chalcogenkowych pojedynczo domieszkowanych jonami holmu. Zsyntezowali układy szkliste zawierające różne halogenki cezu oraz 0,3% mol jonów Ho^{3+} jako domieszkę optycznie czynną. Badając

właściwości luminescencyjne zarejestrowali widma emisji dla próbek szkieł z CsI, CsBr oraz CsCl przy wzbudzeniu $\lambda_{exc} = 900$ nm. Na uzyskanych widmach (Rys.2a), niezależnie od wprowadzonego do matrycy halogenku, zaobserwowano trzy pasma w zakresie widzialnym związane z przejściami elektronowymi ${}^5F_3 \rightarrow {}^5I_8$ (489 nm), ${}^5S_2, {}^5F_4 \rightarrow {}^5I_8$ (546 nm), ${}^5F_5 \rightarrow {}^5I_8$, ${}^5F_3 \rightarrow {}^5I_7$ (660 nm) charakterystycznymi dla jonów holmu.



Rys.2. Widma emisji (a) oraz diagram CIE (b) dla szkieł chalcogenkowych pojedynczo domieszkowanych jonami Ho^{3+} [36].

Otrzymane widma zostały znormalizowane w stosunku do pasma leżącego przy 660 nm związanego z czerwoną emisją. Jak widać na Rys. 2a intensywność pasma przy 489 nm odpowiadającego przejściu $^5F_3 \rightarrow ^5I_8$ jest najwyższa w przypadku próbek zawierających w swoim składzie CsCl oraz CsBr. Korzystając ze standardowej metody wyznaczania współrzędnych chromatyczności [37] obliczono wartości CIE dla badanych układów szklistych. Dla szkieł z dodatkiem CsCl oraz CsBr otrzymano światło białe cechujące się odpowiednio współczynnikami równymi ($x = 0,2814$; $y = 0,3574$) oraz ($x = 0,2744$; $y = 0,3385$) zbliżonymi do naturalnego światła słonecznego ($x = 0,3128$; $y = 0,3292$) [38]. Wartości CIE dla szkła z CsI wynosiły ($x = 0,3646$; $y = 0,3845$) i znajdowały się w obszarze żółtym na diagramie CIE (Rys.2b) [36].

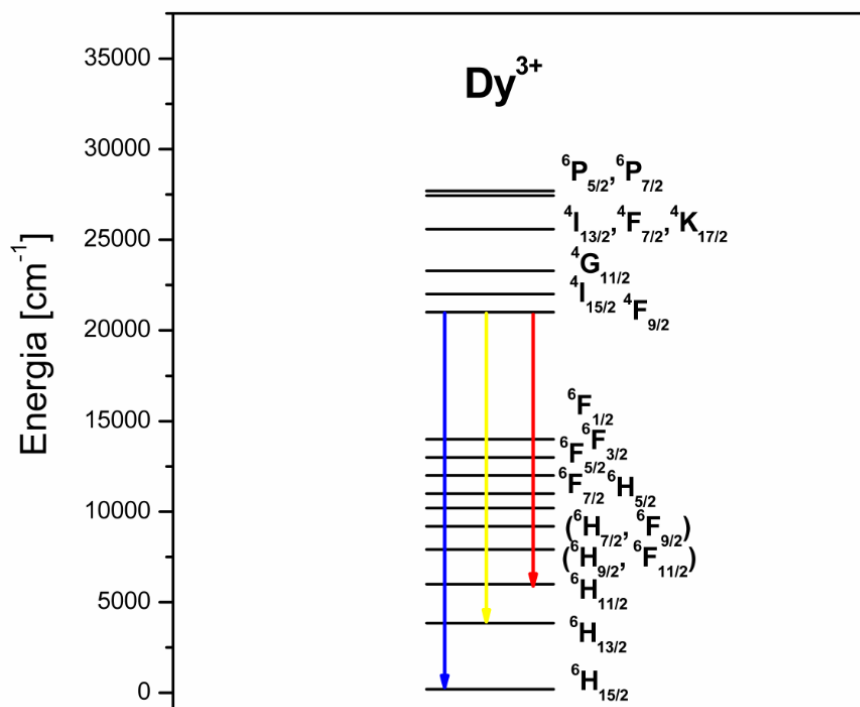
Współdomieszkowanie szkieł nieorganicznych pozwala na otrzymanie wydajniejszych źródeł światła białego charakteryzującego się wartościami współczynników chromatyczności CIE znajdujących się bliżej obszaru $x = 0,333$ i $y = 0,333$. Możliwość zachodzenia procesów transferu energii pomiędzy jonami optycznie aktywnymi dodatkowo wspomaga generowanie światła białego w szklach nieorganicznych.

Białe diody LED odgrywają kluczową rolę w technologiach oświetleniowych. W ostatnich latach bardzo dużą uwagę zwraca się na wymianę istniejących świetlówek oraz żarówek na diody elektroluminescencyjne ze względu na ich niski koszt produkcji, wysoką niezawodność, nieszkodliwość dla środowiska, niskie zużycie energii oraz dłuższą żywotność [39]. Materiały zawierające jony pierwiastków ziem rzadkich są potencjalnymi kandydatami mogącymi znaleźć zastosowanie w takich właśnie rozwiązaniach. Alternatywnym sposobem wydaje się być użycie układów pojedynczo domieszkowanych jonami dysprozu, dzięki odpowiedniej optymalizacji stosunku intensywności pasma żółtego do pasma niebieskiego (Y/B), co w konsekwencji pozwala na otrzymanie współrzędnych chromatyczności charakteryzujących białą emisję.

Spośród szkieł pojedynczo domieszkowanych jonami lantanowców najwięcej uwagi poświęca się matrycom szklistym zawierającym jony dysprozu. Różne układy szkliste zawierające jony Dy^{3+} mogą być także obiecującymi emiterami światła białego ze względu na obecność pasm w zakresie niebieskim, żółtym oraz czerwonym (Rys.3). Emisja związana jest odpowiednio z przejściami z poziomu wzbudzonego $^4F_{9/2}$ na niżej leżące poziomy $^6H_{15/2}$, $^6H_{13/2}$ i $^6H_{11/2}$ [40-42]. Na podstawie przeprowadzonych badań można stwierdzić, że intensywność przejścia $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{15/2}$ w zakresie niebieskim słabo zależy od lokalnej symetrii matrycy szklistej (przejście dipolowo-magnetyczne). Z drugiej strony przejście $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{13/2}$

w zakresie światła żółtego związane jest z silnym wpływem symetrii lokalnej wokół jonów dysprozu (przejście dipolowo-elektryczne). Pasma pojawiające się na widmach przy około 662 nm odpowiadające przejściu ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{11/2}$ jest z reguły słabo-intensywne i niezależne od lokalnego otoczenia wokół jonów Dy^{3+} [43, 44].

W przypadku szkieł domieszkowanych jonami dysprozu na podstawie zarejestrowanych widm można obliczyć stosunek intensywności pasm emisji żółtej do niebieskiej (Y/B) będący ważnym parametrem spektroskopowym [45, 46]. Wartość współczynnika fluorescencji Y/B jest ściśle uzależniona od rodzaju matrycy szklistej co przedstawiono w poniższej tabeli.



Rys.3. Diagram energetyczny jonów dysprozu.

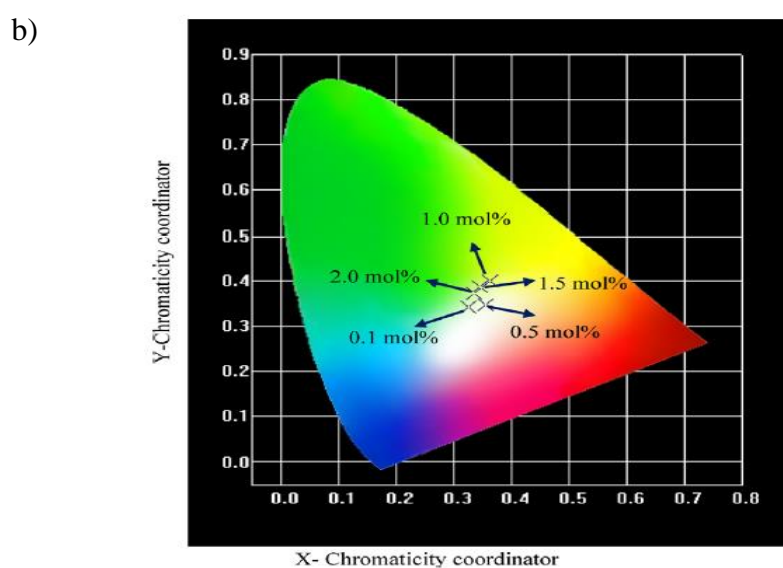
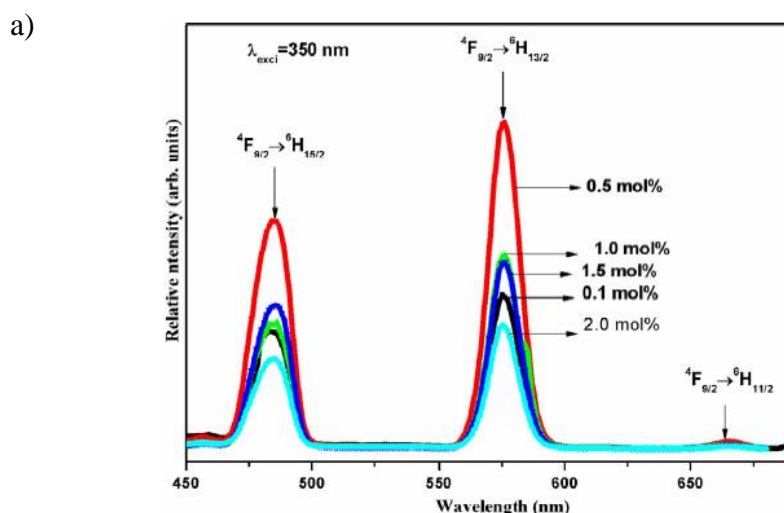
Tabela 1. Współczynniki chromatyczności CIE, wartości Y/B oraz temperatura barwowa CCT dla różnych matryc szklistych pojedynczo domieszkowanych Dy³⁺ [45-60].

<i>Matryca szklista</i>	<i>Y/B</i>	<i>CIE</i> (x / y)	<i>CCT</i> [K]	<i>Literatura</i>
krzemianowa	1,959	(0,381 0,434)	-	[45]
Li ₂ B ₄ O ₇	0,984	(0,345 0,374)	-	[46]
fluorkowo-boranowa	1,24	(0,332 0,376)	-	[47]
ołowiowo-fosforanowa	4,50	(0,45 0,46)	-	[48]
PbO- H ₃ BO ₃ -TiO ₂ -AlF ₃	2,49	(0,397 0,427)	-	[49]
P ₂ O ₅ -K ₂ O-Al ₂ O ₃ -PbF ₂ -Na ₂ O	0,63	(0,31 0,34)	-	[50]
fosforanowa	1,99	(0,39 0,44)	-	[51]
fluorowo-fosforanowa	1,55	(0,37 0,41)	-	[51]
SiO ₂ -Al ₂ O ₃ -CdF ₂ -PbF ₂	1,05	(0,34 0,39)	-	[52]
ZnO-B ₂ O ₃ -P ₂ O ₅	1,21	(0,36 0,41)	-	[53]
Na(PO ₃) ₆ -KHPO ₄ -TiO ₂ -MgCl ₂	1,20	(0,32 0,35)	-	[54]
litowo-boranowa	1,1284	(0,33 0,37)	5441	[55]
Li ₂ O-Gd ₂ O ₃ -SiO ₂ -B ₂ O ₃	1,41	(0,36 0,40)	4450	[56]
cynkowo-fosforanowa	0,92	(0,321 0,370)	5944	[57]
B ₂ O ₃ -WO ₃ -ZnO-Li ₂ O-Na ₂ O	3,29	(0,422 0,448)	3574	[58]
B ₂ O ₃ - Bi ₂ O ₃ - Na ₂ O-CaF ₂	2,046	(0,378 0,388)	4144	[59]
tellurynowa	-	(0,38 0,43)	4188	[60]

Obiecującymi materiałami domieszkowanymi jonami dysprozu, które można zastosować w urządzeniach w celu generacji światła białego mogą być matryce boranowe [47, 55, 56], a także matryce na bazie $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CdF}_2\text{-PbF}_2$ [52], dla których stosunek Y/B oscyluje w granicach jedności. Wyższe wartości stosunku emisji żółtej do niebieskiej zaobserwowano w przypadku matryc fosforanowych [48, 51], co w konsekwencji niekorzystnie wpływa na otrzymanie światła białego.

Porównanie wartości współczynników chromatyczności oraz wartości CCT dla różnych matryc szklanych przedstawiono w Tabeli 1. W przypadku szkieł na bazie $\text{B}_2\text{O}_3\text{-WO}_3\text{-ZnO-Li}_2\text{O-Na}_2\text{O}$ współczynniki CIE znacznie różnią się od standardu światła białego [58]. Jednak dla szkieł litowo-boranowych [55], czy szkieł na bazie $\text{P}_2\text{O}_5\text{-K}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-PbF}_2\text{-Na}_2\text{O}$ [50] wartości te na diagramie chromatyczności znajdują się w obszarze światła białego. Wczesniejsze badania pokazują, że interesujące właściwości związane z emisją światła białego zależą nie tylko od rodzaju matrycy szklanej [45-60]. Istotny wpływ na wartości parametrów określających białą emisję ma także stężenie jonów dysprozu [61], a także zawartość modyfikatorów w matrycy szklanej [62].

K. Brahmachary oraz współpracownicy [63] badali szkła fosforanowe pojedynczo domieszkowane różnym stężeniem jonów Dy^{3+} pod kątem zastosowania tych układów jako emiterów światła białego. Rys.4a przedstawia zarejestrowane widma emisji dla zsyntezowanych próbek szklanych przy wzbudzeniu 350 nm. Na podstawie zaobserwowanych na widmie charakterystycznych pasm związanych z emisją promieniowania z poziomu wzbudzonego $^4\text{F}_{9/2}$ jonów dysprozu potwierdzono wpływ stężenia domieszki optycznie czynnej na właściwości luminescencyjne badanych układów. Największą intensywność pasm emisji otrzymano dla próbki szkła zawierającej 0,5% mol jonów Dy^{3+} . W miarę wzrostu stężenia jonów dysprozu od 1,0% mol zauważono, że następuje spadek intensywności pasm odpowiedzialnych za emisję niebieską oraz żółtą. Obliczono także stosunek intensywności pasma żółtego do niebieskiego i najmniejszą wartość Y/B (najbliższą jedności) uzyskano dla szkła domieszkowanego 1,5% mol jonów dysprozu.

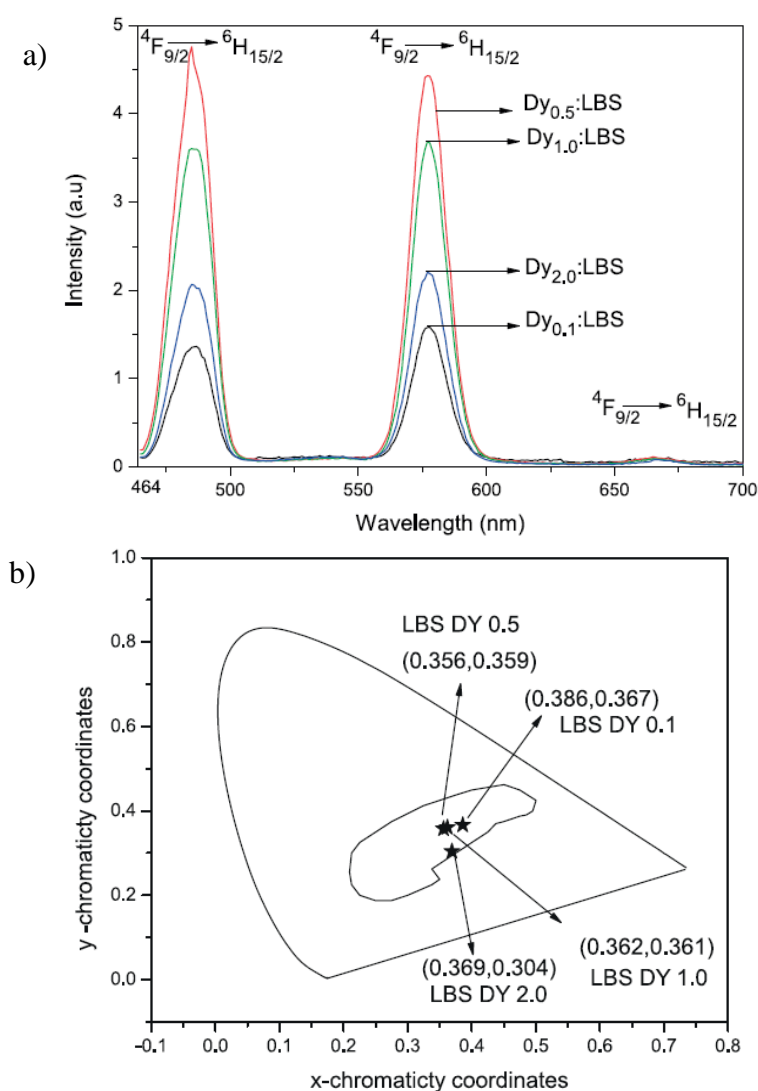


Rys.4. Widma emisji (a) oraz diagram CIE (b) dla szkieł fosforanowych pojedynczo domieszkowanych jonami Dy^{3+} [63].

Diagram CIE (Rys.4b) przedstawia wpływ stężenia domieszki optycznie czynnej na wartości współrzędnych chromatyczności w matrycy fosforanowej. Najbliżej obszaru białego znajdują się współrzędne wyliczone dla próbek, w których stężenie jonów dysprozu było niskie (0,1% mol oraz 0,5% mol). Spośród wszystkich zbadanych matryc szklanych emisję czystego światła białego wykazuje szkło domieszkowane 0,5% mol jonów Dy^{3+} .

Innym przykładem pokazującym jak ważnym czynnikiem jest stężenie domieszki optycznie czynnej na możliwość zaobserwowania białej luminescencji są szkła boranowo-krzemianowe pojedynczo domieszkowane jonami dysprozu [64]. Widma emisji dla

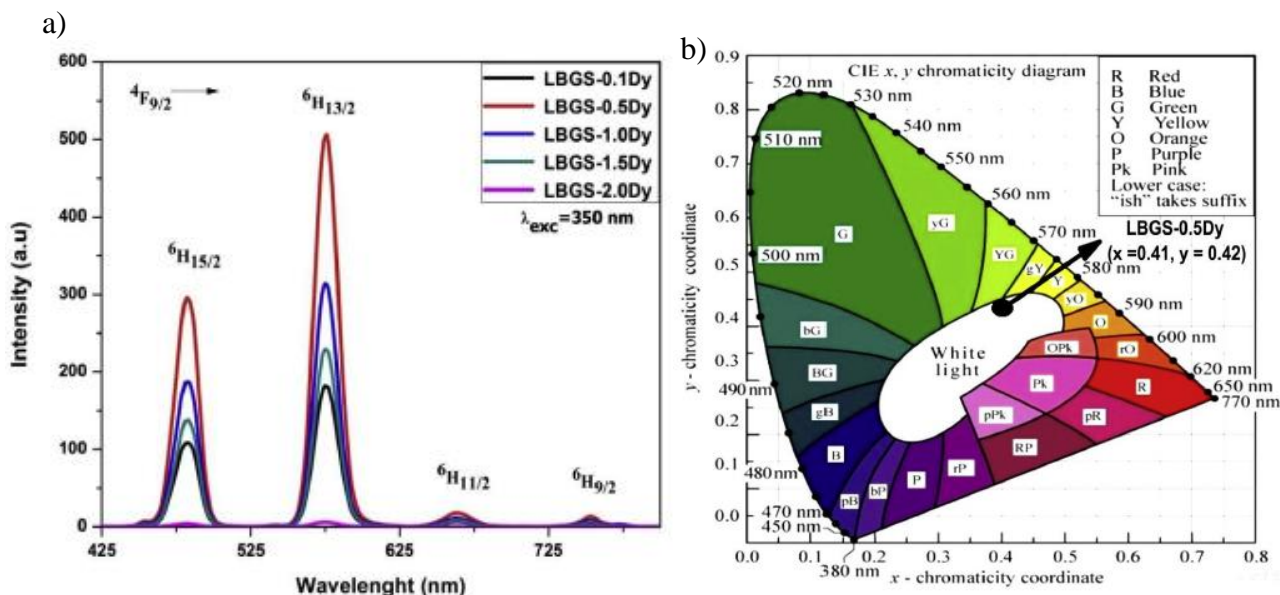
zsyntezowanych próbek szklistych przedstawiono na Rys. 5a. Zanotowano trzy pasma położone przy 485 nm, 577 nm oraz 665 nm odpowiadające przejściom elektronowym ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$ ($J=15, 13, 11$). Wśród wszystkich pasm emisyjnych pasma związane z emisją niebieską (485 nm) i żółtą (577 nm) są bardziej intensywne niż pasmo charakterystyczne dla emisji czerwonej (665 nm). Największą intensywność uzyskano dla szkła zawierającego 0,5% mol Dy^{3+} . Dalszy wzrost stężenia jonów dysprozu spowodował spadek intensywności obu pasm. Wygaszanie luminescencji było stopniowe, a wzrost stężenia nie zmieniał wzajemnego stosunku intensywności pasma niebieskiego (485 nm) i żółtego (577 nm) [64].



Rys.5. Widma emisji (a) oraz diagram CIE (b) dla szkieł boranowo-krzemianowych pojedynczo domieszkowanych jonami Dy^{3+} [64].

Opierając się na danych otrzymanych podczas pomiaru widm dla szkieł boranowo-krzemianowych pojedynczo domieszkowanych jonami Dy^{3+} obliczono współrzędne chromatyczności, które naniesiono na diagram CIE (Rys.5b). Współrzędne wynosiły odpowiednio (0,386; 0,367), (0,356; 0,358), (0,362; 0,361), (0,369; 0,304) dla szkieł zawierających 0,1% mol, 0,5% mol, 1,0% mol oraz 2,0% mol jonów Dy^{3+} . Jak widać na powyższym rysunku wszystkie uzyskane wartości leżą w obszarze charakterystycznym dla światła białego [64].

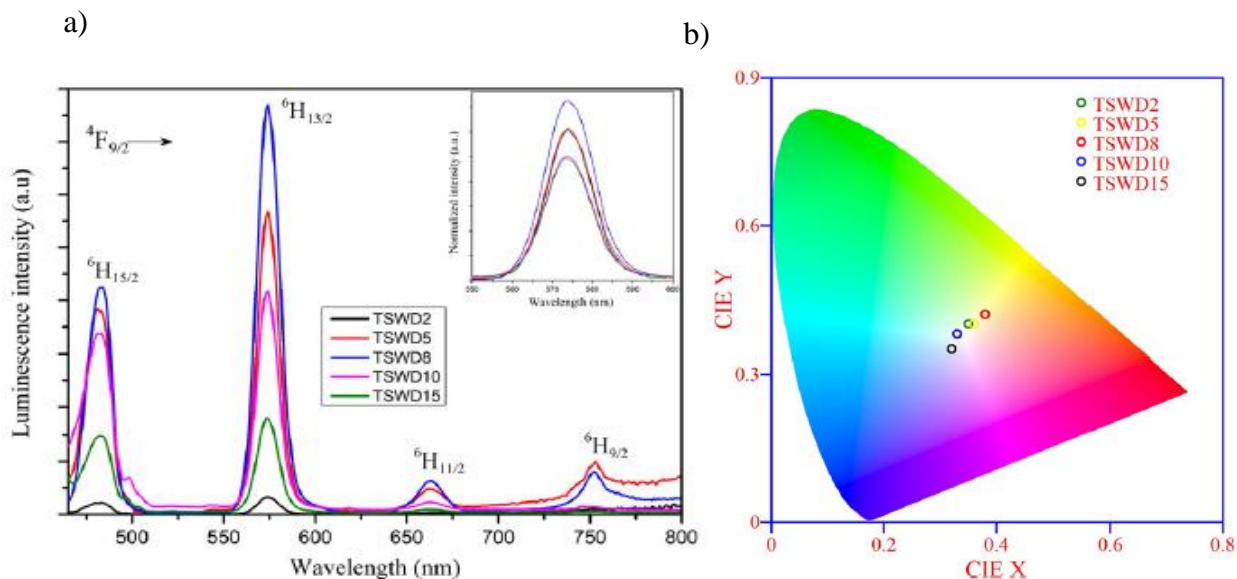
I. Khan wraz ze współpracownikami [65] badali szkło na bazie $Li_2O-BaO-Gd_2O_3-SiO_2$ zawierające jony dysprozu. Rys.6a przedstawia widma emisji dla próbek szkieł domieszkowanych różnym stężeniem jonów Dy^{3+} . Wszystkie widma zarejestrowano przy wzbudzeniu falą o długości 350 nm w zakresie od 425 nm do 800 nm. Zauważono podobną zależność jak we wcześniej opisanych przykładach. Największą intensywność zaobserwowano dla szkła zawierającego 0,5% mol jonów dysprozu. Wykonano także analizę parametrów charakteryzujących światło białe. Stosunek intensywności pasma żółtego do niebieskiego rośnie do stężenia 0,5% mol jonów Dy^{3+} ($Y/B = 1,7$), po czym maleje do wartości 1,6 dla szkła domieszkowanego 2,0% mol jonów dysprozu. Różnice w obliczonych wartościach Y/B nie są jednak zbyt duże w stosunku do wzrostu stężenia jonów Dy^{3+} .



Rys.6. Widma emisji (a) oraz diagram CIE (b) dla szkieł krzemianowych pojedynczo domieszkowanych jonami Dy^{3+} [65].

Obliczono także wartości CIE dla wszystkich badanych próbek szklistych na bazie $\text{Li}_2\text{O}-\text{BaO}-\text{Gd}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$. Niezależnie od stężenia jonów dysprozu w matrycy otrzymano takie same wartości współrzędnych $x = 0,41$ oraz $y = 0,42$ (Rys. 6b). Współrzędne chromatyczności znajdują się w obszarze światła białego, chociaż odbiegają od standardowych współrzędnych określających białą emisję (0,333; 0,333). Jakość oraz barwę światła określono przy pomocy skorelowanej temperatury barwowej (CCT). W zależności od stężenia domieszki optycznie czynnej w matrycy wartość CCT wahała się od 3500 K do 6500 K [65].

V. Himamaheswara Rao wraz ze współpracownikami [66] prowadzili badania dotyczące wpływu stężenia jonów Dy^{3+} w szkle tellurowym. Właściwości luminescencyjne dla badanych układów szklistych zawierających 0,2, 0,5, 0,8 oraz 1,0% mol jonów dysprozu zostały określone na podstawie widm emisyjnych zarejestrowanych w zakresie 465-800 nm przy wzbudzeniu próbek falą o długości 453 nm (Rys. 7a). Wszystkie uzyskane widma wykazują dwa intensywne pasma emisyjne jonów dysprozu, jedno pasmo znajdujące się przy 484 nm (przejście ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{15/2}$), a drugie pasmo leżące przy 574 nm (przejście ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{13/2}$).



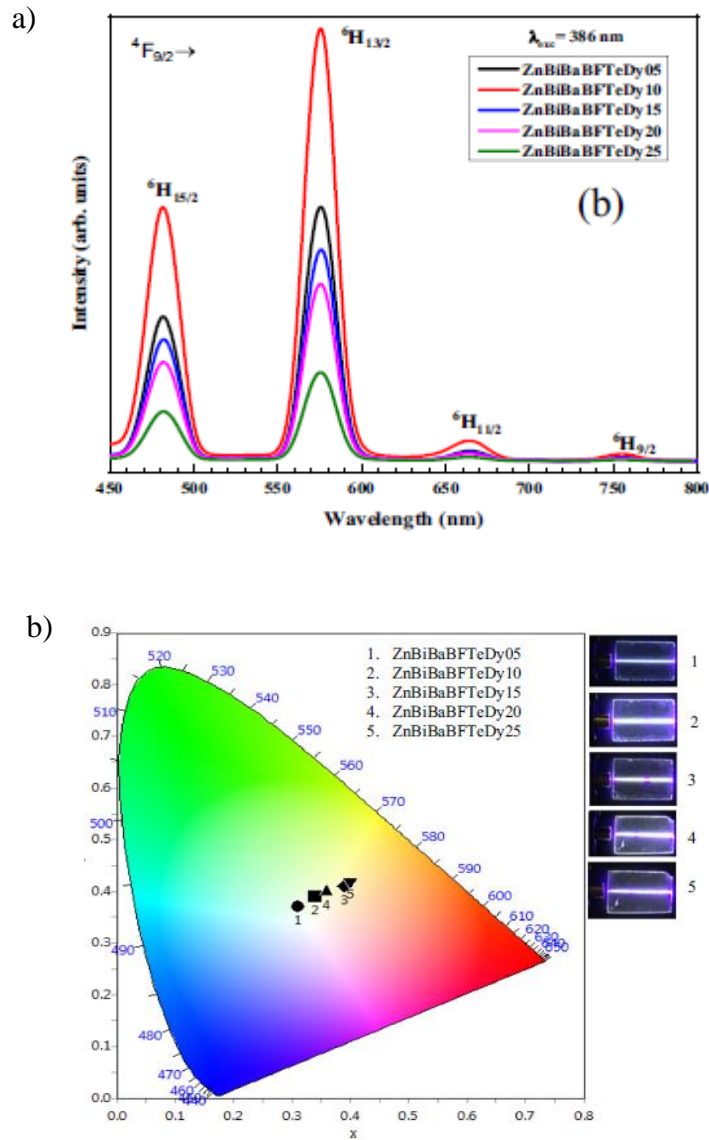
Rys. 7. Widma emisji (a) oraz diagram CIE (b) dla szkieł tellurowych pojedynczo domieszkowanych jonami Dy^{3+} [66].

Można także zaobserwować dwa mniej intensywne pasma emisyjne związane z przejściami elektronowymi ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{11/2}$ (663 nm) oraz ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$ (752 nm). Na podstawie otrzymanych wyników badań stwierdzono, że intensywność pasm emisji rośnie wraz ze wzrostem stężenia jonów Dy^{3+} do 0,8% mol, a następnie maleje przy wprowadzeniu do matrycy większej ilości tlenku dysprozu (1,0% oraz 1,5% mol) [66]. W literaturze zjawisko to określane jest jako stężeniowe wygaszanie luminescencji. Średnia odległość między jonami dysprozu maleje wraz ze wzrostem stężenia tego lantanowca, co powoduje wzrost udziału relaksacji niepromienistej i transferu energii pomiędzy jonami Dy^{3+} [67]. Z tego powodu ulega zmniejszeniu intensywność pasm emisji przy wyższych stężeniach jonów Dy^{3+} (większych niż 0,8% mol). Zmiana stężenia jonów Dy^{3+} nie powoduje zmian położenia pasm, ani profilu widma emisji.

Wykazano, że uzyskane współrzędne x oraz y zmieniają się wraz ze wzrostem stężenia jonów Dy^{3+} wynosząc odpowiednio (0,35; 0,40), (0,36; 0,40), (0,38; 0,42), (0,33; 0,38), (0,32; 0,35) dla próbek zawierających 0,2; 0,5; 0,8; 1,0; 1,5% mol jonów dysprozu, co przedstawiono na diagramie CIE (Rys.7b) [66]. Wszystkie wyznaczone wartości współczynników CIE znajdują się w obszarze światła białego, jednak w przypadku szkieł tellurowych domieszkowanych większym stężeniem tlenku dysprozu (1,0 oraz 1,5% mol) wartości te zlokalizowane są najbliżej punktu centralnego ($x = 0,333$, $y = 0,333$), co sugeruje potencjalne zastosowanie tych układów jako materiałów emitujących światło białe. Oceniona została także jakość emitowanego światła na podstawie wyznaczonej skorelowanej temperatury barwowej CCT przy wykorzystaniu przybliżenia McCamy'ego [68]. Zaobserwowano spadek wartości temperatury wraz ze wzrostem stężenia domieszki optycznie czynnej do wartości 0,8% mol, a następnie wzrost przy wyższych stężeniach aktywatora. Wartość CCT otrzymana dla szkła tellurowego zawierającego 1,0% mol jonów dysprozu była zbliżona do wartości odpowiadającej barwie światła słonecznego (5500 K).

Szkła nieorganiczne na bazie $ZnO-Bi_2O_3-BaF_2-B_2O_3-TeO_2$ domieszkowane pojedynczo jonami dysprozu mogą również znaleźć zastosowanie jako emitery światła białego [69]. W układach tych zbadano wpływ stężenia jonów domieszki optycznie czynnej na właściwości luminescencyjne oraz wartości parametrów charakterystycznych dla białej emisji. W pierwszej kolejności zarejestrowano widma emisji dla badanych układów domieszkowanych różnym stężeniem jonów dysprozu od 0,5% mol do 2,5% mol przy wzбудzeniu $\lambda_{exc} = 386$ nm (Rys.8a). Zaobserwowano cztery pasma emisyjne związane

z przejściami elektronowymi jonów Dy^{3+} z poziomu wzbudzonego $^4F_{9/2}$ na niżej leżące poziomy $^6H_{15/2}$ (481 nm), $^6H_{13/2}$ (575 nm), $^6H_{11/2}$ (665 nm), $^6H_{9/2}$ (756 nm). Kiedy stężenie jonów dysprozu wzrasta od 0,5% mol do 1,0% mol następuje wzrost intensywności pasm emisyjnych. Przy wyższych stężeniach jonów dysprozu (1,5, 2,0, 2,5% mol) obserwuje się stężeniowe wygaszanie luminescencji.



Rys.8. Widma emisji (a) oraz diagram CIE (b) dla szkieł na bazie $ZnO-Bi_2O_3-BaF_2-B_2O_3-TeO_2$ pojedynczo domieszkowanych jonami Dy^{3+} [69].

Współrzędne CIE uzyskane dla badanych próbek zaznaczono na diagramie (Rys.8b). Wartości CIE dla szkła domieszkowanego 1,0% mol jonów Dy^{3+} leżą bardzo blisko punktu, który odpowiada za emisję idealnie białego światła. Współrzędne x i y dla układów zawierających inne stężenie tego lantanowca przesuwają się na diagramie chromatyczności w kierunku obszaru żółtawo-czerwonego. Najkorzystniejszą wartość parametru Y/B (bliską jedności) otrzymano w przypadku szkła domieszkowanego 1,0% mol jonów dysprozu. Potwierdza to istnienie ścisłej korelacji pomiędzy parametrem Y/B (Dy^{3+}) a parametrami CIE związanymi z emisją światła białego ($x = 0,333$ i $y = 0,333$). Obliczono także temperaturę barwową CCT, której wartości mieszczą się w przedziale od 3997 K do 6385 K [69].

W tabelach poniżej zestawiono dla porównania przykłady innych szkieł tlenkowych (Tabela 2) i tlenkowo-fluorkowych (Tabela 3) pojedynczo domieszkowanych różnym stężeniem jonów dysprozu, wartości parametru Y/B, współrzędne chromatyczności CIE oraz temperaturę barwową CCT [64-66, 69-75]. Na podstawie zebranych danych można stwierdzić, że wszystkie parametry określające światło białe są zależne od stężenia jonów domieszki optycznie czynnej. Wyjątek stanowi szkło na bazie $Li_2O-BaO-Gd_2O_3-SiO_2$, w którym stężenie jonów optycznie czynnych nie ma wpływu na obliczone wartości współrzędnych chromatyczności: niezależnie od zawartości tlenku dysprozu wprowadzonego do matrycy szklistej wartości CIE były jednakowe i wynosiły (0,41; 0,42) [65].

Tabela 2. Współczynniki chromatyczności CIE, wartości Y/B oraz temperatura barwowa CCT dla różnych szkieł tlenkowych pojedynczo domieszkowanych różnym stężeniem jonów Dy³⁺ [65, 66, 70-72].

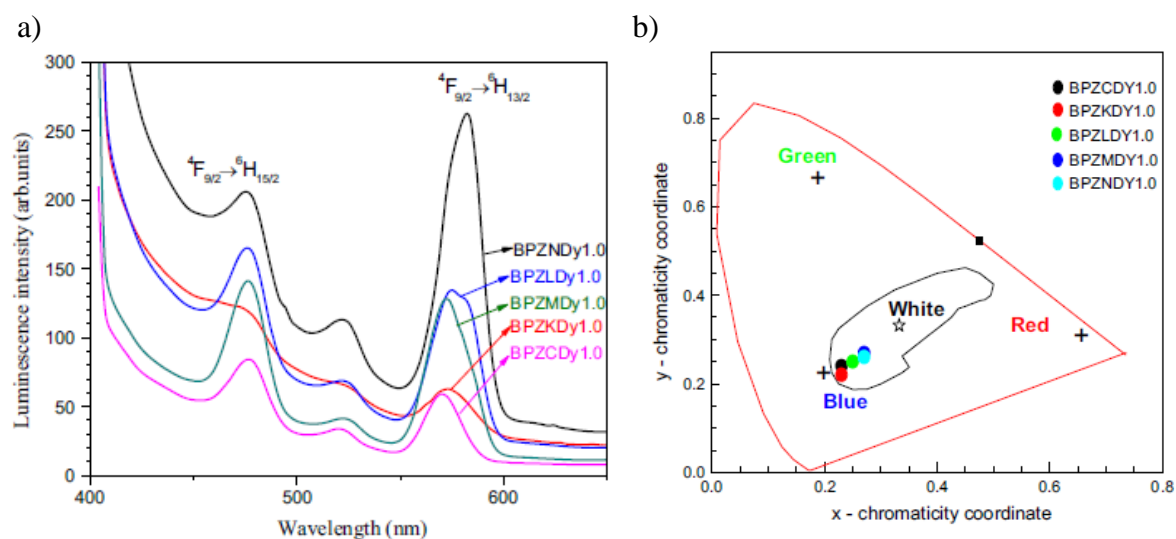
<i>Matryca szklista</i>	<i>Dy³⁺</i> <i>[% mol]</i>	<i>Y/B</i>	<i>CIE</i> <i>(x / y)</i>	<i>CCT</i> <i>[K]</i>	<i>Literatura</i>
Li ₂ O-BaO-Gd ₂ O ₃ -SiO ₂	0,1	1,66	(0,41 0,42)	-	[65]
	0,5	1,7	(0,41 0,42)	-	[65]
	1,0	1,68	(0,41 0,42)	-	[65]
	1,5	1,64	(0,41 0,42)	-	[65]
	2,0	1,6	(0,41 0,42)	-	[65]
TeO ₂ -Sb ₂ O ₃ -WO ₃	0,2	1,51	(0,35 0,40)	4971	[66]
	0,5	1,53	(0,36 0,40)	4687	[66]
	0,8	1,86	(0,38 0,42)	4265	[66]
	1,0	1,49	(0,33 0,38)	5591	[66]
	1,5	1,63	(0,32 0,35)	6039	[66]
BaO-B ₂ O ₃ -SiO ₂	0,1	1,04	(0,29 0,33)	7300	[70]
	0,5	1,12	(0,31 0,34)	6602	[70]
	1,0	1,12	(0,31 0,34)	6749	[70]
	1,5	1,13	(0,30 0,33)	7274	[70]
H ₃ BO ₃ -P ₂ O ₅ -Al ₂ O ₃ -PbO- Li ₂ CO ₃	0,1	1,500	(0,307 0,360)	6564	[71]
	0,25	1,281	(0,359 0,375)	4599	[71]
	0,5	1,339	(0,321 0,361)	5937	[71]
	1,0	0,945	(0,317 0,363)	6101	[71]
	2,0	0,974	(0,306 0,362)	6587	[71]
B ₂ O ₃ -GeO ₂ -Gd ₂ O ₃	0,25	2,20	(0,385 0,422)	4161	[72]
	0,50	2,23	(0,384 0,426)	4203	[72]
	1,0	2,25	(0,384 0,420)	4173	[72]

Tabela 3. Współczynniki chromatyczności CIE, wartości Y/B oraz temperatura barwowa CCT dla szkieł tlenkowo-fluorkowych pojedynczo domieszkowanych różnym stężeniem jonów Dy³⁺ [64, 69, 73-75].

<i>Matryca szklista</i>	<i>Dy³⁺ [% mol]</i>	<i>Y/B</i>	<i>CIE (x / y)</i>	<i>CCT[K]</i>	<i>Literatura</i>
H ₃ BO ₃ -PbO-SiO ₂ -Al ₂ O ₃ -LiF	0,1	1,09	(0,386 0,367)	-	[64]
	0,5	1,05	(0,359 0,359)	-	[64]
	1,0	0,96	(0,362 0,361)	-	[64]
	2,0	1,03	(0,369 0,304)	-	[64]
ZnO-Bi ₂ O ₃ -BaF ₂ -B ₂ O ₃ -TeO ₂	0,5	1,76	(0,312 0,371)	6385	[69]
	1,0	1,67	(0,342 0,390)	5258	[69]
	1,5	1,73	(0,391 0,412)	3997	[69]
	2,0	1,69	(0,362 0,403)	4688	[69]
	2,5	1,77	(0,402 0,421)	3846	[69]
B ₂ O ₃ -TeO ₂ -Li ₂ O-LiF-NaF	0,05	2,182	(0,37 0,42)	4420	[73]
	0,1	2,125	(0,38 0,43)	4188	[73]
	0,25	2,037	(0,39 0,43)	3912	[73]
	0,5	2,321	(0,37 0,43)	4465	[73]
	1,0	2,080	(0,37 0,43)	4465	[73]
	2,0	1,889	(0,39 0,45)	4034	[73]
SiO ₂ -B ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃ -NaF-ZnO	0,1	1,66	(0,376 0,402)	4247	[74]
	0,5	1,67	(0,374 0,397)	4298	[74]
	1,0	1,70	(0,376 0,399)	4407	[74]
	1,5	1,75	(0,378 0,401)	4212	[74]
	2,0	1,76	(0,365 0,381)	4464	[74]
	2,5	1,77	(0,377 0,398)	4220	[74]
H ₃ BO ₃ -H ₆ NO ₄ P-K ₂ CO ₃ -ZnF ₂ -Al ₂ O ₃	0,05	2,10	(0,40 0,42)	3556	[75]
	0,1	2,51	(0,42 0,43)	3084	[75]
	0,25	2,54	(0,43 0,44)	2914	[75]
	0,5	2,57	(0,42 0,44)	3180	[75]
	1,0	2,36	(0,42 0,43)	3084	[75]
	2,0	1,92	(0,42 0,44)	3180	[75]

Emisja światła białego może być uzyskana poprzez domieszkowanie układów szklistych różnym stężeniem domieszki optycznie czynnej, co potwierdzają wyżej opisane wyniki badań. Kolejnym sposobem na optymalizację układu pod kątem białej luminescencji jest dodanie metali ziem alkalicznych takich jak wapń, magnez, czy też bar, które mogą prowadzić do zmian strukturalnych w matrycy szklistej. Dzięki temu następuje modyfikacja właściwości układów bizmutowych [76, 77] oraz boranowo-bizmutowych [78-81].

V. A. Raj ze współpracownikami [82] szczegółowo analizowali wpływ modyfikatorów Li_2CO_3 , Na_2CO_3 , K_2CO_3 , Mg_2CO_3 , CaCO_3 na właściwości luminescencyjne oraz emisję światła białego w szklach na bazie $\text{H}_3\text{BO}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-ZnO-NaF}$ domieszkowanych jonami dysprozu (1,0% mol). Widma emisji dla badanych układów przedstawia Rys. 9a. Na widmach zaobserwować można dwa intensywne pasma odpowiadające emisji niebieskiej (476 nm) oraz emisji żółtej (574 nm), związanej z przejściami z poziomu ${}^4\text{F}_{9/2}$ na niżej leżące poziomy ${}^6\text{H}_{15/2}$ i ${}^6\text{H}_{13/2}$.



Rys.9. Widma emisji (a) oraz diagram CIE (b) dla szkieł na bazie $\text{H}_3\text{BO}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-ZnO-NaF}$ pojedynczo domieszkowanych jonami Dy^{3+} [82].

Z powyższych widm emisyjnych jonów dysprozu wynika, że intensywność przejścia dipolowo-elektrycznego (${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{13/2}$) jest większa niż intensywność emisji związana z przejściem dipolowo-magnetycznym (${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{15/2}$). Kształt pasma emisyjnego położonego przy 574 nm silnie zależy od składu matrycy szklistej, a dokładnie od modyfikatora

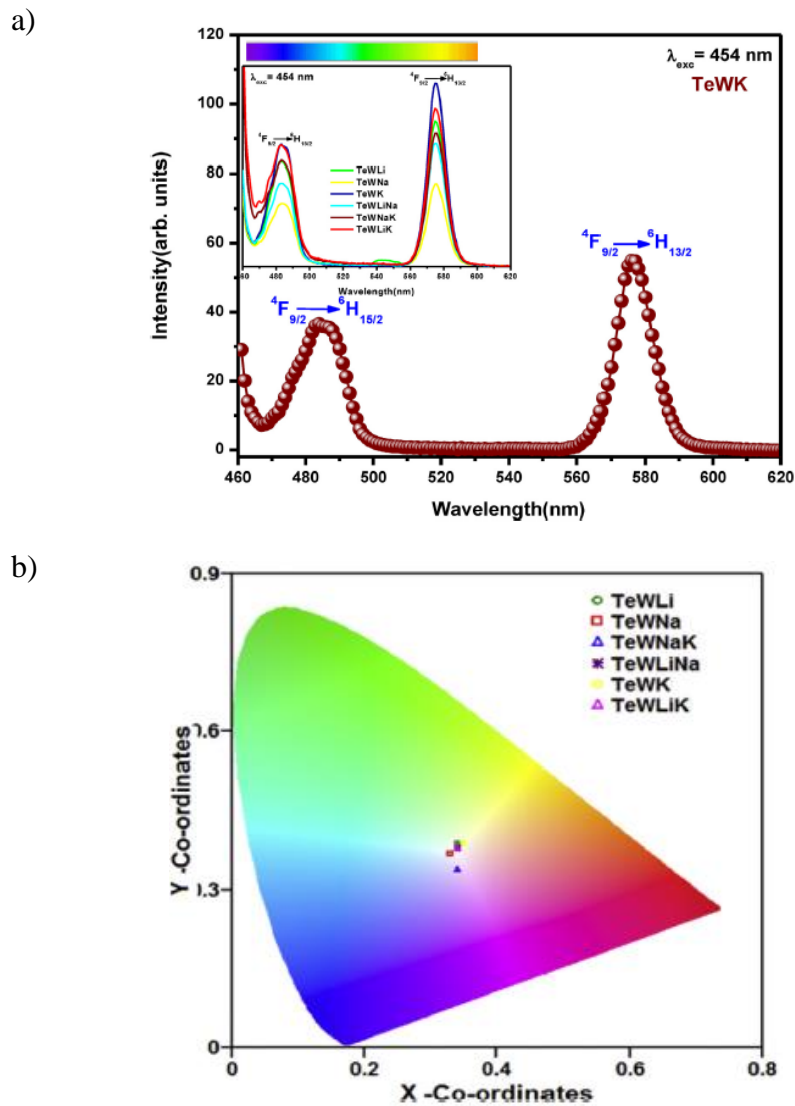
wprowadzonego do układu. Największą intensywność pasma emisji związanego z przejściem ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$ zaobserwowano w przypadku szkła zawierającego węglan sodu w matrycy szklistej (BPZNDy1). Na podstawie powyższego rysunku można także stwierdzić, że pasmo położone przy 574 nm poszerza się odpowiednio dla szkieł zawierających węglany litu (BPZLDy1), potasu (BPZKDy1), magnezu (BPZMDy1) i wapnia (BPZCDy1), w przeciwieństwie do matrycy z dodatkiem Na_2CO_3 . Z analizy widm wynika, że wprowadzenie węglanów pierwiastków drugiej grupy okresowej (MgCO_3 i CaCO_3) powoduje poszerzenie pasma emisyjnego w zakresie światła żółtego w porównaniu do analogicznych układów zawierających metale pierwszej grupy okresowej. Układ zawierający K_2CO_3 wykazuje–najmniejszą intensywność pasma znajdującego się przy 574 nm w stosunku do układów szklistych zawierających inne modyfikatory węglanowe. Obliczone współrzędne chromatyczności przyjmują różne wartości i zależą od modyfikatora zawartego w układach szklistych. Wartości CIE zawarto w Tabeli 4. Na diagramie CIE (Rys.9b) widać, że wszystkie obliczone współrzędne x i y dla szkieł na bazie $\text{H}_3\text{BO}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-ZnO-NaF}$ znajdują się w obszarze światła białego [82].

Zauważono znaczący wpływ halogenków metali (szczególnie fluorków) na właściwości luminescencyjne jonów lantanowców [83-92], zwłaszcza jonów dysprozu na współczynnik Y/B (zmniejszenie stosunku intensywności pasma żółtego do pasma niebieskiego) oraz parametry CIE [93].

Zbadano wpływ fluorków metali alkalicznych na emisję światła białego w szklach tellurowych pojedynczo domieszkowanych jonami dysprozu [94]. Otrzymano układy o tym samym stężeniu jonów lantanowca (1,0% mol). Skład matrycy szklistej został zmodyfikowany poprzez wprowadzanie fluorków takich jak LiF, NaF oraz KF. Rysunek 10a przedstawia widma emisji zarejestrowane przy wzbudzeniu falą o długości 454 nm w zakresie od 460 do 620 nm. Na widmach widoczne są dwa intensywne pasma położone przy 483 nm i 575 nm, charakterystyczne dla jonów dysprozu. Największą intensywność pasm emisyjnych zaobserwowano dla szkła tellurowego zawierającego fluorek potasu. Wartość parametru Y/B jonów dysprozu wynosi 1,29. Najmniejszą wartość stosunku intensywności pasma żółtego do niebieskiego wynoszącą ($Y/B = 1,24$) zaobserwowano dla szkła zawierającego dwa modyfikatory fluorkowe LiF i KF [94].

Wyznaczono także wartości współczynników chromatyczności. Wartości CIE dla wszystkich układów przedstawiono w Tabeli 4. Współrzędne x oraz y znajdują się w obszarze

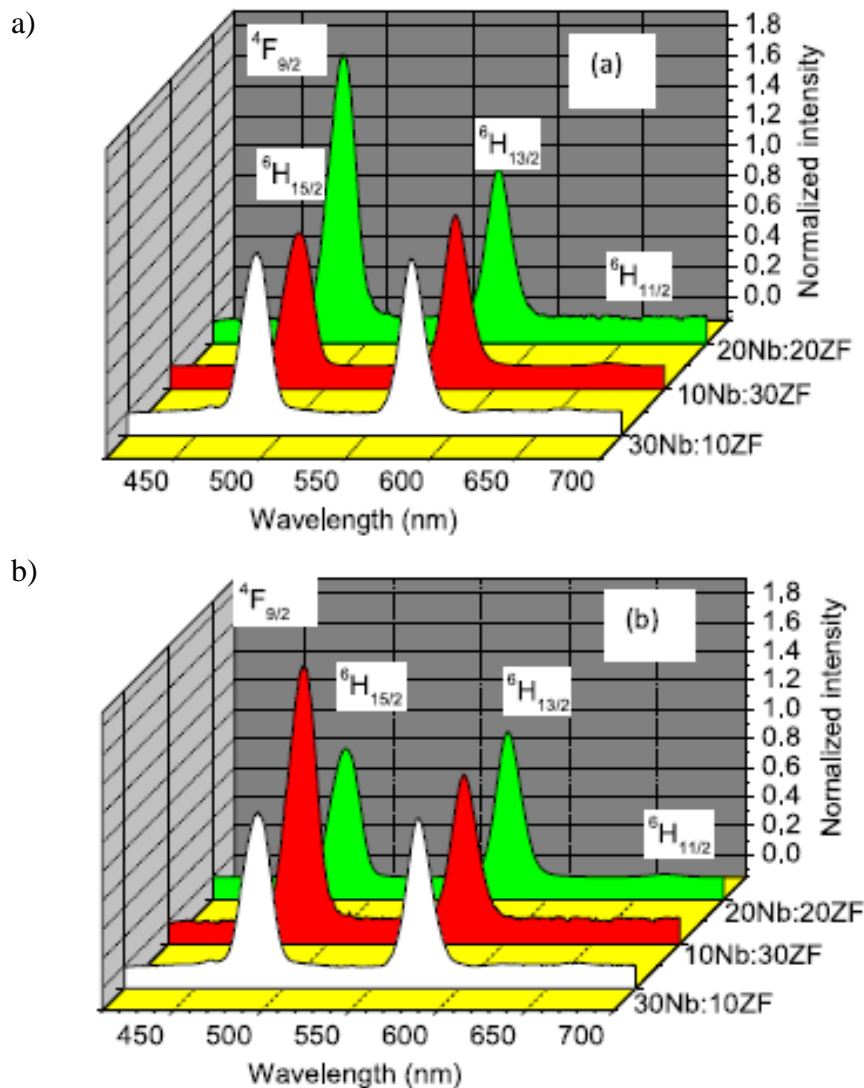
światła białego, co można zaobserwować na diagramie chromatyczności (Rys.10b). Spośród wszystkich otrzymanych szkieł, układy na bazie $\text{TeO}_2\text{-WO}_3\text{-KF}$ (TeWK) pojedynczo domieszkowane jonami dysprozu (1,0% mol), wykazują białą emisję. Wartości x i y dla tej matrycy szklistej są najbardziej zbliżone do standardowych określających światło białe (0,333; 0,333). Wartość CCT obliczona dla tego układu jest zbliżona do chłodnej barwy światła białego (5177,98 K). Szkła TeWK zawierające 1,0% mol Dy^{3+} są więc obiecujące do zastosowań dla białych diod LED [94].



Rys.10. Widma emisji (a) oraz diagram CIE (b) dla szkieł tellurowych pojedynczo domieszkowanych jonami Dy^{3+} [94].

Odwołując się do badań prowadzonych przez P. Narwal i współpracowników [95] nad szklami na bazie $\text{LiF-CaO-Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ wyraźnie widać wpływ stężenia zastosowanego modyfikatora fluorkowego na intensywność pasm emisyjnych jonów dysprozu. W przypadku szkła zawierającego najwyższe stężenie fluorku litu LiF (15% mol) obserwuje się największą intensywność pasm emisyjnych związanych z przejściami ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{13/2}$ oraz ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{15/2}$. Współrzędne chromatyczności obliczone dla tych układów znajdują się na diagramie CIE w obszarze światła białego. Najkorzystniejsze wartości uzyskano dla szkła zawierającego 2% i 10% molowych LiF. Dla pozostałych układów współrzędne chromatyczności przesuwają się w kierunku obszaru pomarańczowego [95].

Innym przykładem pokazującym wpływ wprowadzonych modyfikatorów do matrycy szklistej na możliwą białą luminescencję jest szkło fluoro-krzemianowe zawierające jony dysprozu jako domieszkę optycznie czynną [96]. Dla tej matrycy szklistej zarejestrowano widma emisji przy dwóch długościach fali wzbudzenia 350 nm i 387 nm (Rys. 11). Widma przedstawiają trzy znane pasma położone przy 486 nm, 577 nm i 669 nm, związane z emisją niebieską (${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{15/2}$), żółtą (${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{13/2}$) oraz czerwoną (${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{11/2}$).

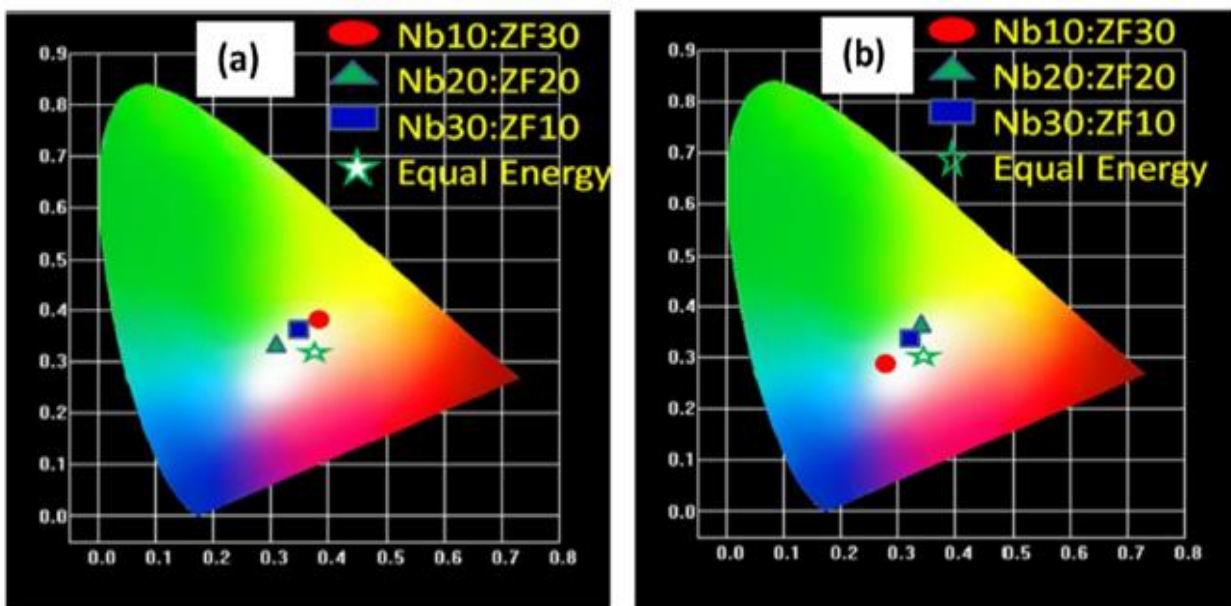


Rys.11. Widma emisji dla szkieł fluoro-krzemianowych pojedynczo domieszkowanych jonami Dy^{3+} przy wzbudzeniu (a) 350 nm oraz (b) 387 nm [96].

Emisja niebieska dominuje w szklach, w których stosunek molowy Nb₂O₅ do ZnF₂ wynosi 20:20 i 10:30 [96]. Duża intensywność pasma emisyjnego związanego z przejściem z poziomu ${}^4F_{9/2}$ na poziom ${}^6H_{15/2}$ może być spowodowana znaczną kowalencyjnością wiązania między jonami dysprozu i tlenu. Parametr Y/B jonów dysprozu różni się w zależności od długości fali wzbudzenia. Przy wzbudzeniu falą o długości 350 nm parametr Y/B osiąga wartości 1,77, 0,82 i 1,15 dla szkieł, w których stosunek molowy Nb₂O₅ do ZnF₂

wynosi odpowiednio 10:30, 20:20 i 30:10. Przy wzbudzeniu tych samych układów falą o długości 387 nm wynoszą one 0,56, 0,86 i 0,92. Wartości parametru Y/B jonów dysprozu dla szkła zawierającego 30% mol Nb_2O_5 i 10% mol ZnF_2 są bliskie jedności (1,15 oraz 0,92) zarówno przy wzbudzeniu $\lambda_{\text{exc}} = 350$ nm jak i 387 nm [96]. Współrzędne chromatyczności CIE w zależności od długości fali wzbudzenia obliczone na podstawie widm emisyjnych przedstawiono na diagramach chromatyczności na rysunku 11.

Najbliższej punktu centralnego (0,333; 0,333) znajdują się wartości CIE dla szkła zawierającego 30% mol Nb_2O_5 i 10% mol ZnF_2 niezależnie od zastosowanej fali wzbudzenia 350 nm ($x = 0,333$, $y = 0,377$) oraz 387 nm ($x = 0,332$, $y = 0,371$). Temperatura barwowa CCT dla tych układów osiąga wartości w zakresie od 4900 do 5600 K oraz od 8000 do 27000 K) [96].



Rys.11. Diagram CIE dla szkieł fluoro-krzemianowych pojedynczo domieszkowanych jonami Dy^{3+} przy wzbudzeniu (a) 350 nm oraz (b) 387 nm [96].

Odmienną sytuację zaobserwowano dla tlenkowych ($\text{La}_2\text{O}_3\text{-CaO-P}_2\text{O}_5$) i tlenkowo-fluorkowych ($\text{La}_2\text{O}_3\text{-CaF}_2\text{-P}_2\text{O}_5$) szkieł fosforanowych pojedynczo domieszkowanych jonami dysprozu o stałym stężeniu [97]. Wprowadzenie fluorku wapnia do matrycy szklistej wpłynęło na zwiększenie intensywności emisji jonów dysprozu, ale wartości współrzędnych chromatyczności nie zmieniły się i wynoszą $x = 0,38$ oraz $y = 0,43$ [97]. Wartość temperatury barwowej CCT oszacowana na podstawie współrzędnych koloru CIE przy użyciu wzoru McCamy'ego [98] wynosiła odpowiednio 4204 K dla próbki tlenkowej oraz 4228 K dla próbki tlenkowo-fluorkowej, co odpowiada chłodnej barwie białego światła (3100-4500 K). Dla porównania wartości CCT dla komercyjnych świetlówek i światła dziennego wynoszą odpowiednio 3935 K i 5500 K [97].

Interesującą zależność zaobserwował G. Lakshminarayana ze współpracownikami dla szkieł na bazie $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZnF}_2\text{-NaF-LiF}$ pojedynczo domieszkowanych jonami dysprozu o stężeniu 0,5% mol [99]. Nie znaleziono dla tych układów szklistych korelacji między intensywnością emisji, parametrem Y/B jonów dysprozu i współrzędnymi chromatyczności.

Pasmo emisji dla układu zawierającego 5% mol fluorku sodu oraz 25% mol fluorku litu nie wykazuje największej intensywności, wartość Y/B nie jest zbliżona do jedności (1,470), natomiast współrzędne chromatyczności (0,334; 0,341) są najbardziej zbliżone do wartości dla światła białego (0,333; 0,333). Przy wzbudzeniu falą o długości 350 nm wszystkie próbki emitują zimne światło (4466-5439K) [99].

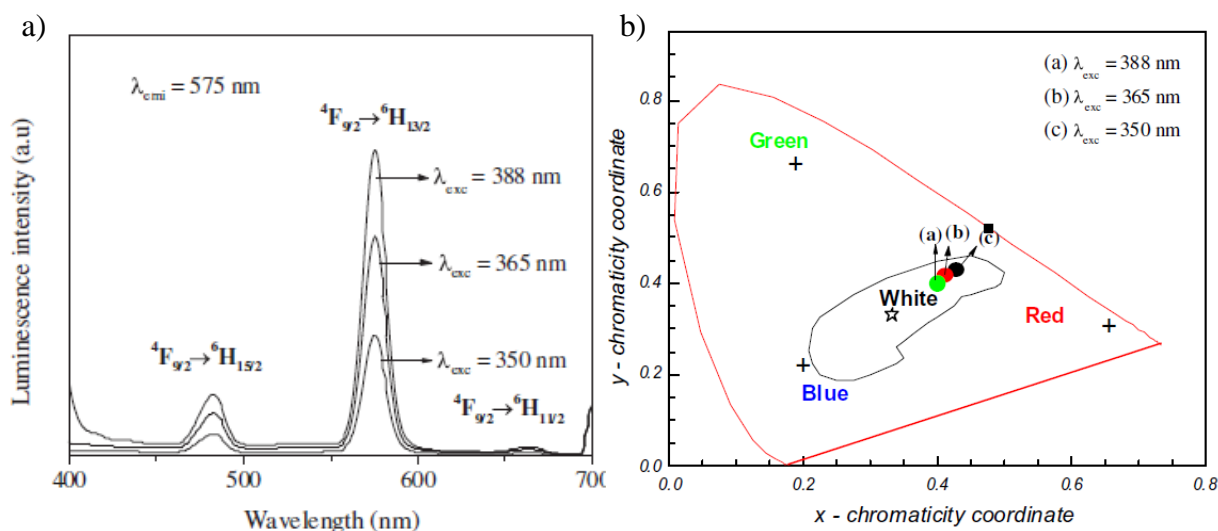
Tabela 4. Współczynniki chromatyczności CIE, wartości Y/B oraz temperatura barwowa CCT dla różnych matryc szklistych pojedynczo domieszkowanych Dy^{3+} w funkcji stężenia modyfikatora [82, 94-97, 99].

<i>Matryca szklista</i>	<i>Modyfikator [% mol]</i>	<i>Dy^{3+}</i>	<i>Y/B</i>	<i>CIE (x / y)</i>	<i>CCT [K]</i>	<i>Literatura</i>
boranowo-fosforanowa	15Li ₂ CO ₃	1,0% mol	1,21	(0,25 0,25)	7916	[82]
	15Na ₂ CO ₃		1,22	(0,27 0,26)	6603	[82]
	15K ₂ CO ₃		1,21	(0,23 0,22)	22857	[82]
	15Mg ₂ CO ₃		1,20	(0,27 0,27)	6396	[82]
	15Ca ₂ CO ₃		1,20	(0,23 0,24)	11090	[82]
tellurynowa	20LiF		1,45	(0,34 0,39)	5261,01	[94]
	20NaF		1,37	(0,33 0,37)	5599,23	[94]
	20KF		1,29	(0,34 0,34)	5177,98	[94]
	10LiF-10NaF		1,29	(0,34 0,38)	5247,75	[94]
	10NaF-10KF		1,49	(0,35 0,39)	4947,20	[94]
	10LiF-10KF		1,24	(0,34 0,38)	5247,75	[94]
LiF-CaO-Bi ₂ O ₃ -B ₂ O ₃	30CaO	1,0% mol	1,49	(0,359 0,381)	4796	[95]
	2LiF-28CaO		1,41	(0,333 0,366)	5464	[95]
	5LiF-25CaO		1,76	(0,373 0,406)	4347	[95]
	7LiF-23CaO		1,49	(0,352 0,385)	4866	[95]
	10LiF-20CaO		1,34	(0,324 0,360)	5832	[95]
	15LiF-15CaO		1,59	(0,366 0,401)	4510	[95]
SiO ₂ -Nb ₂ O ₅ -K ₂ O-ZnF ₂ -LiF	20Nb ₂ O ₅ -20ZnF ₂	0,1% mol	0,86	(0,332 0,371)	5520	[96]
	10Nb ₂ O ₅ -30ZnF ₂		0,56	(0,282 0,329)	8267	[96]
	30Nb ₂ O ₅ -10ZnF ₂		0,90	(0,332 0,372)	5520	[96]
fosforanowa	10CaO	1,0% mol	-	(0,38 0,43)	4204	[97]
	10CaF ₂		-	(0,38 0,43)	4228	[97]
B ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃ -ZnF ₂ -NaF/LiF	30NaF	0,5% mol	1,513	(0,345 0,350)	5003	[99]
	25NaF-5LiF		1,479	(0,368 0,409)	4511	[99]
	20NaF-10LiF		1,465	(0,368 0,399)	4466	[99]
	15NaF-15LiF		1,141	(0,347 0,380)	5016	[99]
	10NaF-20LiF		1,449	(0,368 0,409)	4511	[99]
	5NaF-25LiF		1,470	(0,334 0,341)	5439	[99]

Wcześniejsze badania wykazały, że stosunek intensywności luminescencji Y/B można kontrolować poprzez właściwy dobór matrycy szklistej [45-60] oraz zmianę stężenia jonów Dy^{3+} [73-75]. Bardzo ważnym elementem jest także wybór długości fali wzbudzenia przy pomiarze widm emisyjnych.

K. Annapoorani ze współpracownikami [100] badali wpływ długości fali wzbudzenia na właściwości luminescencyjne, przede wszystkim na parametry opisujące emisję światła białego w szkle na bazie $H_3BO_3-TeO_2-K_2CO_3-Al_2O_3$ pojedynczo domieszkowanym jonami Dy^{3+} (0,5% mol). Intensywność pasm emisyjnych jonów dysprozu zależy od zastosowanej długości fali wzbudzenia (Rys. 12a).

Sprawdzono również jaki wpływ ma zastosowana długość fali wzbudzenia na wartości parametrów chromatyczności CIE (Rys. 12b). Współrzędne chromatyczności przesuwają się poza obszar charakterystyczny dla emisji światła białego przy zmianie długości fali wzbudzenia w kierunku fal krótszych. Obliczona temperatura barwowa CCT wskazuje na emisję chłodnego światła białego [100].



Rys.12. Widma emisji (a) oraz diagram CIE (b) dla szkieł na bazie $H_3BO_3-TeO_2-K_2CO_3-Al_2O_3$ pojedynczo domieszkowanych jonami Dy^{3+} [100].

Tabela 5. Współczynniki chromatyczności CIE, wartości Y/B oraz temperatura barwowa CCT dla różnych matryc szklistych pojedynczo domieszkowanych jonami Dy³⁺ przy różnej długości fali wzbudzenia [96, 101, 102].

Matryca szklista	Dy ³⁺ [% mol]	λ_{exc} [nm]	Y/B	CIE (x / y)	CCT [K]	Literatura
SiO ₂ -Nb ₂ O ₅ -K ₂ O-ZnF ₂ -LiF	0,1	350	1,77	(0,352 0,388)	4891	[96]
		387	0,56	(0,282 0,329)	8267	[96]
P ₂ O ₅ -K ₂ O-Al ₂ O ₃ -Nb ₂ O ₅	0,01	351	1,94	(0,36 0,42)	4751	[101]
		364	1,63	(0,35 0,41)	4997	[101]
		386	2,14	(0,36 0,42)	4751	[101]
		425	3,08	(0,35 0,41)	4997	[101]
		456	3,22	(0,33 0,39)	5589	[101]
Y ₂ O ₃ -CaO-SiO ₂ -B ₂ O ₃	0,5	350	1,31	(0,355 0,397)	4818	[102]
		365	1,31	(0,348 0,389)	5004	[102]
		387	1,32	(0,358 0,398)	4736	[102]
		425	1,32	(0,369 0,418)	4520	[102]
		451	1,31	(0,359 0,400)	4715	[102]

Badania dotyczące szkieł pojedynczo domieszkowanych jonami dysprozu (Tabela 5) wskazują, że uzyskanie białej luminescencji silnie zależy od długości fali wzbudzenia [96, 101, 102]. Istnieją jednak przykłady szkieł na bazie P₂O₅-Nb₂O₅-K₂O-Al₂O₃ pojedynczo domieszkowanych jonami Dy³⁺ [101], gdzie otrzymanie białej emisji w mniejszym stopniu zależy od wybranej długości fali wzbudzenia. Obliczone wartości parametrów chromatyczności CIE minimalnie różnią się od siebie. Większy wpływ wybranej długości fali wzbudzenia można zaobserwować w szklach boranowych [102]. Temperatura barwowa CCT przy różnych długościach fali wzbudzenia przekracza wartość 4000 K, co sugeruje, że szkła boranowe emitują chłodne światło białe [102]. Materiały te mogą być przydatne dla technologii oświetleniowej i zostać wykorzystane do produkcji białych diod LED.

2.2. Charakterystyka szkieł nieorganicznych podwójnie domieszkowanych jonami lantanowców

Szkła nieorganiczne podwójnie domieszkowane jonami lantanowców są bardzo atrakcyjnymi materiałami wykorzystywanymi do emisji światła białego ze względu na zachodzący transfer energii wzbudzenia pomiędzy jonami, czyli niepromieniste przekazanie energii z poziomu wzbudzonego jonu donora na poziom wzbudzony jonu pełniącego rolę akceptora.

Z doniesień literaturowych wynika, że szkła na bazie $P_2O_5-Na_2HPO_4-ZnO-AlF_3-NaF$ współdomieszkowane jonami Dy^{3+} i Eu^{3+} mogą być wykorzystywane jako układy emitujące światło białe [103]. Na podstawie badań tych układów stwierdzono, że znaczący wpływ na wartości współrzędnych chromatyczności CIE ma długość fali wzbudzenia. Dla próbki szkła zawierającego 0,5% mol dysprozu i 0,5% mol europu wyznaczono współczynniki chromatyczności przy różnych długościach fali wzbudzenia. Przy wzbudzeniu próbki falą o długości 350 nm otrzymano współczynniki CIE równe $x = 0,334$ oraz $y = 0,349$, które są najbardziej zbliżone do punktu bieli. W przypadku innych długości fali wzbudzenia wartości współczynników chromatyczności zwiększały się, co prowadziło do otrzymania światła o barwie zielonej [103]. Dla porównania szkła fosforanowe przy wzbudzeniu falą o długości 348 nm wykazywały emisję naturalnego światła białego, dla której współrzędne chromatyczności wynosiły $x = 0,389$ i $y = 0,412$, a temperatura barwowa CCT 4017 K. Przy wzbudzeniu falą o długości 381 nm szkła fosforanowego podwójnie domieszkowanego jonami dysprozu i europu otrzymano natomiast emisję pomarańczowo-czerwoną [81].

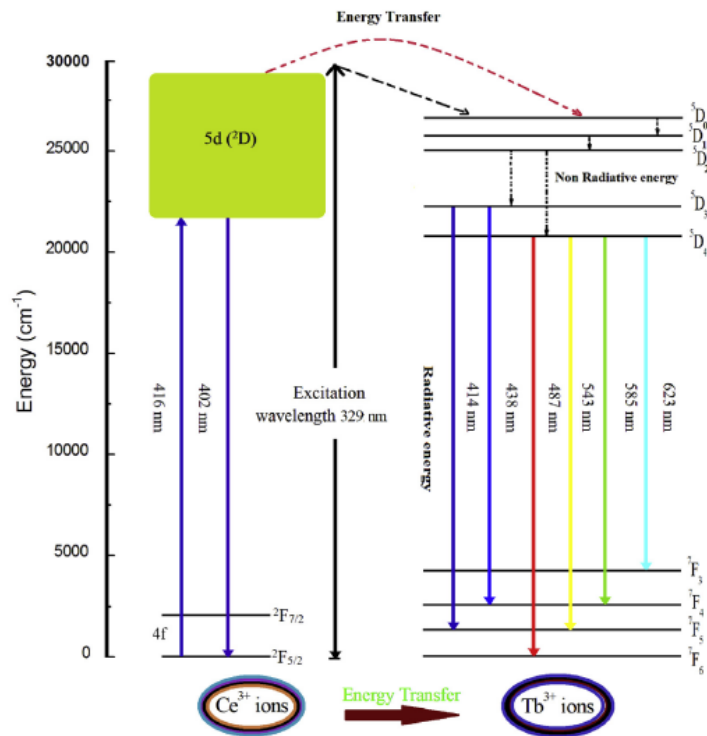
Tabela 6 przedstawia zależności współczynników chromatyczności CIE oraz wartości temperatury barwowej CCT dla wybranych matryc szklanych podwójnie domieszkowanych jonami lantanowców. Wartości współrzędnych chromatyczności x i y zmieniają się w zależności od składu matrycy szklanej, jak również wprowadzonej domieszki optycznie aktywnej. Zbliżone wartości parametrów charakteryzujących światło białe otrzymano dla szkieł współdomieszkowanych jonami Ce/Sm [8], Ce/Tb [18] i Yb/Er [104]. W przypadku szkieł współdomieszkowanych jonami terbu i samaru wartości te odbiegają od standardu światła białego [81, 105].

Tabela 6. Zależność współczynnika CIE oraz wartości CCT dla różnych matryc szklistych podwójnie domieszkowanych RE^{3+} [8, 18, 81, 104, 105].

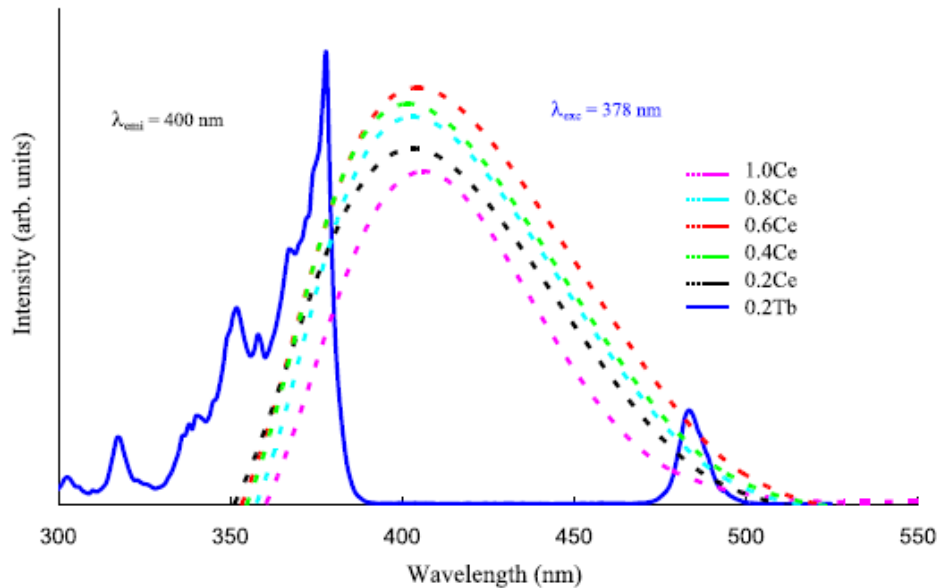
<i>Matryca szklista</i>	<i>RE³⁺</i>	<i>CIE (x / y)</i>	<i>CCT [K]</i>	<i>Literatura</i>
Na ₂ O-Y ₂ O ₃ -SiO ₂	Ce/Sm	(0,335 0,312)		[8]
germanianowa	Ce/Tb	(0,30 0,32)	-	[18]
ZnO-P ₂ O ₅ -BaO-TiO ₂	Tb/Sm	(0,401 0,445)	3944	[81]
Li ₂ O-LiF-B ₂ O ₃ -ZnO	Yb/Er	(0,3320 0,3376)	5520	[104]
cynkowo-fosforanowa	Tb/Sm	(0,407 0,485)	4024	[105]

Spośród szkieleń nieorganicznych wiele uwagi poświęcono matrycom zawierającym jony ceru, ze względu na ich charakterystyczną niebieską emisję. Jony Ce^{3+} są szeroko stosowane jako aktywatory w różnych szklach tlenkowych [106, 107]. W szklach podwójnie domieszkowanych pełnią ważną rolę donora, przyczyniając się często do otrzymania białej emisji w wyniku procesu transferu energii wzbudzenia [108, 109]. Przykładem do potencjalnych zastosowań dla białych diod (WLED) są szkła na bazie BaO-Ga₂O₃-B₂O₃-SiO₂ podwójnie domieszkowane jonami ceru i terbu [110]. Na rysunku 13 przedstawiono schemat energetyczny jonów ceru i terbu, uwzględniający zachodzący pomiędzy nimi proces transferu energii wzbudzenia.

Podczas wzbudzenia szkła zawierającego jony ceru i terbu falą o długości 329 nm następuje obsadzenie poziomu 5d (²D) jonów Ce^{3+} . Z tego poziomu następuje transfer energii wzbudzenia do poziomów jonów Tb^{3+} . W wyniku tego procesu obserwuje się emisję światła widzialnego, która związana jest z przejściami ze stanów wzbudzonych jonów ceru i terbu. Procesowi transferu energii sprzyja nakładanie się pasma emisji donora (jonów Ce^{3+}) i pasma absorpcji akceptora (jonów Tb^{3+}), co przedstawiono na rysunku 14 [110].

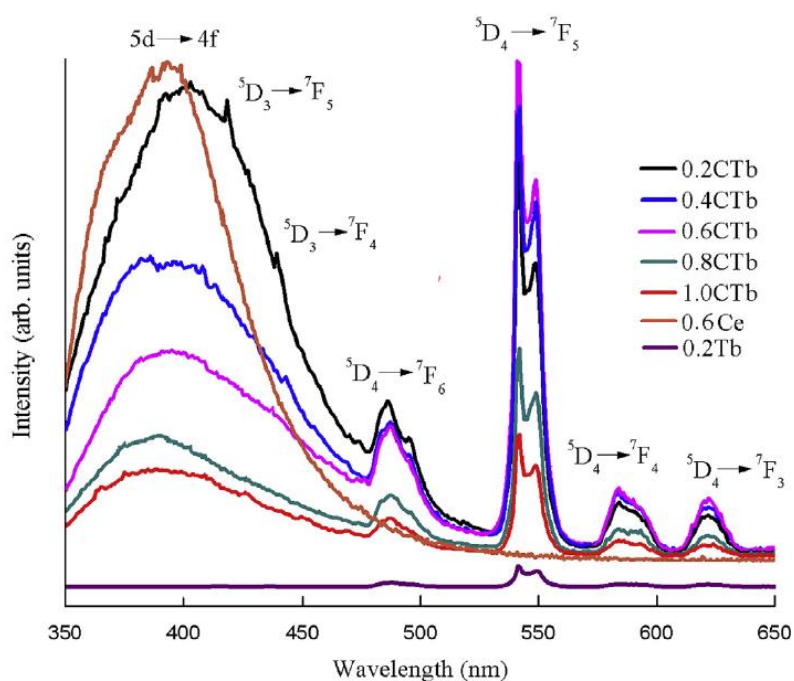


Rys.13. Schemat energetyczny jonów Ce^{3+} i Tb^{3+} [110].



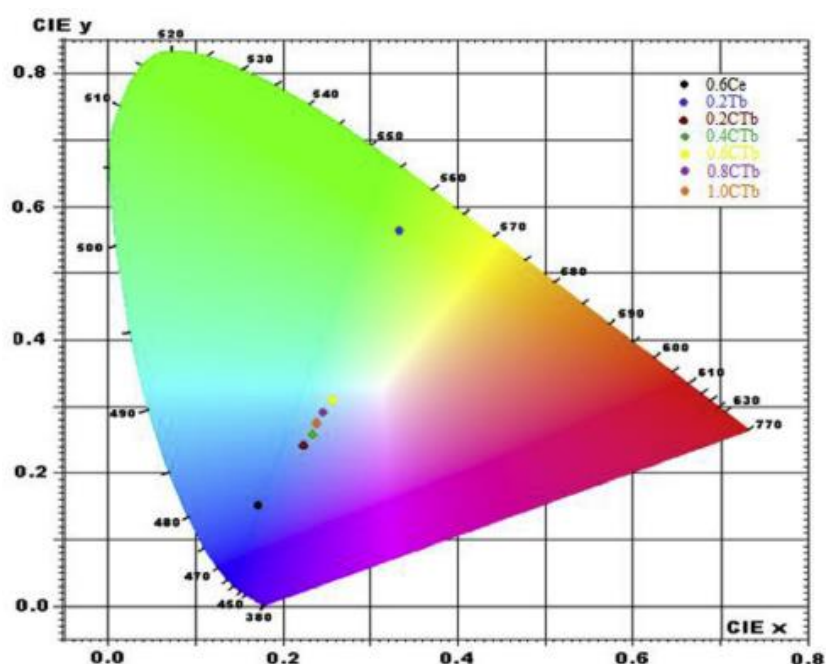
Rys.14. Widmo emisji jonów Ce^{3+} oraz widmo wzbudzenia jonów Tb^{3+} dla szkieł na bazie $BaO-Ga_2O_3-B_2O_3-SiO_2$ podwójnie domieszkowanych jonami Ce^{3+} i Tb^{3+} [110].

W celu potwierdzenia przydatności otrzymanych do produkcji białych diod LED zarejestrowano widma emisji dla układów podwójnie domieszkowanych jonami ceru o zmiennym stężeniu (od 0,2 do 1,0% mol) oraz jonami terbu o stałym stężeniu (0,2% mol) (Rys. 15). Widma zmierzono wzbudzając próbki szkieł falą o długości 329 nm. Na widmie emisyjnym można zaobserwować charakterystyczne pasma odpowiedzialne za przejścia jonów ceru oraz terbu. Intensywność pasm emisyjnych związanych z jonami terbu rośnie, podczas gdy intensywność pasma związanego z emisją ceru maleje ze wzrostem stężenia jonów donora (Ce^{3+}) w badanych szklach. Największą intensywność uzyskano dla szkieł zawierających 0,6% molowych jonów ceru. Badania wykazały obecność procesu transferu energii wzbudzenia w kierunku $Ce^{3+} \rightarrow Tb^{3+}$. Spadek intensywności pasm emisyjnych w szklach na bazie $BaO-Ga_2O_3-B_2O_3-SiO_2$ ze wzrostem stężenia jonów Ce^{3+} (powyżej 0,6% molowych) tłumaczy się zmniejszeniem wydajności transferu energii pomiędzy domieszkami optycznie aktywnymi [111-113].



Rys. 15. Widma emisji dla szkieł na bazie $BaO-Ga_2O_3-B_2O_3-SiO_2$ podwójnie domieszkowanych jonami Ce^{3+} i Tb^{3+} [110].

Na podstawie widm emisyjnych obliczono również współrzędne chromatyczności dla badanych układów szklistych. Parametry CIE dla szkła zawierającego 0,6% mol ceru oraz 0,2% mol terbu są najbliższe standardowym wartościom opisującym światło białe: wynoszą odpowiednio $x = 0,257$ oraz $y = 0,307$. Nie znaleziono korelacji pomiędzy wzrostem stężenia jonów Ce^{3+} a przesunięciem parametrów CIE w kierunku światła białego. Współdomieszkowanie szkieł prowadzi natomiast do otrzymania emisji światła białego (Rys.16).

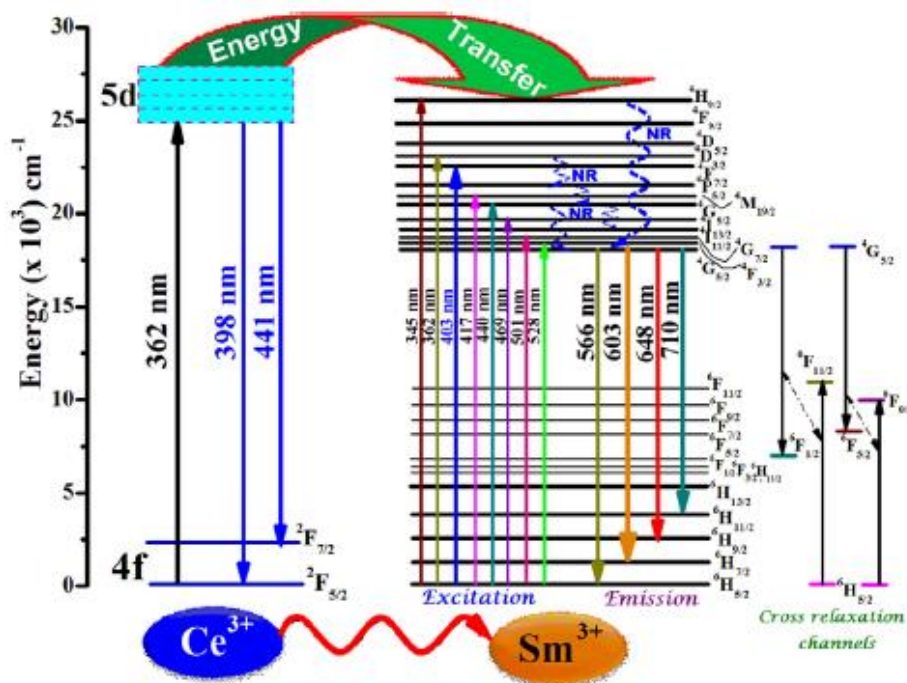


Rys.16.Diagram CIE dla szkieł na bazie $BaO-Ga_2O_3-B_2O_3-SiO_2$ podwójnie domieszkowanych jonami Ce^{3+} i Tb^{3+} [110].

Atrakcyjnymi aktywatorami w szklach są również trójwartościowe jony samaru. Wykazują one silną absorpcję w zakresie UV oraz intensywną pomarańczowo-czerwoną luminescencję. Szkła z jonami samaru mają potencjalne zastosowanie w urządzeniach optycznych, laserach i diodach LED [114, 115].

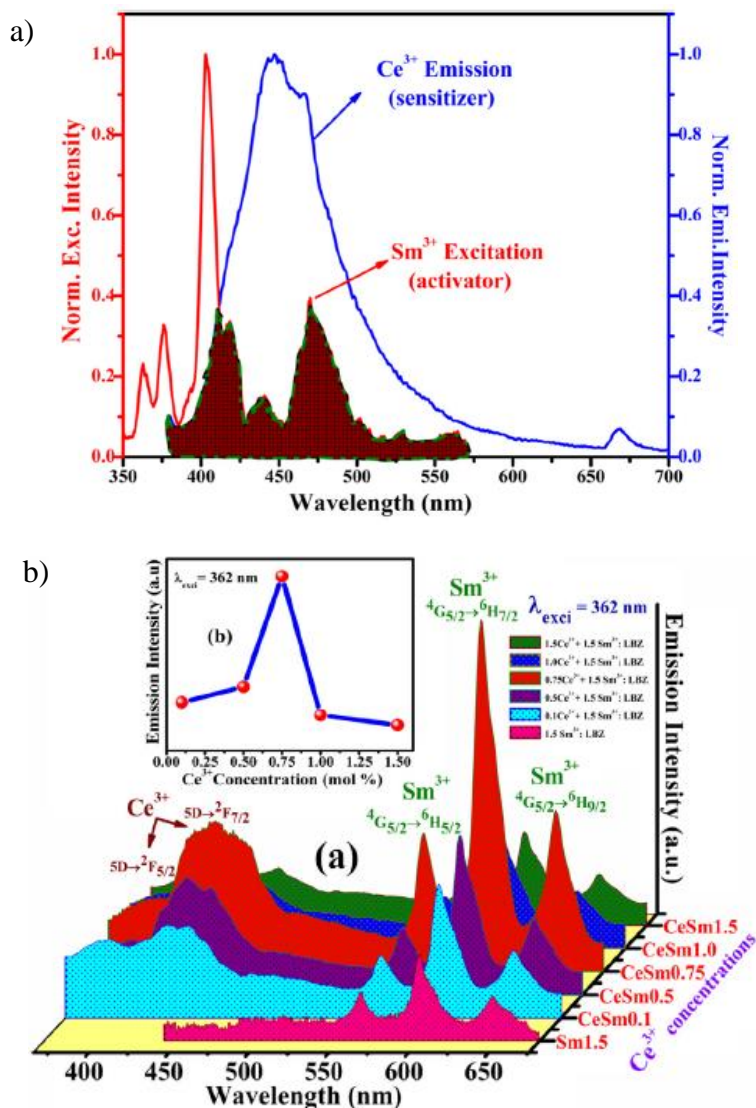
Nałożenie niebieskiej (jony Ce^{3+}) i czerwono-pomarańczowej (jony Sm^{3+}) emisji pochodzącej od obu jonów obecnych w szklach współdomieszkowanych prowadzi do uzyskania białej luminescencji podczas wzbudzenia falą o długości 362 nm. Dostępne są dane literaturowe dla szkieł boranowych podwójnie domieszkowanych jonami ceru i samaru [116]. Badano szkła

podwójnie domieszkowane o zmiennym stężeniu jonów Ce^{3+} (0,1; 0,5; 0,75; 1,0; 1,5% mol) i stałym stężeniu jonów Sm^{3+} (1,5% mol).



Rys.17. Schemat energetyczny jonów Ce^{3+} i Sm^{3+} [116].

Na podstawie analizy schematu energetycznego obu jonów stwierdzono, że transfer energii zachodzi w kierunku $Ce^{3+} \rightarrow Sm^{3+}$ (Rys. 17). Jony ceru w badanych układach są donorem energii wzbudzenia, natomiast jony samaru są akceptorem przyjmując energię od jonów Ce^{3+} . W wyniku procesu transferu energii obserwujemy charakterystyczne pasma emisyjne pochodzące od obu jonów lantanowców. Potwierdzeniem tego są widma emisji zmierzone przy wzbudzeniu falą o długości 362 nm (Rys. 18). Na widmach widoczne są pasma związane z emisją pochodzącą od jonów ceru i samaru. W zakresie od 380 nm do 500 nm zaobserwowano charakterystyczne szerokie pasmo odpowiadające przejściu $5d \rightarrow 4f$ jonów Ce^{3+} oraz trzy pasma emisyjne przy 566 nm (${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{5/2}$), 603 nm (${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{7/2}$) i 648 nm (${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$) pochodzące od jonów Sm^{3+} [116].

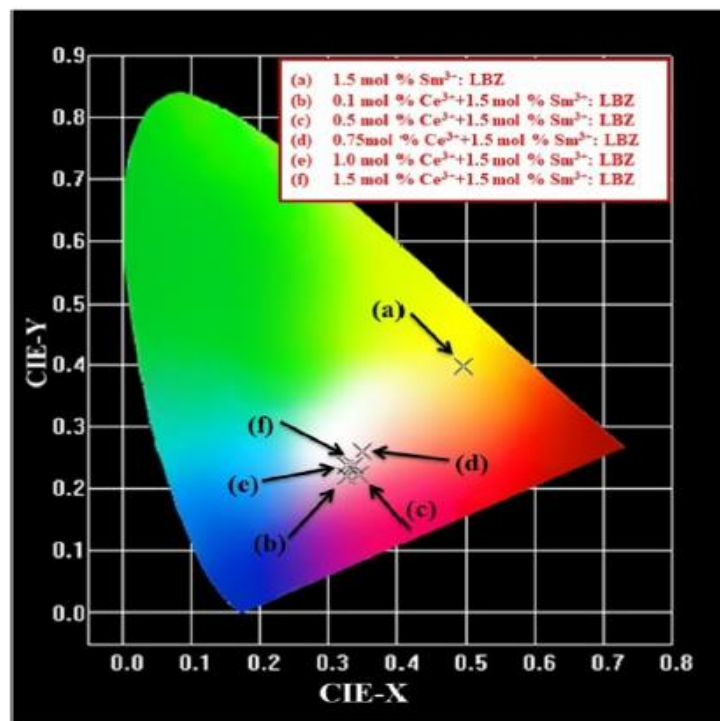


Rys.18. Widmo(a) emisji jonów Ce^{3+} oraz widmo wzbudzenia jonów Sm^{3+} i widma (b) emisji dla szkieł boranowych podwójnie domieszkowanych jonami Ce^{3+} i Sm^{3+} [116].

Ze wzrostem zawartości tlenku ceru (od 0,1 do 0,75% mol) rośnie intensywność pasm emisji charakterystycznych dla jonów Sm^{3+} w porównaniu do szkła pojedynczo domieszkowanego jonami samaru. Jest to związane z przekazywaniem energii wzbudzenia pomiędzy jonami Ce^{3+} i Sm^{3+} [116].

Zostały również określone współrzędne chromatyczności na diagramie CIE (Rys. 19). W przypadku próbki szkła zawierającego 0,75% mol Ce^{3+} i 1,5% mol Sm^{3+} wartości CIE znajdują się najbliżej standardowego punktu określającego światło białe. Obliczono również temperaturę barwową CCT w celu określenia barwy otrzymanego światła. Dla wszystkich próbek szkieł podwójnie domieszkowanych jonami ceru i samaru wartości CCT mieszczą się

w zakresie od 4000 do 6300 K (obszar zimnego światła białego). W przypadku szkła pojedynczo domieszkowanego jonami samaru (1,5% mol) wartość CCT wynosi 2166 K, co odpowiada cieplej barwie światła białego.

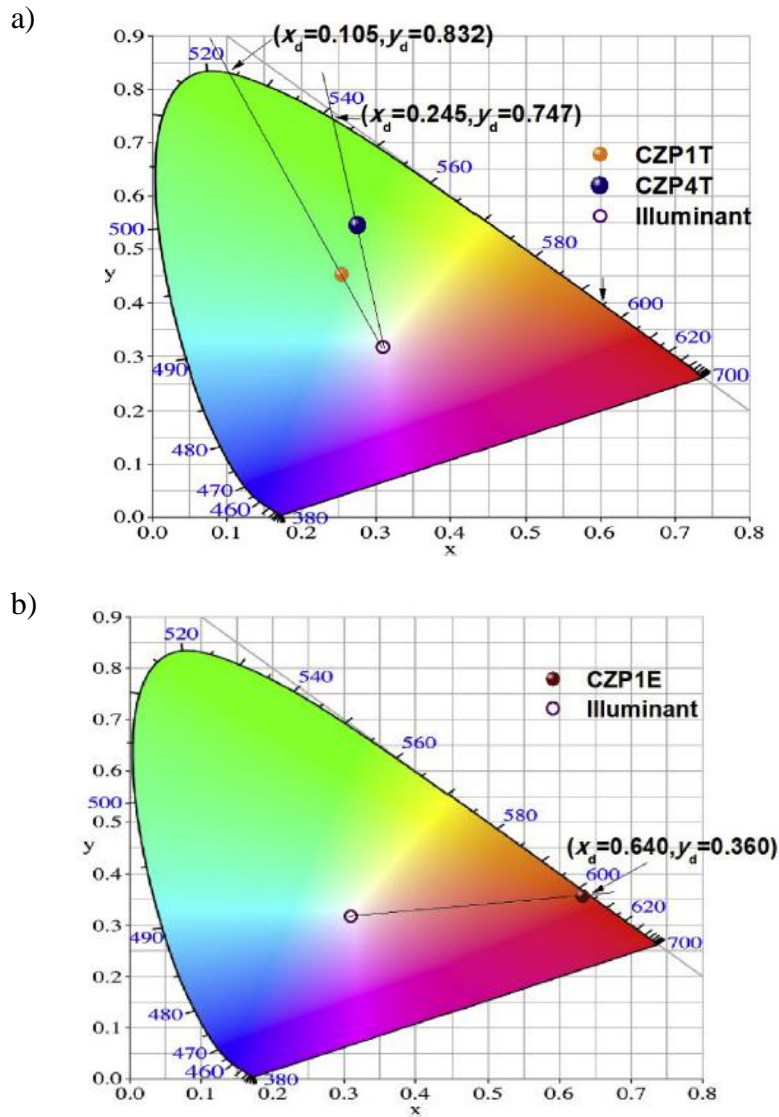


Rys.19. Diagram CIE dla szkieł boranowych podwójnie domieszkowanych jonami Ce^{3+} i Sm^{3+} [116].

S. Kaur ze współpracownikami [117] badali także szkła podwójnie domieszkowane jonami ceru i samaru. Zsyntezowali szkła boranowe zawierające 0,5% mol jonów Sm^{3+} oraz jony Ce^{3+} o różnym stężeniu (0,25; 0,5; 1; 1,5% mol). Badali właściwości fotoluminescencyjne tych układów pod kątem możliwości otrzymania białej emisji. Zaobserwowali proces transferu energii zachodzący również od jonów ceru do jonów samaru. Przeprowadzona analiza otrzymanych widm emisji jednoznacznie wykazała wpływ stężenia CeO_2 na intensywność poszczególnych pasm emisji związanych z przejściami elektronowymi jonów lantanowców. Obliczone na podstawie widm emisyjnych współrzędne chromatyczności wskazują, że uzyskanie białej emisji zależy od stężenia jonów donora (Ce^{3+}) oraz zastosowanej długości fali wzbudzenia [117].

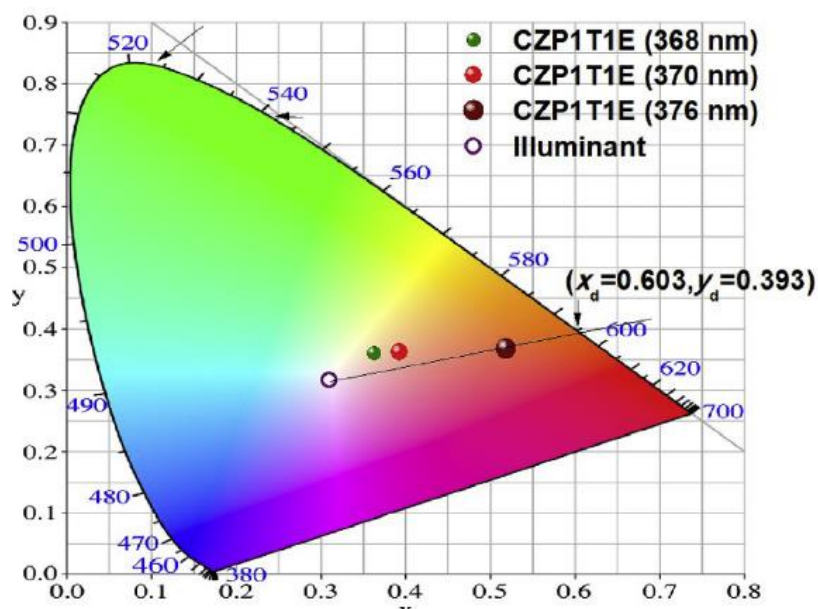
Procesy transferu energii pomiędzy jonami samaru i terbu w matrycach szklistych [118-125] odgrywają istotną rolę w emisji światła o określonej barwie. K.S. Rudramamba i inni [126] badali również szkła zawierające jony samaru i terbu, ale nie uzyskali idealnie białej emisji. Podobne badania przeprowadzono dla układów szkieł podwójnie

domieszkowanych jonami terbu i europu. Wpływ współdomieszkowania matrycy szklistej jonami terbu i europu na możliwość otrzymania emisji światła białego badano dla szkła fosforanowego, w którym stężenia (1,0% mol) obu aktywatorów były takie same [127]. Diagramy chromatyczności dla tych szkieł przedstawiono na rysunkach 20a i 20b. Szkła pojedynczo domieszkowane jonami terbu wykazują charakterystyczną zieloną emisję, a szkła pojedynczo domieszkowane jonami europu wykazują emisję w zakresie światła czerwonego.



Rys.20. Diagram CIE dla szkieł fosforanowych pojedynczo domieszkowanych jonami (a) Tb^{3+} i (b) Eu^{3+} [127].

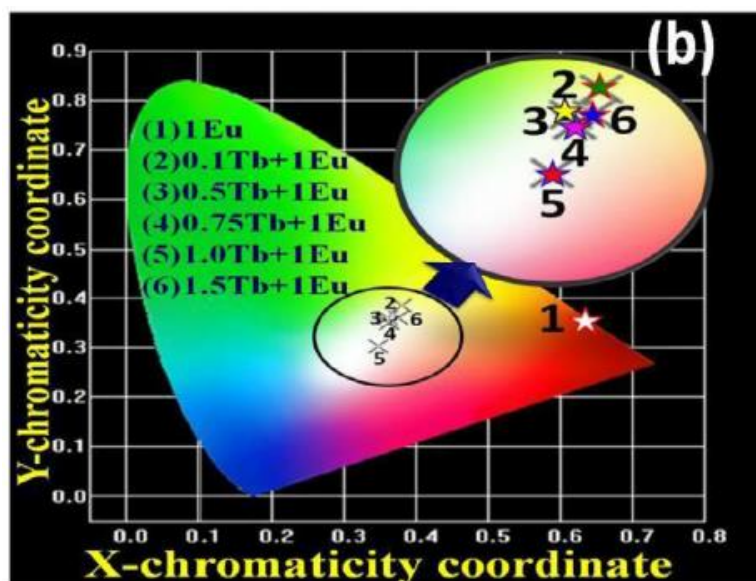
Rysunek 21 przedstawia diagram chromatyczności dla szkieł fosforanowych podwójnie domieszkowanych jonami terbu i europu. Współrzędne chromatyczności zależą istotnie od długości fali wzbudzenia badanych szkieł. Dla szkieł z jonami terbu i europu przy wzbudzeniu 368 nm otrzymano współrzędne chromatyczności najbardziej zbliżone do emisji światła białego (Rys. 21). Przy wzbudzeniu $\lambda_{exc} = 370$ nm szkło fosforanowe wykazuje białą emisję o ciepłej tonacji. Temperatura barwowa wynosi 3560 K, co odpowiada współrzędnym (0,393; 0,362). Emisja szkła z jonami terbu i europu odbiega znacznie od światła białego, kiedy układ zostaje wzbudzony falą o długości 376 nm. Temperatura barwowa wynosi wówczas 1744 K i obserwujemy emisję światła pomarańczowo-czerwonego [127].



Rys.21. Diagram CIE dla szkieł fosforanowych podwójnie domieszkowanych jonami Tb^{3+} i Eu^{3+} [127].

Badania szkieł domieszkowanych trójwartościowymi jonami terbu i europu prowadził także L. Vijayalakshmi ze współpracownikami [128]. W tym przypadku zaobserwowano proces transferu energii pomiędzy jonami lantanowców w matrycach litowo-boranowych. Zmierzono emisję tych układów szklistych podczas wzbudzenia falą o długości 376 nm. Zaobserwowano transfer energii wzbudzenia od jonów Tb^{3+} (z poziomu 5D_4) do jonów Eu^{3+} (na poziom 5D_0). Na widmie emisyjnym obserwuje się pasma w zakresie czerwonym, zielonym i niebieskim, które pochodzą od obu jonów aktywatora. Nałożenie się tych pasm przyczynia się do uzyskania w tych układach światła białego. Współrzędne chromatyczności i biała barwa emitowanego światła zależą od stężenia jonów donora (Rys. 22). Wartości CCT

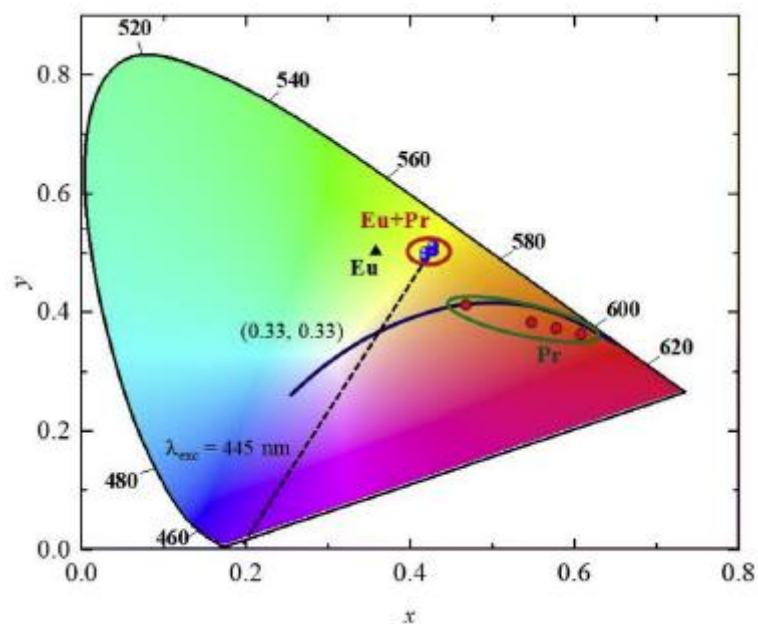
dla badanych układów mieszczą się w zakresie od 4000 do 4600 K, co wskazuje że szkła charakteryzują się emisją światła białego o chłodnej tonacji [128].



Rys.22. Diagram CIE dla szkieł litowo-boranowych podwójnie domieszkowanych jonami Tb^{3+} i Eu^{3+} [128].

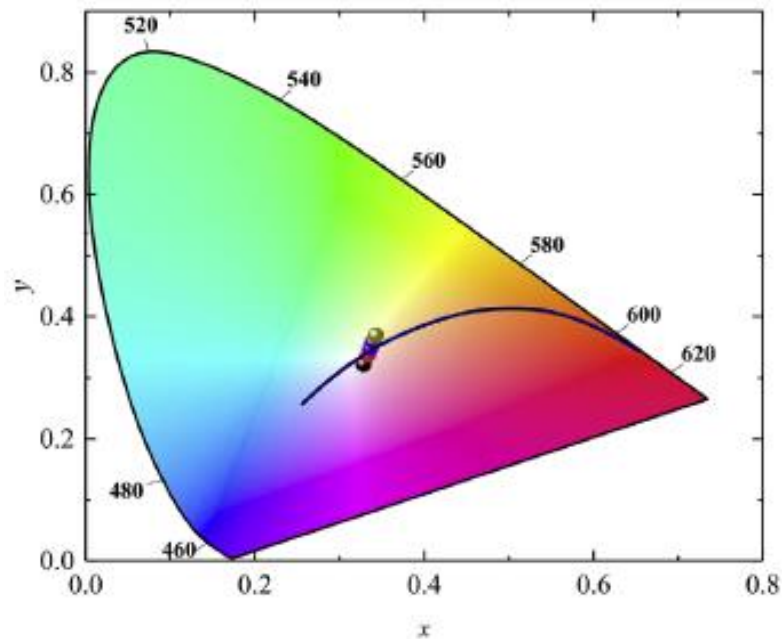
Zbadano także szkła krzemianowe podwójnie domieszkowane jonami Tb^{3+} oraz Eu^{3+} [129]. Wyznaczono współrzędne chromatyczności dla matryc krzemianowych zawierających różne stężenia jonów lantanowców. Najkorzystniejsze parametry CIE ($x = 0,325$ i $y = 0,321$) zbliżone do emisji światła białego uzyskano dla szkła krzemianowego zawierającego jony terbu o stężeniu 6% mol oraz jony europu o stężeniu 1,2% mol [129].

Badania szkieł na bazie Al_2O_3 - CaO - SiO_2 - MgO podwójnie domieszkowanych jonami europu i jonami prazeodymu o różnym stężeniu prowadził również C. Y. Morassuti ze współpracownikami [130]. Zaobserwowano proces transferu energii od jonów donora (Eu^{3+}) do jonów akceptora (Pr^{3+}). Obliczono współrzędne chromatyczności. Wyniki przedstawia rysunek 23 [130].



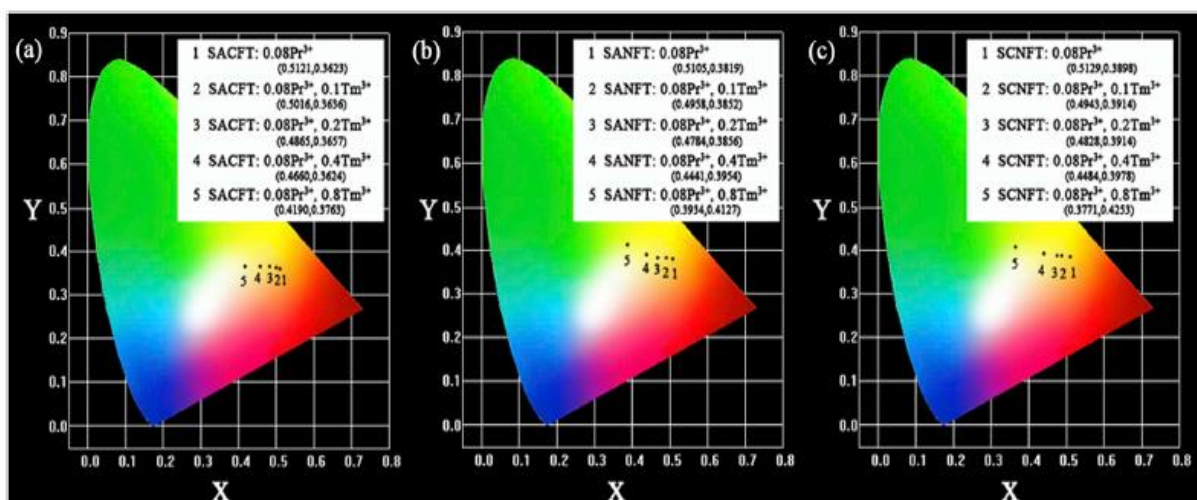
Rys.23. Diagram CIE dla szkieł na bazie $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-SiO}_2\text{-MgO}$ pojedynczo i podwójnie domieszkowanych jonami Eu^{3+} i Pr^{3+} [130].

Zauważono, że wartości x oraz y otrzymane dla szkła pojedynczo domieszkowanego jonami europu znajdują się na diagramie chromatyczności między zielonym a żółtym obszarem. Dla szkieł na bazie $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-SiO}_2\text{-MgO}$ podwójnie domieszkowanych jonami europu i prazeodymu otrzymano współrzędne znajdujące się w obszarze żółtym (0,43; 0,50). Korzystniejsze wyniki otrzymano dla tego samego układu podwójnie domieszkowanego jonami Eu^{3+} i Pr^{3+} przy wzbudzeniu fioletową/niebieską diodą LED (Rys. 24). W tym przypadku współrzędne chromatyczności są położone blisko obszaru światła białego (0,333, 0,333). Obliczone wartości CCT znajdują się w zakresie od 5140 K do 5702 K [130].



Rys.24. Diagram CIE dla szkieł na bazie $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-SiO}_2\text{-MgO}$ podwójnie domieszkowany 0,5 % wag. Eu^{3+} i 1,0% wag. Pr^{3+} [130].

Emiterami światła białego mogą być również tlenkowo-fluorkowe szkła krzemianowe [131]. Szkła te charakteryzują się niską energią fononową [132] i można je traktować jako obiecujące matryce szkliste do zastosowań LED. Badania prowadzono pod kątem wpływu matrycy szklistej i stężenia jonów aktywatora (różne stężenie jonów Tm^{3+} , stałe stężenie jonów Pr^{3+}). Zbadano następujące szkła: SACFT ($\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-CaF}_2\text{-TiO}_2$), SANFT ($\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-CaF}_2\text{-TiO}_2$) oraz SCNFT ($\text{SiO}_2\text{-CaO-Na}_2\text{O-CaF}_2\text{-TiO}_2$), zawierające 0,08% mol jonów prazeodymu i 0,1; 0,2; 0,4; 0,8% mol jonów tulu [131]. Widma emisji zmierzono przy wzbudzeniu próbek falą o długości 443 nm. Zauważono, że niezależnie od wybranej matrycy względny stosunek intensywności pasma odpowiadającego przejściu ${}^3\text{P}_0 \rightarrow {}^3\text{H}_4$ (484 nm) do intensywności pasma związanego z przejściami ${}^3\text{P}_0 \rightarrow {}^3\text{H}_6/{}^1\text{D}_2 \rightarrow {}^3\text{H}_4$ (604 nm) rośnie ze wzrostem stężenia jonów Tm^{3+} . Na podstawie widm obliczono współrzędne chromatyczności, które przedstawiono na rysunku 25.



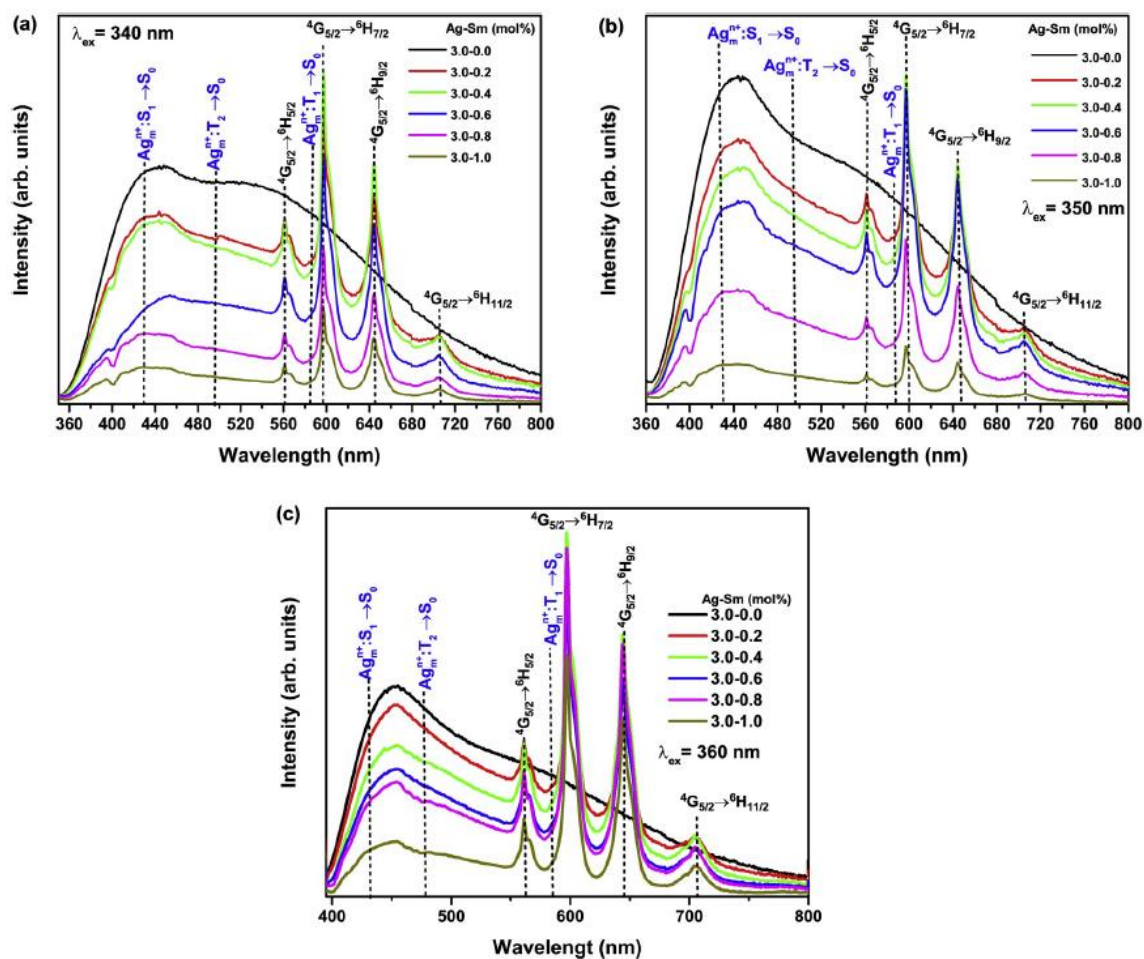
Rys.25. Diagram CIE dla szkieł krzemianowych (a) SACFT, (b) SANFT, (c) SCNFT podwójnie domieszkowanych jonami Pr^{3+} i Tm^{3+} [131].

Współrzędne chromatyczności zmieniają swoje położenie z obszaru pomarańczowego do obszaru żółtego ze wzrostem stężenia jonów tulu. Dla szkieł SACFT otrzymano wartości zbliżone do światła białego. W przypadku szkieł SANFT i SCNFT wartości x i y przesuwają się w kierunku obszaru zielonego. Szczegółowa analiza widm emisyjnych i parametrów chromatyczności wykazała, że otrzymanie światła białego zależy od rodzaju użytej matrycy szklistej i stężenia jonów aktywatora [131].

2.2.1. Charakterystyka szkieł podwójnie domieszkowanych jonami metali przejściowych i lantanowców

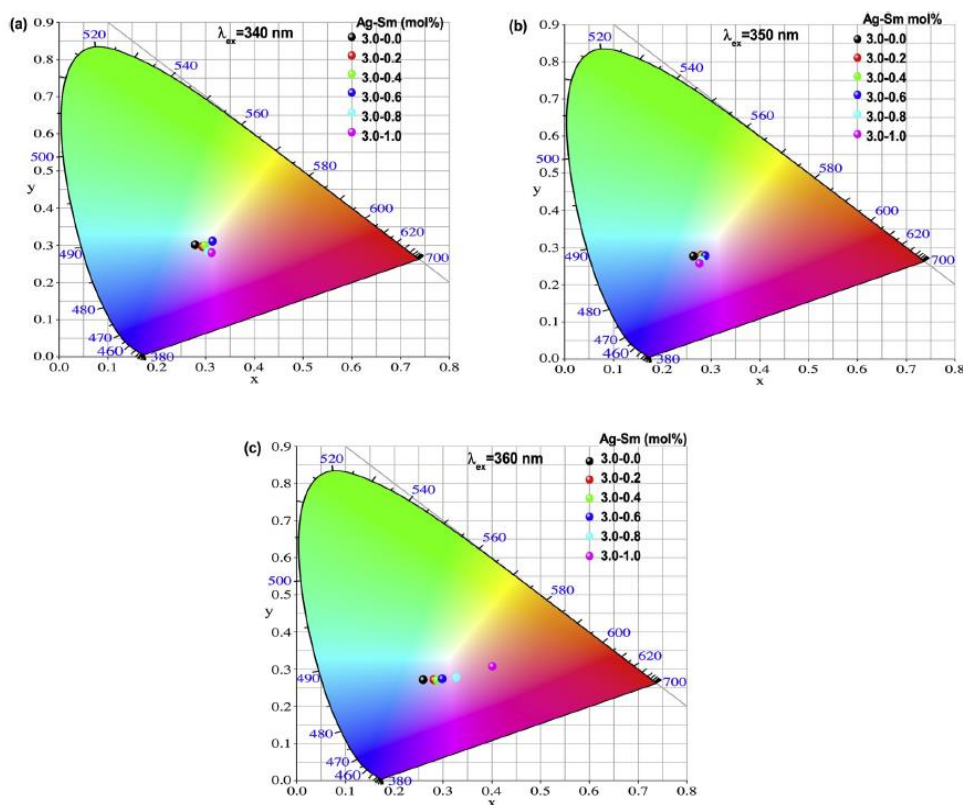
Interesującym rozwiązaniem w otrzymywaniu materiałów emitujących światło białe jest współdomieszkowanie ich jonami metali przejściowych i lantanowców.

Przykładem są szkła cynkowo-fosforanowe zawierające jony samaru i srebra [133]. Badano wpływ stężenia jonów samaru i zastosowanej długości fali wzbudzenia na właściwości emisyjne szkieł. Rysunek 26 przedstawia widma emisji dla szkła cynkowo-fosforanowego z jonami Sm^{3+} i Ag^+ zmierzone przy różnej długości fali wzbudzenia [133].



Rys.26. Widma emisji szkła cynkowo-fosforanowego domieszkowanego różnym stężeniem jonów Sm^{3+} oraz 3,0% mol jonów Ag^+ przy wzbudzeniu (a) 340 nm (b) 350 nm (c) 360 nm [133].

Na widmach emisyjnych widoczne są pasma charakterystyczne dla jonów samaru położone przy 560 nm (${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{5/2}$), 597 nm (${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{7/2}$), 644 nm (${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$) oraz 705 nm (${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{11/2}$). Pojawiają się także pasma związane z emisją jonów Ag^+ . Zauważono wpływ stężenia jonów samaru na intensywność pasm emisyjnych.

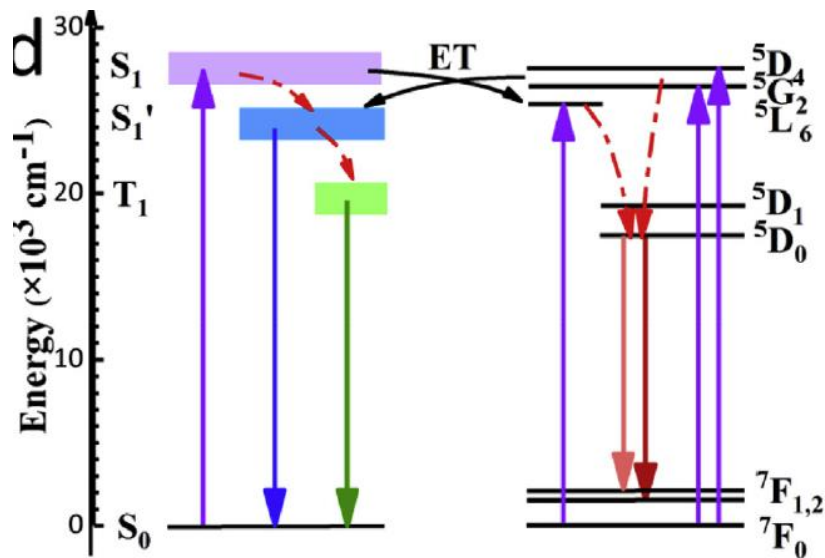


Rys.27. Diagramy CIE dla szkła cynkowo-fosforanowego domieszkowanego różnym stężeniem jonów Sm^{3+} oraz 3,0% mol jonów Ag^+ przy wzbudzeniu (a) 340 nm (b) 350 nm (c) 360 nm [133].

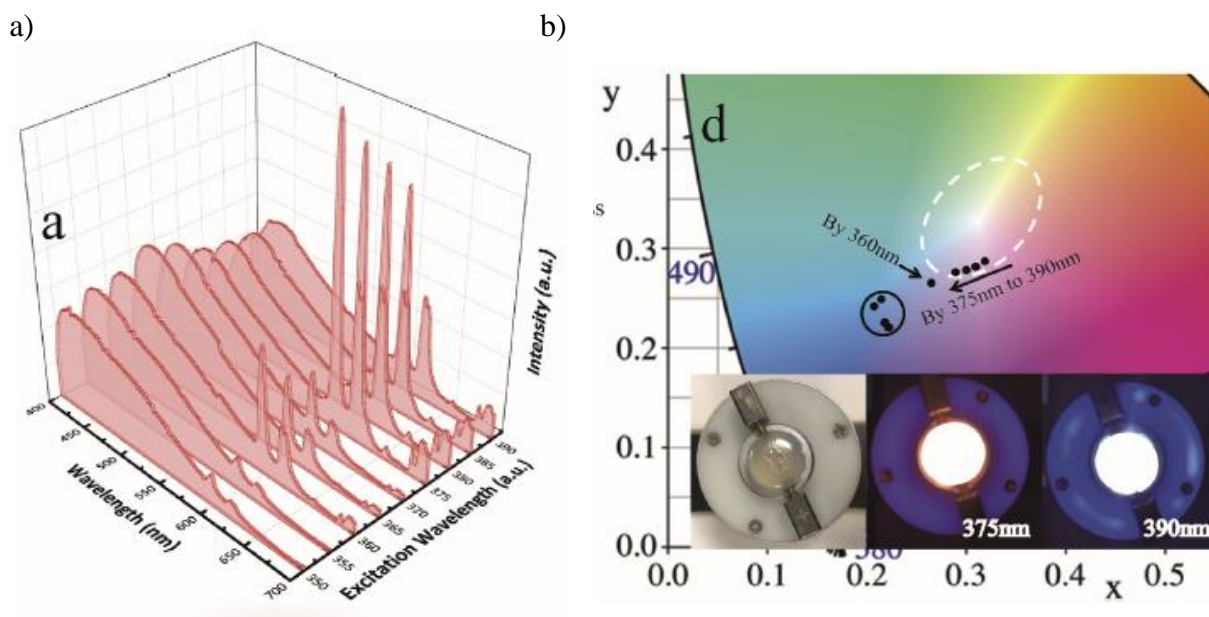
Obliczono współrzędne chromatyczności, które przedstawiono na diagramach CIE (Rys. 27). Dla szkła pojedynczo domieszkowanego jonami srebra przy wzbudzeniu $\lambda_{exc} = 340$ nm otrzymano następujące współrzędne chromatyczności (0,279; 0,301) i uzyskano emisję o skorelowanej temperaturze barwowej 9453 K (zimna biel) [134]. Przy wzbudzeniu falą o długości $\lambda_{exc} = 350$ nm i $\lambda_{exc} = 360$ nm otrzymano współrzędne (0,264; 0,276) oraz (0,259; 0,271), co odpowiada emisji o barwie niebiesko-białej. Temperatura barwowa wynosiła odpowiednio 12901 K i 14201 K. Po wprowadzeniu jonów samaru do matrycy szklistej współrzędne chromatyczności oraz temperatura barwowa CCT ulegają zmianie. Emisja światła zmienia się od zimnej barwy niebiesko-białej do ciepłej barwy białej ze zmianą

stężenia jonów Sm^{3+} . Temperatura barwowa CCT zmienia się wówczas od 10901 K do 2691 K [133].

W. Mao i współpracownicy [135] wykazali znaczny wpływ stężenia domieszki optycznie czynnej i długości fali wzbudzenia na właściwości emisyjne tlenkowo-fluorkowych szkieł fosforanowych podwójnie domieszkowanych jonami Eu^{3+} i Sn^{2+} . Schemat energetyczny dla obu jonów przedstawiono na rysunku 28 [135]. Przy wzbudzeniu falą o długości 365 nm obserwuje się przejścia emisyjne charakterystyczne dla obu jonów. Proces transferu energii odbywa się w obu kierunkach.



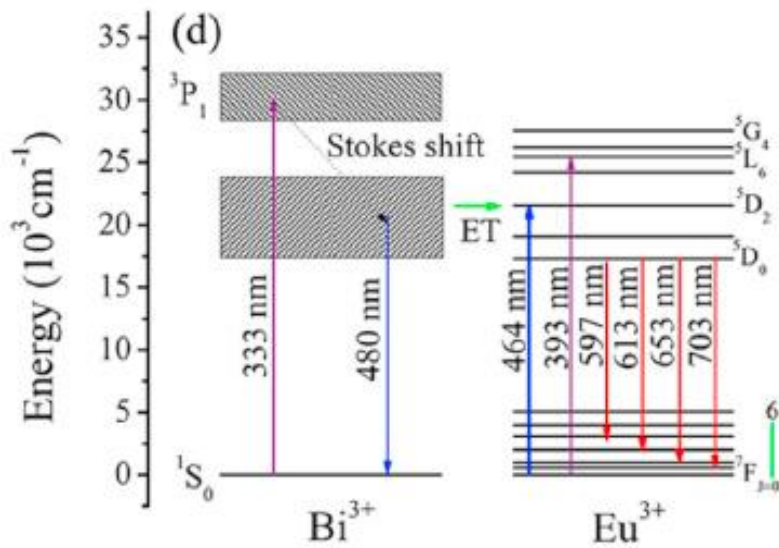
Rys. 28. Schemat energetyczny jonów Sn^{2+} i Eu^{3+} [135].



Rys. 29. Widma emisji (a) oraz diagram CIE (b) dla szkieł fluorkowo-fosforanowych pojedynczo domieszkowanych jonami Eu^{3+} zawierającymi jony Sn^{2+} [135].

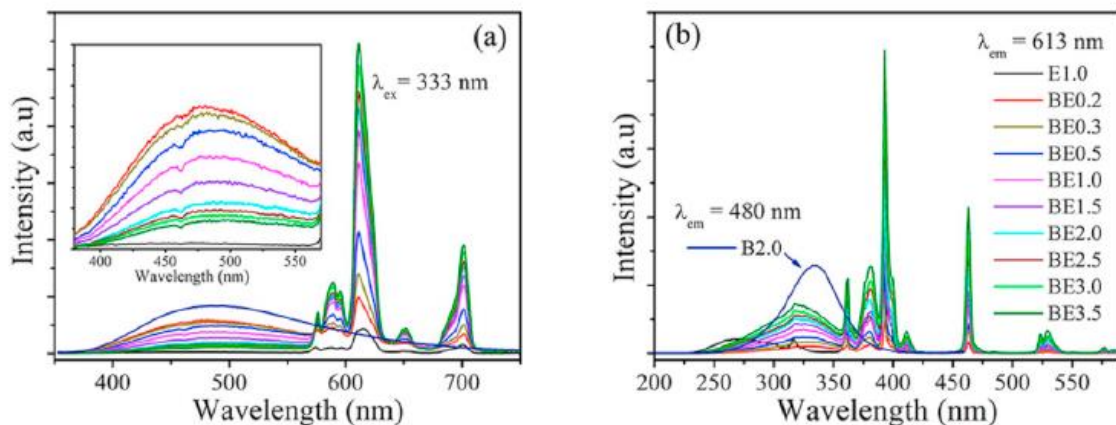
Rysunek 29 przedstawia widma emisji, fragment diagramu chromatyczności i zdjęcia próbek szkieł fluorkowo-fosforanowych emitujących światło białe przy wzbudzeniu 375 nm i 390 nm. Zaobserwowano szerokie pasmo emisyjne przy około 428 nm związane z jonami Sn^{2+} oraz charakterystyczne wąskie pasma emisyjne położone przy 600 nm i 620 nm, które odpowiadają przejściom ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ i ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$. Współrzędne chromatyczności dla szkła fluorkowo-fosforanowego domieszkowanego podwójnie jonami Sn^{2+} i Eu^{3+} wynoszą $x = 0,33$ i $y = 0,30$ ($\lambda_{\text{exc}} = 375$ nm) oraz $x = 0,3$ i $y = 0,29$ ($\lambda_{\text{exc}} = 390$ nm). Temperatury barwowe CCT wynoszą odpowiednio 5896 K i 8815 K. Uzyskane wyniki są zbliżone do standardowych wartości określających światło białe [135].

O. G. Giraldo ze współpracownikami [136] badali procesy transferu energii pomiędzy jonami Bi^{3+} a Eu^{3+} oraz ich wpływ na białą luminescencję w szklach na bazie $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-B}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O}$. Rys. 30 przedstawia schemat poziomów energetycznych jonów bizmutu i europu oraz zachodzący transfer energii pomiędzy tymi domieszkami. Transfer energii zachodzi w kierunku $\text{Bi}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$.



Rys. 30. Schemat energetyczny jonów Bi^{3+} i Eu^{3+} [136].

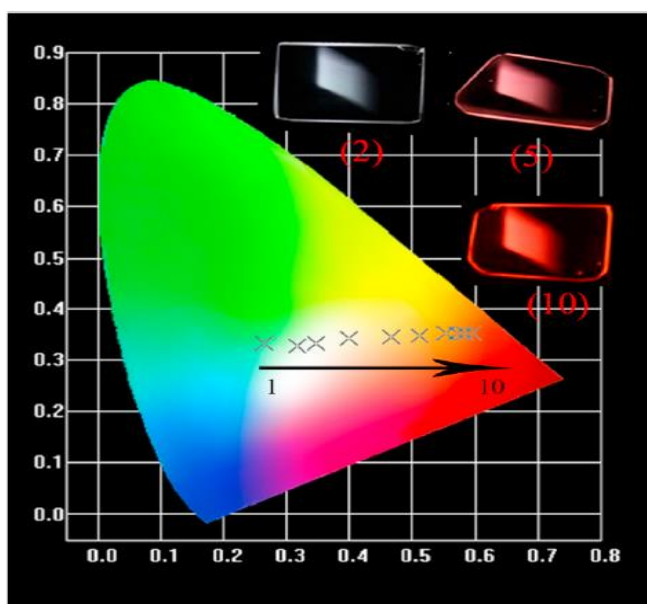
Na rysunku 31 przedstawiono widma emisji i wzbudzenia szkieł na bazie $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-B}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O}$ podwójnie domieszkowanych jonami Bi^{3+} i Eu^{3+} . Na widmie emisji obserwuje się szerokie pasmo w zakresie niebiesko-zielonym związane z jonami Bi^{3+} oraz charakterystyczne pasma odpowiadające przejściom jonów Eu^{3+} w zakresie pomarańczowo-czerwonym. W porównaniu do układu pojedynczo domieszkowanego jonami europu, obserwuje się na widmie wzbudzenia szkieł z jonami $\text{Bi}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ (przy monitorowaniu falą emisji 613 nm) dodatkowe pasmo w zakresie od 325 nm do 355 nm, które odpowiada absorpcji jonów Bi^{3+} ($^1\text{S}_0 \rightarrow ^3\text{P}_1$). Świadczy to o obecności procesu transferu energii wzbudzenia od jonów bizmutu do jonów europu.



Rys. 31. Widma (a) emisji oraz (b) wzbudzenia dla szkieł na bazie

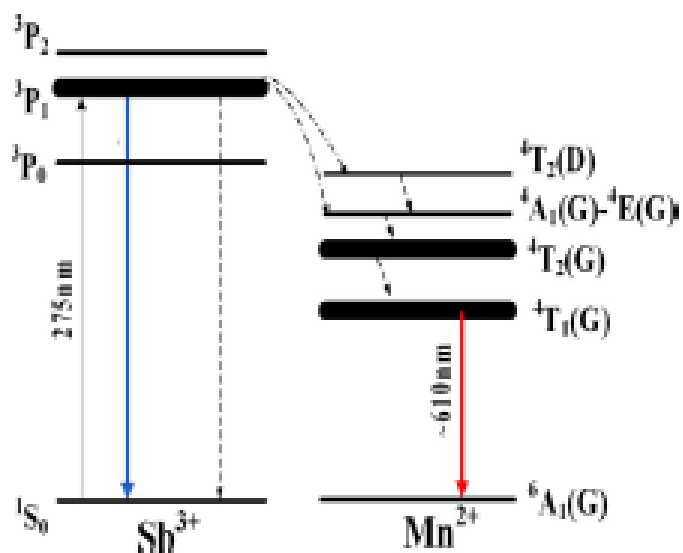
$\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-B}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O}$ pojedynczo oraz podwójnie domieszkowanych jonami Bi^{3+} i Eu^{3+} [136].

Na podstawie otrzymanych widm emisji obliczono współrzędne chromatyczności. Rysunek 32 przedstawia współrzędne CIE dla badanych układów szkieł pojedynczo domieszkowanych jonami Bi^{3+} oraz podwójnie domieszkowanych jonami $\text{Bi}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ [136]. Współrzędne chromatyczności zmieniają się od wartości $x = 0,265$, $y = 0,332$ (obszar niebiesko-zielony) dla szkła pojedynczo domieszkowanego jonami bizmutu do wartości $x = 0,595$, $y = 0,352$ (obszar pomarańczowo-czerwony) dla szkła podwójnie domieszkowanego jonami Bi^{3+} i Eu^{3+} . Podczas wzbudzenia układu z jonami $\text{Bi}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ falą o długości 333 nm otrzymano emisję światła białego o współrzędnych chromatyczności $x = 0,348$, $y = 0,333$ [136].



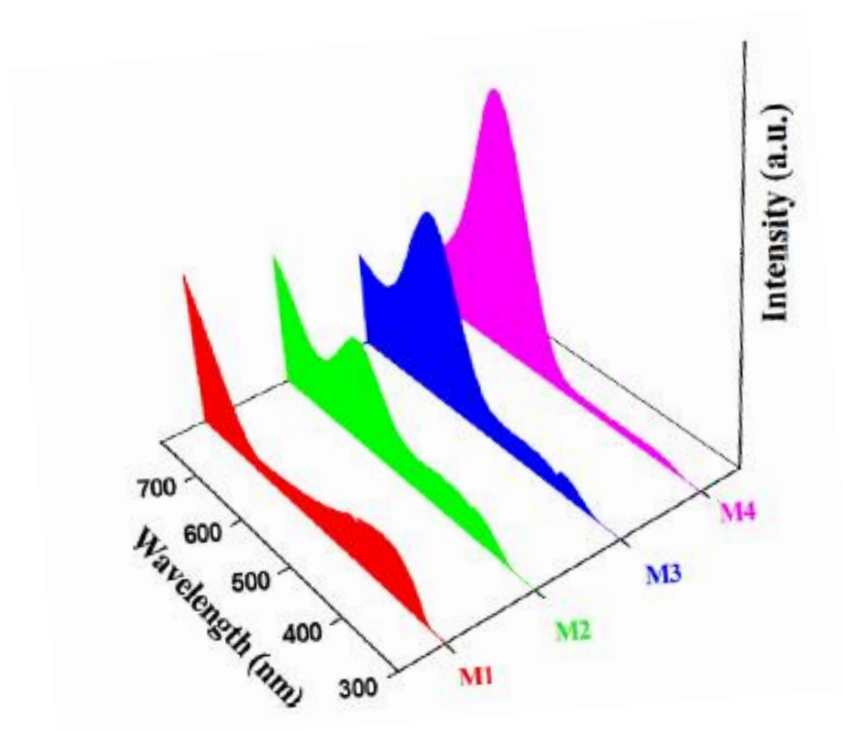
Rys. 32. Diagram CIE dla szkła na bazie $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-B}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O}$ podwójnie domieszkowanego jonami Bi^{3+} i Eu^{3+} [136].

Kolejnym interesującym przykładem materiałów emitujących światło białe są szkła fosforanowe zawierające jony Sb^{3+} oraz Mn^{2+} [137]. Pomiędzy jonami Sb^{3+} i Mn^{2+} zaobserwowano proces transferu energii, który przedstawiono na rysunku 33.

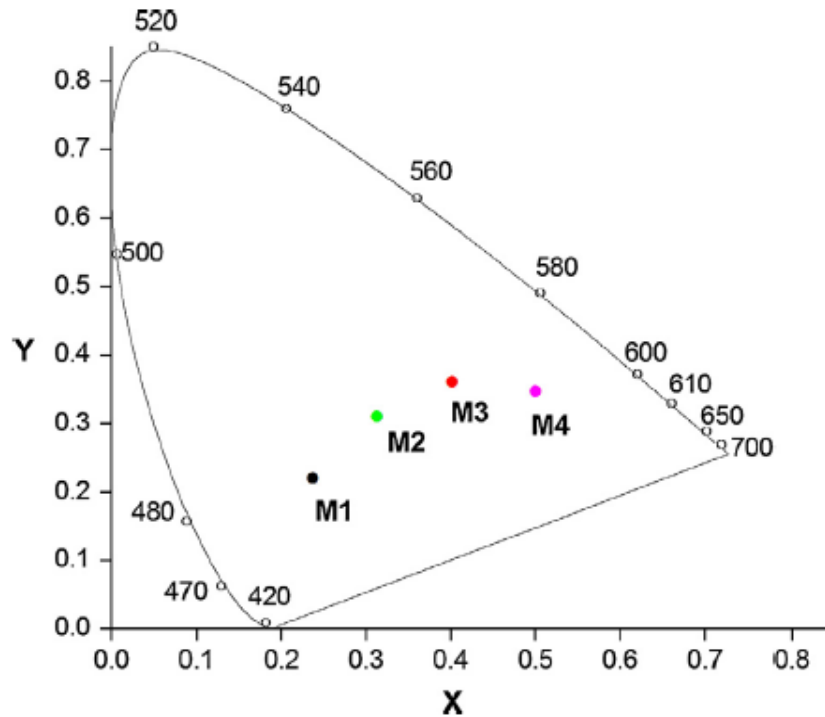


Rys. 33. Schemat energetyczny jonów Sb^{3+} i Mn^{2+} [137].

Analiza widm emisyjnych (Rys. 34) wykazała, że intensywność pasm związanych z przejściami jonów Sb^{3+} i Mn^{2+} zmienia się istotnie ze wzrostem stężenia jonów manganu w matrycy szklistej.



Rys. 34. Widma emisji dla szkieł fosforanowych pojedynczo oraz podwójnie domieszkowanych jonami Sb^{3+} i Mn^{2+} [137].



Rys. 35. Diagram CIE dla szkła fosforanowego zawierającego jony Sb^{3+} i Mn^{2+} [137].

Na diagramie chromatyczności CIE widać, że obliczone współrzędne zależą od stężenia MnO w matrycy szklistej (Rys.35). Dla szkła zawierającego najmniejsze stężenie tlenku manganu (2% mol) wartości CIE wynoszą odpowiednio $x = 0,336$, $y = 0,319$ i są bliskie standardowym wartościom dla światła białego (0,333; 0,333). Temperatura barwowa wynosi 5288 K [137]. Otrzymane wyniki świadczą o możliwości wykorzystania szkieł fosforanowych podwójnie domieszkowanych jonami Sb^{3+} i Mn^{2+} do produkcji białych diod LED.

2.3. Charakterystyka szkieł nieorganicznych potrójnie domieszkowanych jonami lantanowców

Szkła domieszkowane potrójnie jonami lantanowców obok kryształów [9] i innych luminoforów [138] stanowią intensywnie badaną grupę materiałów pod kątem zastosowań w białych diodach LED. Dzięki wprowadzeniu do matrycy szklistej trzech jonów metali ziem rzadkich właściwości spektroskopowe otrzymanych szkieł zmieniają się korzystnie na tyle, że jest możliwość zaobserwowania białej luminescencji. Ze względu na obecne w matrycy szklistej jony domieszek optycznie czynnych współczynniki chromatyczności oraz wartości CCT zmieniają się w sposób znaczący (Tabela 7). Parametry zbliżone do standardowych określających światło białe uzyskano domieszkując matrycę cynkowo-boranową jonami Tm^{3+} , Tb^{3+} i Eu^{3+} [139]. Podobne efekty uzyskano w matrycy szkła fluorkowo-boranowego zawierającego jony Ce^{3+} , Tb^{3+} i Sm^{3+} [26]. Obserwowanie emisji światła białego w tych układach jest możliwe dzięki nakładaniu się charakterystycznych pasm emisyjnych jonów lantanowców w zakresie niebieskim, żółtym, czerwonym i zielonym oraz obecności procesu transferu energii wzbudzenia.

Tabela 7. Zależność współczynnika CIE oraz wartości CCT dla różnych matryc szklistych potrójnie domieszkowanych jonami RE^{3+} [10, 26, 27, 139, 140].

<i>Matryca szklista</i>	<i>RE³⁺</i>	<i>CIE</i> (<i>x</i> / <i>y</i>)	<i>CCT</i> [K]	<i>Literatura</i>
fosforanowa	Tm/Dy/Sm	(0,321 0,276)	-	[10]
fluorkowo-boranowa	Ce/Tb/Sm	(0,347 0,343)	4903	[26]
CaO-SiO ₂ -B ₂ O ₃	Ce/Tb/Eu	(0,314 0,277)	-	[27]
cynkowo-boranowa	Tm/Tb/Eu	(0,320 0,316)	6155	[139]
germanianowa	Tm/Ho/Yb	(0,336 0,298)	5250	[140]

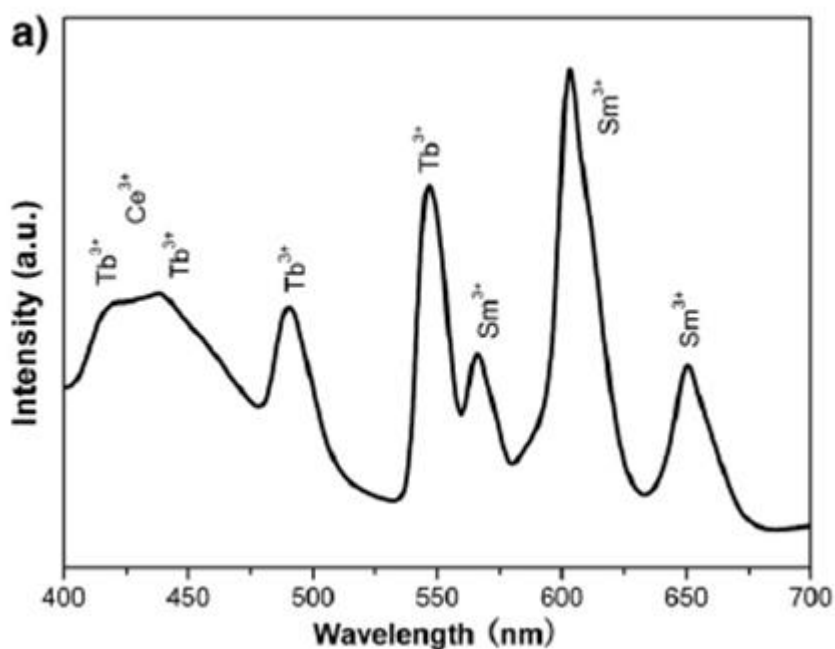
Parametry określające światło białe ulegają również zmianie pod wpływem zmian stężenia domieszek optycznie aktywnych i ich wzajemnej relacji. Tabela 8 przedstawia współrzędne chromatyczności dla wybranych matryc szklanych emitujących światło białe przy zmiennym stężeniu aktywatorów. Zauważono przeciwstawne efekty. Ze wzrostem stężenia jonów samaru współrzędne chromatyczności x i y zwiększają się, co powoduje oddalenie tego układu od obszaru światła białego [10]. Podobne zależności występują w szklach na bazie CaO-SiO₂-B₂O₃ [27]. W przypadku szkła cynkowo-boranowego domieszkowanego jonami tulu, terbu i europu współrzędne CIE zmniejszają się ze wzrostem stężenia jonów europu, co zbliża układ do obszaru światła białego [139].

Tabela 8. Zależność współczynnika CIE oraz wartości CCT dla różnych matryc szklanych potrójnie domieszkowanych jonami RE³⁺ o różnym stężeniu [10, 27, 139].

<i>Matryca szklana</i>	<i>RE³⁺</i> <i>[% mol]</i>	<i>CIE</i> <i>(x / y)</i>	<i>Literatura</i>
fosforanowa	0,1Tm_0,1Dy_0,05Sm	(0,321 0,276)	[10]
	0,1Tm_0,1Dy_0,1Sm	(0,351 0,295)	[10]
	0,1Tm_0,1Dy_0,15Sm	(0,388 0,320)	[10]
CaO-SiO ₂ -B ₂ O ₃	0,02Ce_0,05Tb_0,04Sm	(0,274 0,264)	[27]
	0,02Ce_0,05Tb_0,08Sm	(0,314 0,277)	[27]
	0,02Ce_0,05Tb_0,12Sm	(0,346 0,291)	[27]
	0,02Ce_0,05Tb_0,16Sm	(0,366 0,298)	[27]
cynkowo-boranowa	1,0Tm_0,75Tb_0,25Eu	(0,370 0,305)	[139]
	1,0Tm_0,5Tb_0,5Eu	(0,343 0,322)	[139]
	1,0Tm_0,25Tb_0,75Eu	(0,320 0,316)	[139]

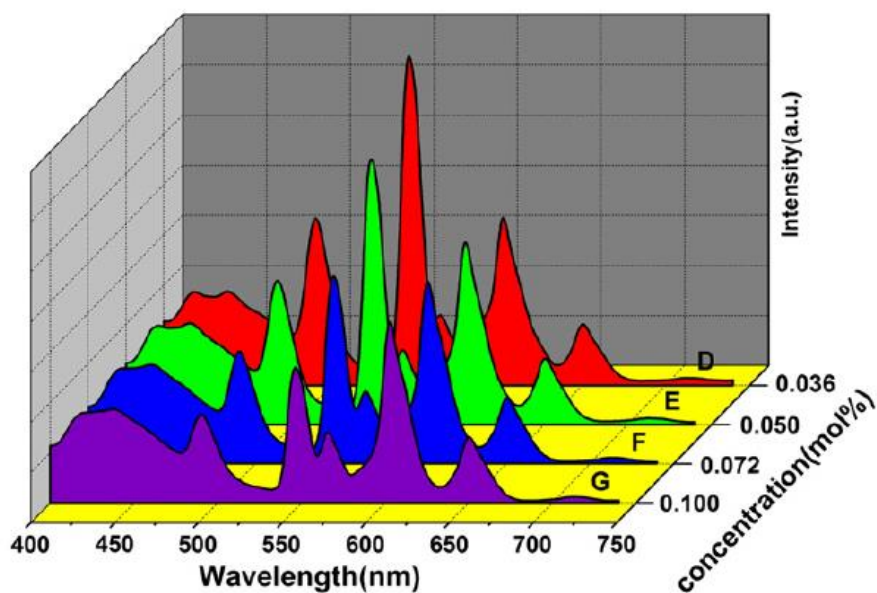
Szklą nieorganiczne na bazie CaO-B₂O₃-SiO₂ potrójnie domieszkowane jonami ceru, terbu i samaru badali Z. Zhu ze współpracownikami [141]. W układach szklanych zaobserwowano transfer energii pomiędzy jonami Ce³⁺, Tb³⁺ i Sm³⁺. Zbadano właściwości spektroskopowe szkieł o stałym stężeniu jonów Ce³⁺ (0,02% mol) i Sm³⁺ (0,10% mol) oraz

zmiennym stężeniu jonów Tb^{3+} (0,05; 0,07; 0,10; 0,14% mol) [141]. Zmierzono widma emisji dla badanych układów (Rys. 36). Widmo emisyjne zmierzone przy wzbudzeniu $\lambda_{exc} = 374$ nm zawiera osiem pasm związanych z jonami lantanowców. Szerokie pasmo przy około 400 nm przypisane jest do przejścia 5d-4f jonów ceru. Pasma położone przy 416 nm, 439 nm, 490 nm i 546 nm związane są z emisją jonów terbu i odpowiadają przejściom $^5D_3 \rightarrow ^7F_5$, $^5D_3 \rightarrow ^7F_4$, $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$, $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$. Pasma położone przy 566 nm, 603 nm i 650 nm, odpowiadające przejściom $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{J/2}$ (gdzie $J = 5, 7, 9$) pochodzą od emisji jonów Sm^{3+} [141].



Rys. 36. Widmo emisji dla szkieł na bazie $CaO-B_2O_3-SiO_2$ potrójnie domieszkowanych jonami Ce^{3+} , Tb^{3+} i Sm^{3+} [141].

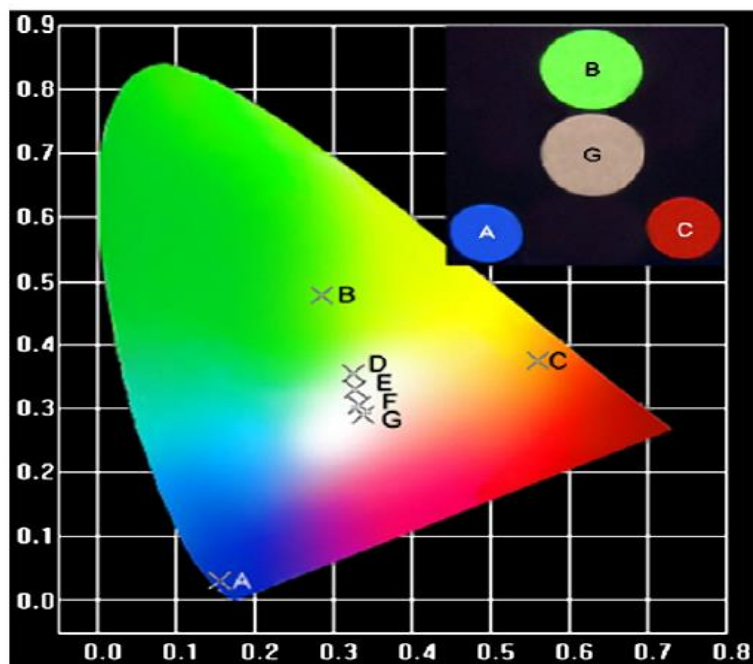
Widma emisyjne szkieł potrójnie domieszkowanych jonami Ce^{3+} , Tb^{3+} i Sm^{3+} analizowano również w funkcji stężenia jonów terbu (Rys. 37).



Rys. 37. Widma emisji szkieł na bazie $\text{CaO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ potrójnie domieszkowanych jonami Ce^{3+} , Tb^{3+} i Sm^{3+} [141].

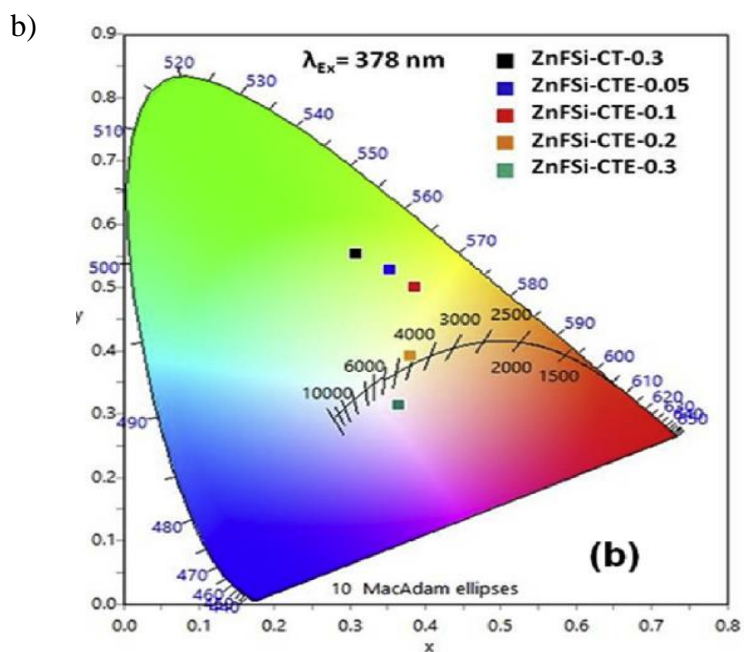
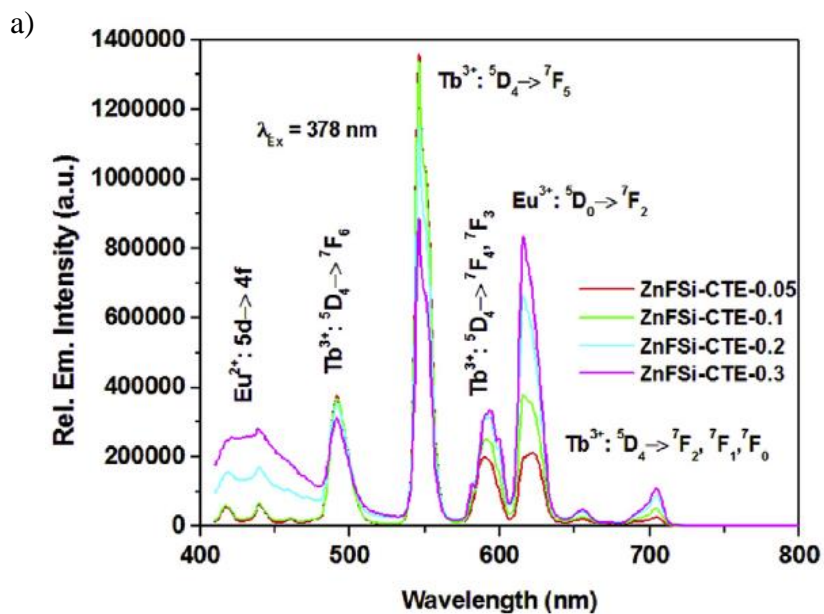
Obserwuje się charakterystyczne pasma emisyjne w zakresie niebieskim, zielonym i pomarańczowo-czerwonym pochodzące od jonów Ce^{3+} , Tb^{3+} i Sm^{3+} . Ich intensywność zależy istotnie od stężenia jonów terbu.

Obliczono współrzędne chromatyczności. Wyniki przedstawiono na diagramie CIE (Rys. 38). W przypadku szkieł domieszkowanych pojedynczo jonami lantanowców otrzymano typowe wartości współrzędnych chromatyczności, położone w obszarze niebieskim Ce^{3+} (A), zielonym Tb^{3+} (B) i pomarańczowo-czerwonym Sm^{3+} (C). Sytuacja zmienia się, gdy badane szkło jest domieszkowane potrójnie jonami Ce^{3+} , Tb^{3+} i Sm^{3+} . Obserwuje się wówczas emisję światła białego (D-G).



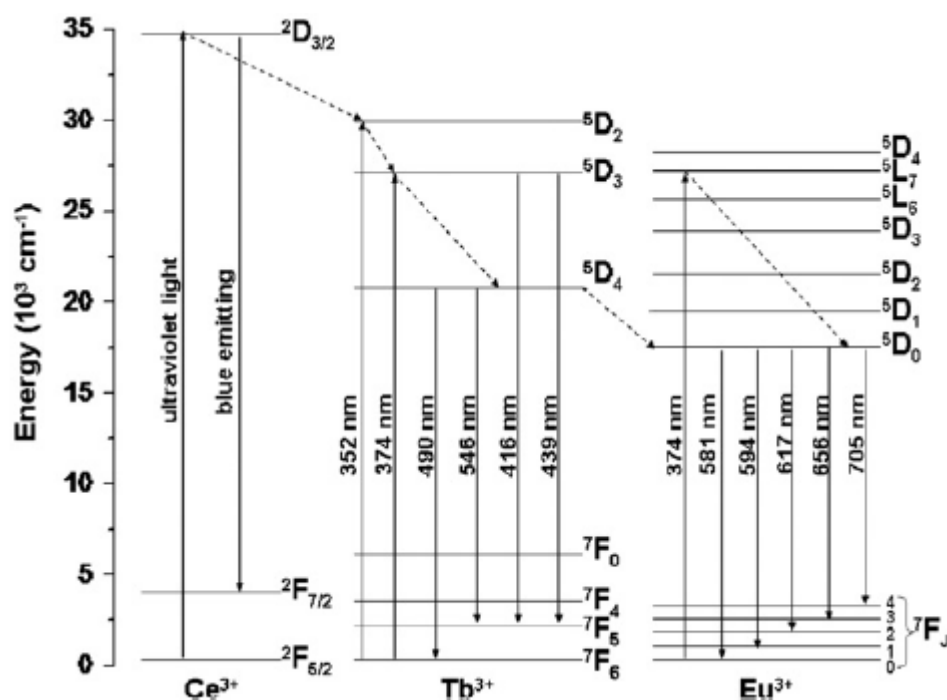
Rys. 38. Diagram CIE dla szkieł na bazie $\text{CaO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ potrójnie domieszkowanych jonami Ce^{3+} , Tb^{3+} i Sm^{3+} [141].

Kolejnym przykładem są szkła krzemianowe oznaczone jako ZnFSi domieszkowane potrójnie jonami Ce^{3+} , Tb^{3+} i Eu^{3+} [142]. Pomiędzy jonami lantanowców zachodzi proces transferu energii wzbudzenia. Rysunek 39 przedstawia widma emisyjne i diagram chromatyczności dla tego układu. Na widmie widoczne są pasma emisyjne charakterystyczne dla jonów ceru, terbu i europu. Ze wzrostem stężenia jonów Eu^{3+} (od 0,05 do 0,3% mol) następuje obniżenie intensywności pasm związanych z emisją jonów terbu oraz wzrost intensywności głównego pasma emisyjnego charakterystycznego dla jonów europu, które odpowiada przejściu $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ [142]. Analiza parametrów chromatyczności na diagramie CIE wykazała, że światło białe emitują szkła oznaczone jako ZnFSi-CTE-0.2 domieszkowane potrójnie jonami Ce^{3+} , Tb^{3+} i Eu^{3+} , w których stężenie jonów europu wynosi 0,2% mol. Dla tego układu współrzędne chromatyczności przyjmują wartości $x = 0,38$ i $y = 0,39$, co odpowiada barwie światła o temperaturze 4116 K [142].



Rys. 39. Widma (a) emisji oraz diagram CIE (b) dla szkieł krzemianowych ZnFS i potrójnie domieszkowanych jonami Ce^{3+} , Tb^{3+} i Eu^{3+} [142].

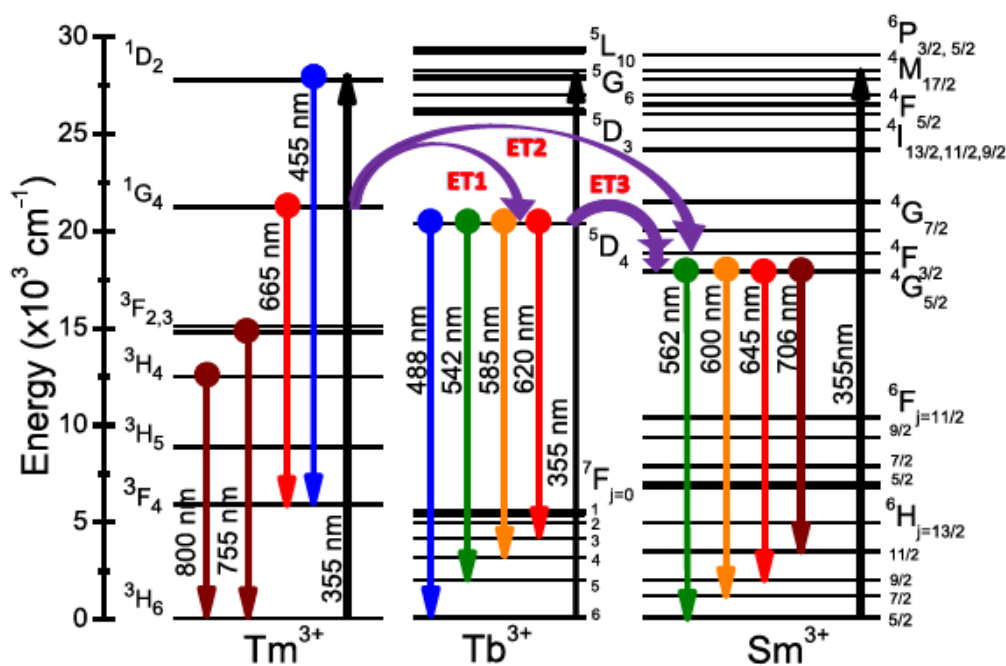
Procesy transferu energii wzbudzenia pomiędzy jonami ceru, terbu i europu badano również w szklach nieorganicznych na bazie $\text{CaO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ [143].



Rys. 40. Schemat energetyczny jonów Ce^{3+} , Tb^{3+} i Eu^{3+} [143].

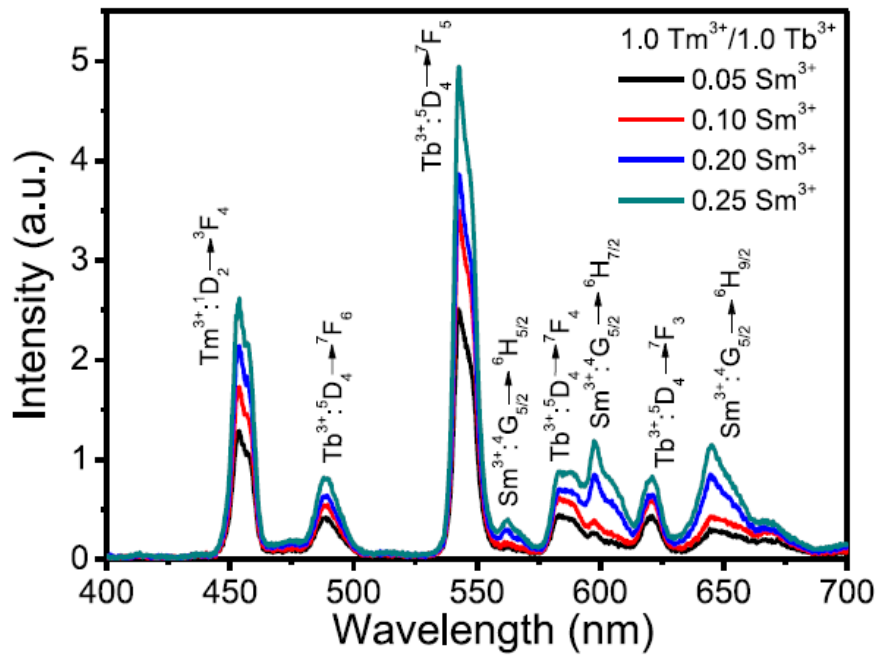
Podczas wzbudzenia promieniowaniem UV następuje przekazywanie energii od jonów donora Ce^{3+} do jonów akceptora Tb^{3+} i Eu^{3+} (Rys. 40). Szczegółowa analiza spektroskopowa wykazała, że ze wzrostem stężenia jonów europu zmienia się relacja intensywności pasm emisyjnych jonów lantanowców i w efekcie obserwuje się ~~odnotowane~~ stopniową zmianę barwy emisji od niebiesko-szarej do białej [143].

Analizowano również właściwości emisyjne szkieł domieszkowanych potrójnie jonami tulu, terbu i samaru [123, 144]. Schemat energetyczny dla tych jonów w szklach tellurowo-cynkowych przedstawiono na rysunku 41 [145].

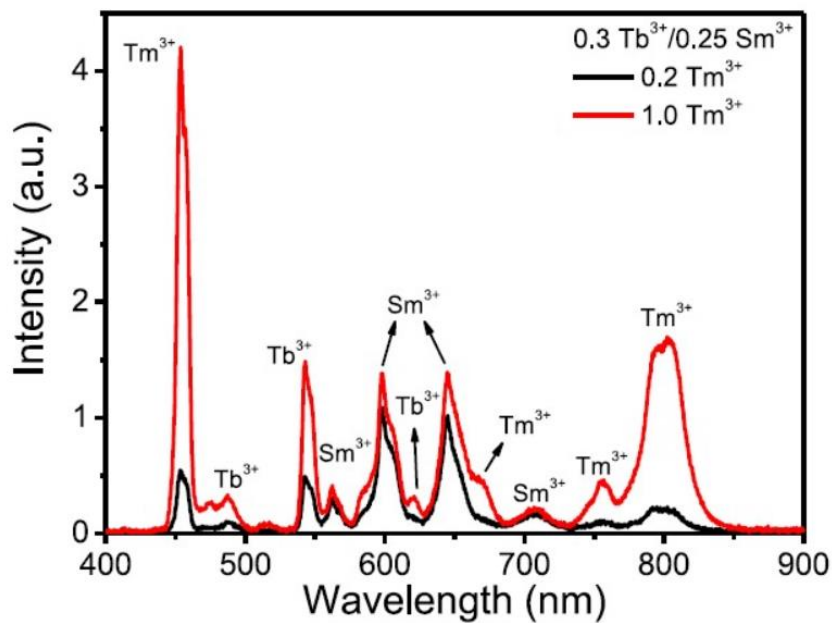


Rys. 41. Schemat energetyczny jonów Tm^{3+} , Tb^{3+} i Sm^{3+} w szklach tellurowo-cynkowych [145].

Proces transferu energii wzbudzenia przebiega w kierunku $Tm^{3+} \rightarrow Tb^{3+} \rightarrow Sm^{3+}$. Podczas wzbudzenia szkieł falą o długości 355 nm energia przekazywana jest z poziomu 1G_4 jonów tulu do poziomów wzbudzonych jonów Tb^{3+} (ET1) i Sm^{3+} (ET2). W kolejnym etapie część energii wzbudzenia zostaje przeniesiona od jonów terbu do jonów samaru (ET3). W wyniku tych procesów obserwuje się na widmie emisji szereg charakterystycznych pasm, które odpowiadają przejściom tulu, terbu i samaru [145]. Dalsza analiza wykazała, że intensywność tych pasm zależy od stężenia jonów samaru (Rys. 42) i jonów tulu (Rys. 43).

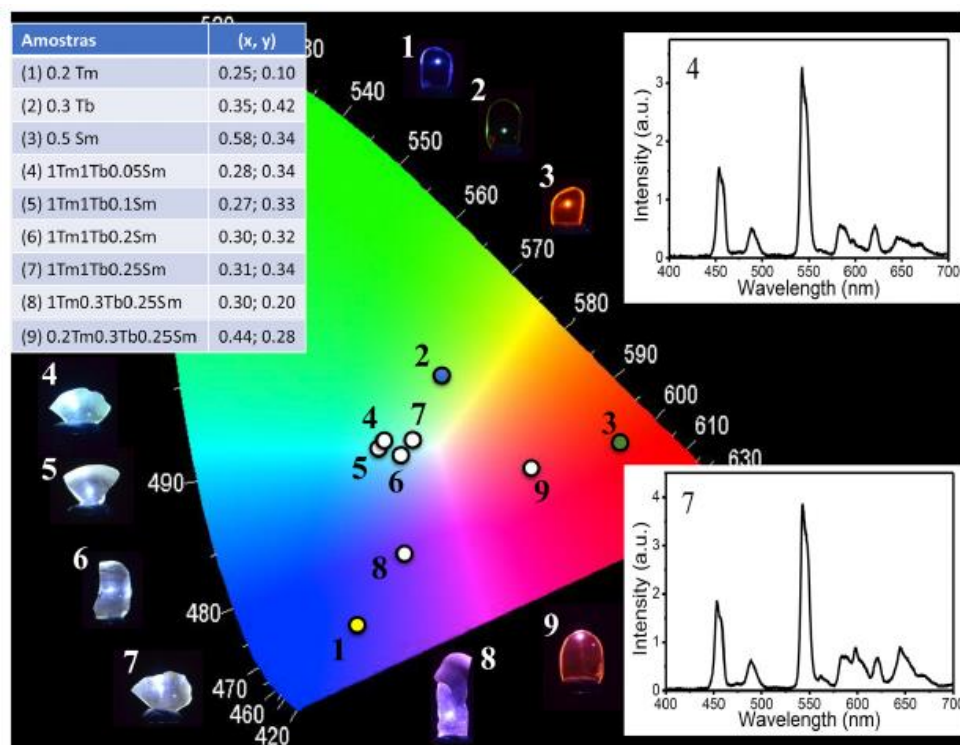


Rys. 42. Widma emisji dla szkieł tellurowo-cynkowych potrójnie domieszkowanych jonami Tm^{3+} , Tb^{3+} i Sm^{3+} ze zmiennym stężeniem jonów Sm^{3+} [145].



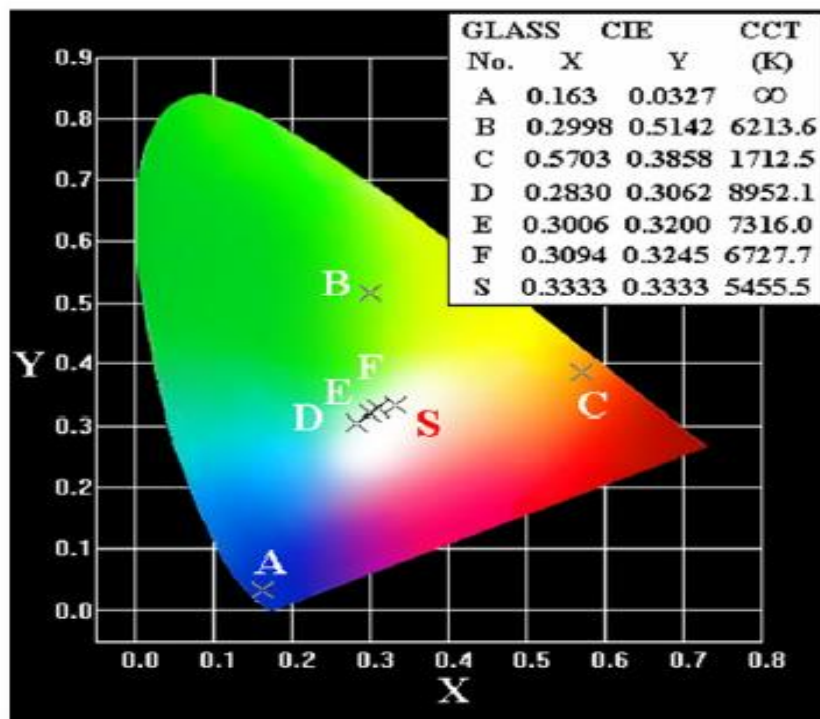
Rys. 43. Widma emisji dla szkieł tellurowo-cynkowych potrójnie domieszkowanych jonami Tm^{3+} , Tb^{3+} i Sm^{3+} ze zmiennym stężeniem jonów Tm^{3+} [145].

Stężenia jonów aktywatora w szklach tellurowo-fosforanowych mają istotny wpływ na współrzędne chromatyczności (Rys. 44). Najkorzystniejsze parametry pod kątem uzyskania światła białego wykazują szkła zawierające jony Tm^{3+} o stężeniu 1% mol, jony Tb^{3+} o stężeniu 1% mol oraz jony Sm^{3+} o zmiennym stężeniu (0,5-2,5% mol), oznaczone na diagramie CIE numerami 4-7.



Rys. 44. Diagram CIE dla szkieł tellurowo-cynkowych potrójnie domieszkowanych jonami Tm^{3+} , Tb^{3+} i Sm^{3+} [145].

Białą luminescencję obserwowali również H. Zhong ze współpracownikami [146] w szklach fosforanowych potrójnie domieszkowanych jonami Tm^{3+} , Tb^{3+} i Sm^{3+} . Właściwości emisyjne szkieł badano w funkcji stężenia jonów samaru. Współrzędne chromatyczności dla tych układów przedstawiono na rysunku 45. Najkorzystniejsze parametry ($x = 0,3094$ i $y = 0,3245$) uzyskano dla szkła zawierającego 0,5% molowych jonów Sm^{3+} (F).



Rys. 45. Diagram CIE dla szkieł fosforanowych potrójnie domieszkowanych jonami Tm^{3+} , Tb^{3+} i Sm^{3+} [146].

Szczegółowa analiza wykazała, że współrzędne chromatyczności i temperaturę barwową można regulować od zimnej barwy światła białego ($CCT \geq 6000$ K) do standardowej białej emisji ($CCT = 5500$ K) poprzez zmianę stężenia jonów samaru w szkiełach fosforanowych domieszkowanych potrójnie jonami Tm^{3+} , Tb^{3+} i Sm^{3+} [146].

3. CEL I ZAKRES PRACY

Tematyka niniejszej rozprawy doktorskiej jest związana z poszukiwaniem nowych szkieł nieorganicznych przydatnych do emisji światła białego. Celem pracy doktorskiej było otrzymanie wybranych szkieł germanianowych, germanianowo-boranowych i boranowych domieszkowanych pojedynczo, podwójnie i potrójnie jonami lantanowców oraz zbadanie ich właściwości spektroskopowych pod kątem emisji światła białego.

Zakres pracy obejmował:

- syntezę szkieł germanianowych, germanianowo-boranowych i boranowych zawierających trójwartościowe jony lantanowców,
- pomiary widm wzbudzenia, emisji oraz kinetyki ich zaniku
- zbadanie właściwości spektroskopowych szkieł w zakresie światła widzialnego oraz identyfikację przejść emisyjnych jonów lantanowców,
- określenie wpływu rodzaju matrycy szklistej i modyfikacji składu chemicznego na emisję widzialną,
- zbadanie procesów transferu energii wzbudzenia w szklach współdomieszkowanych jonami lantanowców,
- określenie wpływu stężenia jonów donora i akceptora na procesy przekazywania energii wzbudzenia między jonami lantanowców,
- określenie parametrów spektroskopowych jonów lantanowców ze szczególnym uwzględnieniem współczynnika intensywności luminescencji Y/B jonów Dy^{3+} , czasów życia stanów wzbudzonych jonów lantanowców, wydajności transferu energii oraz wyznaczenie parametrów chromatyczności (współrzędnych chromatyczności, temperatury barwowej) związanych z emisją światła białego.
- ocenę przydatności badanych szkieł do emisji światła białego.

4. CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA

4.1. Synteza szkieł

Materiały amorficzne można otrzymać metodą wysokotemperaturowego topienia [140], jak również metodą zol-żel [147]. Do syntezy szkieł germanianowych, germanianowo-boranowych oraz boranowych zastosowano metodę wysokotemperaturowego topienia. Szkła domieszkowano jonami dysprozu, ceru, tulu, prazeodymu, terbu, europu oraz samaru. Do syntezy wykorzystano tlenkowe oraz fluorkowe materiały wyjściowe o bardzo wysokiej czystości (99,99% Sigma Aldrich). Odważone surowce ucierano w moździerzu agatowym w celu wstępnego ujednorodnienia. Przygotowane mieszaniny substratów przenoszono do tygli, a następnie do pieca, gdzie były topione w temperaturze około 1250°C, natomiast szkła boranowe zawierające tlenek lub halogenek ołowiu topiono w temperaturze niższej (850°C).

Przed przystąpieniem do syntezy wszystkie przyrządy niezbędne do przygotowania próbek szkieł oczyszczano dokładnie alkoholem metylowym w celu wyeliminowania zanieczyszczeń. W przypadku układów zawierających fluorki, synteza była prowadzona w specjalnej komorze rękawicowej, w atmosferze argonu. Obecność grup hydroksylowych w matrycy wpływa niekorzystnie na właściwości optyczne szkieł, gdyż częstotliwość drgań grup OH⁻ występuje w zakresie 2700-3500 cm⁻¹ [148, 149]. W układach o stosunkowo wysokiej energii fononowej emisja zachodząca z poziomów wzbudzonych jonów lantanowców jest skutecznie tłumiona przez grupy OH⁻, co jest bardzo niekorzystnym procesem, który obok niepromienistej relaksacji wielofononowej prowadzi do wygaszania luminescencji w układzie szklistym. Zastosowanie atmosfery gazu obojętnego pozwala na wyeliminowanie grup OH⁻ z matrycy.

Otrzymano amorficzne układy germanianowe pojedynczo domieszkowane jonami dysprozu. W Tabeli 9 przedstawiono wybrane składy chemiczne otrzymanych szkieł germanianowych.

Tabela 9. Składy chemiczne szkieł germanianowych pojedynczo domieszkowanych jonami Dy^{3+} .

Nr	Składy chemiczne szkieł [% mol]			
	GeO ₂	BaO	Ga ₂ O ₃	Dy ₂ O ₃
1	60	30	9,9	0,1
2	60	30	9,5	0,5
3	60	30	9,0	1,0

Zbadano wpływ modyfikatora tlenkowego i fluorkowego (BaO i BaF₂) na właściwości spektroskopowe oraz parametry charakteryzujące emisję światła białego dla układów germanianowych pojedynczo domieszkowanych jonami Dy^{3+} . Składy chemiczne szkieł germanianowych pojedynczo domieszkowanych jonami Dy^{3+} w funkcji stężenia modyfikatorów przedstawiono w Tabeli 10.

Tabela 10. Składy chemiczne szkieł germanianowych pojedynczo domieszkowanego jonami Dy^{3+} w funkcji stężenia modyfikatorów (BaO:BaF₂).

Nr	Składy chemiczne szkieł [% mol]				
	GeO ₂	BaO	BaF ₂	Ga ₂ O ₃	Dy ₂ O ₃
1	60	25	5	9,5	0,5
2	45	20	10	9,5	0,5
3	30	15	15	9,5	0,5
4	18	10	20	9,5	0,5

W dalszej kolejności zsyntezowano szkła germanianowe podwójnie domieszkowane jonami lantanowców. Trójwartościowe jony dysprozu w wybranych układach germanianowych pełniły funkcję donora lub akceptora energii wzbudzenia. W Tabeli 11 przedstawiono wybrane składy chemiczne szkieł germanianowych podwójnie domieszkowanych jonami lantanowców.

Tabela 11. Składy chemiczne szkieł germanianowych pojedynczo oraz podwójnie domieszkowanych wybranymi jonami lantanowców.

➤ składy szkieł domieszkowanych jonami Ce^{3+} oraz Dy^{3+}

Nr	Składy chemiczne szkieł [% mol]				
	GeO ₂	BaO	Ga ₂ O ₃	CeO ₂	Dy ₂ O ₃
1	60	30	9,5	0,5	-
2	60	30	9,5	-	0,5
3	60	30	9,0	0,5	0,5
4	60	30	9,25	0,5	0,25
5	60	30	8,75	0,5	0,75
6	60	30	8,5	0,5	1,0
7	60	30	9,25	0,25	0,5
8	60	30	8,75	0,75	0,5
9	60	30	8,5	1,0	0,5

➤ składy szkieł domieszkowanych jonami Dy^{3+} oraz Tm^{3+}

Nr	Składy chemiczne szkieł [% mol]				
	GeO ₂	BaO	Ga ₂ O ₃	Dy ₂ O ₃	Tm ₂ O ₃
1	60	30	9,9	-	0,1
2	60	30	9,5	-	0,5
3	60	30	9,0	-	1,0
4	60	30	9,9	0,1	-
5	60	30	9,5	0,5	-
6	60	30	9,0	1,0	-
7	60	30	9,8	0,1	0,1
8	60	30	9,4	0,1	0,5
9	60	30	9,4	0,5	0,1
10	60	30	9,0	0,5	0,5

➤ *składy szkieł domieszkowanych jonami Dy³⁺ oraz Pr³⁺*

<i>Nr</i>	<i>Składy chemiczne szkieł [% mol]</i>				
	GeO ₂	BaO	Ga ₂ O ₃	Dy ₂ O ₃	Pr ₂ O ₃
1	60	30	9,5	0,5	-
2	60	30	9,5	-	0,5
3	60	30	9,8	0,1	0,1
4	60	30	9,4	0,1	0,5
5	60	30	8,4	0,1	1,5
6	60	30	9,4	0,5	0,1
7	60	30	9,0	0,5	0,5
8	60	30	8,0	0,5	1,5
9	60	30	9,8	1,5	0,5

➤ *składy szkieł domieszkowanych jonami Dy³⁺ oraz Tb³⁺*

<i>Nr</i>	<i>Składy chemiczne szkieł [% mol]</i>				
	GeO ₂	BaO	Ga ₂ O ₃	Dy ₂ O ₃	Tb ₂ O ₃
1	60	30	9,5	0,5	-
2	60	30	9,5	-	0,5
3	60	30	9,0	0,5	0,5
4	60	30	8,0	0,5	1,5

- *składy szkieł domieszkowanych jonami Dy^{3+} oraz Eu^{3+}*

<i>Nr</i>	<i>Składy chemiczne szkieł [% mol]</i>				
	GeO_2	BaO	Ga_2O_3	Dy_2O_3	Eu_2O_3
1	60	30	9,5	0,5	-
2	60	30	9,5	-	0,5
3	60	30	9,0	0,5	0,5
4	60	30	8,0	0,5	1,5

Możliwość uzyskania światła białego na drodze procesów transferu energii wzbudzenia, ze względu na korzystny układ poziomów energetycznych, można zaobserwować również w niektórych układach potrójnie domieszkowanych jonami lantanowców. W ramach pracy doktorskiej podjęto próbę otrzymania szkieł germanianowych potrójnie domieszkowanych wybranymi jonami lantanowców. Wybrane składy chemiczne tych układów przedstawiono w Tabeli 12.

Tabela 12. Składy chemiczne szkieł germanianowych pojedynczo oraz potrójnie domieszkowanych wybranymi jonami lantanowców.

- *składy szkieł domieszkowanych jonami Dy^{3+} , Tb^{3+} oraz Eu^{3+} .*

<i>Nr</i>	<i>Składy chemiczne szkieł [% mol]</i>					
	GeO_2	BaO	Ga_2O_3	Dy_2O_3	Tb_2O_3	Eu_2O_3
1	60	30	9,5	0,5	-	-
2	60	30	9,5	-	0,5	-
3	60	30	9,5	-	-	0,5
4	60	30	8,5	0,5	0,5	0,5
5	60	30	6,5	0,5	1,5	1,5
6	60	30	7,5	0,5	0,5	1,5

➤ *składy szkieł domieszkowanych jonami Dy^{3+} , Tb^{3+} oraz Sm^{3+} .*

<i>Nr</i>	<i>Składy chemiczne szkieł [% mol]</i>					
	GeO_2	BaO	Ga_2O_3	Dy_2O_3	Tb_2O_3	Sm_2O_3
1	60	30	9,5	0,5	-	-
2	60	30	9,5	-	0,5	-
3	60	30	9,5	-	-	0,5
4	60	30	8,5	0,5	0,5	0,5
5	60	30	6,5	0,5	1,5	1,5
6	60	30	7,5	0,5	0,5	1,5

W obszarze zainteresowań badawczych znalazły się również szkła boranowe o zupełnie odmiennych właściwościach w stosunku do germanianowych, czy mieszanych szkieł germanianowo-boranowych. Otrzymano tlenkowe i mieszane tlenkowo-fluorkowe szkła boranowe, w których analizowano wpływ stężenia zastosowanego modyfikatora MO/MF_2 ($M = Ca, Sr, Ba$). Składy chemiczne otrzymanych szkieł boranowych przedstawiono w Tabeli 13.

Tabela 13. Składy chemiczne tlenkowych i tlenkowo-fluorkowych szkieł boranowych pojedynczo domieszkowanych jonami Dy^{3+} w funkcji stężenia modyfikatora.

<i>Nr</i>	<i>Składy chemiczne szkieł [% mol]</i>				
1	60 B ₂ O ₃	30 CaO	-	9,5 Ga ₂ O ₃	0,5 Dy ₂ O ₃
2	60 B ₂ O ₃	25 CaO	5 CaF₂	9,5 Ga ₂ O ₃	0,5 Dy ₂ O ₃
3	60 B ₂ O ₃	20 CaO	10 CaF₂	9,5 Ga ₂ O ₃	0,5 Dy ₂ O ₃
4	60 B ₂ O ₃	10 CaO	20 CaF₂	9,5 Ga ₂ O ₃	0,5 Dy ₂ O ₃
5	60 B ₂ O ₃	-	30 CaF₂	9,5 Ga ₂ O ₃	0,5 Dy ₂ O ₃
6	60 B ₂ O ₃	30 SrO	-	9,5 Ga ₂ O ₃	0,5 Dy ₂ O ₃
7	60 B ₂ O ₃	25 SrO	5 SrF₂	9,5 Ga ₂ O ₃	0,5 Dy ₂ O ₃
8	60 B ₂ O ₃	20 SrO	10 SrF₂	9,5 Ga ₂ O ₃	0,5 Dy ₂ O ₃
9	60 B ₂ O ₃	10 SrO	20 SrF₂	9,5 Ga ₂ O ₃	0,5 Dy ₂ O ₃
10	60 B ₂ O ₃	-	30 SrF₂	9,5 Ga ₂ O ₃	0,5 Dy ₂ O ₃
11	60 B ₂ O ₃	30 BaO	-	9,5 Ga ₂ O ₃	0,5 Dy ₂ O ₃
12	60 B ₂ O ₃	25 BaO	5 BaF₂	9,5 Ga ₂ O ₃	0,5 Dy ₂ O ₃
13	60 B ₂ O ₃	20 BaO	10 BaF₂	9,5 Ga ₂ O ₃	0,5 Dy ₂ O ₃
14	60 B ₂ O ₃	10 BaO	20 BaF₂	9,5 Ga ₂ O ₃	0,5 Dy ₂ O ₃
15	60 B ₂ O ₃	-	30 BaF₂	9,5 Ga ₂ O ₃	0,5 Dy ₂ O ₃

Przeprowadzono również syntezę szkieł boranowych domieszkowanych jonami dysprozu o (zmieniającym się) różnym stosunku B₂O₃:PbO. Składy chemiczne otrzymanych szkieł przedstawiono w Tabeli 14.

Tabela 14. Składy chemiczne szkieł boranowych pojedynczo domieszkowanych jonami Dy^{3+} o różnym stosunku $B_2O_3:PbO$.

Nr	Stosunek $B_2O_3:PbO$	Składy chemiczne szkieł [%]				
		B_2O_3	PbO	Al_2O_3	WO_3	Dy_2O_3
1	2:1	60	30	6	3	1
2	1:1	45	45	6	3	1
3	1:2	30	60	6	3	1
4	1:4	18	72	6	3	1
5	1:5	15	75	6	3	1
6	1:8	10	80	6	3	1

Otrzymano następnie szkła boranowe zawierające modyfikatory halogenkowe PbX_2 (gdzie: X = F, Cl i Br). W układach tych tlenek ołowiu został częściowo zastąpiony przez PbX_2 (9%). Szkła boranowe z PbX_2 analizowano również po obróbce cieplnej ($T = 450^\circ C$, $t = 5-15h$). W ramach pracy doktorskiej przeprowadzono systematyczne badania mieszanych szkieł germanianowo-boranowych, aby zbadać zmiany optyczne zachodzące wokół jonów Dy^{3+} od szkieł germanianowych do szkieł boranowych. Otrzymano szkła o zmiennym stosunku $GeO_2:B_2O_3$. Składy tych szkieł przedstawiono w Tabeli 15.

Tabela 15. Składy chemiczne mieszanych szkieł germanianowo-boranowych pojedynczo domieszkowanych jonami Dy^{3+} o zmiennym stosunku $GeO_2:B_2O_3$.

<i>Nr</i>	<i>Składy chemiczne szkieł [% mol]</i>				
	GeO₂	B₂O₃	BaO	Ga ₂ O ₃	Dy ₂ O ₃
1	60	-	30	9,5	0,5
2	59	1	30	9,5	0,5
3	55	5	30	9,5	0,5
4	50	10	30	9,5	0,5
5	40	20	30	9,5	0,5
6	30	30	30	9,5	0,5
7	20	40	30	9,5	0,5
8	10	50	30	9,5	0,5
9	-	60	30	9,5	0,5

4.2. Metody badawcze

Pomiary spektroskopowe przeprowadzono przy użyciu spektrofluorymetru PTI QuantaMaster QM40, sprzężonym z impulsowym, optycznym oscylatorem parametrycznym (OPO), wzbudzonym laserem Nd:YAG (OpotekOpolette 355 LD). Widma luminescencji w zakresie widzialnym zarejestrowano przy użyciu detektora UV-VIS PMT (R928) sterowanego przez komputer.

Na podstawie widm emisji wyznaczono współczynniki chromatyczności CIE, które obliczono zgodnie ze standardem chromatycznym wydanym przez Międzynarodową Komisję de l'Eclairage z 1931 roku (CIE1931). Otrzymane współrzędne chromatyczności wykorzystano do określenia temperatury barwowej emitowanego światła. Temperaturę barwową CCT obliczono za pomocą wzoru empirycznego McCamy'ego.

Szczegółowej analizy otrzymanych wyników dokonano w celu sprawdzenia możliwości zastosowania badanych szkieł jako potencjalnych materiałów generujących światło białe.

5. ANALIZA WYNIKÓW BADAŃ WŁASNYCH

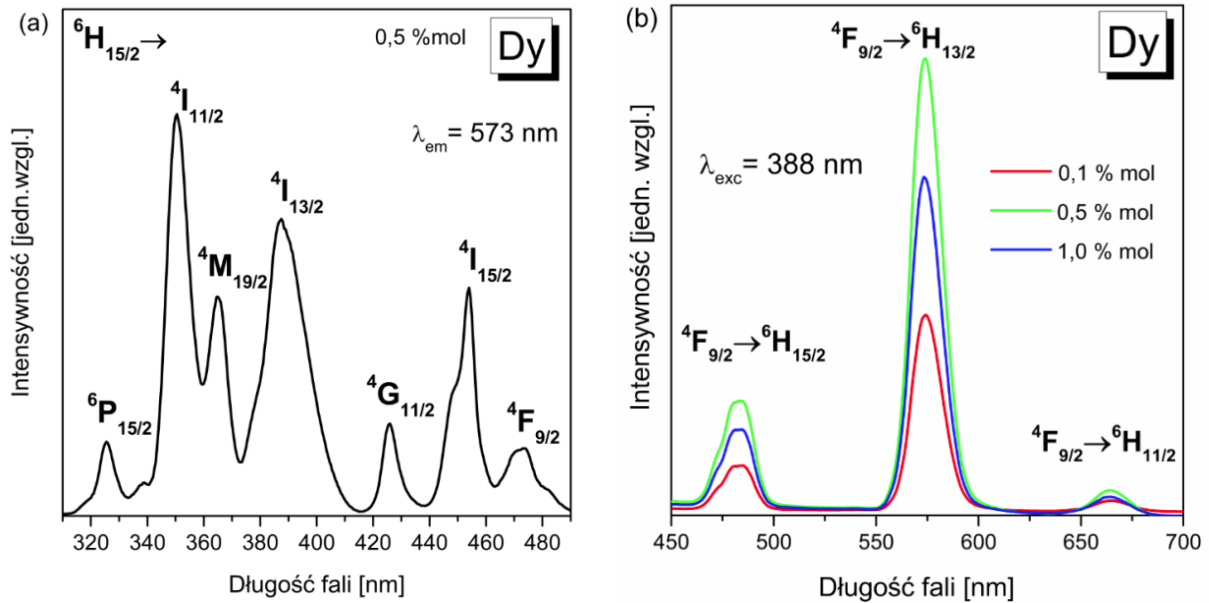
5.1. Charakterystyka emisyjna szkieł germanianowych

5.1.1. Szkła germanianowe pojedynczo domieszkowane jonami lantanowców

W zależności od składu chemicznego matrycy, jak również stężenia domieszki aktywnej, szkła nieorganiczne mogą wykazywać zróżnicowane właściwości optyczne, które są interesujące pod kątem zastosowania tych materiałów jako emiterów światła białego. W pracy skoncentrowano się na zbadaniu właściwości luminescencyjnych i wyznaczeniu podstawowych parametrów charakterystycznych dla emisji światła białego. W tym celu zmierzono widma wzbudzenia i emisji dla szkieł germanianowych pojedynczo domieszkowanych wybranymi jonami lantanowców. Spośród pierwiastków ziem rzadkich jony dysprozu wykazują intensywną widzialną emisję w zakresie światła niebieskiego i żółtego. Odpowiednia relacja intensywności tych dwóch pasm emisyjnych może prowadzić do uzyskania światła białego. Dzięki temu materiały domieszkowane tymi jonami mogą być z powodzeniem stosowane w produkcji białych diod LED. Pasma w zakresie żółtym jest związane z przejściem ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$, natomiast pasmo emisyjne w zakresie niebieskim przypisuje się przejściu ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$ jonów dysprozu [40, 150, 151]. ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$ wykazuje charakter dipolowo-magnetyczny, natomiast przejście ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$ ma charakter dipolowo-elektryczny i silnie zależy od lokalnego otoczenia jonów dysprozu. Stopień kowalencyjności wiązania pomiędzy jonami dysprozu i tlenu, a także lokalną symetrię otoczenia wokół jonów Dy^{3+} można określić poprzez współczynnik intensywności fluorescencji Y/B. Współczynnik Y/B charakteryzuje stosunek wzajemnej intensywności emisji pasma żółtego do niebieskiego. Parametr Y/B (Dy^{3+}) zmienia się pod wpływem składu chemicznego szkła i stężenia aktywatora [152, 153].

W pierwszym etapie badań otrzymano szkła germanianowe pojedynczo domieszkowane jonami Dy^{3+} oraz określono ich właściwości optyczne. Na rysunku 46a przedstawiono widmo wzbudzenia zmierzone dla jonów dysprozu w matrycy germanianowej. Widmo wzbudzenia otrzymano przy monitorowaniu falą emisji o długości 573 nm (przejście ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$ jonów Dy^{3+}). Zaobserwowano siedem pasm charakterystycznych dla jonów dysprozu. Pasma położone są odpowiednio przy 326 nm (${}^6H_{15/2} \rightarrow {}^6P_{15/2}$), 350 nm

(${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$), 365 nm (${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{M}_{19/2}$), 388 nm (${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$), 426 nm (${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{G}_{11/2}$), 454 nm (${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$) oraz 474 nm (${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{9/2}$). Przy wzbudzeniu 388 nm (przejście ${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$) zmierzono widma emisji szkieł germanianowych zawierających jony dysprozu o różnym stężeniu (Rys. 46b).



Rys.46. Widma (a) wzbudzenia oraz (b) emisji dla szkieł germanianowych pojedynczo domieszkowanych jonami Dy^{3+} .

Na widmach emisji zaobserwowano charakterystyczne pasma dla jonów Dy^{3+} położone odpowiednio przy długości fali 484 nm (${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{15/2}$), 574 nm (${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{13/2}$) oraz 665 nm (${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{11/2}$). Największą intensywność pasm emisyjnych zaobserwowano dla szkła germanianowego domieszkowanego 0,5% mol jonów Dy^{3+} .

Dokonano analizy otrzymanych szkieł pod kątem emisji światła białego. Na podstawie otrzymanych widm emisji obliczono parametry spektroskopowe takie jak współczynnik intensywności fluorescencji (Y/B), współrzędne chromatyczności x i y, a także temperaturę barwową CCT. Otrzymane wyniki przedstawiono w Tabeli 16.

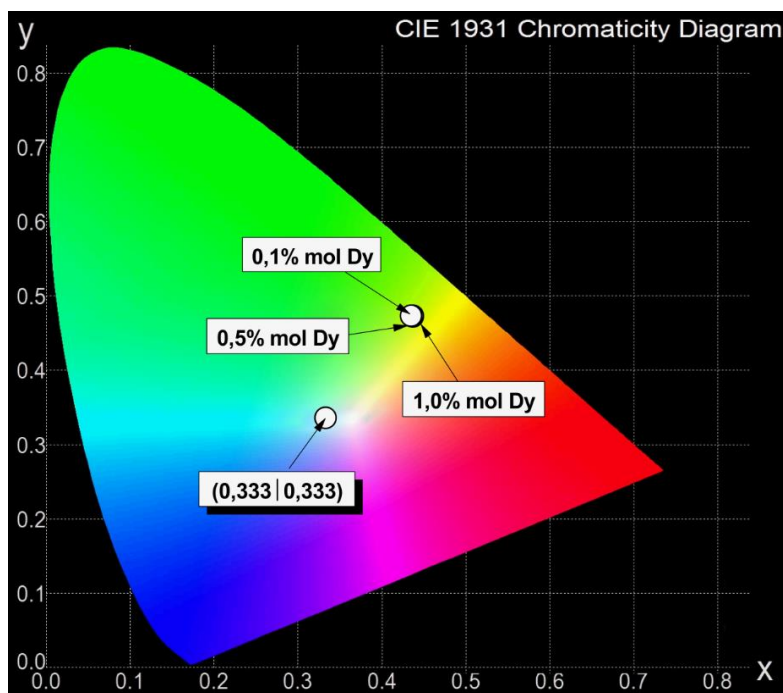
Tabela 16. Współczynniki chromatyczności CIE (x , y), wartości Y/B oraz temperatura barwowa (CCT) dla szkieł germanianowych pojedynczo domieszkowanych jonami Dy^{3+} .

Nr	Stężenie Dy^{3+} [% mol]	Y/B	CIE (x y)	CCT [K]
1	0,1	4,30	(0,436 0,470)	3473
2	0,5	3,83	(0,437 0,471)	3464
3	1,0	3,84	(0,435 0,471)	3495

Wartości parametru Y/B zmieniają się nieznacznie w funkcji stężenia aktywatora. Najniższą wartość otrzymano dla szkła germanianowego pojedynczo domieszkowanego jonami Dy^{3+} o stężeniu 0,5% molowych ($Y/B = 3,83$), a największą wartość dla szkła z jonami dysprozu o stężeniu 0,1% molowych ($Y/B = 4,3$). Podobną sytuację zaobserwowano dla współrzędnych chromatyczności CIE, których wartości bardzo słabo zależą od stężenia aktywatora (Rys. 47). Szczegółowa analiza diagramu chromatyczności wykazała, że szkła germanianowe domieszkowane pojedynczo jonami dysprozu nie emitują światła białego. Niezależnie od stężenia aktywatora badane szkła emitują światło żółte. Podobne właściwości wykazywały szkła fosforanowe [154] i ołowiowo-krzemianowe [155] zawierające jony Dy^{3+} , które mają potencjalne zastosowania laserowe w zakresie światła żółtego.

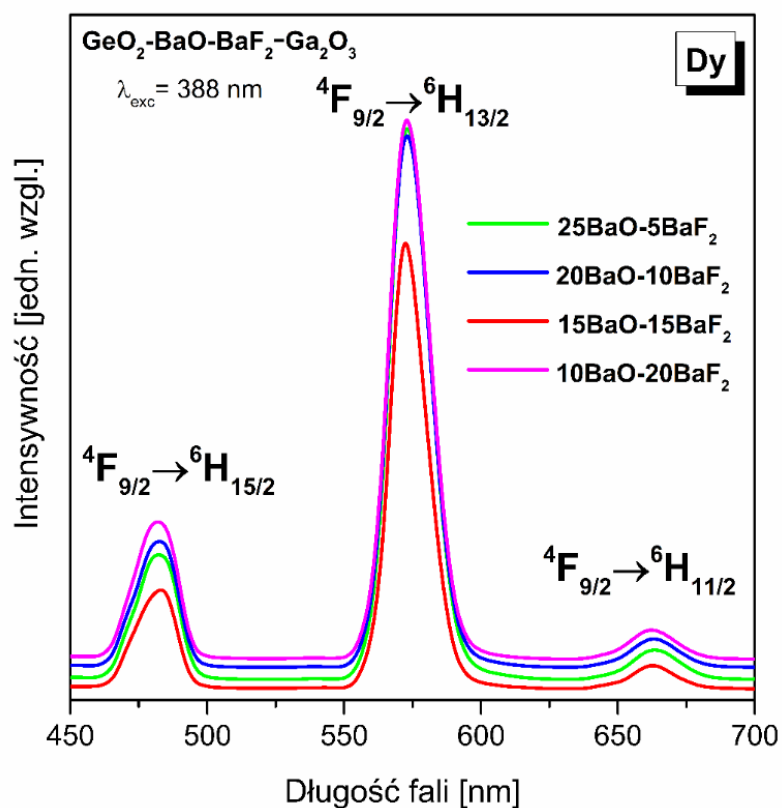
Wartości temperatury barwowej CCT dla szkieł germanianowych domieszkowanych jonami Dy^{3+} również nie ulegają znaczącej zmianie w funkcji stężenia aktywatora. Wartości są do siebie zbliżone (Tabela 16) i wynoszą odpowiednio 3464 K (0,5% mol Dy^{3+}), 3473 K (0,1% mol Dy^{3+}) oraz 3495 K (1,0% mol Dy^{3+}).

W związku z tym, że szkła zawierające jony dysprozu mogą być potencjalnymi emiterami światła białego, sprawdzono, czy wprowadzenie modyfikatorów tlenkowych i fluorkowych do matrycy germanianowej wpłynie na wartości współczynników chromatyczności CIE. W tym celu zaproponowano wprowadzenie do bazowego szkła modyfikatorów CaO/CaF_2 , SrO/SrF_2 lub BaO/BaF_2 . Wcześniejsze badania wykazały jednak, że całkowicie amorficzne układy można uzyskać jedynie przy wprowadzeniu modyfikatorów BaO i BaF_2 . Przy wprowadzeniu modyfikatorów CaO/CaF_2 lub SrO/SrF_2 nie udało się uzyskać w pełni amorficznych układów; zawierały one odpowiednio fazę krystaliczną $Ca_3Ga_2Ge_4O_{14}$ i $Sr_3Ga_2Ge_4O_{14}$ [156].



Rys. 47. Diagram CIE dla szkieł germanianowych pojedynczo domieszkowanych jonami Dy^{3+} .

Zsyntezowano w pełni amorficzne próbki szkła germanianowego domieszkowanego pojedynczo jonami Dy^{3+} w funkcji stężenia modyfikatorów BaO/BaF₂. Widma emisji jonów dysprozu w szklach germanianowych zawierających modyfikatory BaO i BaF₂ przedstawia rysunek 48. Zaobserwowano trzy charakterystyczne pasma emisyjne jonów dysprozu związane z przejściami $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{15/2}$ (482 nm), $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{13/2}$ (573 nm) i $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{11/2}$ (663 nm).

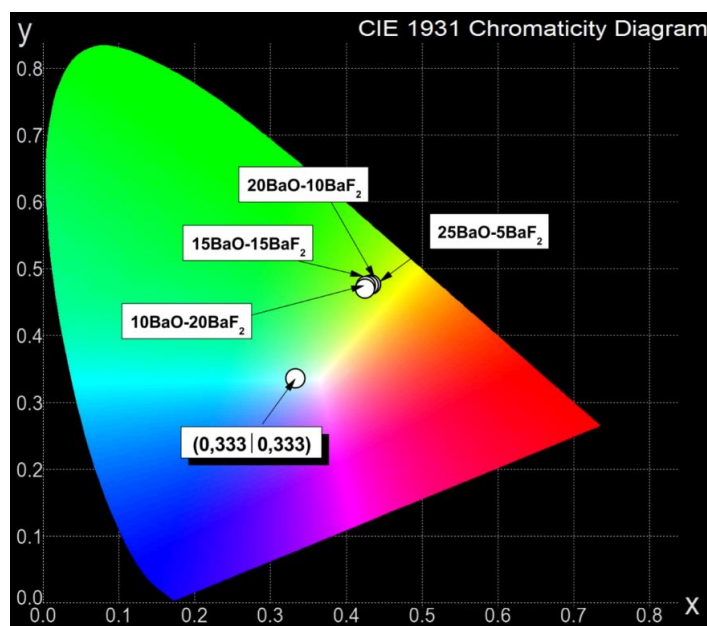


Rys. 48. Widma emisji dla szkieł germanianowych pojedynczo domieszkowanych jonami Dy^{3+} w funkcji stężenia modyfikatorów BaO/BaF_2 .

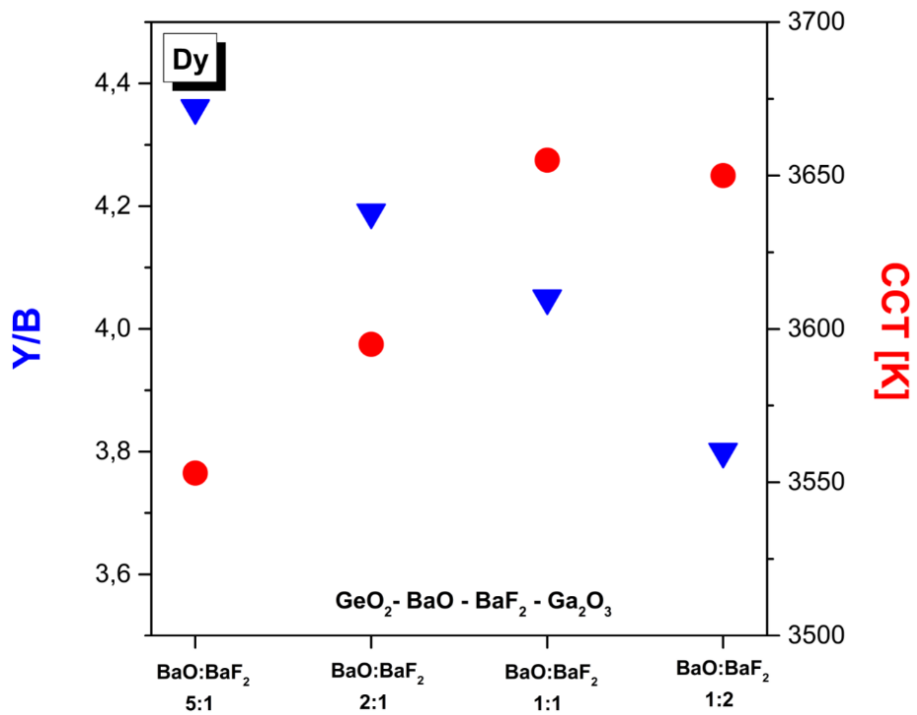
Tabela 17. Współczynniki chromatyczności CIE (x, y), wartości Y/B oraz temperatura barwowa (CCT) dla szkieł germanianowych pojedynczo domieszkowanych jonami Dy^{3+} w funkcji stężenia modyfikatorów BaO/BaF_2 .

Nr	Stosunek $BaO:BaF_2$	Y/B	CIE ($x y$)	CCT [K]
1	5:1	4,36	(0,432 0,473)	3553
2	2:1	4,19	(0,429 0,472)	3595
3	1:1	4,05	(0,425 0,471)	3655
4	1:2	3,80	(0,424 0,467)	3650

Na podstawie widm emisyjnych jonów dysprozu w szklach germanianowych modyfikowanych BaO/BaF₂ obliczono współczynniki intensywności fluorescencji Y/B, współrzędne chromatyczności i temperaturę barwową. Wyniki przedstawiono w Tabeli 17 oraz na diagramie chromatyczności CIE (Rys. 49). Niezależnie od zawartości BaO/BaF₂ współrzędne CIE zmieniają się nieznacznie. Znajdują się na diagramie chromatyczności w obszarze zielono-żółtym. Wartości współczynnika intensywności fluorescencji Y/B maleją ze wzrostem stężenia modyfikatora fluorkowego BaF₂. Analiza widm emisyjnych potwierdziła zmianę bezpośredniego otoczenia jonów dysprozu i charakteru wiązań z kowalencyjnego na bardziej jonowy ze wzrostem stężenia BaF₂. Nie wpłynęło to istotnie na temperaturę barwową CCT, która zmienia się z 3553 K (BaO:BaF₂ = 5:1) do 3595 K (BaO:BaF₂ = 2:1), 3655 K (BaO:BaF₂ = 1:1) i 3650 K (BaO:BaF₂ = 1:2). Wyniki przedstawiono schematycznie na rysunku 50.



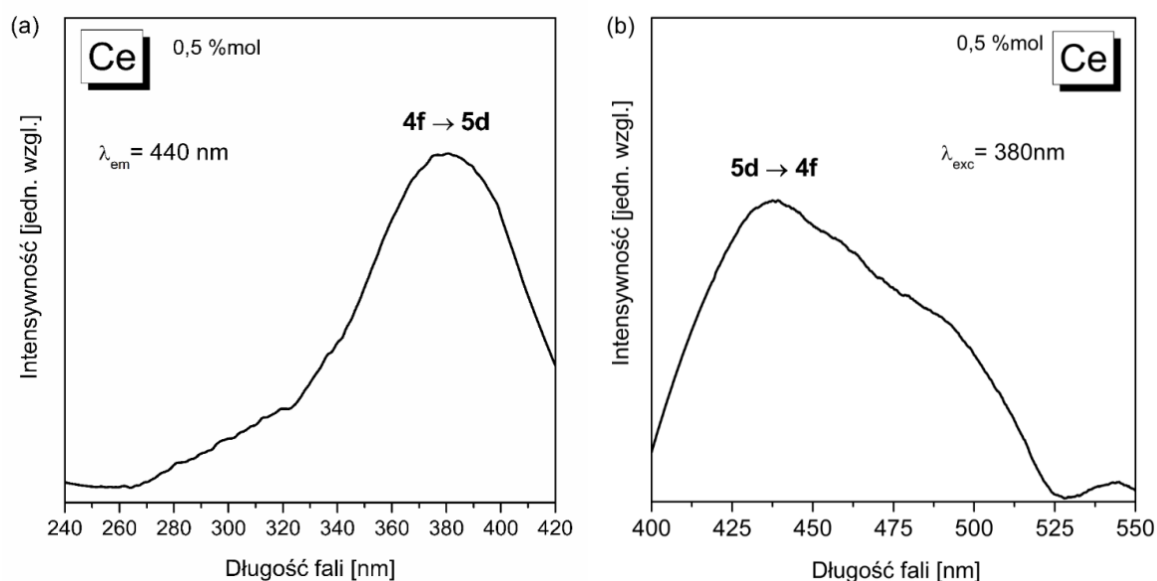
Rys. 49. Diagram CIE dla szkieł germanianowych pojedynczo domieszkowanych jonami Dy³⁺ w funkcji stężenia modyfikatorów BaO:BaF₂.



Rys. 50. Wartości współczynników Y/B oraz temperatury barwowej CCT dla szkieł germanianowych pojedynczo domieszkowanych jonami Dy^{3+} w funkcji stężenia modyfikatorów $BaO:BaF_2$.

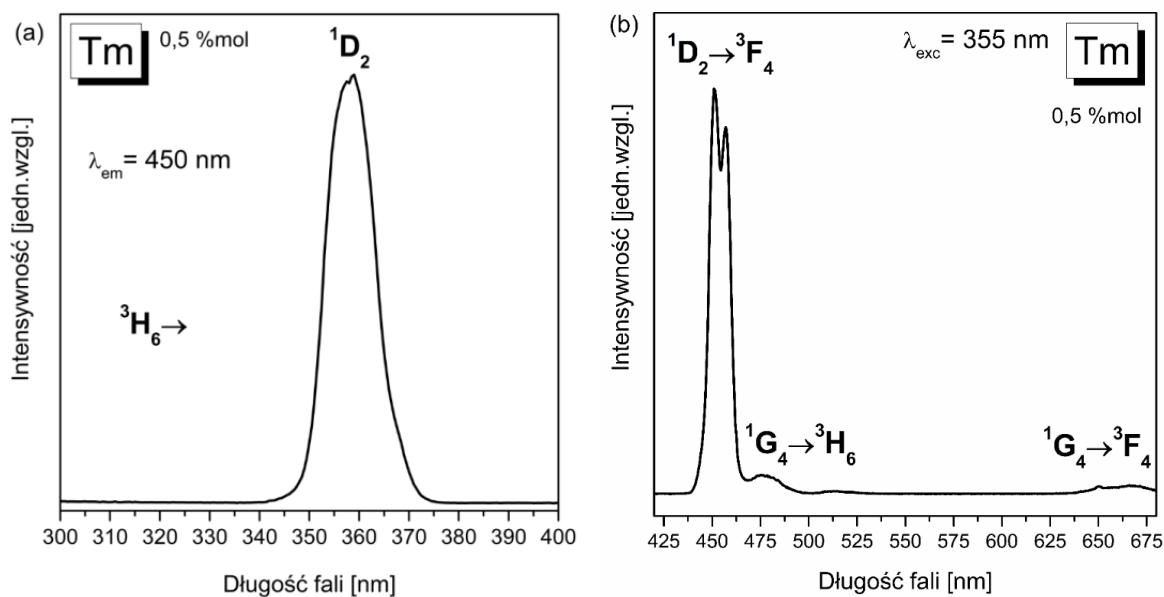
Przeprowadzone dotychczas badania szkieł germanianowych zawierających jony dysprozu wykazały, że uzyskanie emisji światła białego nie jest w tym przypadku możliwe w przeciwieństwie do innych układów szklanych znanych z literatury i opisanych w rozdziale 2. Jednym z możliwych rozwiązań jest współdomieszkowanie szkieł germanianowych jonami Dy^{3+} i Ln^{3+} (gdzie $\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Tm}, \text{Eu}, \text{Tb}, \text{Sm}, \text{Pr}$) i otrzymanie emisji światła białego na drodze procesu transferu energii wzbudzenia między jonami lantanowców. Konieczne było zatem w pierwszej kolejności zbadanie szkieł germanianowych domieszkowanych pojedynczo jonami Ce^{3+} , Tm^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} , Sm^{3+} , Pr^{3+} .

Rysunek 51 przedstawia widma wzbudzenia i emisji jonów Ce^{3+} w szkiełach germanianowych. Na widmach zaobserwowano charakterystyczne szerokie pasma związane z przejściami typu $d \leftrightarrow f$ jonów ceru. Widmo emisji zmierzono podczas wzbudzenia przy długości fali 380 nm i wykazuje pasmo w zakresie światła niebieskiego odpowiadające przejściu $5d \rightarrow 4f$ jonów Ce^{3+} .



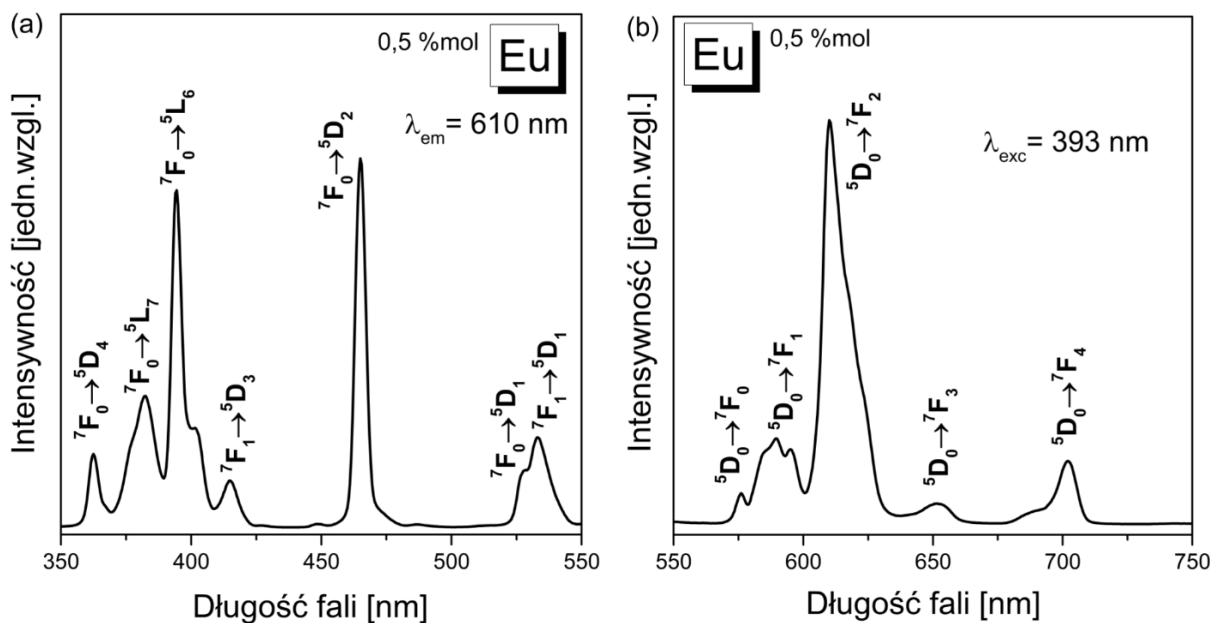
Rys. 51. Widma (a) wzbudzenia oraz (b) emisji dla szkła germanianowego pojedynczo domieszkowanych jonami ceru.

Rysunek 52 przedstawia widma wzbudzenia i emisji jonów Tm^{3+} w szklach germanianowych. Widmo wzbudzenia zmierzono przy monitorowaniu falą emisji 450 nm. Na widmie wzbudzenia w zakresie spektralnym 300 - 400 nm zaobserwowano intensywne pasmo odpowiadające przejściu z poziomu podstawowego $^3\text{H}_6$ na poziom wzbudzony $^1\text{D}_2$ jonów tulu. Widmo emisji zmierzone przy wzbudzeniu 355 nm wykazuje pasma odpowiedzialne za przejścia z poziomów $^1\text{D}_2$ i $^1\text{G}_4$ na niżej leżące poziomy jonów tulu. Najintensywniejsze pasmo emisyjne odpowiada przejściu $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{F}_4$ jonów Tm^{3+} i jest położone w zakresie niebieskim.



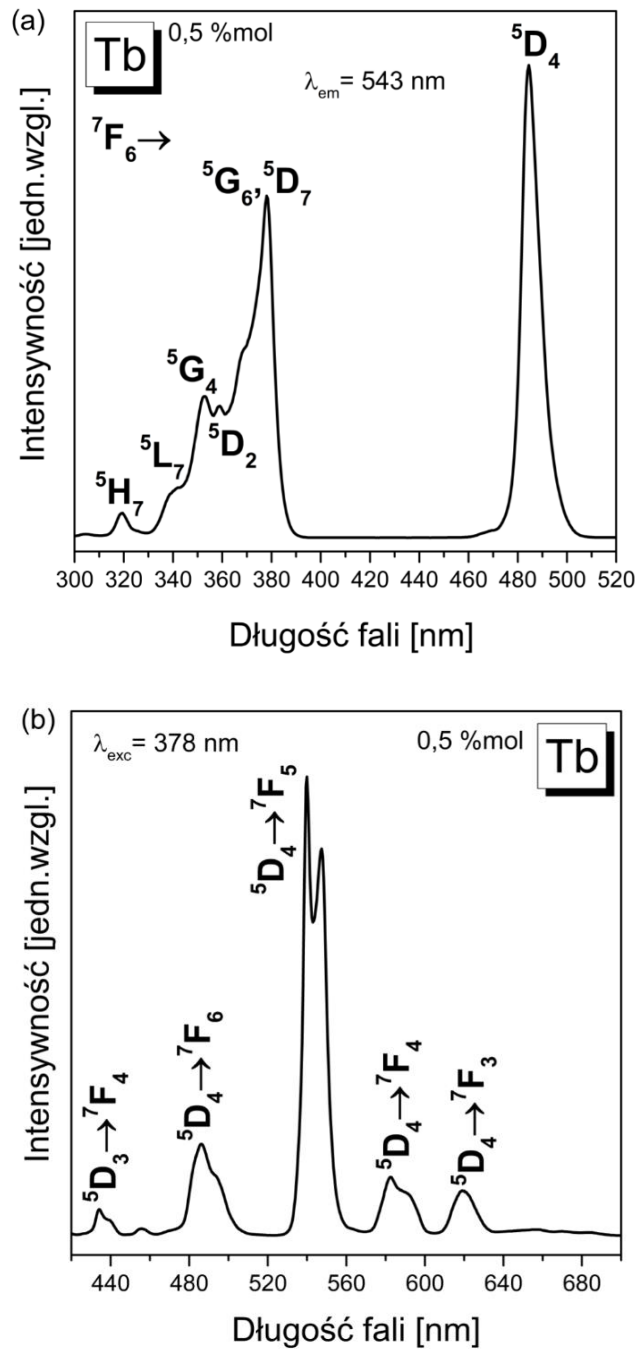
Rys. 52. Widma (a) wzbudzenia oraz (b) emisji dla szkła germanianowego pojedynczo domieszkowanego jonami tulu.

Rysunek 53 przedstawia widma wzbudzenia i emisji jonów Eu^{3+} w szklach germanianowych. Na widmie wzbudzenia w zakresie 350 - 550 nm widocznych jest szereg pasm odpowiedzialnych za przejścia z poziomu podstawowego $^7\text{F}_0$ i blisko-leżącego poziomu wzbudzonego $^7\text{F}_1$ na wyżej leżące poziomy jonów europu. Największą intensywność wykazują pasma położone przy 393 nm i 465 nm, które odpowiadają odpowiednio przejściom $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_6$ i $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_2$. Widmo emisji jonów europu zarejestrowano przy wzbudzeniu 393 nm. Zaobserwowano pięć charakterystycznych pasm emisyjnych pochodzących od przejść z poziomu $^5\text{D}_0$ niżej leżące poziomy $^7\text{F}_0$ (576 nm), $^7\text{F}_1$ (590 nm), $^7\text{F}_2$ (610 nm), $^7\text{F}_3$ (651 nm) i $^7\text{F}_4$ (702 nm). Najbardziej intensywne pasmo emisji położone w zakresie światła czerwonego związane jest z przejściem $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ jonów Eu^{3+} .



Rys. 53. Widma (a) wzbudzenia oraz (b) emisji dla szkieł germanianowych pojedynczo domieszkowanych jonami europu.

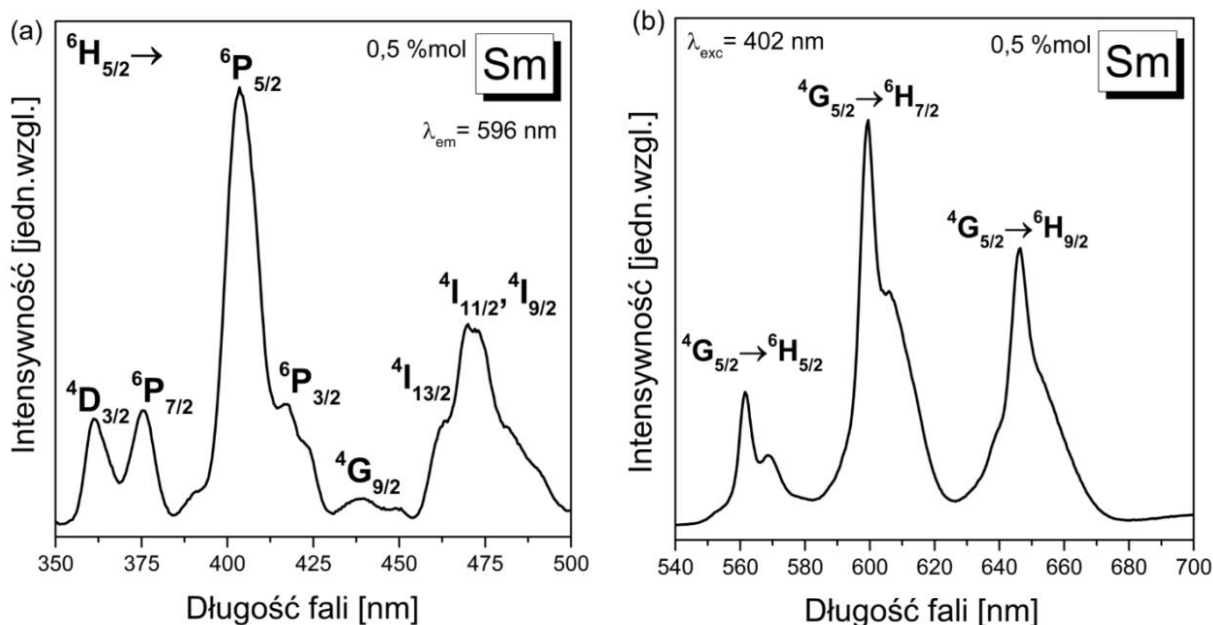
Rysunek 54 przedstawia widma wzbudzenia i emisji jonów Tb^{3+} w szklach germanianowych. Widmo wzbudzenia zmierzone przy monitorowaniu falą emisji 543 nm wykazuje szereg pasm w zakresie spektralnym 300 - 520 nm. Najbardziej intensywne są pasma położone przy 378 nm i 484 nm, które odpowiadają przejściom z poziomu podstawowego 7F_6 na poziomy 5D_3 i 5D_4 jonów terbu. Na widmie emisji zmierzonym przy wzbudzeniu 378 nm obserwuje się pasma jonów terbu związane z przejściami $^5D_3 \rightarrow ^7F_4$ (435 nm), $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$ (486 nm), $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ (543 nm), $^5D_4 \rightarrow ^7F_4$ (583 nm), $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$ (620 nm). Największą intensywność wykazuje pasmo emisyjne, które przypisuje się przejściu $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ jonów Tb^{3+} i jest położone w zakresie światła zielonego.



Rys. 54. Widma (a) wzbudzenia oraz (b) emisji dla szkła germanianowego pojedynczo domieszkowanego jonami terbu.

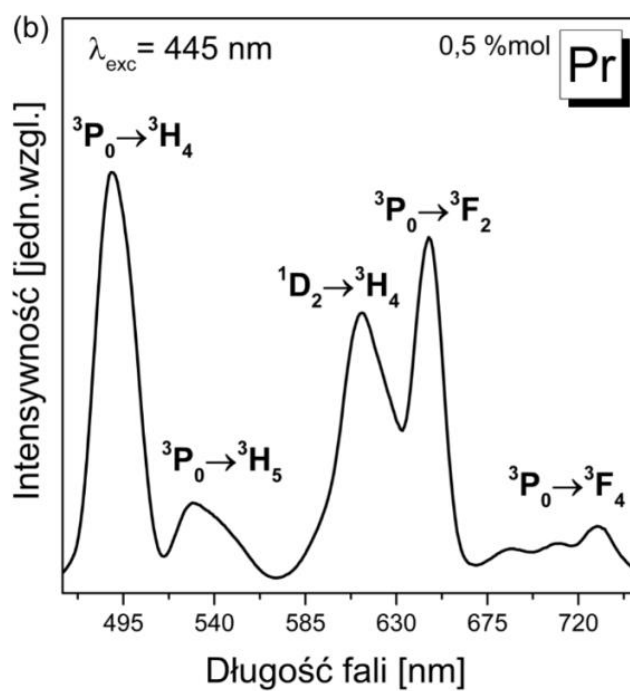
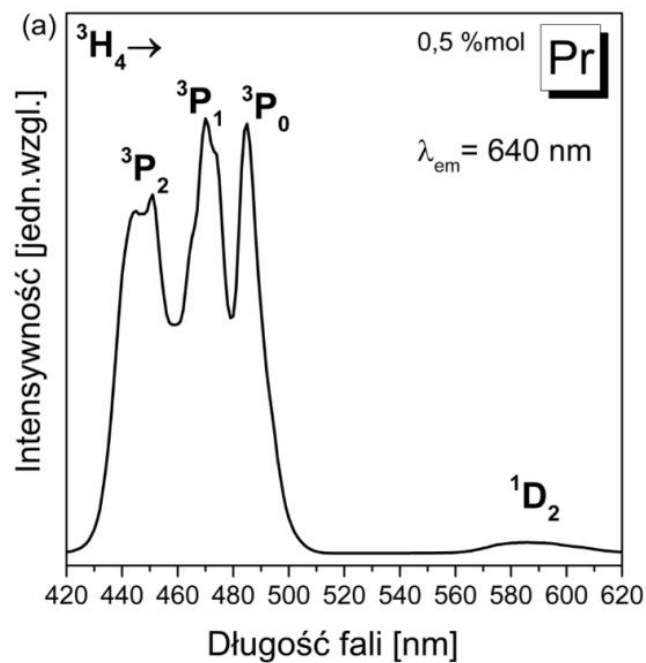
Rysunek 55 przedstawia widma wzbudzenia i emisji jonów Sm^{3+} w szklach germanianowych. Widmo wzbudzenia monitorowano falą emisji przy 596 nm. Na widmie zmierzonym w zakresie 350 - 500 nm widocznych jest szereg pasm. Najbardziej intensywne

pasmo położone jest przy 402 nm i odpowiada przejściu ${}^6H_{5/2} \rightarrow {}^6P_{5/2}$ jonów samaru. Widmo emisji zmierzono przy wzbudzeniu 402 nm. Zaobserwowano pasma związane z przejściami z poziomu wzbudzonego ${}^4G_{5/2}$ na niżej leżące poziomy ${}^6H_{5/2}$ (560 nm), ${}^6H_{7/2}$ (599 nm) i ${}^6H_{9/2}$ (646 nm). Najbardziej intensywne pasmo emisyjne odpowiada przejściu ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{7/2}$ jonów Sm^{3+} i jest położone w zakresie światła pomarańczowego.



Rys. 55. Widma (a) wzbudzenia oraz (b) emisji dla szkieł germanianowych pojedynczo domieszkowanych jonami samaru.

Rysunek 56 przedstawia widma wzbudzenia i emisji jonów Pr^{3+} w szklach germanianowych. Widmo wzbudzenia zmierzono podczas monitorowania falą emisji przy 640 nm. Zaobserwowano charakterystyczne pasma jonów prazeodymu pochodzące od przejść z poziomu podstawowego 3H_4 na wyżej leżące poziomy 1D_2 , 3P_0 , 3P_1 i 3P_2 . Widmo emisji zmierzono podczas wzbudzenia przy długości fali 445 nm. Na widmie emisji widoczne są pasma pochodzące od przejść z poziomów 3P_0 i 1D_2 jonów Pr^{3+} . Największą intensywność wykazują pasma emisji przypisane przejściom ${}^3P_0 \rightarrow {}^3H_4$ (zakres niebieski) oraz ${}^1D_2 \rightarrow {}^3H_4$ i ${}^3P_0 \rightarrow {}^3F_2$ (zakres pomarańczowo-czerwony) jonów prazeodymu.

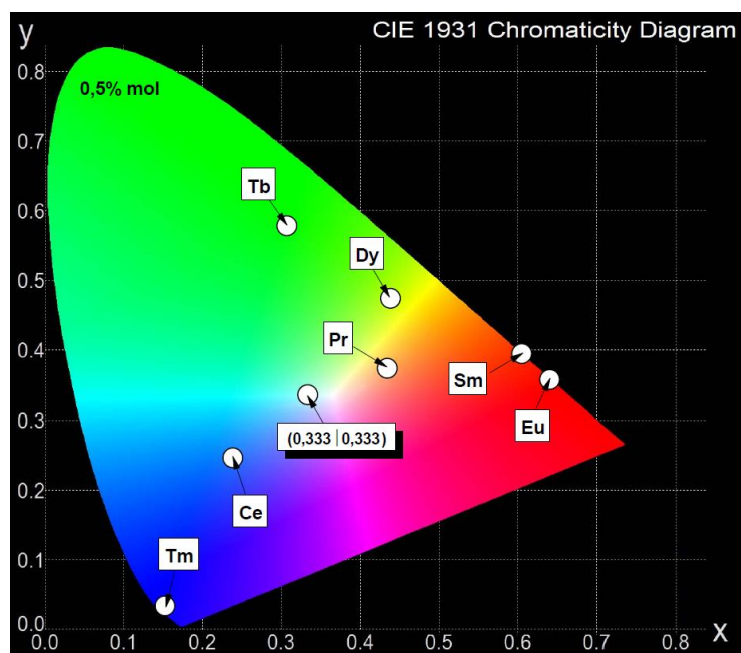


Rys. 56. Widma (a) wzbudzenia oraz (b) emisji dla szkła germanianowego pojedynczo domieszkowanego jonami prazeodymu.

Tabela 18. Współczynniki chromatyczności CIE (x, y) oraz temperatura barwowa (CCT) dla szkieł germanianowych pojedynczo domieszkowanych jonami Ln^{3+} ($Ln = Dy, Ce, Tm, Eu, Sm, Tb, Pr$).

<i>Nr</i>	<i>Stężenie</i> [% mol]	Ln^{3+}	λ_{exc} [nm]	<i>CIE</i> ($x y$)	<i>CCT</i> [K]
1	0,5	Dy	388	(0,437 0,471)	3464
2	0,5	Ce	380	(0,239 0,243)	1815
3	0,5	Tm	360	(0,154 0,031)	1653
4	0,5	Eu	393	(0,637 0,355)	2045
5	0,5	Sm	402	(0,602 0,392)	1625
6	0,5	Tb	378	(0,307 0,575)	5973
7	0,5	Pr	445	(0,433 0,371)	2775

W Tabeli 18 zestawiono współczynniki chromatyczności i temperaturę barwową CCT dla wcześniej omówionych szkieł germanianowych pojedynczo domieszkowanych jonami lantanowców. Współrzędne chromatyczności przedstawiono również na diagramie CIE (Rys. 57). Zależą one istotnie od wprowadzonego aktywatora do matrycy szklistej. Współrzędne chromatyczności szkieł germanianowych zawierających jony Ce^{3+} lub Tm^{3+} znajdują się w obszarze niebieskim. Parametry CIE dla szkieł z jonami Tb^{3+} położone są w zakresie zielonym, natomiast współrzędne obliczone dla szkieł domieszkowanych pojedynczo jonami Eu^{3+} , Sm^{3+} i Pr^{3+} znajdują się w obszarze pomarańczowo-czerwonym.



Rys. 57. Diagram CIE dla szkieł germanianowych pojedynczo domieszkowanych jonami Ln^{3+} ($Ln = Dy, Ce, Tm, Eu, Sm, Tb, Pr$).

Trójwartościowe jony Ce^{3+} , Tm^{3+} , Tb^{3+} , Eu^{3+} , Sm^{3+} i Pr^{3+} zostały zaproponowane jako potencjalne współdomieszki szkła germanianowego zawierającego jony Dy^{3+} ze względu na korzystny układ poziomów energetycznych tych jonów lantanowców i możliwość uzyskania emisji światła białego w wyniku zajścia między nimi procesu transferu energii wzbudzenia. Wyniki badań zostaną przedstawione w następnym rozdziale.

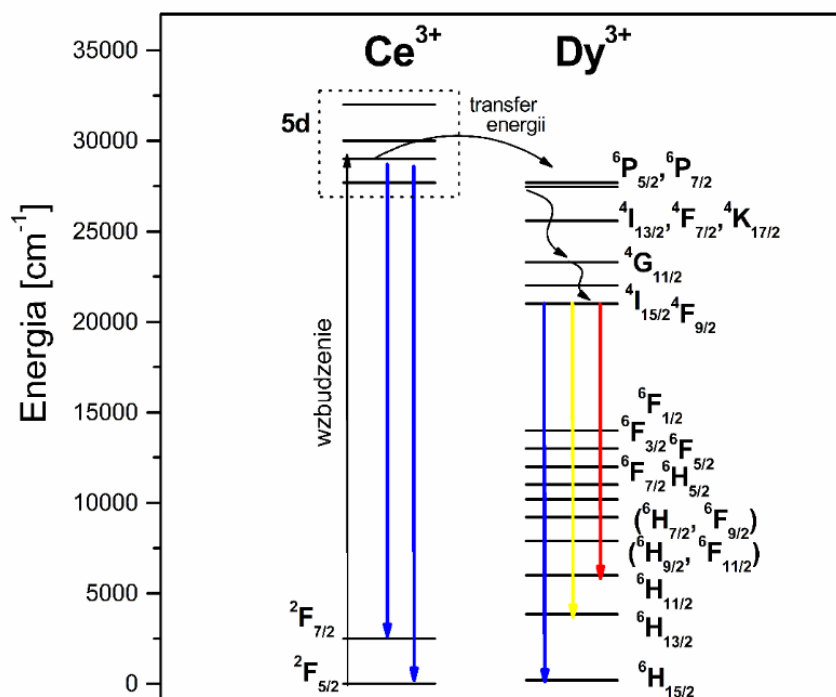
5.1.2. Szkła germanianowe podwójnie domieszkowane jonami lantanowców

W niniejszym rozdziale zostaną przedstawione kompleksowe wyniki badań uzyskanych dla szkieł germanianowych domieszkowanych podwójnie jonami Ce^{3+}/Dy^{3+} , Tm^{3+}/Dy^{3+} , Dy^{3+}/Tb^{3+} , Dy^{3+}/Eu^{3+} , Dy^{3+}/Sm^{3+} i Dy^{3+}/Pr^{3+} . Omówione zostaną właściwości optyczne tych układów. Wstępna analiza diagramów energetycznych trójwartościowych jonów lantanowców wskazuje na możliwość zajścia transferu energii wzbudzenia między jonami Dy^{3+} i Ln^{3+} (gdzie $Ln = Ce, Tm, Tb, Eu, Sm, Pr$). W szklach domieszkowanych podwójnie jonami Dy^{3+}/Tb^{3+} , Dy^{3+}/Eu^{3+} , Dy^{3+}/Sm^{3+} i Dy^{3+}/Pr^{3+} jony dysprozu będą pełnić rolę donora energii wzbudzenia. W szklach germanianowych domieszkowanych podwójnie jonami Ce^{3+}/Dy^{3+} i Tm^{3+}/Dy^{3+} jony dysprozu będą pełnić rolę akceptora energii wzbudzenia. Badania przedstawione w tym rozdziale mają w szczególności wyselekcjonować szkła germanianowe domieszkowane podwójnie jonami lantanowców, które będą przydatne do emisji światła białego.

Ze względu na emisję światła białego szczególnie interesujące wydają się być układy szkliste podwójnie domieszkowane jonami ceru i dysprozu.

Jony ceru mogą występować w szklach na dwóch stopniach utlenienia Ce^{3+} oraz Ce^{4+} . Ich obecność w szkłe zależy między innymi od składu matrycy i warunków technologicznych prowadzonej syntezy [157]. Z przeprowadzonych wcześniej badań właściwości luminescencyjnych szkieł tlenkowych wynika jednoznacznie, że jony ceru znajdują się jedynie na trzecim stopniu utlenienia [158].

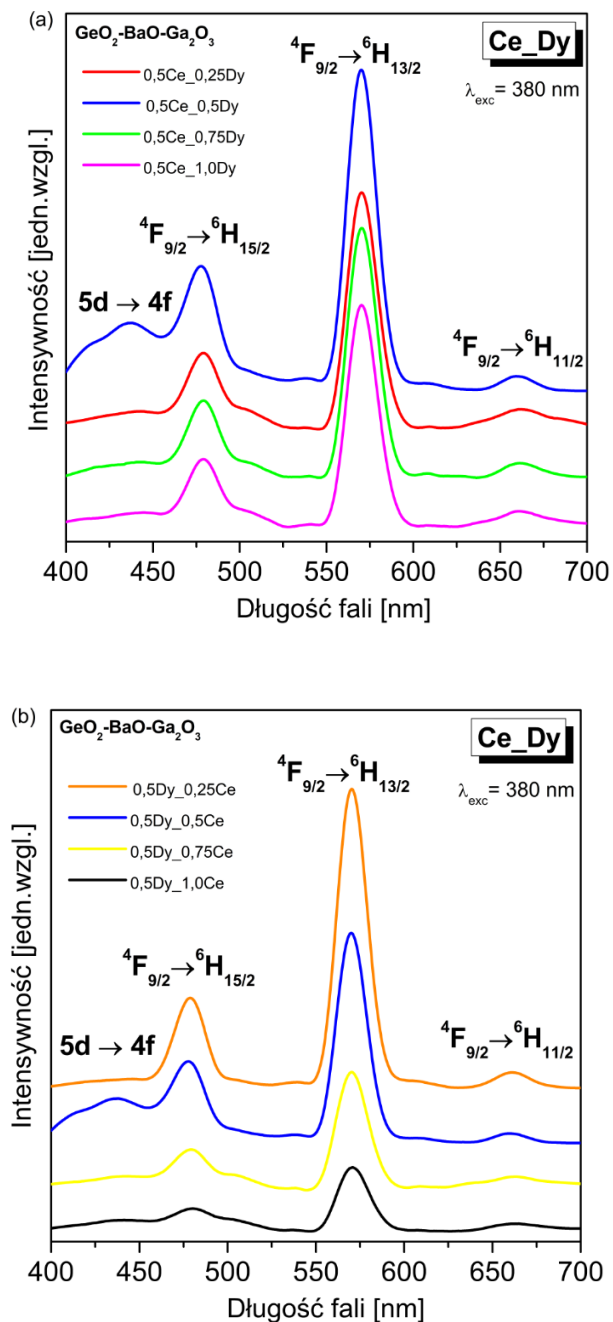
Rysunek 58 przedstawia schemat energetyczny jonów ceru i dysprozu. W wyniku wzbudzenia jonów Ce^{3+} z poziomu podstawowego $^2F_{5/2}$ na poziomy 5d obserwuje się przekazywanie energii do poziomów wzbudzonych jonów Dy^{3+} . W wyniku przekazywania energii wzbudzenia obserwuje się przejścia emisyjne w zakresie niebieskim, żółtym oraz czerwonym, które pochodzą od jonów ceru i dysprozu. Analizując diagram energetyczny można stwierdzić jednoznacznie, że proces transferu energii wzbudzenia zachodzi jedynie w kierunku $Ce^{3+} \rightarrow Dy^{3+}$. Jony ceru pełnią funkcję donora energii, a jony dysprozu pełnią funkcję akceptora energii wzbudzenia.



Rys.58. Schemat energetyczny jonów Ce^{3+} oraz Dy^{3+} .

Na rysunku 59 przedstawiono widma emisji szkieł germanianowych podwójnie domieszkowanych jonami Ce^{3+} i Dy^{3+} w funkcji stężenia donora i akceptora. Widma zmierzono podczas wzbudzenia jonów ceru przy długości fali 380 nm. Zaobserwowano pasma emisyjne położone przy 440 nm, 480 nm, 572 nm oraz 665 nm, które odpowiadają przejściom $5d \rightarrow 4f$ jonów Ce^{3+} oraz $4F_{9/2} \rightarrow 6H_{15/2}$, $4F_{9/2} \rightarrow 6H_{13/2}$ i $4F_{9/2} \rightarrow 6H_{11/2}$ jonów Dy^{3+} .

Przeprowadzono analizę widm emisji szkieł germanianowych domieszkowanych podwójnie jonami ceru i dysprozu w funkcji stężenia akceptora (Dy^{3+}). Największą intensywność pasm emisji wykazują szkła zawierające 0.5% mol Ce^{3+} i 0.5% mol Dy^{3+} . Zależność stężeniowa jest bardziej widoczna dla widm emisji szkieł z jonami ceru i dysprozu zmierzonych w funkcji stężenia donora (Ce^{3+}). Intensywność pasm emisyjnych maleje ze wzrostem stężenia jonów ceru.



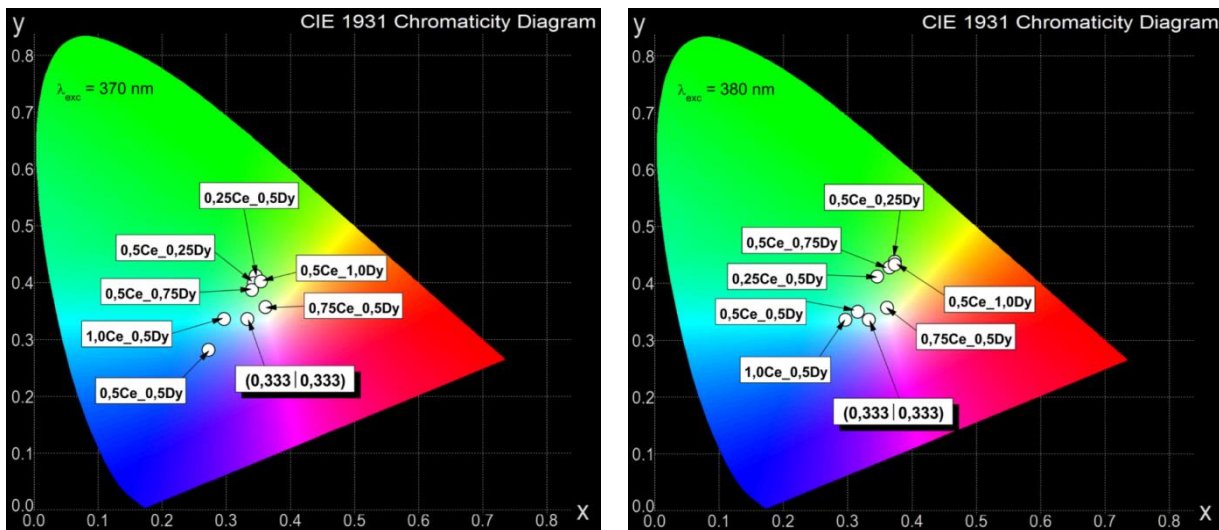
Rys. 59. Widma emisji dla szkieł germanianowych podwójnie domieszkowanych (a) w funkcji stężenia jonów Dy^{3+} (b) w funkcji stężenia jonów Ce^{3+} .

Na podstawie zarejestrowanych widm emisyjnych obliczono parametry takie jak: współczynnik intensywności fluorescencji Y/B (Dy^{3+}), współrzędne chromatyczności CIE oraz temperaturę barwową CCT. Wyniki przedstawiono w Tabeli 19 oraz na diagramie CIE (Rys. 60). Parametry chromatyczności zależą między innymi od długości fali wzbudzenia

badanych szkieł ($\lambda_{exc} = 370 \text{ nm}/380 \text{ nm}$). Przy wzbudzeniu szkieł falą o długości 370 nm najkorzystniejsze współrzędne CIE pod kątem otrzymania światła białego wykazują układy zawierające $0,75\text{Ce}^{3+}/0,5\text{Dy}^{3+}$ i $1,0\text{Ce}^{3+}/0,5\text{Dy}^{3+}$ (w % mol). Potwierdzeniem tego są również najniższe, zbliżone do jedności, wartości współczynnika intensywności fluorescencji uzyskane dla układów $0,75\text{Ce}^{3+}/0,5\text{Dy}^{3+}$ ($Y/B = 1,21$) i $1,0\text{Ce}^{3+}/0,5\text{Dy}^{3+}$ ($Y/B = 1,04$). Według danych zawartych w literaturze wartość współczynnika Y/B (Dy^{3+}) bliska jedności świadczy o możliwości otrzymania emisji światła białego. Współrzędne chromatyczności położone w obszarze światła białego wykazują także badane szkła przy wzbudzeniu 380 nm. Są to układy zawierające $0,5\text{Ce}^{3+}/0,5\text{Dy}^{3+}$, $0,75\text{Ce}^{3+}/0,5\text{Dy}^{3+}$ i $1,0\text{Ce}^{3+}/0,5\text{Dy}^{3+}$ (w % mol).

Tabela 19. Współczynniki intensywności fluorescencji Y/B, współrzędne chromatyczności CIE i temperatura barwowa (CCT) dla szkieł germanianowych zawierających jony Ce^{3+} i Dy^{3+} .

Stężenia domieszki [% mol]	Y/B	CIE (x y)		CCT [K]	
		$\lambda_{exc} = 370 \text{ nm}$	$\lambda_{exc} = 380 \text{ nm}$	$\lambda_{exc} = 370 \text{ nm}$	$\lambda_{exc} = 380 \text{ nm}$
0,5 Ce^{3+}	-	(0,271 0,341)	(0,239 0,243)	8774	1815
0,5 Dy^{3+}	3,83	(0,433 0,470)	(0,436 0,470)	3520	3473
0,5 Ce^{3+} / 0,5 Dy^{3+}	1,34	(0,273 0,279)	(0,316 0,347)	2500	6233
0,5 Ce^{3+} / 0,25 Dy^{3+}	1,22	(0,343 0,396)	(0,373 0,435)	5173	4491
0,5 Ce^{3+} / 0,75 Dy^{3+}	1,69	(0,340 0,384)	(0,365 0,425)	5251	4645
0,5 Ce^{3+} / 1,0 Dy^{3+}	1,33	(0,354 0,399)	(0,373 0,436)	4853	4495
0,25 Ce^{3+} / 0,5 Dy^{3+}	1,68	(0,346 0,409)	(0,381 0,446)	5106	4357
0,75 Ce^{3+} / 0,5 Dy^{3+}	1,21	(0,361 0,354)	(0,365 0,418)	4446	4621
1,0 Ce^{3+} / 0,5 Dy^{3+}	1,04	(0,297 0,333)	(0,354 0,400)	7348	4856

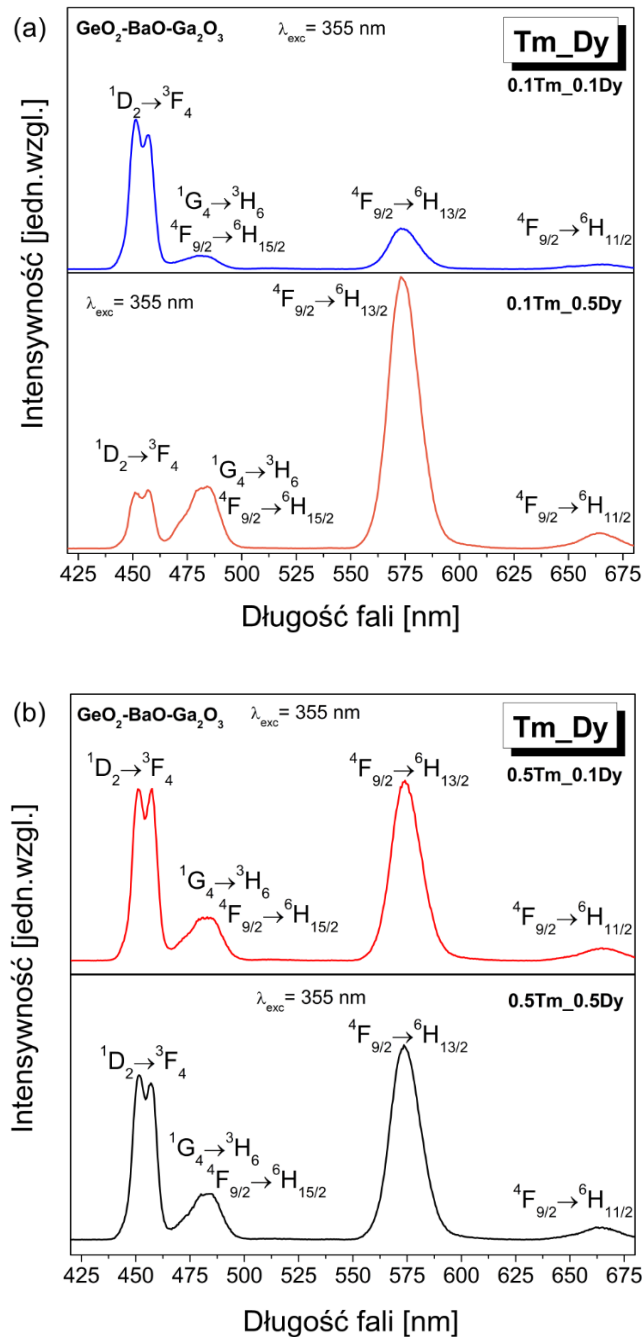


Rys. 60. Diagramy CIE dla szkieł germanianowych podwójnie domieszkowanych jonami Ce^{3+} i Dy^{3+} .

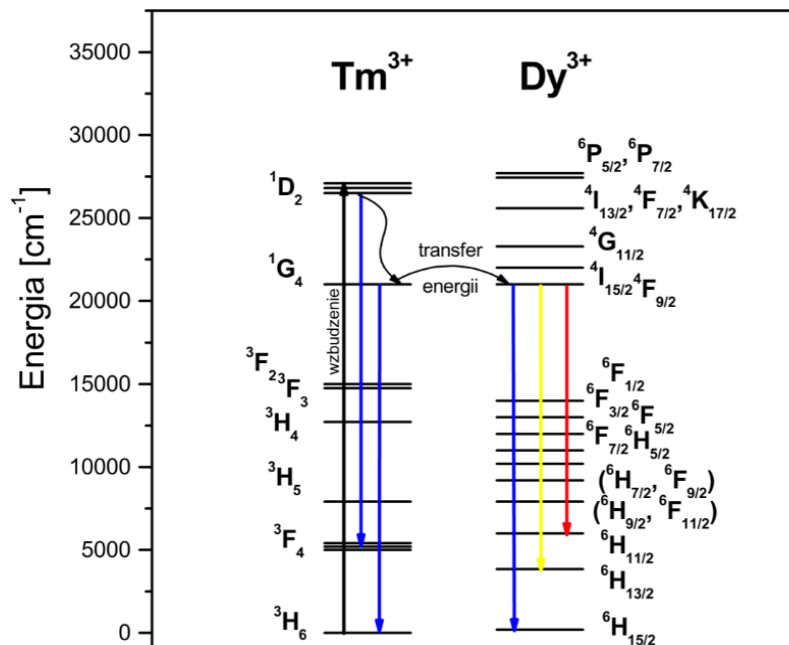
Obliczono również temperatury barwowe (CCT) dla wszystkich badanych szkieł germanianowych podwójnie domieszkowanych jonami Ce^{3+}/Dy^{3+} . Niezależnie od długości fali wzbudzenia (370 nm/380 nm), najkorzystniejsze parametry pod kątem emisji światła białego wykazuje szkło germanianowe zawierające $0,75Ce^{3+}/0,5Dy^{3+}$. Współrzędne chromatyczności dla tego układu wynoszą $x = 0,361$, $y = 0,354$ i są najbliższe punktowi charakterystycznemu dla światła białego (0,333; 0,333). Temperatura barwowa CCT wynosząca 4446 K (Tabela 19) odpowiada neutralnej/chłodnej barwie światła białego.

Kolejnym układem przydatnym do uzyskania emisji światła białego są szkła germanianowe domieszkowane podwójnie jonami tulu i dysprozu. Rysunek 61 przedstawia widma emisji jonów tulu w szkiełach germanianowych, które zmierzono podczas wzbudzenia falą o długości 355 nm. Badania przeprowadzono dla układów zawierających relatywnie niskie (0,1% mol) i wysokie (0,5% mol) stężenie jonów Tm^{3+} w funkcji stężenia jonów Dy^{3+} . Na widmach emisyjnych zaobserwowano pasma pochodzące od jonów tulu i dysprozu. Obserwowane pasma emisyjne odpowiadają przejściom ${}^1D_2 \rightarrow {}^3F_4$ i ${}^1G_4 \rightarrow {}^3H_6$ jonów Tm^{3+} oraz przejściom ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$, ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$ i ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{11/2}$ jonów Dy^{3+} . Wzrost stężenia jonów dysprozu z 0,1% mol do 0,5% mol powoduje obniżenie intensywności pasm emisji związanych z jonami Tm^{3+} i wzrost intensywności pasm pochodzących od jonów Dy^{3+} . Efekt ten jest zdecydowanie bardziej widoczny dla układów zawierających niższe stężenie jonów

tulu (0,1% mol). Obecność na widmie pasm emisyjnych związanych z jonami Tm^{3+} i Dy^{3+} świadczy o zachodzącym pomiędzy tymi jonami procesie transferu energii wzbudzenia. Stany energetyczne 1G_4 (Tm^{3+}) i $^4F_{9/2}$ (Dy^{3+}) leżą blisko siebie. Bardzo mała różnica energetyczna między tymi poziomami sprzyja procesowi transferu energii w kierunku $Tm^{3+} \rightarrow Dy^{3+}$, co schematycznie przedstawiono na rysunku 62.



Rys. 61. Widma emisji dla szkieł germanianowych podwójnie domieszkowanych (a) 0,1% mol Tm^{3+} (b) 0,5% mol Tm^{3+} w funkcji stężenia jonów Dy^{3+} .



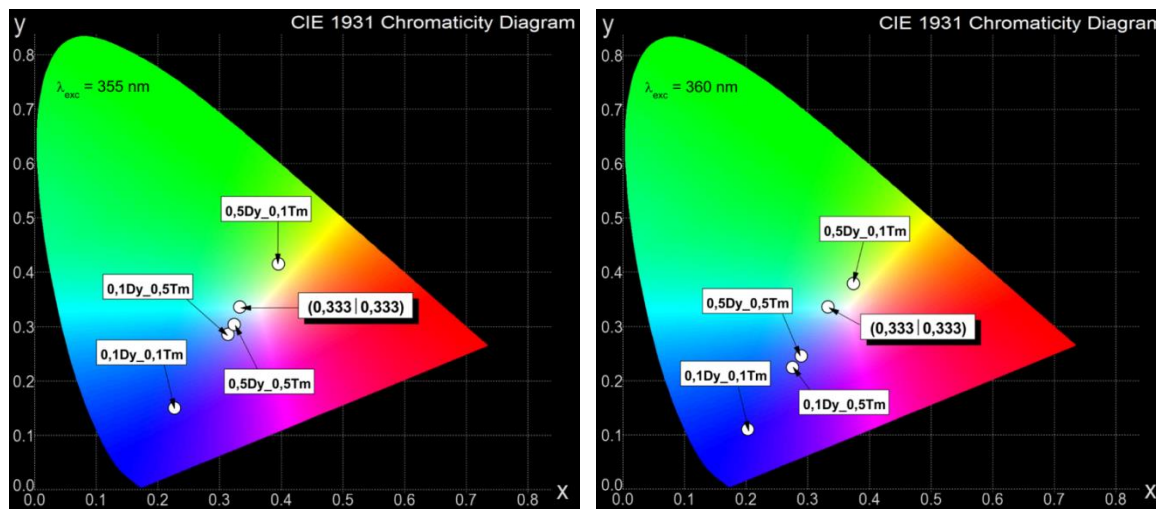
Rys. 62. Schemat energetyczny jonów Tm^{3+} oraz Dy^{3+} .

Na podstawie krzywych zaniku luminescencji zmierzonych dla szkieł pojedynczo domieszkowanych jonami Tm^{3+} oraz podwójnie domieszkowanych jonami Tm^{3+} i Dy^{3+} wyznaczono czasy życia donora (poziomu 1G_4 jonów Tm^{3+}) oraz obliczono wydajność transferu energii η_{ET} ze wzoru (5):

$$\eta_{ET} = \left(1 - \frac{\tau_{D-A}}{\tau_D}\right) \times 100\% \quad (5)$$

gdzie: τ_{D-A} oznacza zmierzony czas życia donora w obecności akceptora, τ_D - zmierzony czas życia donora. Wydajność transferu energii w kierunku $Tm^{3+} \rightarrow Dy^{3+}$ wynosi 19% [159].

Obliczono współrzędne chromatyczności na podstawie widm emisji zmierzonych dla szkieł przy długości fali wzbudzenia 355 nm i 360 nm. Tabela 21 przedstawia współczynniki chromatyczności CIE (x , y) oraz temperaturę barwową (CCT) dla szkieł germanianowych zawierających jony Dy^{3+} i Tm^{3+} . Wyniki przedstawiono także na diagramach CIE (Rys. 63).



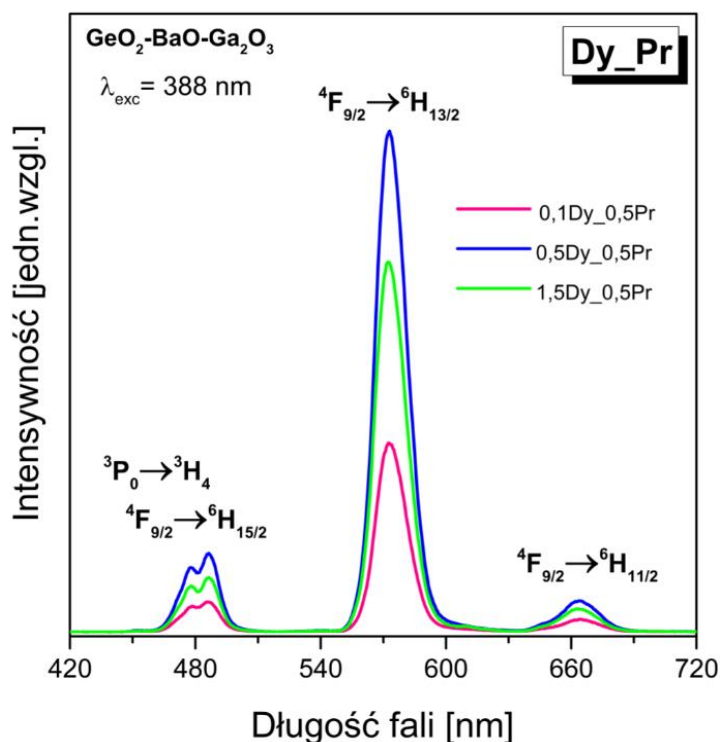
Rys. 63. Diagram CIE dla szkieł germanianowych podwójnie domieszkowanych jonami Tm^{3+} i Dy^{3+} .

Tabela 21. Współczynniki chromatyczności CIE (x , y) oraz temperatura barwowa (CCT) dla szkieł germanianowych zawierających jony Dy^{3+} i Tm^{3+} .

Nr	Stężenia domieszki [% mol]	CIE (x y)	CCT [K]
1	0,1 Tm^{3+}	(0,155 0,032)	1652
2	0,5 Tm^{3+}	(0,154 0,031)	1653
3	1,0 Tm^{3+}	(0,154 0,030)	1656
4	0,1 Dy^{3+}	(0,436 0,469)	3468
5	0,5 Dy^{3+}	(0,436 0,470)	3473
6	1,0 Dy^{3+}	(0,434 0,470)	3505
7	0,1 Dy^{3+} / 0,1 Tm^{3+}	(0,228 0,148)	4079
8	0,1 Dy^{3+} / 0,5 Tm^{3+}	(0,314 0,283)	6908
9	0,5 Dy^{3+} / 0,1 Tm^{3+}	(0,395 0,412)	3884
10	0,5 Dy^{3+} / 0,5 Tm^{3+}	(0,324 0,301)	6011

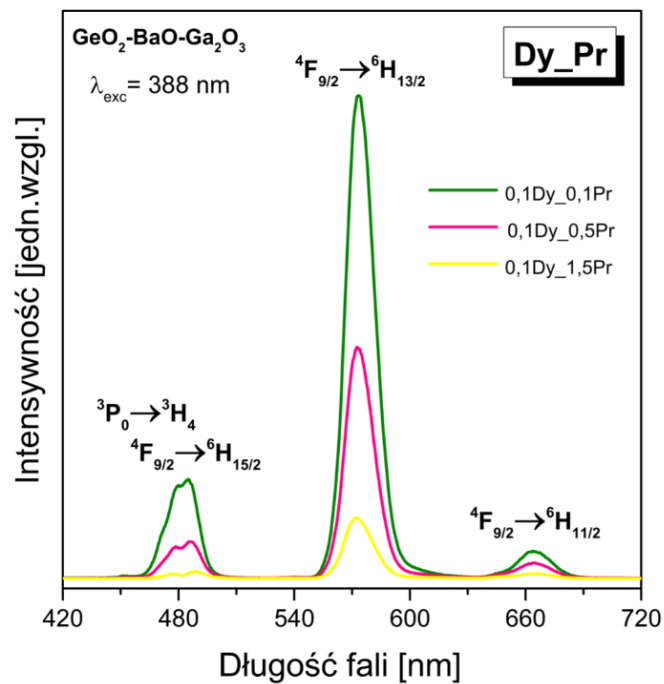
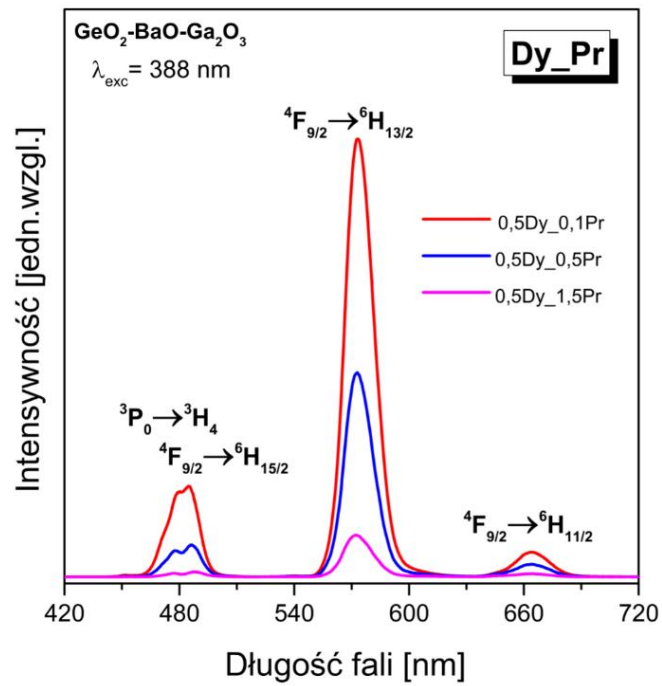
Najkorzystniejsze parametry zbliżone do obszaru światła białego uzyskano dla układów zawierających $0,5\text{Dy}^{3+}/0,5\text{Tm}^{3+}$ ($\lambda_{\text{exc}} = 355 \text{ nm}$) oraz $0,5\text{Dy}^{3+}/0,1\text{Tm}^{3+}$ ($\lambda_{\text{exc}} = 360 \text{ nm}$). Współrzędne chromatyczności wynoszą: $x = 0,324$, $y = 0,301$ (dla układu $0,5\text{Dy}^{3+}/0,5\text{Tm}^{3+}$) oraz $x = 0,395$, $y = 0,412$ ($0,5\text{Dy}^{3+}/0,1\text{Tm}^{3+}$), natomiast temperatura barwowa dla tych układów wynosi odpowiednio 6011 K (barwa chłodna) i 3884 K (barwa ciepła). Oznacza to, że szkła germanianowe domieszkowane podwójnie jonami Tm^{3+} i Dy^{3+} mogą emitować światło białe o barwie zimnej lub ciepłej.

W dalszej kolejności zbadano szkła germanianowe podwójnie domieszkowane jonami dysprozu i prazeodymu. Rysunek 64 przedstawia widma emisji szkieł germanianowych domieszkowanych podwójnie jonami Dy^{3+} i Pr^{3+} w funkcji stężenia jonów dysprozu. Widma zmierzono przy wzbudzeniu falą o długości 388 nm . Podczas bezpośredniego wzbudzenia jonów dysprozu zaobserwowano transfer energii w kierunku $\text{Dy}^{3+} \rightarrow \text{Pr}^{3+}$.



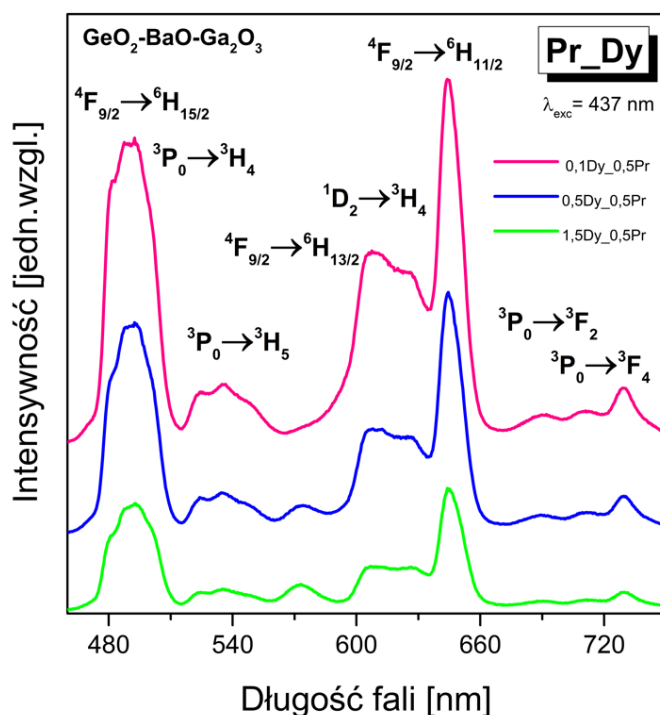
Rys. 64. Widma emisji dla szkieł germanianowych podwójnie domieszkowanych jonami Pr^{3+} i Dy^{3+} w funkcji stężenia jonów Dy^{3+} .

Widoczne na widmie pasma emisyjne odpowiadają przejściu $^3P_0 \rightarrow ^3H_4$ jonów Pr^{3+} oraz przejściom $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{15/2}$, $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{13/2}$ i $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{11/2}$ jonów Dy^{3+} . Zaobserwowano nałożenie się pasm emisji jonów lantanowców związanych z przejściami $^3P_0 \rightarrow ^3H_4$ (Pr^{3+}) oraz $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{15/2}$ (Dy^{3+}) w zakresie niebieskim. Intensywność pasm emisji rośnie ze wzrostem stężenia jonów dysprozu od 0,1% mol do 0,5% mol. Z dalszym wzrostem stężenia aktywatora (1,5% mol jonów Dy^{3+}) maleje intensywność pasm i następuje wygaszanie luminescencji. W przeciwieństwie do szkła germanianowego domieszkowanego pojedynczo jonami Pr^{3+} nie zaobserwowano pozostałych pasm emisji pochodzących od przejść z poziomu 3P_0 i niżej leżącego 1D_2 (rys. 56, strona 86). Podobny efekt zauważono dla widm emisji szkieł germanianowych domieszkowanych podwójnie jonami Dy^{3+} i Pr^{3+} , które zmierzono w funkcji stężenia jonów prazeodymu. Niezależnie od stężenia jonów dysprozu (0,1% mol i 0,5% mol) obserwuje się znaczne zmniejszenie intensywności pasm emisyjnych donora (jonów Dy^{3+}) ze wzrostem stężenia jonów akceptora Pr^{3+} (Rys. 65).

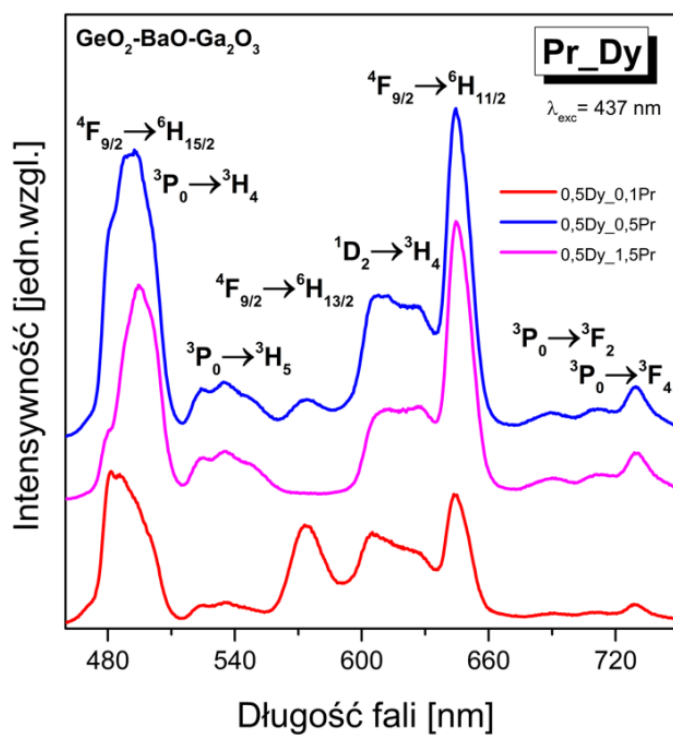
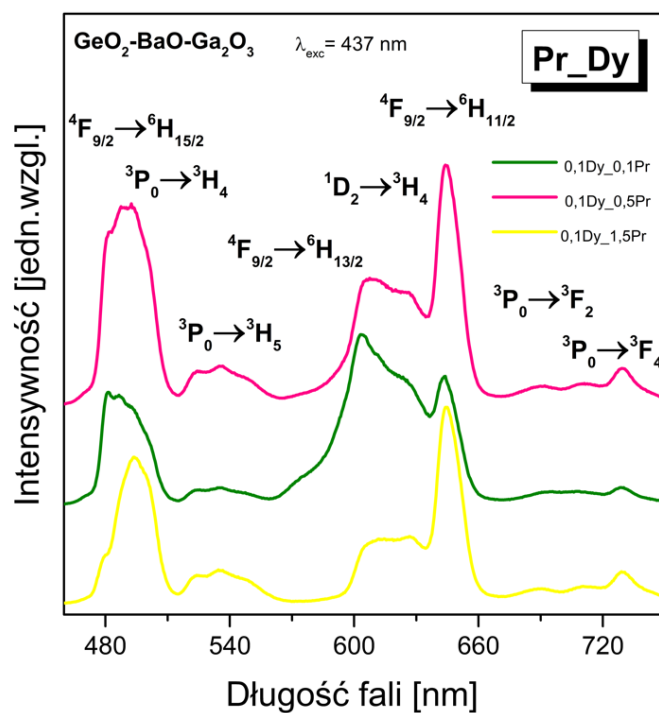


Rys. 65. Widma emisji dla szkieł germanianowych podwójnie domieszkowanych Pr^{3+} i Dy^{3+} w funkcji stężenia jonów Pr^{3+} .

Ciekawą sytuację zauważono dla widm emisji szkieł germanianowych domieszkowanych podwójnie jonami Dy^{3+} i Pr^{3+} przy wzbudzeniu falą o długości 437 nm. Podczas bezpośredniego wzbudzenia jonów prazeodymu zaobserwowano transfer energii w kierunku $\text{Pr}^{3+} \rightarrow \text{Dy}^{3+}$. Rysunek 66 przedstawia widma emisji dla szkieł germanianowych podwójnie domieszkowanych jonami Pr^{3+} i Dy^{3+} w funkcji stężenia akceptora (jonów Dy^{3+}). Układ zachowuje się podobnie jak przy bezpośrednim wzbudzeniu jonów dysprozu falą o długości $\lambda_{\text{exc}} = 388$ nm (Rys. 65). Intensywność pasm emisji zmniejsza się ze wzrostem stężenia jonów akceptora (jonów Dy^{3+}) ale obserwuje się na widmie większą ilość pasm emisji pochodzących od przejść z poziomu $^3\text{P}_0$ i niżej leżącego $^1\text{D}_2$ jonów Pr^{3+} w przeciwieństwie do układu wzbudzanego przy 388 nm. Obserwowane na widmie pasma pochodzą od przejść: $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_4$, $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_5$, $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$, $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{F}_2$ i $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{F}_4$ jonów Pr^{3+} oraz $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{15/2}$ i $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{13/2}$ jonów Dy^{3+} . Dalsze badania w funkcji stężenia jonów donora (Rys. 67) wykazały, że wzajemna relacja intensywności pasm emisji zależy istotnie od stężeń jonów Dy^{3+} i Pr^{3+} .

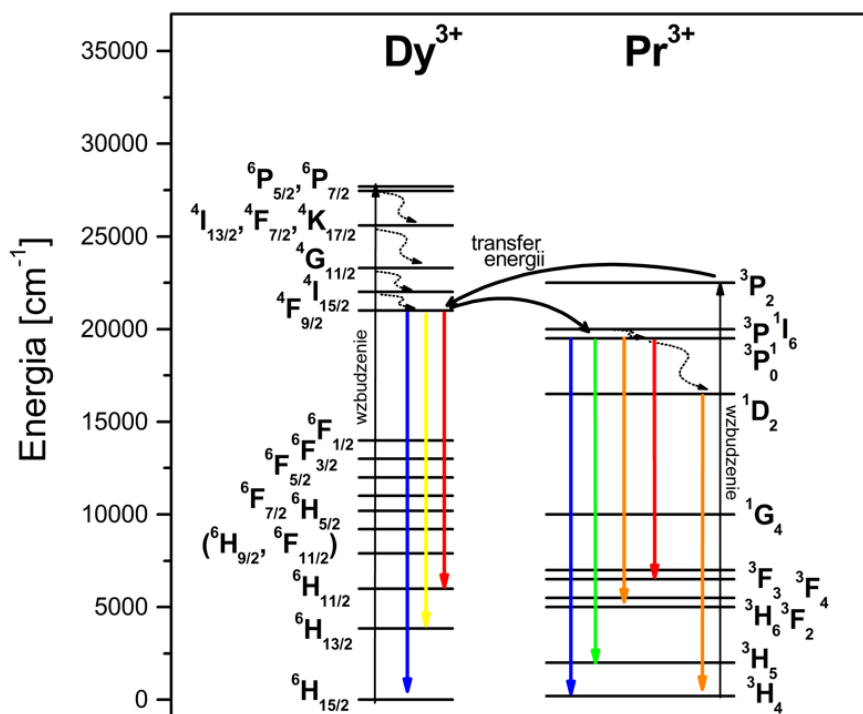


Rys.66. Widma emisji dla szkieł germanianowych podwójnie domieszkowanych jonami Pr^{3+} i Dy^{3+} w funkcji stężenia jonów Dy^{3+} .



Rys. 67. Widma emisji dla szkieł germanianowych podwójnie domieszkowanych Pr³⁺ i Dy³⁺ w funkcji stężenia jonów Pr³⁺.

Obserwowane przejścia emisyjne oraz procesy transferu energii $\text{Dy}^{3+} \rightarrow \text{Pr}^{3+}$ i $\text{Pr}^{3+} \rightarrow \text{Dy}^{3+}$ podczas wzbudzenia przy 388 nm i 437 nm przedstawiono schematycznie na rysunku 68.



Rys. 68. Schemat energetyczny jonów Dy^{3+} oraz Pr^{3+} .

Analiza kinetyki zaniku luminescencji potwierdziła obecność procesu transferu energii wzbudzenia w obydwu kierunkach $\text{Dy}^{3+} \rightarrow \text{Pr}^{3+}$ i $\text{Pr}^{3+} \rightarrow \text{Dy}^{3+}$. Na podstawie krzywych zaniku luminescencji dla szkieł podwójnie domieszkowanych jonami Dy^{3+} i Pr^{3+} wyznaczono czasy życia donora w zależności od długości fali wzbudzenia, to jest poziomu ${}^4\text{F}_{9/2}$ (Dy^{3+}) oraz ${}^3\text{P}_0$ (Pr^{3+}). Ich wartości porównano do układów szkieł pojedynczo domieszkowanych jonami Dy^{3+} i Pr^{3+} . Obliczono wydajność transferu energii η_{ET} ze wzoru (5) (strona 95). Wyniki przedstawiono w Tabeli 22. Wydajność procesu transferu energii wzbudzenia jest większa od jonów Dy^{3+} do jonów Pr^{3+} niż wydajność w kierunku $\text{Pr}^{3+} \rightarrow \text{Dy}^{3+}$.

Tabela 22. Czasy życia luminescencji i wydajności transferu energii wzbudzenia dla szkieł germanianowych zawierających jony Dy^{3+} i Pr^{3+} .

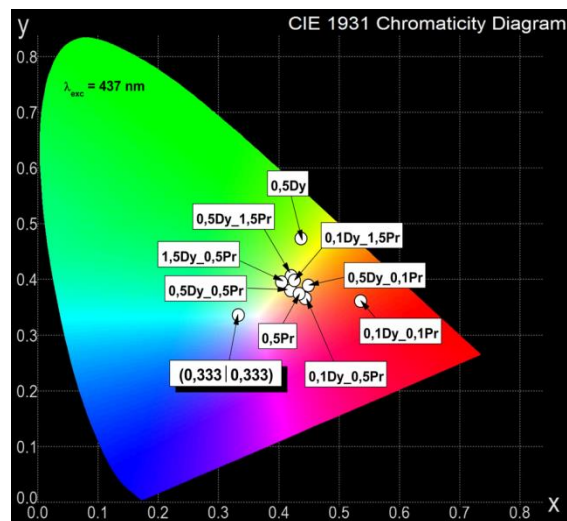
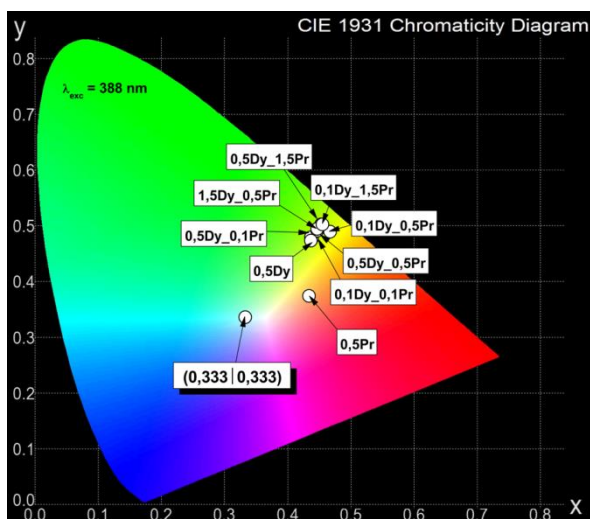
<i>Nr</i>	<i>Stężenia domieszki</i> [% mol]	τ [μs]	η_{ET} [%]
1	0,5 Dy^{3+}	337	-
2	0,5 Dy^{3+} / 0,1 Pr^{3+}	300	11
3	0,5 Dy^{3+} / 0,5 Pr^{3+}	191	43,3
4	0,5 Dy^{3+} / 1,5 Pr^{3+}	81	76,0
5	0,5 Pr^{3+}	8,1	-
6	0,5 Pr^{3+} / 0,1 Dy^{3+}	7,9	2,5
7	0,5 Pr^{3+} / 0,5 Dy^{3+}	7,4	8,6
8	0,5 Pr^{3+} / 1,5 Dy^{3+}	6,0	25,9

W Tabeli 23 przedstawiono współczynniki chromatyczności CIE oraz temperaturę barwową (CCT) dla szkieł germanianowych zawierających jony Dy^{3+} i Pr^{3+} .

Tabela 23. Współczynniki chromatyczności CIE (x, y) oraz temperatura barwowa (CCT) dla szkieł germanianowych zawierających jony Dy^{3+} i Pr^{3+} .

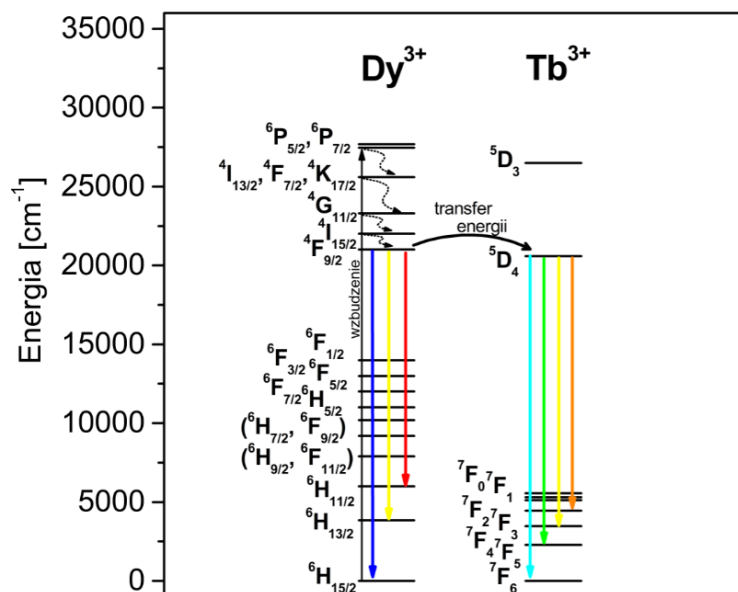
<i>Nr</i>	<i>Stężenia domieszki</i> <i>[% mol]</i>	<i>CIE</i> <i>(x y)</i>	<i>CCT</i> <i>[K]</i>
1	0,5 Dy^{3+}	(0,436 0,470)	3473
2	0,5 Pr^{3+}	(0,433 0,371)	2775
3	0,1 Dy^{3+} / 0,1 Pr^{3+}	(0,438 0,474)	3465
4	0,1 Dy^{3+} / 0,5 Pr^{3+}	(0,446 0,486)	3413
5	0,1 Dy^{3+} / 1,5 Pr^{3+}	(0,454 0,499)	3371
6	0,5 Dy^{3+} / 0,1 Pr^{3+}	(0,436 0,476)	3507
7	0,5 Dy^{3+} / 0,5 Pr^{3+}	(0,446 0,488)	3424
8	0,5 Dy^{3+} / 1,5 Pr^{3+}	(0,452 0,499)	3398
9	1,5 Dy^{3+} / 0,5 Pr^{3+}	(0,446 0,491)	3440

Współrzędne chromatyczności obliczone dla szkieł germanianowych zawierających jony Dy^{3+} i Pr^{3+} znajdują się w obszarze zielono-żółtym na diagramie CIE (Rys.69). Niezależnie od stężenia jonów dysprozu i prazeodymu nie uzyskano w tym układach emisji światła białego w przeciwieństwie do szkieł $B_2O_3 - TeO_2 - PbO - ZnO - Li_2O - Na_2O$ domieszkowanych jonami Dy^{3+}/Pr^{3+} [160].



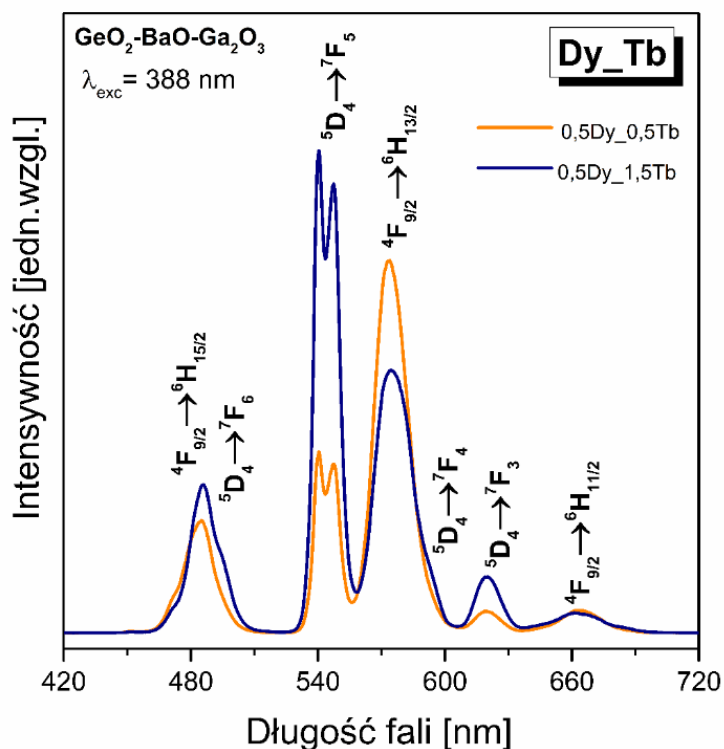
Rys.69. Diagram CIE dla szkieł germanianowych podwójnie domieszkowanych jonami Dy^{3+} i Pr^{3+} .

W kolejnym etapie badań poddano analizie szkła germanianowe domieszkowane podwójnie jonami Dy^{3+}/Ln^{3+} (gdzie $Ln = Tb, Eu$ i Sm). W przeciwieństwie do wcześniej zbadanych i opisanych układów Ce^{3+}/Dy^{3+} i Tm^{3+}/Dy^{3+} , trójwartościowe jony dysprozu pełnią rolę donora energii wzbudzenia w szklach germanianowych zawierających pary jonów Dy^{3+}/Tb^{3+} , Dy^{3+}/Eu^{3+} oraz Dy^{3+}/Sm^{3+} . W pierwszym z wymienionych układów Dy^{3+}/Tb^{3+} , proces transferu energii $Dy^{3+} \rightarrow Tb^{3+}$ jest nieodwracalny ze względu na wyższą energię stanu $^4F_{9/2}$ jonów dysprozu niż stanu 5D_4 jonów terbu [161], co przedstawiono schematycznie na rysunku 70.



Rys.70. Schemat energetyczny jonów Dy^{3+} oraz Tb^{3+} .

Na rysunku 71 przedstawiono widma emisji zmierzone dla szkieł germanianowych podwójnie domieszkowanych jonami dysprozu oraz terbu przy wzbudzeniu 388 nm. Zaobserwowano pasma emisyjne pochodzące od jonów Dy^{3+} i Tb^{3+} . Pasma odpowiadają przejściom z poziomu wzbudzonego $4F_{9/2}$ na niżej leżące poziomy $6H_{J/2}$ ($J = 11, 13, 15$) jonów dysprozu oraz przejściom $5D_4 \rightarrow 7F_J$ ($J = 3, 4, 5, 6$) jonów terbu. Intensywność pasm emisyjnych jonów Tb^{3+} rośnie, podczas gdy intensywność pasm jonów Dy^{3+} maleje ze wzrostem stężenia akceptora (jonów terbu) w matrycy szklistej.



Rys.71. Widma emisji dla szkieł germanianowych podwójnie domieszkowanych jonami Tb^{3+} i Dy^{3+} .

Na podstawie krzywych zaniku luminescencji dla szkieł podwójnie domieszkowanych jonami Dy^{3+} i Tb^{3+} wyznaczono czasy życia stanu $^4F_{9/2}$ jonów dysprozu (donora). Obliczono wydajność transferu energii η_{ET} ze wzoru (5) (strona 95). Wyniki przedstawia Tabela 24. Wydajność transferu energii zmienia się od 13,4% do 27,3% ze wzrostem stężenia akceptora.

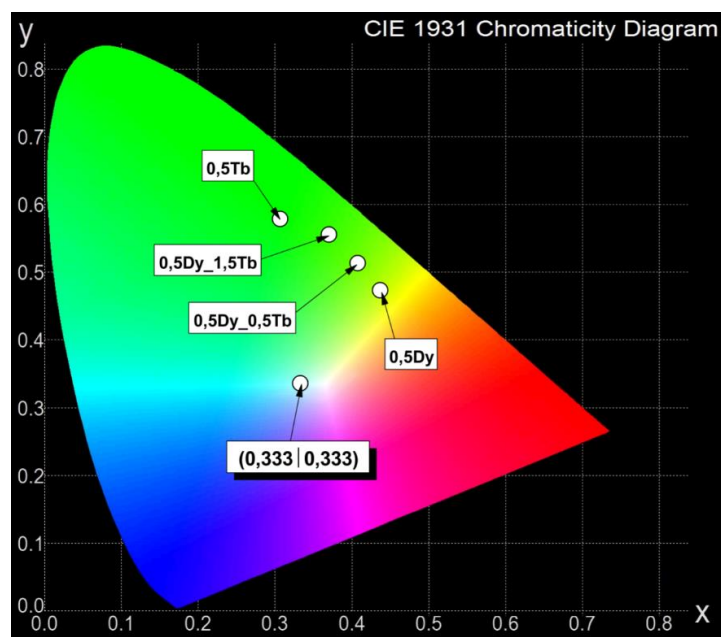
Tabela 24. Czasy życia luminescencji i wydajności transferu energii wzbudzenia dla szkieł germanianowych zawierających jony Dy^{3+} i Tb^{3+} .

Nr	Stężenia domieszki [% mol]	τ [μs]	η_{ET} [%]
1	0,5 Dy^{3+}	337	-
2	0,5 Dy^{3+} / 0,5 Tb^{3+}	292	13,4
3	0,5 Dy^{3+} / 1,5 Tb^{3+}	245	27,3

W Tabeli 25 przedstawiono współczynniki chromatyczności CIE oraz temperaturę barwową (CCT) dla szkieł germanianowych zawierających jonami Dy^{3+} i Tb^{3+} . Wyniki przedstawiono także na diagramie CIE (Rys. 72).

Tabela 25. Współczynniki chromatyczności CIE (x, y) oraz temperatura barwowa (CCT) dla szkieł germanianowych zawierających jony Dy^{3+} i Tb^{3+} .

<i>Nr</i>	<i>Stężenia domieszki</i> [% mol]	<i>CIE</i> (x y)	<i>CCT</i> [K]
1	0,5 Dy^{3+}	(0,436 0,470)	3473
2	0,5 Tb^{3+}	(0,307 0,575)	5973
3	0,5 Dy^{3+} / 0,5 Tb^{3+}	(0,407 0,510)	4125
4	0,5 Dy^{3+} / 1,5 Tb^{3+}	(0,370 0,552)	4850

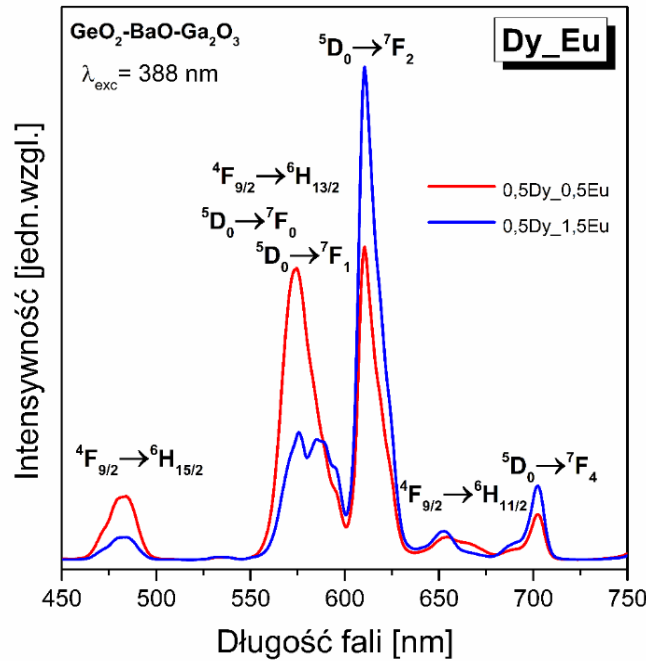


Rys.72. Diagram CIE dla szkieł germanianowych podwójnie domieszkowanych jonami Dy^{3+} i Tb^{3+} .

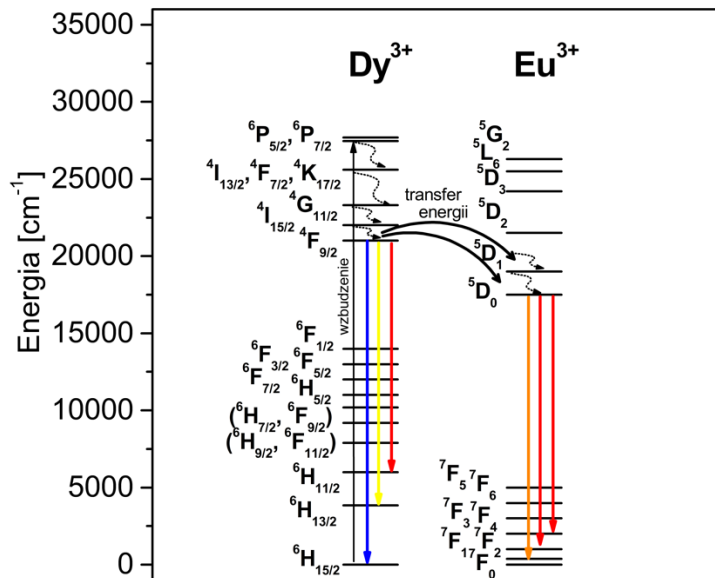
Wcześniejsze badania optyczne dla szkieł [162-166], zawierających parę jonów Dy^{3+}/Tb^{3+} świadczą o możliwości uzyskania emisji światła białego. W tym przypadku nie zaobserwowano białej emisji. Szczegółowa analiza spektroskopowa wykazała, że współrzędne chromatyczności dla badanych układów szkieł germanianowych współdomieszkowanych jonami Dy^{3+}/Tb^{3+} są położone w obszarze światła zielonego.

Kolejnym obiecującym kandydatem do emisji światła białego są układy zawierające jony Dy^{3+}/Eu^{3+} . Na widmach emisji szkieł germanianowych domieszkowanych podwójnie jonami dysprozu i europu obserwuje się pasma odpowiedzialne za przejścia ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$, ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$ i ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{11/2}$ jonów Dy^{3+} oraz ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ i ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ jonów Eu^{3+} (Rys. 73). Podobnie jak w przypadku układu Dy^{3+}/Tb^{3+} , intensywność pasm emisyjnych jonów Eu^{3+} rośnie, podczas gdy intensywność pasm jonów Dy^{3+} maleje ze wzrostem stężenia akceptora (jonów europu) w szkle germanianowym. Obecność pasm emisyjnych obydwu jonów Dy^{3+} i Eu^{3+} w szklach podczas wzbudzenia 388 nm świadczy o obecności transferu energii wzbudzenia. Proces transferu energii odbywa się w kierunku $Dy^{3+} \rightarrow Eu^{3+}$. Energia

wzbudzenia zostaje przeniesiona z poziomu $^4F_{9/2}$ (Dy^{3+}) na niżej leżące poziomy jonów Eu^{3+} , co schematycznie pokazano na rysunku 74.



Rys. 73. Widma emisji dla szkieł germanianowych podwójnie domieszkowanych jonami Dy^{3+} i Eu^{3+} .



Rys. 74. Schemat energetyczny jonów Dy^{3+} oraz Eu^{3+} .

Na podstawie krzywych zaniku luminescencji dla szkieł podwójnie domieszkowanych jonami Dy^{3+} i Eu^{3+} obliczono czasy życia poziomu $^4F_{9/2}$ jonów dysprozu oraz wydajność transferu energii η_{ET} ze wzoru (5) (strona 95). Wyniki przedstawia Tabela 26. Wydajność transferu energii zmienia się od 12,5% do 36,2% ze wzrostem stężenia akceptora.

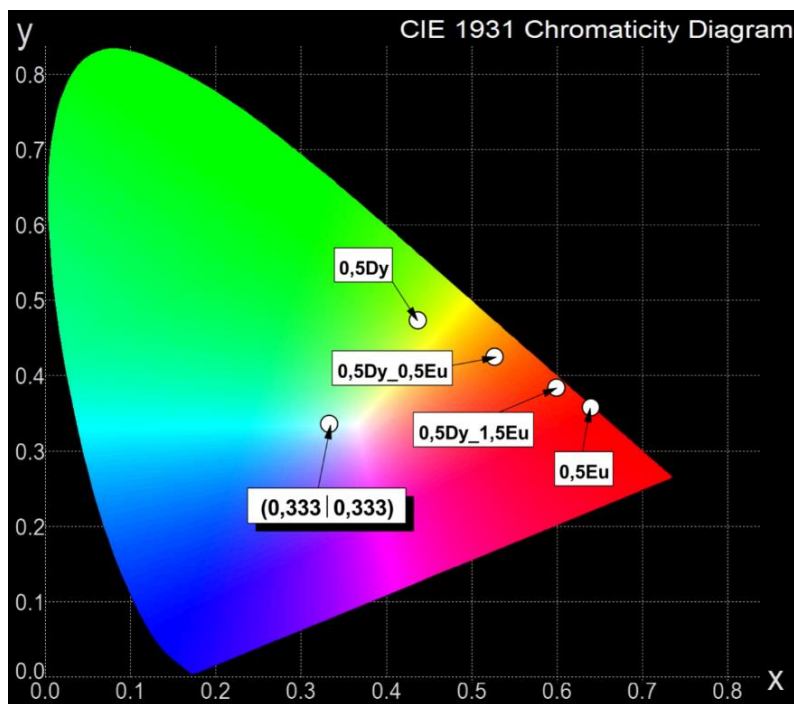
Tabela 26. Czasy życia luminescencji i wydajności transferu energii wzbudzenia dla szkieł germanianowych zawierających jony Dy^{3+} i Eu^{3+} .

<i>Nr</i>	<i>Stężenia domieszki</i> [% mol]	τ [μs]	η_{ET} [%]
1	0,5 Dy^{3+}	337	-
2	0,5 Dy^{3+} / 0,5 Eu^{3+}	295	12,5
3	0,5 Dy^{3+} / 1,5 Eu^{3+}	215	36,2

Dla badanych układów germanianowych podwójnie domieszkowanych jonami Dy^{3+} oraz Eu^{3+} określono współrzędne chromatyczności i temperaturę barwową CCT (Tabela 27).

Tabela 27. Współczynniki chromatyczności CIE (x, y), wartości Y/B oraz temperatura barwowa (CCT) dla szkieł germanianowych zawierających jony Dy^{3+} i Eu^{3+} .

<i>Nr</i>	<i>Stężenia domieszki</i> [% mol]	<i>CIE</i> (x y)	<i>CCT</i> [K]
1	0,5 Dy^{3+}	(0,436 0,470)	3473
2	0,5 Eu^{3+}	(0,637 0,355)	2045
3	0,5 Dy^{3+} / 0,5 Eu^{3+}	(0,525 0,422)	2054
4	0,5 Dy^{3+} / 1,5 Eu^{3+}	(0,597 0,381)	1630



Rys. 75. Diagram CIE dla szkieł germanianowych podwójnie domieszkowanych jonami Dy^{3+} i Eu^{3+} .

W przeciwieństwie do znanych z literatury szkieł [167] zawierających jony Dy^{3+}/Eu^{3+} i emitujących światło białe, badane szkła germanianowe wykazują emisję światła w zakresie pomarańczowo-czerwonym (Rys. 75).

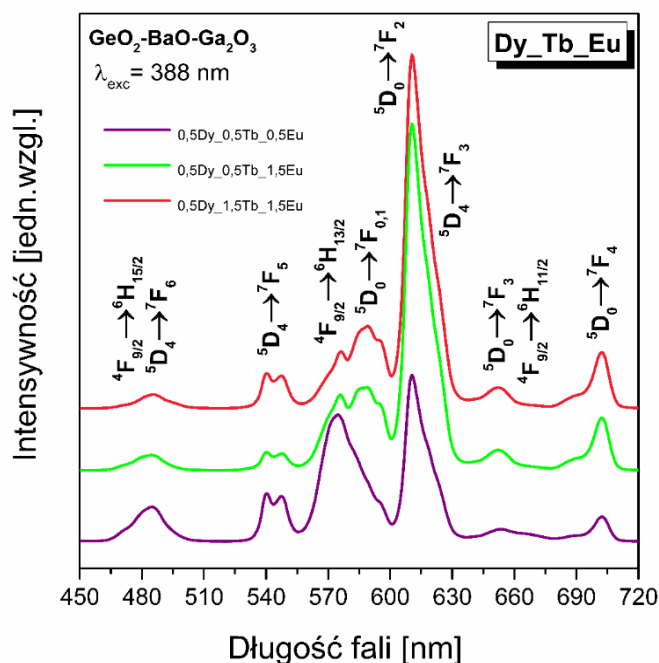
Podsumowując, zbadano szkła germanianowe domieszkowane podwójnie jonami Dy^{3+}/Ln^{3+} ($Ln = Ce, Tm, Pr, Tb, Eu$). W szklach domieszkowanych jonami Ce^{3+}/Dy^{3+} oraz Tm^{3+}/Dy^{3+} jony dysprozu pełniły rolę akceptora, natomiast w szklach zawierających jony Dy^{3+}/Tb^{3+} i Dy^{3+}/Eu^{3+} pełniły rolę donora energii wzbudzenia. Szczególnym przypadkiem są szkła domieszkowane jonami Dy^{3+}/Pr^{3+} , w których jony dysprozu mogą pełnić rolę donora lub akceptora w zależności od długości fali wzbudzenia.

Współdomieszkowanie szkieł jonami Pr^{3+} oraz jonami Tb^{3+} i Eu^{3+} pełniącymi rolę akceptora energii wzbudzenia nie przyczyniło się do uzyskania emisji światła białego. Preferowaną współdomieszką dla jonów Dy^{3+} są trójwartościowe jony Ce^{3+} lub Tm^{3+} , które emitują w zakresie niebieskim (rozdział 5.1.1, strona 88 - diagram CIE) i pełnią rolę donora energii w szklach germanianowych aktywowanych podwójnie jonami lantanowców.

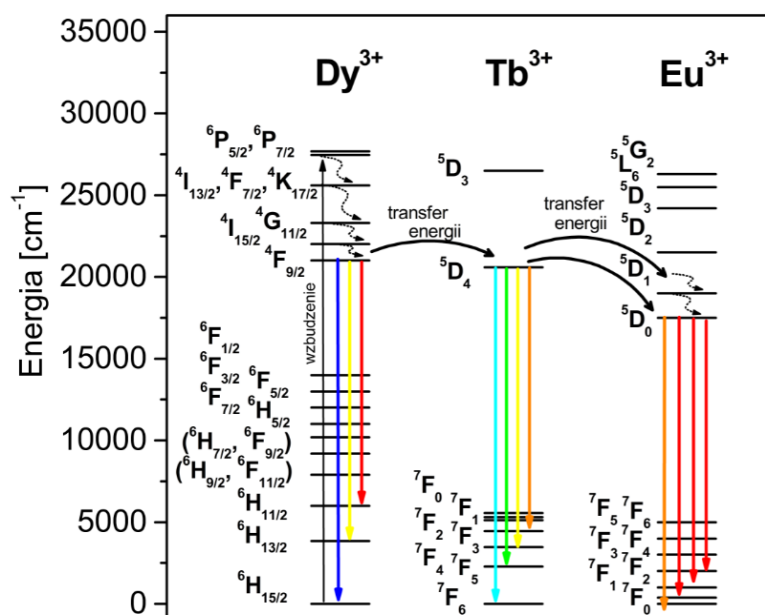
5.1.3. Szkła germanianowe potrójnie domieszkowane jonami lantanowców

Wybrane szkła domieszkowane potrójnie jonami lantanowców cieszą się uznaniem ze względu na korzystny rozkład poziomów energetycznych umożliwiający transfer energii wzbudzenia i generację światła białego. Do takich układów należą między innymi szkła zawierające jony $Dy^{3+}/Tb^{3+}/Ln^{3+}$ (gdzie Ln = Eu lub Sm).

W pierwszej kolejności poddano analizie szkła domieszkowane potrójnie jonami $Dy^{3+}/Tb^{3+}/Eu^{3+}$. Na rysunku 76 przedstawiono widma emisji dla szkieł germanianowych potrójnie domieszkowanych jonami dysprozu, terbu i europu, które zmierzono przy wzbudzeniu 388 nm. Na widmach zaobserwowano pasma emisji położone przy 485 nm, 539 nm, 574 nm, 589 nm, 610 nm, 620 nm, 652 nm, 663 nm i 702 nm związane odpowiednio z przejściami: ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$ (Dy^{3+}), ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_6$ (Tb^{3+}), ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ (Tb^{3+}), ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$ (Dy^{3+}), ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{0,1}$ (Eu^{3+}), ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ (Eu^{3+}), ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_3$ (Tb^{3+}), ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$ (Eu^{3+}), ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{11/2}$ (Dy^{3+}) oraz ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_4$ (Eu^{3+}) jonów lantanowców. Obserwowane na widmie przejścia są wynikiem obecności procesów transferu energii $Dy^{3+} \rightarrow Tb^{3+}$, $Dy^{3+} \rightarrow Eu^{3+}$ oraz $Tb^{3+} \rightarrow Eu^{3+}$, które przedstawiono schematycznie na rysunku 77.



Rys. 76. Widma emisji dla szkieł germanianowych potrójnie domieszkowanych jonami Dy^{3+} , Tb^{3+} i Eu^{3+} .



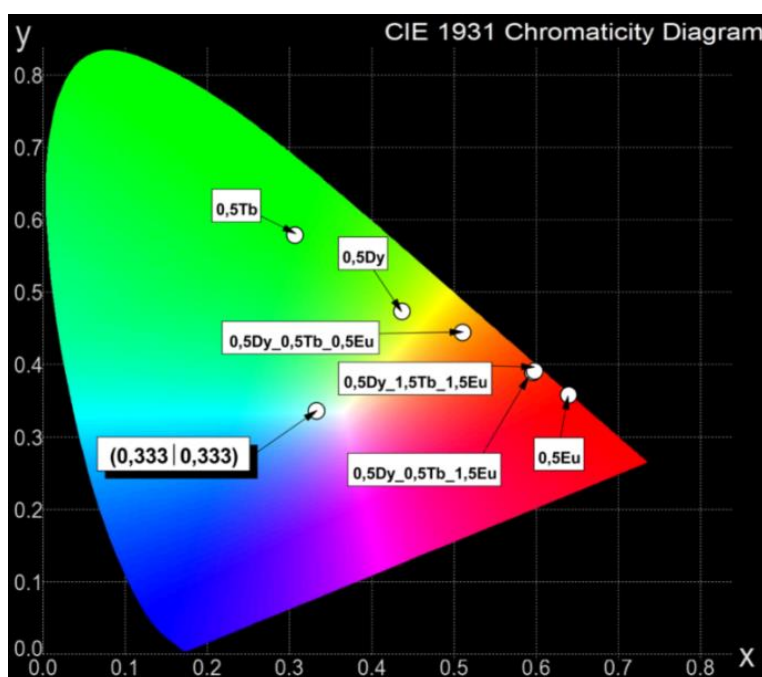
Rys. 77. Schemat energetyczny jonów Dy^{3+} , Tb^{3+} i Eu^{3+} .

Wzajemna relacja intensywności pasm emisyjnych zależy istotnie od stężenia jonów Dy^{3+} , Tb^{3+} i Eu^{3+} . Intensywność pasm emisji związanych z jonami Eu^{3+} rośnie ze wzrostem stężenia aktywatora w porównaniu do pasm jonów Dy^{3+} i Tb^{3+} . Podobny efekt obserwuje się dla badanych szkieł przy wzroście stężenia jonów Tb^{3+} . Intensywność pasma emisyjnego związanego z przejściem $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ jonów Tb^{3+} rośnie ze wzrostem stężenia aktywatora. Zmiana wzajemnej relacji intensywności pasm emisyjnych jonów lantanowców będzie miała wpływ na parametry chromatyczności badanych szkieł germanianowych.

W Tabeli 28 przedstawiono współczynniki chromatyczności CIE oraz temperaturę barwową dla szkieł germanianowych potrójnie domieszkowanych jonami Dy^{3+} , Tb^{3+} i Eu^{3+} . Wyniki przedstawiono również na diagramie CIE (Rys. 78).

Tabela 28. Współczynniki chromatyczności CIE oraz temperatura barwowa (CCT) dla szkieł germanianowych potrójnie domieszkowanych jonami Dy^{3+} , Tb^{3+} i Eu^{3+} .

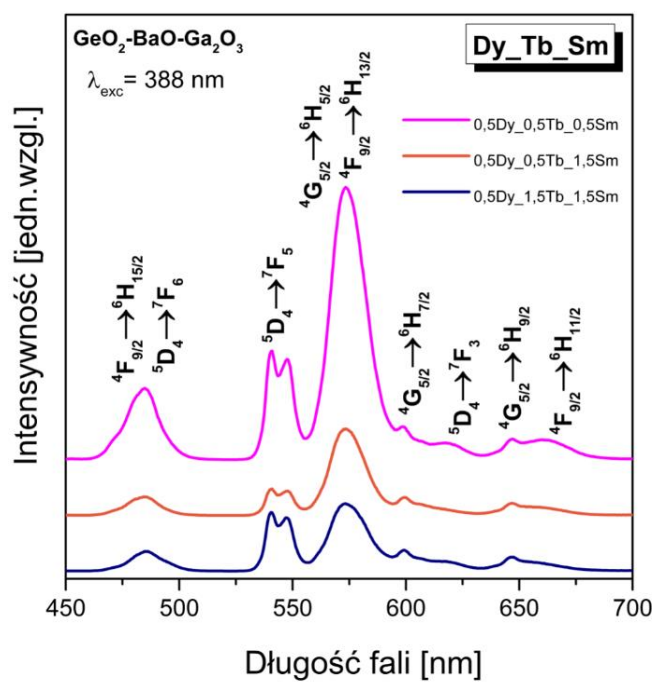
Nr	Stężenia domieszki [%mol]	CIE (x y)	CCT [K]
1	0,5 Dy^{3+}	(0,436 0,470)	3473
2	0,5 Tb^{3+}	(0,307 0,575)	5973
3	0,5 Eu^{3+}	(0,637 0,355)	2045
4	0,5 Dy^{3+} / 0,5 Tb^{3+} / 0,5 Eu^{3+}	(0,509 0,441)	2334
5	0,5 Dy^{3+} / 0,5 Tb^{3+} / 1,5 Eu^{3+}	(0,594 0,386)	1622
6	0,5 Dy^{3+} / 1,5 Tb^{3+} / 1,5 Eu^{3+}	(0,596 0,388)	1621



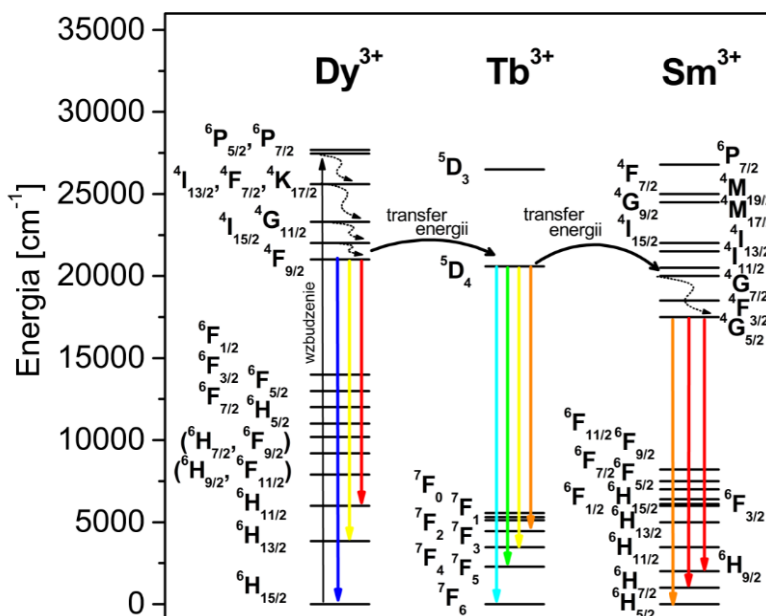
Rys. 78. Diagram CIE dla szkieł germanianowych potrójnie domieszkowanych jonami Dy^{3+} , Tb^{3+} i Eu^{3+} .

Nie uzyskano emisji światła zbliżonego do światła białego w przeciwieństwie do wcześniej badanych szkieł domieszkowanych potrójnie jonami $\text{Dy}^{3+}/\text{Tb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$. Niezależnie od stężenia akceptora (jonów Tb^{3+} i Eu^{3+}) w badanych szklach germanianowych, współrzędne chromatyczności położone są w obszarze światła pomarańczowo-czerwonego.

Drugim z analizowanych układów są szkła germanianowe domieszkowane potrójnie jonami $\text{Dy}^{3+}/\text{Tb}^{3+}/\text{Sm}^{3+}$. Rysunek 79 przedstawia widma emisji szkieł germanianowych zawierających jony dysprozu, terbu i samaru zmierzone przy wzbudzeniu 388 nm. Na widmie widocznych jest szereg pasm emisyjnych pochodzących od jonów lantanowców. Pasma emisyjne odpowiadają następującym przejściom: ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{15/2}$, ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{13/2}$ i ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{11/2}$ jonów Dy^{3+} , ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_6$, ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_5$ i ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_3$ jonów Tb^{3+} oraz ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{5/2}$, ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{7/2}$ i ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{9/2}$ jonów Sm^{3+} . Obecność na widmie pasm emisyjnych jonów Dy^{3+} , Tb^{3+} i Sm^{3+} jest możliwa dzięki procesowi transferu energii wzbudzenia między jonami lantanowców. Podobnie jak dla wcześniej omawianego układu $\text{Dy}^{3+}/\text{Tb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$, korzystne położenie stanów energetycznych jonów dysprozu, terbu i samaru sprzyja transferowi energii wzbudzenia. Możliwy jest transfer energii w kierunku $\text{Dy}^{3+} \rightarrow \text{Tb}^{3+}$, $\text{Dy}^{3+} \rightarrow \text{Sm}^{3+}$ oraz $\text{Tb}^{3+} \rightarrow \text{Sm}^{3+}$, przedstawiony schematycznie na rysunku 80.



Rys. 79. Widma emisji dla szkieł germanianowych potrójnie domieszkowanych jonami Dy^{3+} , Tb^{3+} i Sm^{3+} .

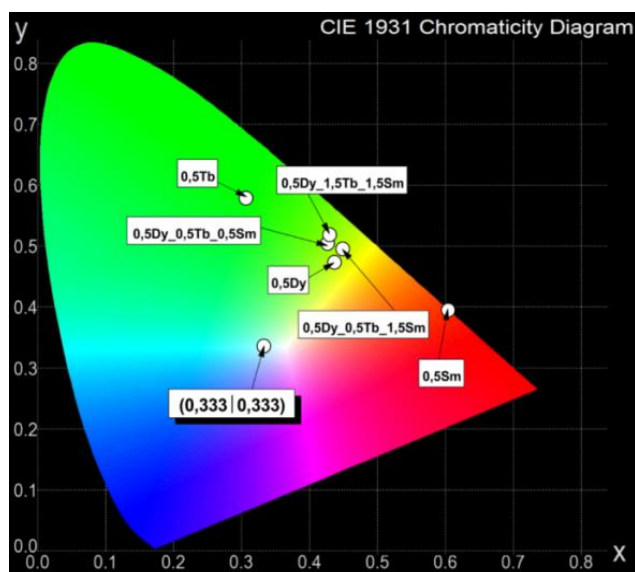


Rys. 80. Schemat energetyczny jonów Dy^{3+} , Tb^{3+} i Sm^{3+} .

Analiza widm emisyjnych wykazała, że wzajemna intensywność pasm jonów dysprozu, terbu i samaru zależy od stężenia akceptorów. Intensywność pasma emisji związanego z przejściem $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ jonów Tb^{3+} rośnie ze wzrostem stężenia aktywatora w porównaniu do pasm jonów dysprozu. W przeciwieństwie do układu z jonami $Dy^{3+}/Tb^{3+}/Eu^{3+}$ (gdzie obserwuje się wzrost intensywności pasm emisji jonów europu ze wzrostem stężeniem aktywatora), intensywność pasm emisyjnych związanych z trójwartościowymi jonami Sm^{3+} jest niewielka i nie zmienia się znacząco ze wzrostem stężenia aktywatora. Warto zwrócić także uwagę, że ze wzrostem stężenia jonów Sm^{3+} uaktywniają się procesy relaksacji krzyżowej, które prowadzą do wygaszania luminescencji. Zmiany intensywności pasm emisyjnych jonów lantanowców wpływają na parametry chromatyczności badanych szkieł germanianowych. Tabela 29 przedstawia współrzędne chromatyczności i temperaturę barwową dla szkieł germanianowych potrójnie domieszkowanych jonami dysprozu, terbu i samaru. Wyniki przedstawiono również na diagramie CIE (Rys. 81). Niezależnie od stężenia jonów akceptora (jonów Tb^{3+} i Sm^{3+}) współrzędne chromatyczności znajdują się w obszarze żółto-zielonym. W przeciwieństwie do szkieł zawierających jony $Dy^{3+}/Tb^{3+}/Sm^{3+}$ nie zaobserwowano emisji światła białego.

Tabela 29. Współczynniki chromatyczności CIE oraz temperatura barwowa (CCT) dla szkieł germanianowych potrójnie domieszkowanych jonami Dy^{3+} , Tb^{3+} i Sm^{3+} .

<i>Nr</i>	<i>Stężenia domieszki</i> <i>[%mol]</i>	<i>CIE</i> <i>(x y)</i>	<i>CCT</i> <i>[K]</i>
1	0,5 Dy^{3+}	(0,436 0,470)	3473
2	0,5 Tb^{3+}	(0,307 0,575)	5973
3	0,5 Sm^{3+}	(0,607 0,392)	1625
4	0,5 Dy^{3+} / 0,5 Tb^{3+} / 0,5 Sm^{3+}	(0,426 0,501)	3787
5	0,5 Dy^{3+} / 1,5 Tb^{3+} / 1,5 Sm^{3+}	(0,429 0,515)	3804
6	0,5 Dy^{3+} / 0,5 Tb^{3+} / 1,5 Sm^{3+}	(0,448 0,492)	3417

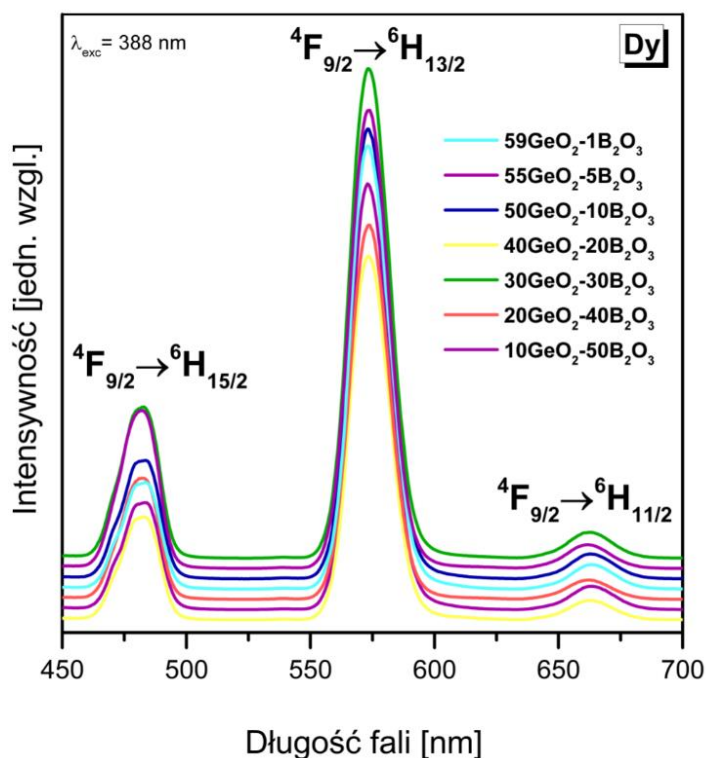


Rys. 81. Diagram CIE dla szkieł germanianowych potrójnie domieszkowanych jonami Dy^{3+} , Tb^{3+} oraz Sm^{3+} .

Badania przeprowadzone dla szkieł germanianowych domieszkowanych potrójnie jonami $Dy^{3+}/Tb^{3+}/Ln^{3+}$ ($Ln = Eu$ lub Sm) pozwoliły na ocenę możliwości zastosowania tych układów jako potencjalnych emiterów światła białego. Podobnie jak dla układu aktywowanego podwójnie jonami Dy^{3+}/Tb^{3+} , dodatkowe współdomieszkowanie jonami Ln^{3+} ($Ln = Eu, Sm$) nie prowadzi do emisji światła białego. Analiza współrzędnych chromatyczności na diagramie CIE jednoznacznie wykazała, że niezależnie od stężenia akceptorów energii wzbudzenia szkła germanianowe emitują światło w zakresie pomarańczowo-czerwonym (układ $Dy^{3+}/Tb^{3+}/Eu^{3+}$) oraz żółto zielonym (układ $Dy^{3+}/Tb^{3+}/Sm^{3+}$).

5.2. Charakterystyka emisyjna szkieł germanianowo-boranowych

Badania szkieł germanianowych domieszkowanych pojedynczo jonami Dy^{3+} w funkcji stężenia modyfikatora tlenkowego i/lub fluorkowego BaO/BaF₂ (rozdział) nie potwierdziły możliwości emisji światła białego. Podjęto zatem próbę uzyskania światła białego w szkiełach germanianowych, do których wprowadzono dodatkowy składnik szklotwórczy B₂O₃. Otrzymano mieszane szkła germanianowo-boranowe, w których stosunek molowy GeO₂ do B₂O₃ zmienia się od 59:1 do 10:50. Zmierzono widma emisji szkieł domieszkowanych pojedynczo jonami Dy^{3+} w funkcji GeO₂:B₂O₃ (Rys. 82). Zaobserwowano charakterystyczne pasma emisyjne odpowiadające przejściom jonów Dy^{3+} . Relacja intensywności pasma emisji jonów Dy^{3+} zmienia się w funkcji GeO₂:B₂O₃.

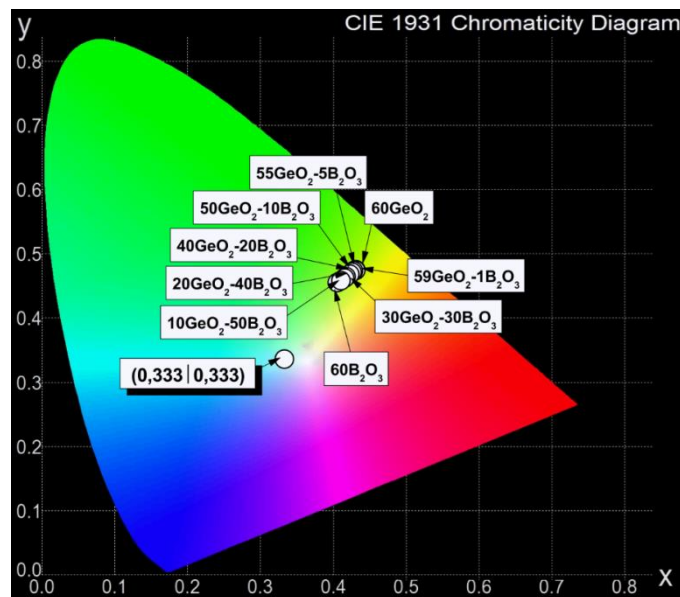


Rys. 82. Widma emisji dla szkieł germanianowo-boranowych pojedynczo domieszkowanych jonami Dy^{3+} w funkcji GeO₂:B₂O₃.

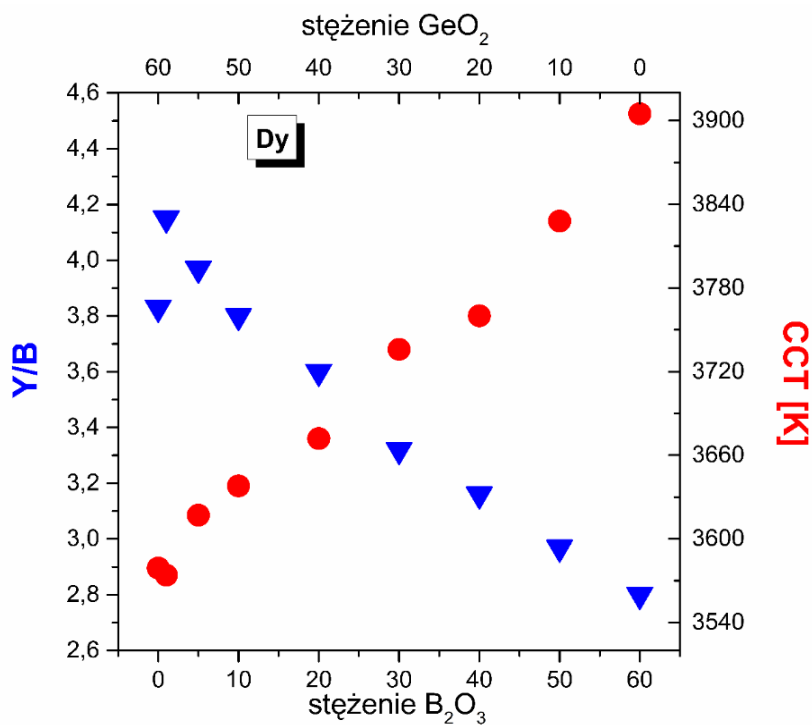
Obliczono współrzędne chromatyczności CIE, współczynniki intensywności fluorescencji Y/B oraz temperaturę barwową (CCT) dla szkieł germanianowo-boranowych pojedynczo domieszkowanych jonami Dy^{3+} w funkcji $GeO_2:B_2O_3$. Wyniki przedstawiono w Tabeli 30. Współrzędne chromatyczności dla badanych układów zostały również umieszczone na diagramie CIE (Rys. 83).

Tabela 30. Współrzędne chromatyczności CIE, współczynniki intensywności fluorescencji Y/B oraz temperatura barwowa (CCT) dla szkieł germanianowo-boranowych pojedynczo domieszkowanych jonami Dy^{3+} w funkcji $GeO_2:B_2O_3$.

<i>Nr</i>	<i>Stosunek molowy $GeO_2:B_2O_3$</i>	<i>Y/B</i>	<i>CIE (x y)</i>	<i>CCT [K]</i>
1	GeO_2	3,84	(0,430 0,472)	3579
2	59:1	4,15	(0,430 0,471)	3574
3	55:5	3,97	(0,427 0,470)	3617
4	50:10	3,80	(0,425 0,468)	3638
5	40:20	3,60	(0,422 0,465)	3672
6	30:30	3,32	(0,417 0,461)	3736
7	20:40	3,16	(0,415 0,459)	3760
8	10:50	2,97	(0,410 0,455)	3828
9	B_2O_3	2,80	(0,405 0,452)	3905



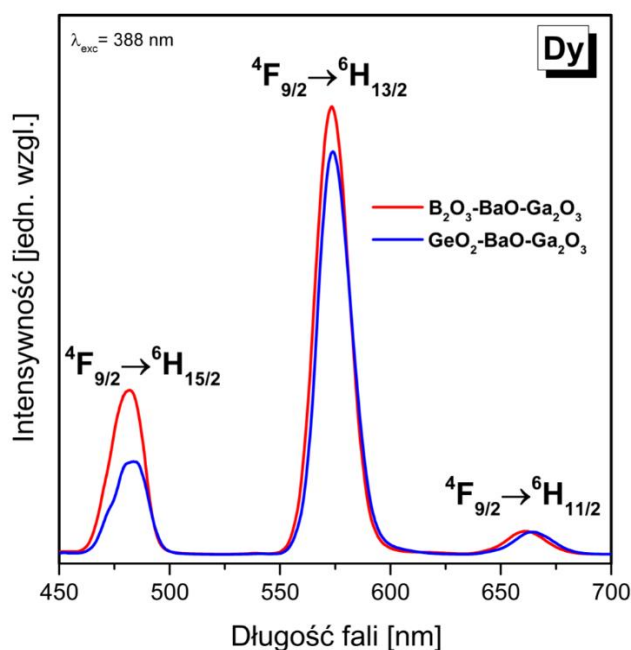
Rys. 83. Diagram CIE dla szkieł germanianowo-boranowych pojedynczo domieszkowanych jonami Dy^{3+} w funkcji $GeO_2:B_2O_3$.



Rys. 84. Zależność współczynników Y/B oraz temperatury barwowej CCT dla szkieł germanianowo-boranowych pojedynczo domieszkowanych jonami Dy^{3+} w funkcji $GeO_2:B_2O_3$.

Analiza współrzędnych chromatyczności na diagramie CIE wskazuje, że mieszane szkła germanianowo-boranowe zawierające jony Dy^{3+} emitują światło w zakresie żółto-zielonym. Można zauważyć jednak, że współrzędne chromatyczności przesuwają się na diagramie CIE w kierunku obszaru białego ze wzrostem stężenia B_2O_3 w szklach germanianowych. Potwierdzeniem tego korzystnego kierunku zmian są także obliczone wartości współczynnika intensywności fluorescencji Y/B (Dy^{3+}), które dążą do jedności ze wzrostem stężenia B_2O_3 . Zależność współczynnika intensywności fluorescencji Y/B (Dy^{3+}) i temperatury barwowej CCT przedstawiono schematycznie na rysunku 84. Wartości współczynników Y/B (Dy^{3+}) maleją, podczas gdy temperatura barwowa CCT rośnie ze wzrostem stężenia B_2O_3 w szkłe.

Porównano widma emisji zmierzone dla szkieł czysto germanianowych i boranowych zawierających jony Dy^{3+} (Rys. 85). Na podstawie wartości współczynnika intensywności fluorescencji Y/B (Dy^{3+}) i współrzędnych chromatyczności CIE można stwierdzić, że szkła boranowe domieszkowane pojedynczo jonami dysprozu będą bardziej obiecujące dla emisji światła białego w porównaniu do szkieł germanianowych. Dowodem tego są również badania udokumentowane w literaturze, które przeprowadzono wcześniej dla szkieł boranowych z jonami Dy^{3+} o różnych składach chemicznych emitujących światło białe. Wybrane przykłady przedstawiono w Tabeli 31.



Rys. 85. Widma emisji dla szkła germanianowego i boranowego pojedynczo domieszkowanego jonami Dy^{3+} .

Tabela 31. Porównanie wartości Y/B , współczynników chromatyczności CIE (x, y), oraz temperatury barwowej (CCT) dla szkieł boranowych pojedynczo domieszkowanych jonami Dy^{3+} [69, 168, 169, 170-177].

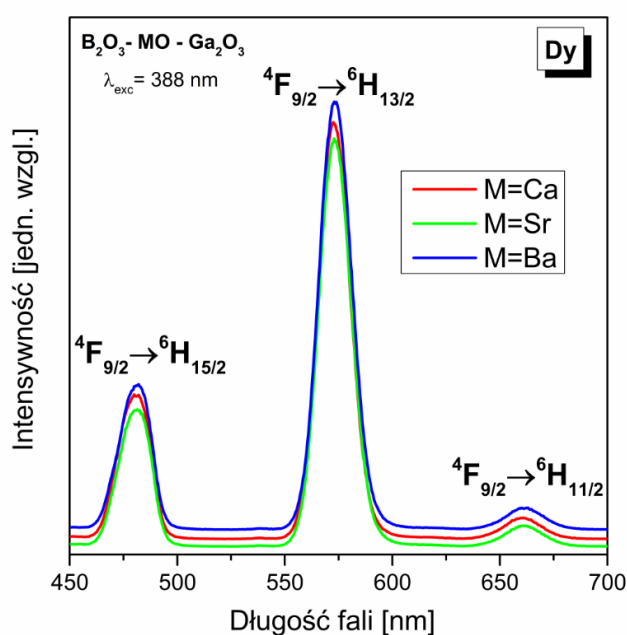
skład matrycy szklistej [% mol]	domieszka [% mol]	Y/B	CIE ($x y$)	CCT [K]	Literatura
5ZnO-5Bi ₂ O ₃ -15BaF ₂ -10TeO ₂ - 64,5B₂O₃	0,5Dy ³⁺	1,76	(0,312 0,371)	6385	[69]
78,5B₂O₃ -20PbO	1,5Dy ³⁺	0,892	(0,283 0,309)	7979	[168]
70B₂O₃ -20PbO-8,5Al ₂ O ₃	1,5Dy ³⁺	1,104	(0,329 0,348)	5633	[168]
10ZnO-5Na ₂ O-10Bi ₂ O ₃ - 74,7B₂O₃	0,3Dy ³⁺	2,31	(0,4080 0,4501)	3838	[169]
69,9B₂O₃ -20Bi ₂ O ₃ -10BaO	0,1Dy ³⁺	1,290	(0,34 0,33)	-	[170]
39,9B₂O₃ -10TeO ₂ -20PbO-10 PbF ₂ - 10 Bi ₂ O ₃ -10CdO	0,1Dy ³⁺	0,539	(0,315 0,316)	5583	[171]
B ₂ O ₃ -Li ₂ O-MgO-Gd ₂ O ₃	0,1Dy ³⁺	1,39	(0,364 0,400)	4567	[172]
27Li ₂ O-3Al ₂ O ₃ - 69,9B₂O₃	0,1Dy ³⁺	1,0875	(0,33 0,37)	5355	[173]
50B₂O₃ -20Bi ₂ O ₃ -23BaO-7NaCl	1,0Dy ³⁺	1,41	(0,366 0,398)	4517	[174]
30Na ₂ O-10ZnO-9,25Al ₂ O ₃ - 50B₂O₃	0,75Dy ³⁺	1,07	(0,34 0,38)	4972	[175]
24,9CaO-5SrO-10BaCl ₂ - 60B₂O₃	0,1Dy ³⁺	0,83	(0,308 0,365)	6472	[176]
25Li ₂ O-15LiF- 59B₂O₃	0,1Dy ³⁺	1,28	(0,36 0,40)	4686	[177]

5.3. Charakterystyka emisyjna szkieł boranowych

5.3.1. Szkieła boranowe w funkcji stężenia modyfikatora

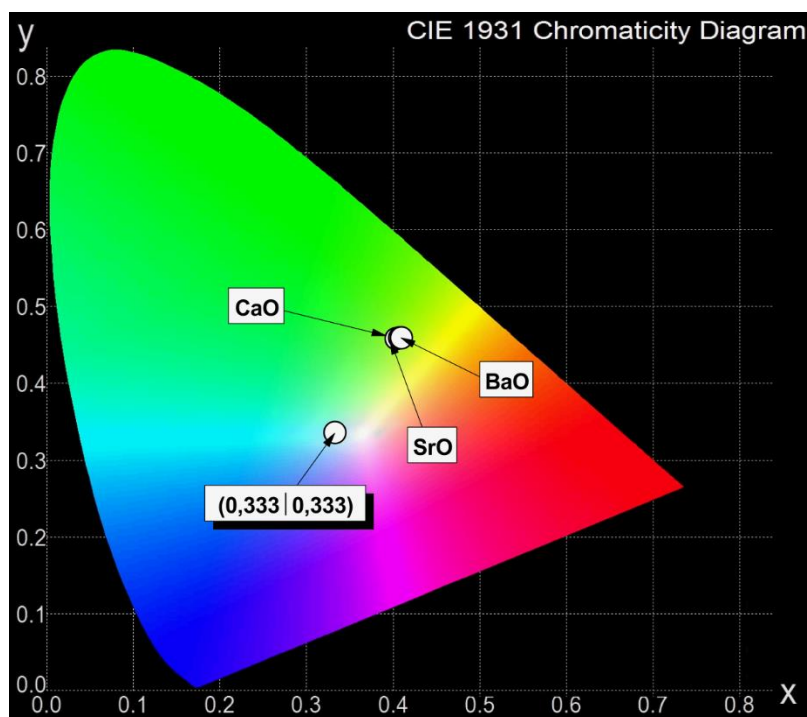
Badania przeprowadzone dla szkieł germanianowych domieszkowanych pojedynczo jonami dysprozu i opisane w rozdziale 5.1.1. (strona 74) zostały ograniczone do układów zawierających tlenek i/lub fluorek baru. Całkowicie amorficzne układy germanianowe można otrzymać jedynie przy wprowadzeniu modyfikatorów BaO i BaF₂. W przeciwieństwie do szkieł germanianowych uzyskano całkowicie amorficzne układy boranowe z modyfikatorami tlenkowymi i fluorkowymi MO/MF₂, gdzie M = Ca, Sr, Ba [178]. Przeprowadzono badania optyczne szkieł boranowych zawierających modyfikatory MO/MF₂ (M = Ca, Sr lub Ba).

Rysunek 86 przedstawia widma emisji zmierzone dla szkieł boranowych pojedynczo domieszkowanych jonami Dy³⁺ zawierających modyfikatory tlenkowe MO (M = Ca, Sr, Ba). Widma emisyjne zostały zarejestrowane przy wzbudzeniu układów falą o długości 388 nm. Na otrzymanych widmach niezależnie od wprowadzonego modyfikatora tlenkowego zaobserwowano charakterystyczne pasma emisji związane z przejściami ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$, ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$ i ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{11/2}$ jonów dysprozu. Intensywność pasm emisyjnych słabo zależy od modyfikatora tlenkowego.



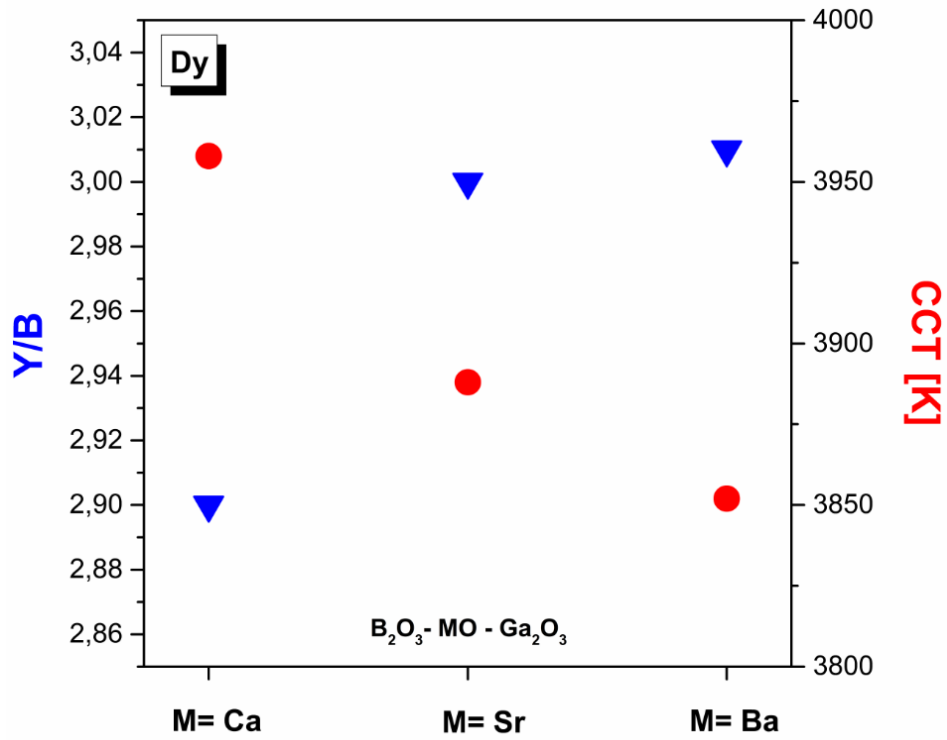
Rys. 86. Widma emisji dla szkieł boranowych pojedynczo domieszkowanych jonami Dy³⁺ w funkcji modyfikatora MO (M = Ca, Sr, Ba).

Współrzędne chromatyczności dla szkieł boranowych zawierających modyfikatory tlenkowe MO (M = Ca, Sr, Ba) przedstawiono na diagramie CIE (Rys. 87). Współrzędne CIE dla badanych układów są bardzo zbliżone i znajdują się w obszarze żółto-zielonym.



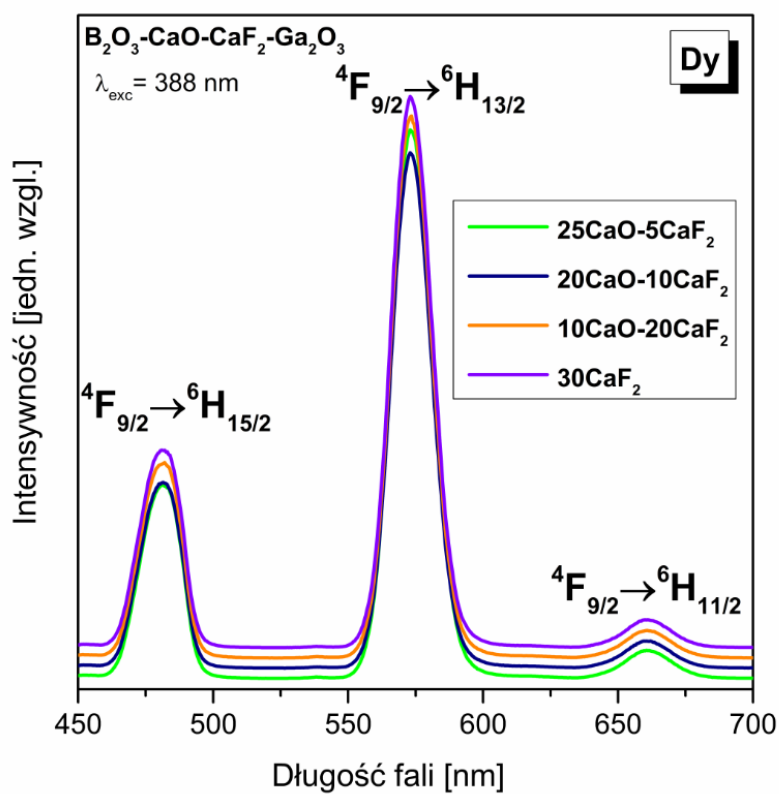
Rys. 87. Diagram CIE dla szkieł boranowych pojedynczo domieszkowanych jonami Dy^{3+} w funkcji modyfikatora tlenkowego MO (M= Ca, Sr, Ba).

Rysunek 88 przedstawia zależność współczynnika intensywności fluorescencji Y/B (Dy^{3+}) oraz temperatury barwowej CCT od obecnego modyfikatora tlenkowego CaO, SrO lub BaO w szkle boranowym. Zauważono, że współczynnik intensywności fluorescencji Y/B rośnie, podczas gdy wartość temperatury barwowej CCT maleje ze wzrostem promienia jonowego modyfikatora MO w kierunku $CaO \rightarrow SrO \rightarrow BaO$. Podobną zależność zauważono dla tych samych szkieł boranowych, ale aktywowanych jonami europu. Współczynnik intensywności luminescencji R związany z przejściami ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ i ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ jonów Eu^{3+} także rośnie ze wzrostem promienia jonowego modyfikatora w kierunku CaO (R = 5.15) \rightarrow SrO (R = 5.78) \rightarrow BaO (R = 6.05), co świadczy o zwiększeniu kowalencyjnego charakteru wiązań między jonami lantanowca a jego najbliższym otoczeniem [178].

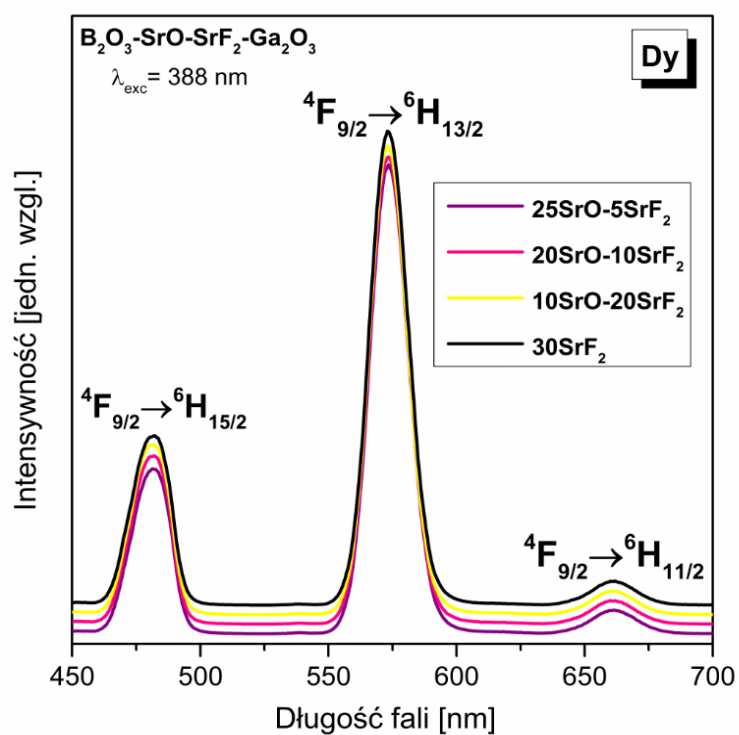


Rys. 88. Zależność współczynnika intensywności fluorescencji Y/B oraz temperatury barwowej CCT dla szkieł boranowych pojedynczo domieszkowanych jonami Dy^{3+} w funkcji modyfikatora MO ($M = Ca, Sr, Ba$).

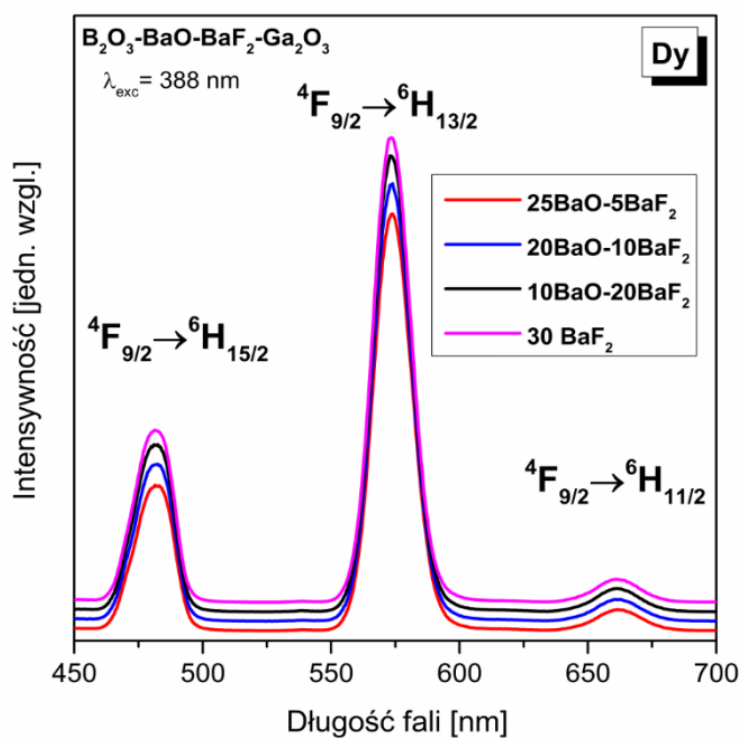
W dalszej kolejności zbadano szkła boranowe z jonami Dy^{3+} zawierające modyfikatory MO/MF_2 ($M = Ca, Sr, Ba$). Na rysunkach 89-91 przedstawiono widma emisji jonów Dy^{3+} w szklach boranowych zawierających modyfikatory tlenkowe i fluorkowe. Widoczne na widmach pasma emisyjne są związane z charakterystycznymi przejściami jonów dysprozu. Intensywność pasm jonów Dy^{3+} i ich wzajemna relacja zmienia się w niewielkim stopniu od stężenia modyfikatora fluorkowego w prowadzonego do matrycy boranowej. Wyznaczono współrzędne chromatyczności CIE, współczynniki intensywności fluorescencji Y/B oraz temperaturę barwową (CCT) dla szkieł boranowych z jonami Dy^{3+} zawierających modyfikatory tlenkowe i/lub fluorkowe MO/MF_2 ($M = Ca, Sr, Ba$). Badania przeprowadzono w funkcji stężenia modyfikatora fluorkowego MF_2 ($M = Ca, Sr, Ba$). Wyniki przedstawiono w Tabeli 32.



Rys. 89. Widma emisji dla szkieł boranowych z jonami Dy^{3+} zawierających modyfikatory CaO/CaF_2 .



Rys. 90. Widma emisji dla szkieł boranowych z jonami Dy³⁺ zawierających modyfikatory SrO/SrF₂.



Rys. 91. Widma emisji dla szkieł boranowych z jonami Dy³⁺ zawierających modyfikatory BaO/BaF₂.

Tabela 32. Współrzędne chromatyczności CIE, współczynniki intensywności fluorescencji Y/B oraz temperatura barwowa (CCT) dla szkieł boranowych z jonami Dy^{3+} zawierających modyfikatory tlenkowe i/lub fluorkowe MO/MF_2 ($M = Ca, Sr, Ba$).

➤ szkła boranowe z CaO i CaF_2

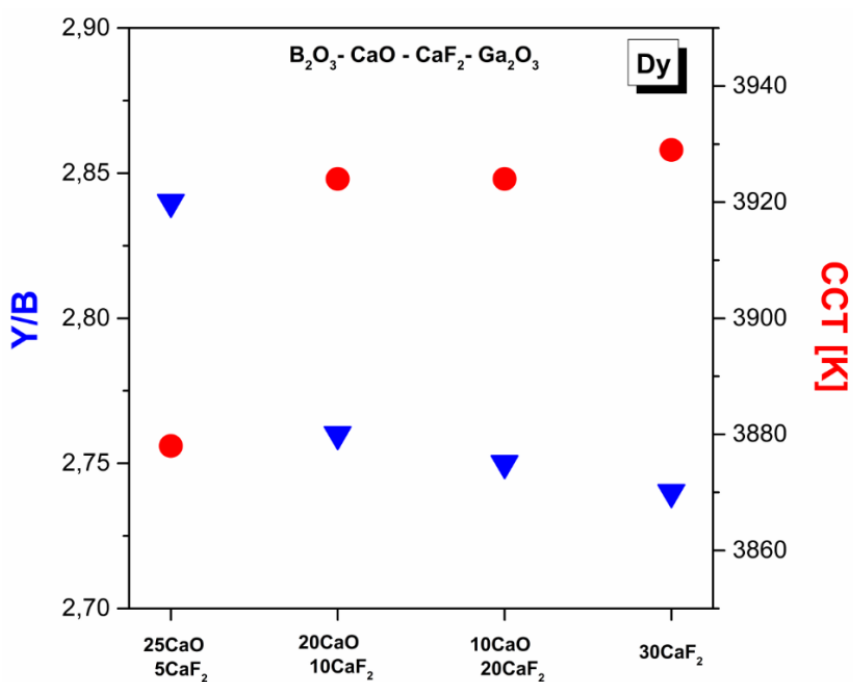
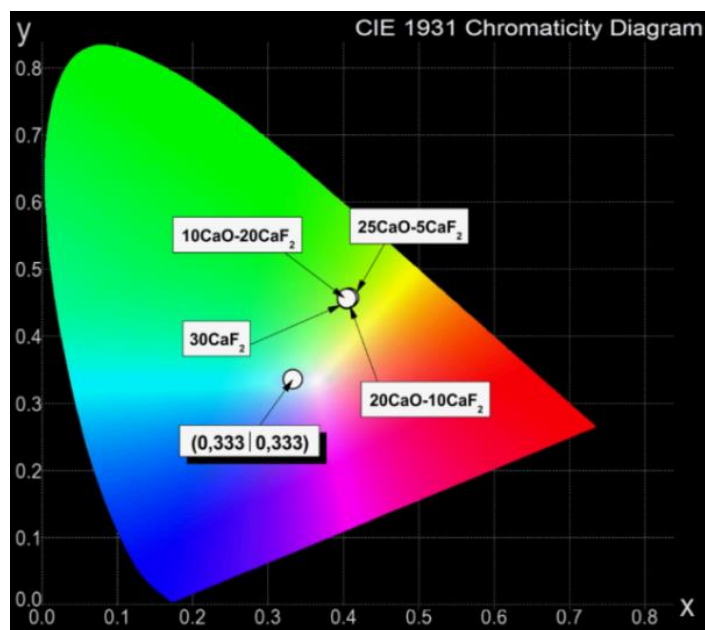
Nr	Modyfikator	Y/B	CIE (x y)	CCT [K]
1	CaO	2,90	(0,403 0,455)	3958
2	25CaO - 5CaF₂	2,84	(0,407 0,454)	3878
3	20CaO - 10CaF₂	2,76	(0,404 0,452)	3924
4	10CaO - 20CaF₂	2,75	(0,404 0,452)	3924
5	30 CaF₂	2,74	(0,404 0,453)	3929

➤ szkła boranowe z SrO i SrF_2

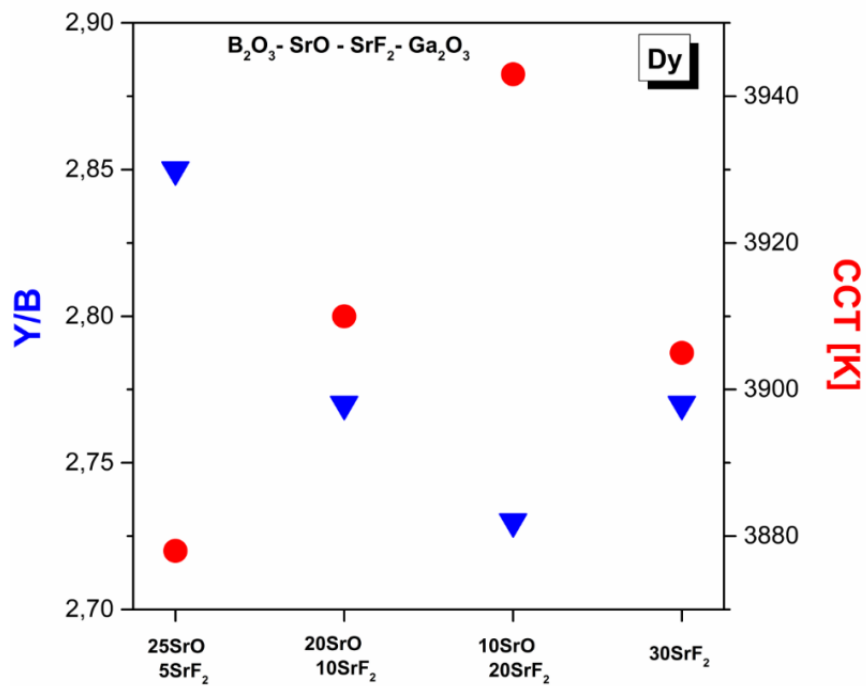
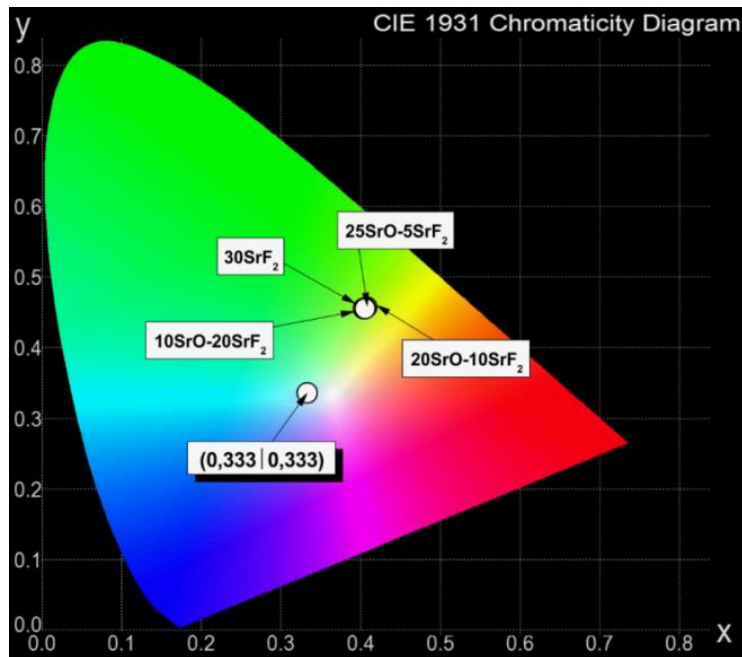
Nr	Modyfikator	Y/B	CIE (x y)	CCT [K]
1	SrO	3,00	(0,407 0,456)	3888
2	25SrO - 5SrF₂	2,85	(0,407 0,454)	3878
3	20SrO - 10SrF₂	2,77	(0,405 0,453)	3910
4	10SrO - 20SrF₂	2,73	(0,403 0,452)	3943
5	30SrF₂	2,73	(0,405 0,452)	3905

➤ szkła boranowe z BaO i BaF_2

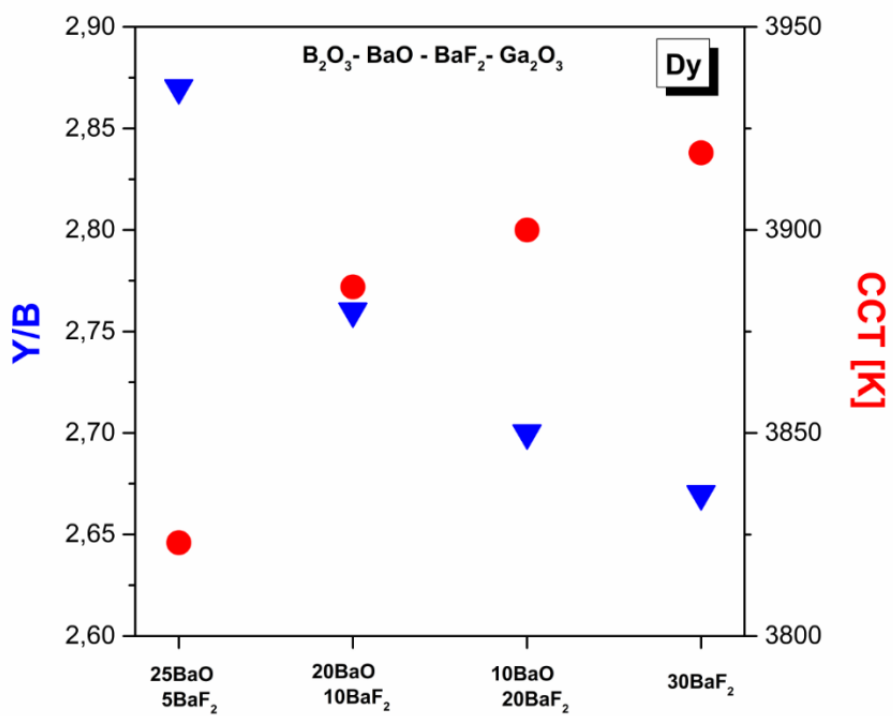
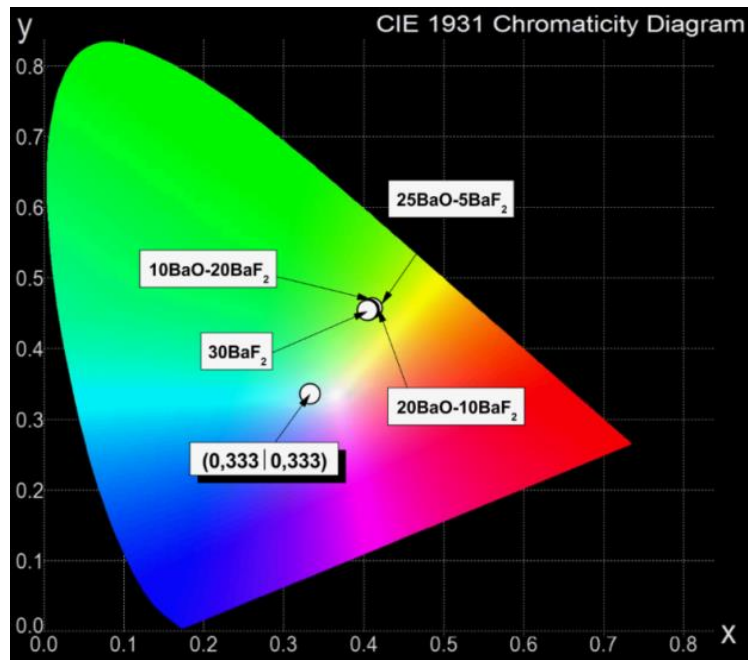
Nr	Modyfikator	Y/B	CIE (x y)	CCT [K]
1	BaO	3,01	(0,409 0,456)	3852
2	25BaO - 5BaF₂	2,87	(0,410 0,454)	3823
3	20BaO - 10BaF₂	2,76	(0,406 0,452)	3886
4	10BaO - 20BaF₂	2,70	(0,405 0,451)	3900
5	30BaF₂	2,67	(0,404 0,451)	3919



Rys. 92. Diagram CIE oraz wykres zależności współczynnika intensywności fluorescencji Y/B oraz temperatury barwowej CCT dla szkieł boranowych z jonami Dy^{3+} w funkcji stężenia modyfikatorów CaO/CaF_2 .



Rys. 93. Diagram CIE oraz wykres zależności współczynnika intensywności fluorescencji Y/B oraz temperatury barwowej CCT dla szkieł boranowych z jonami Dy^{3+} w funkcji stężenia modyfikatorów SrO/SrF₂.



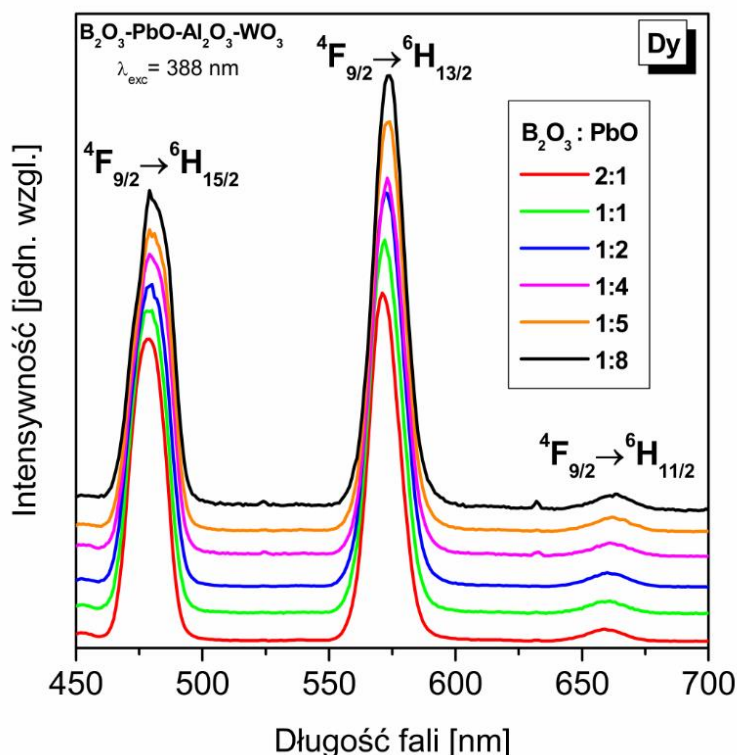
Rys. 94. Diagram CIE oraz wykres zależności współczynnika intensywności fluorescencji Y/B oraz temperatury barwowej CCT dla szkieł boranowych z jonami Dy^{3+} w funkcji stężenia modyfikatorów BaO/BaF_2 .

Szczegółowa analiza wykazała, że szkła boranowe z jonami dysprozu emitują światło w zakresie żółto-zielonym, a współrzędne chromatyczności na wykresach CIE bardzo słabo zależą od stężenia modyfikatorów tlenkowych i fluorkowych MO/MF₂ (M = Ca, Sr, Ba). Określono zależności współczynnika intensywności fluorescencji Y/B (Dy³⁺) i temperatury barwowej dla szkieł boranowych w funkcji stężenia modyfikatorów MO/MF₂ (Rys. 92-94). We wszystkich trzech analizowanych przypadkach uzyskano podobną zależność. Zauważono, że współczynnik intensywności fluorescencji Y/B (Dy³⁺) maleje, natomiast wartość temperatury barwowej CCT rośnie ze wzrostem stężenia modyfikatora fluorkowego MF₂ (gdzie M = Ca, Sr, Ba) w szkłe boranowym. Najbardziej zbliżoną, liniową zależność współczynnika Y/B (Dy³⁺) i temperatury barwowej otrzymano dla układu boranowego zawierającego modyfikatory BaO/BaF₂. Modyfikacja szkieł boranowych nie wpłynęła istotnie na barwę emitowanego światła. Niezależnie od modyfikatora tlenkowego i/lub fluorkowego, szkła boranowe zawierające jony dysprozu emitują światło w zakresie żółto-zielonym.

5.3.2. Szklą boranowe zawierające PbO w funkcji matrycy szklistej

Omówione w poprzednim rozdziale badania optyczne szkieł boranowych z jonami Dy^{3+} modyfikowanych tlenkami i/lub fluorkami metali MO/MF₂ (M = Ca, Sr, Ba) nie przyniosły spodziewanych rezultatów. Nie otrzymano szkieł boranowych emitujących światło białe. W związku z tym zaproponowano wprowadzenie tlenku metalu ciężkiego (PbO) do matrycy boranowej i zbadanie jego wpływu na współrzędne chromatyczności CIE.

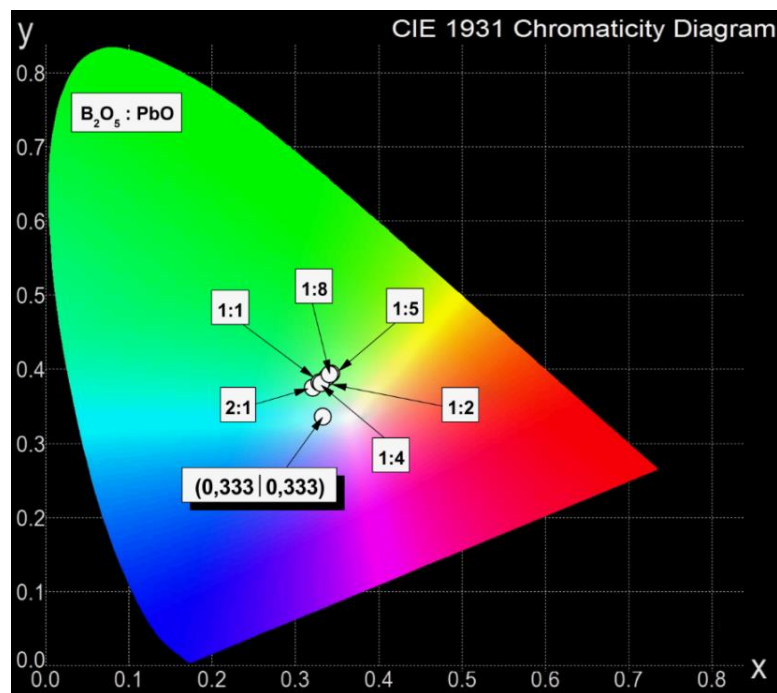
Rysunek 95 przedstawia widma emisji zmierzone dla szkieł boranowych pojedynczo domieszkowanych jonami dysprozu o różnej zawartości B₂O₃/PbO. Na widmach emisji zaobserwowano charakterystyczne pasma dla jonów Dy^{3+} . Relacja intensywności pasm emisji związanych z przejściami ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{15/2}$ i ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{13/2}$ jonów dysprozu zmienia się w funkcji zawartości B₂O₃/PbO. Wyznaczono współczynniki intensywności fluorescencji Y/B (Dy^{3+}), współrzędne chromatyczności i temperaturę barwową CCT dla szkieł boranowych w funkcji zawartości B₂O₃:PbO. Wyniki przedstawiono w Tabeli 33.



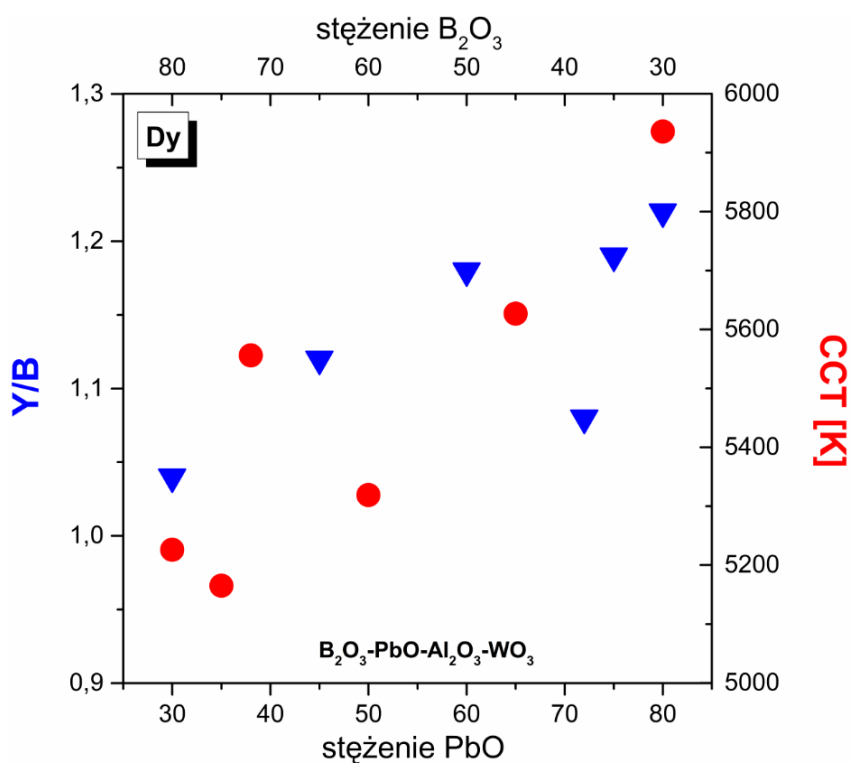
Rys. 95. Widma emisji dla szkieł boranowych pojedynczo domieszkowanych jonami Dy^{3+} w funkcji $\text{B}_2\text{O}_3:\text{PbO}$.

Tabela 33. Współrzędne chromatyczności CIE, współczynniki intensywności fluorescencji Y/B oraz temperatura barwowa (CCT) dla szkieł boranowych pojedynczo domieszkowanego jonami Dy^{3+} w funkcji $B_2O_3:PbO$.

Nr	Stosunek $B_2O_3:PbO$	Y/B	CIE (x y)	CCT [K]
1	2:1	1,04	(0,321 0,372)	5936
2	1:1	1,12	(0,329 0,379)	5627
3	1:2	1,18	(0,338 0,386)	5319
4	1:4	1,08	(0,331 0,378)	5556
5	1:5	1,19	(0,343 0,391)	5165
6	1:8	1,22	(0,341 0,390)	5226



Rys. 96. Diagram CIE dla szkieł boranowych pojedynczo domieszkowanych jonami Dy^{3+} w funkcji $B_2O_3:PbO$.



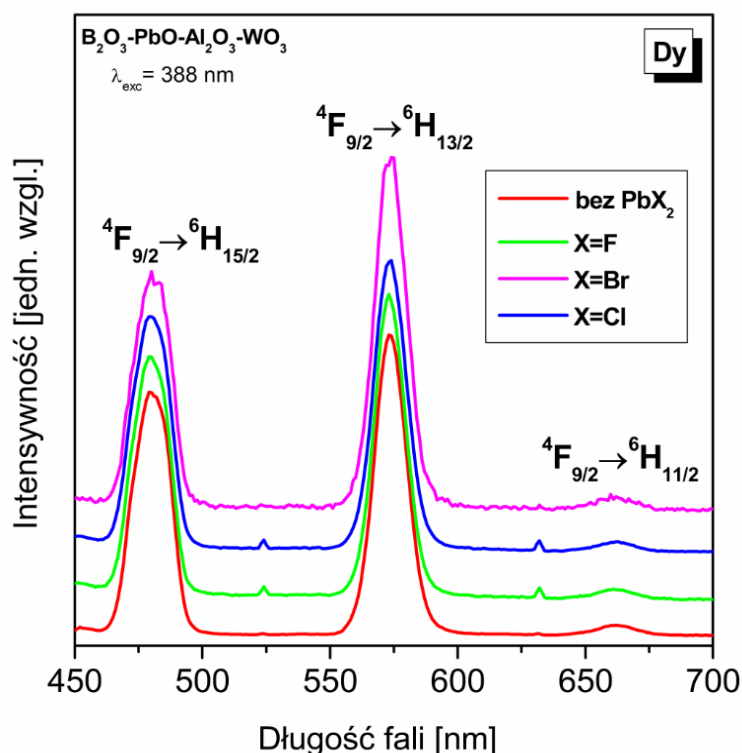
Rys. 97. Zależność współczynników intensywności fluorescencji Y/B oraz temperatury barwowej CCT dla szkieł boranowych z jonami Dy^{3+} w funkcji $B_2O_3:PbO$.

Współrzędne chromatyczności dla szkieł boranowych o różnej zawartości B_2O_3/PbO przedstawiono również na diagramie CIE (Rys. 96). Parametry CIE przesuwają z obszaru żółto-zielonego ($B_2O_3:PbO = 1:8$) do niebiesko-białego ($B_2O_3:PbO = 2:1$) ze zmniejszeniem się zawartości PbO w szkle boranowym. Badania jednoznacznie pokazują, że niskie stężenie tlenku ołowiu w szkle boranowym sprzyja uzyskaniu emisji światła białego. Dla układu $B_2O_3:PbO = 2:1$ współrzędne chromatyczności leżą najbliżej centralnego białego punktu na diagramie CIE. Zależność współczynników intensywności fluorescencji Y/B oraz temperatury barwowej CCT dla szkieł boranowych z jonami Dy^{3+} w funkcji $B_2O_3:PbO$ przedstawiono na rysunku 97. Zaobserwowano podobną zależność tych dwóch parametrów w funkcji stężenia tlenku metalu ciężkiego (PbO). Wartości współczynnika intensywności fluorescencji Y/B (Dy^{3+}) i temperatury barwowej ulegają zmniejszeniu z obniżeniem zawartości PbO w szkle boranowym. Częściowe zastąpienie PbO przez halogenek ołowiu PbX_2 (gdzie $X = F, Cl, Br$) w szkle boranowym powinno spowodować dalsze obniżenie współczynnika intensywności

fluorescencji do wartości Y/B zbliżonej do jedności, co zwiększy szansę uzyskania emisji światła białego. Zagadnienia te zostaną omówione w następnym rozdziale.

5.3.3. Szkła boranowe w funkcji PbX_2 ($X = F, Cl, Br$)

Przeprowadzono badania szkieł boranowych zawierających jony Dy^{3+} , w których tlenek ołowiu PbO został częściowo zastąpiony (9%) przez halogenek ołowiu PbX_2 ($X = F, Cl, Br$). Rysunek 98 przedstawia widma emisji jonów Dy^{3+} w szklach boranowych zawierających halogenek ołowiu PbX_2 ($X = F, Cl$ lub Br). Pasma emisyjne odpowiadają przejściom, które pochodzą od jonów dysprozu.

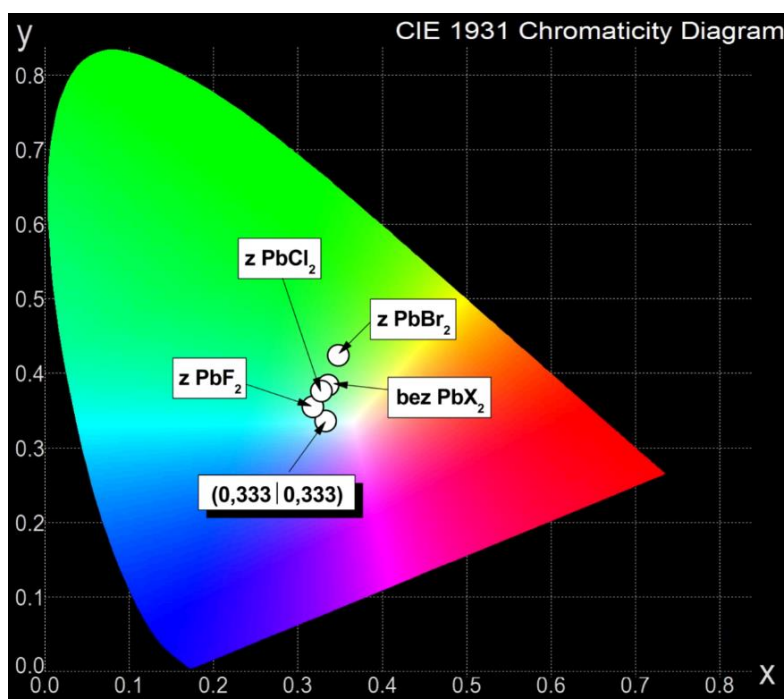


Rys. 98. Widma emisji dla szkieł boranowych pojedynczo domieszkowanych jonami Dy^{3+} w funkcji PbX_2 ($X = Cl, Br, F$).

Na podstawie widm emisji jonów Dy^{3+} obliczono współrzędne chromatyczności CIE, współczynniki intensywności fluorescencji Y/B (Dy^{3+}) oraz temperaturę barwową (CCT) dla szkieł boranowych w funkcji PbX_2 ($X = Cl, Br, F$). Wyniki przedstawiono w Tabeli 34 oraz na diagramie CIE (Rys. 99).

Tabela 34. Współrzędne chromatyczności CIE, współczynniki intensywności fluorescencji Y/B oraz temperatura barwowa (CCT) dla szkieł boranowych z jonami Dy^{3+} w funkcji halogenku ołowiu PbX_2 ($X = Cl, Br, F$).

Nr	PbX_2	Y/B	CIE (x y)	CCT [K]
1	PbF ₂	1,11	(0,318 0,352)	6120
2	PbCl ₂	1,13	(0,328 0,373)	5668
3	PbBr ₂	1,32	(0,348 0,421)	5072



Rys. 99. Diagram CIE dla szkieł boranowych pojedynczo domieszkowanych jonami Dy^{3+} w funkcji PbX_2 ($X = Cl, Br, F$).

Wprowadzenie halogenku ołowiu PbX_2 ($X = F, Cl, Br$) do matrycy boranowej obniża współczynnik intensywności fluorescencji Y/B (Dy^{3+}) w kierunku $Br \rightarrow Cl \rightarrow F$ (Tabela 34). Współrzędne chromatyczności przesuwają się z obszaru żółto-zielonego (układ z $PbBr_2$) do obszaru niebiesko-białego (układ z PbF_2). Biorąc pod uwagę współczynnik intensywności fluorescencji Y/B (Dy^{3+}) i współrzędne chromatyczności na diagramie CIE, zastąpienie PbO

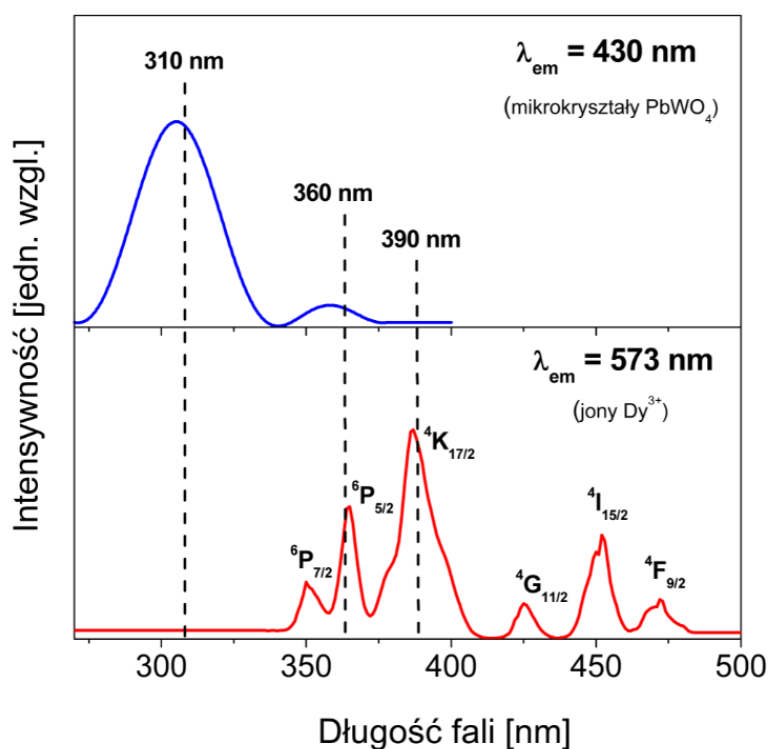
przez fluorek ołowiu w szkłe boranowym jest najkorzystniejszym rozwiązaniem z punktu widzenia emisji światła białego. Potwierdzają ten fakt również obliczenia (z zależności podanej na stronie 3) związane z tzw. czystością barwy CP (ang. Color Purity). Im mniejszy parametr CP (w %) tym bardziej oddaje białą barwę emitowanej próbki. Najkorzystniejszy parametr CP (4.6%) spośród badanych układów szklanych emitujących światło w obszarze zbliżonym do białego wykazuje szkło boranowe, w którym PbO został częściowo zastąpiony przez PbF₂. Wyniki przedstawiono w Tabeli 35.

Tabela 35. Porównanie parametrów chromatyczności CIE, temperatury barwowej (CCT) oraz czystości barwy (CP) w szklach emitujących światło białe.

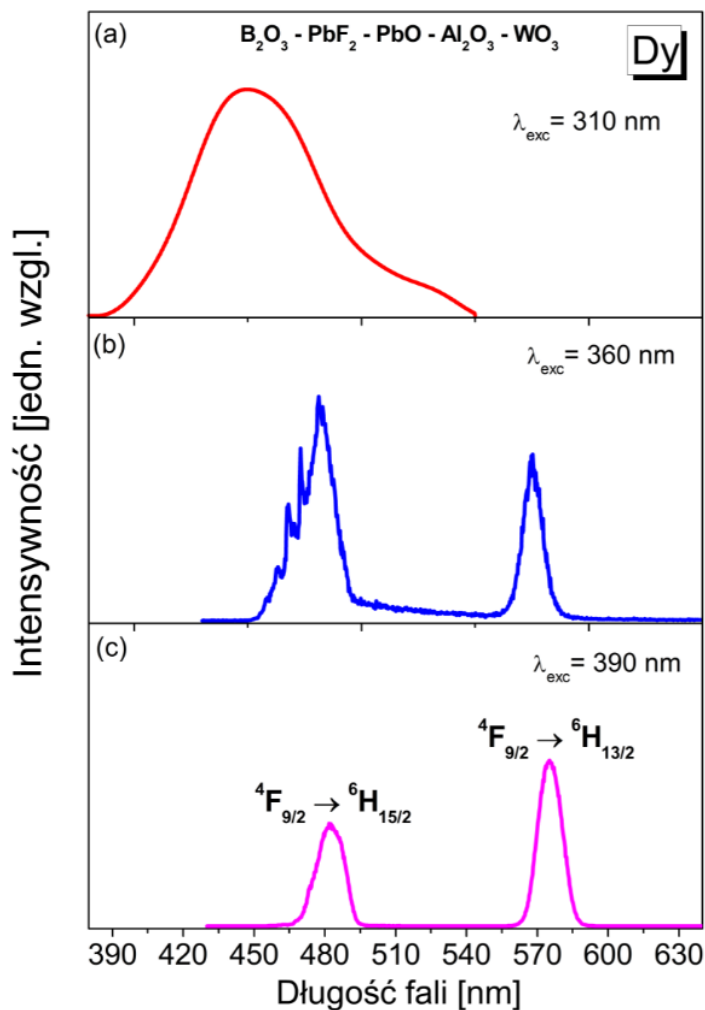
<i>Matryca szklista</i>	<i>Ln³⁺</i>	<i>λ_{exc}</i> <i>[nm]</i>	<i>CIE</i> <i>(x y)</i>	<i>CCT</i> <i>[K]</i>	<i>CP</i> <i>[%]</i>	<i>barwa</i>
germanianowa	Ce ³⁺ /Dy ³⁺	370	(0,361 0,354)	4446	14,9	neutralna/chłodna
germanianowa	Tm ³⁺ /Dy ³⁺	355	(0,324 0,301)	6011	10,6	zimna
germanianowa	Tm ³⁺ /Dy ³⁺	360	(0,395 0,412)	3884	16,2	ciepła
boranowa PbO:B ₂ O ₃ = 1:2	Dy ³⁺	388	(0,321 0,372)	5936	8,7	zimna
boranowa z PbF ₂	Dy ³⁺	388	(0,318 0,352)	6120	4,6	zimna

5.3.4. Szkła boranowe po wygrzewaniu

Obróbka cieplna szkieł boranowych z jonami lantanowców zawierających PbO i/lub PbX₂ (gdzie X = F, Cl lub Br) w kontrolowanych warunkach czasu i temperatury wygrzewania prowadzi do otrzymania transparentnych układów szklano-ceramicznych, w których obecne są nano- lub mikrokryształy PbWO₄ [179-182]. Synteza i właściwości tych interesujących układów były przedmiotem rozprawy doktorskiej Pani dr Izabeli Czopek [182]. W niniejszym rozdziale starano się odpowiedzieć na pytanie, czy i w jakim stopniu obecność mikrokryształów PbWO₄ w szkle boranowym zawierającym jony dysprozu wpłynie na współrzędne chromatyczności CIE oraz możliwość uzyskania emisji światła białego. W tym celu przedstawiono na rysunkach 100 i 101 widma wzbudzenia i emisji szkieł boranowych po wygrzewaniu, w których obecne są mikrokryształy PbWO₄ i trójwartościowe jony dysprozu.



Rys. 100. Widma wzbudzenia dla szkła boranowego po wygrzewaniu, zawierającego jony Dy³⁺ i mikrokryształy PbWO₄.



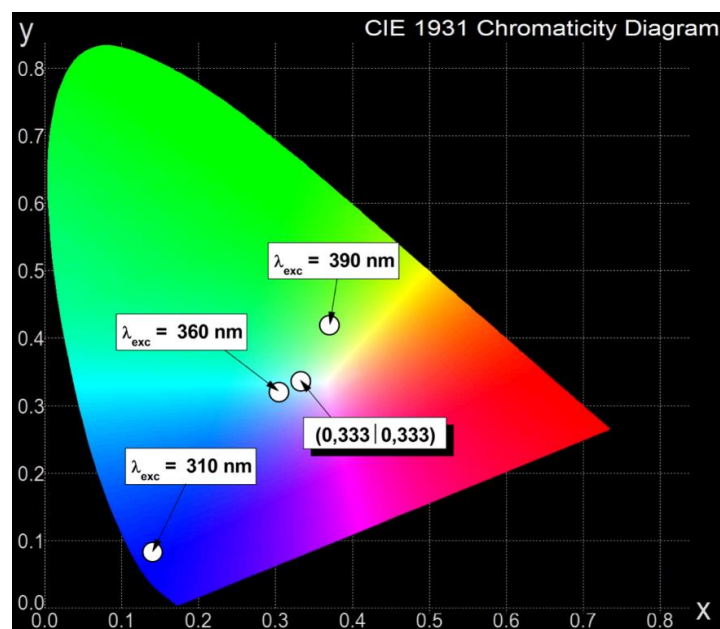
Rys. 101. Widma emisji dla szkła boranowego po wygrzewaniu zawierającego jony Dy^{3+} oraz mikrokryształy $PbWO_4$ otrzymane przy wzbudzeniu (a) 310 nm, (b) 360 nm i (c) 390 nm.

W zależności od długości fali monitorowania emisji obserwuje się na widmie wzbudzenia charakterystyczne pasma związane z obecnością mikrokryształów $PbWO_4$ ($\lambda_{em} = 430$ nm) lub pasma odpowiedzialne za przejścia jonów Dy^{3+} ($\lambda_{em} = 573$ nm). Warto zauważyć, że przy długości fali około 360 nm nakładają się pasma pochodzące od jonów Dy^{3+} i mikrokryształów $PbWO_4$. Przy długości fali 310 nm lub 390 nm obserwuje się pasma pochodzące jedynie od $PbWO_4$ lub trójwartościowych jonów Dy^{3+} . Selektywne wzbudzenie układu boranowego prowadzi do różnych charakterystyk emisyjnych. Przy wzbudzeniu falą o długości 310 nm obserwuje się pasmo emisji w zakresie niebieskim, które jest związane z obecnością $PbWO_4$. Charakterystyczne pasma emisyjne odpowiadające przejściom jonów Dy^{3+} obserwuje się

podczas wzbudzenia układu 390 nm. Selekttywne wzbudzenie linią 360 nm prowadzi do nałożenia się pasm emisji związanych z PbWO_4 i jonami Dy^{3+} w zakresie niebieskim. Zmienia się tym samym wzajemna relacja intensywności pasm emisji położonych w zakresie żółtym i niebieskim. Konsekwencją tego są również duże różnice w wartościach parametrów chromatyczności. Tabela 35 przedstawia współczynniki chromatyczności oraz temperaturę barwową (CCT) dla szkła boranowego po wygrzewaniu zawierającego mikrokryształy PbWO_4 i jony Dy^{3+} . Wyniki przedstawiono również na diagramie CIE (Rys. 102).

Tabela 36. Współczynniki chromatyczności CIE oraz temperatura barwowa (CCT) dla szkła boranowego po wygrzewaniu zawierającego mikrokryształy PbWO_4 i jony Dy^{3+} .

<i>Nr</i>	<i>Długość fali</i>	<i>CIE</i> (<i>x</i> <i>y</i>)	<i>CCT</i> [K]
1	310 nm	(0,142 0,081)	2061
2	360 nm	(0,254 0,317)	2615
3	390 nm	(0,370 0,416)	4488



Rys. 102. Diagram CIE dla szkła boranowego po wygrzewaniu zawierającego mikrokryształy PbWO_4 i jony Dy^{3+} .

Otrzymano interesujące wyniki badań z punktu widzenia możliwości otrzymania generacji w zakresie światła białego. Przy wzbudzeniu falą o długości 310 nm (bezpośrednie wzbudzenie PbWO_4) układ emituje światło w zakresie niebieskim. Przy wzbudzeniu 390 nm (bezpośrednie wzbudzenie jonów Dy^{3+}) układ emituje światło w zakresie żółto-zielonym. Podczas selektywnego wzbudzenia falą o długości 360 nm układ boranowy zawierający mikrokryształy PbWO_4 i trójwartościowe jony Dy^{3+} emituje w obszarze światła białego. Wyniki badań prezentowanych w tym rozdziale przedstawiono w opublikowanej pracy [182]. Szklano-ceramiczne układy boranowe zawierające mikrokryształy PbWO_4 i jony dysprozu są obiecujące pod kątem otrzymywania luminoforów na bazie związków nieorganicznych emitujących światło białe i otwierają nowy rozdział interesujących badań.

6. PODSUMOWANIE

W ramach realizacji niniejszej rozprawy doktorskiej otrzymano szkła germanianowe, germanianowo-boranowe i boranowe zawierające wybrane jony lantanowców. Na podstawie widm emisji, kinetyki zaniku i diagramów chromatyczności określono ich właściwości spektroskopowe pod kątem uzyskania światła białego. Otrzymano obszerny zbiór eksperymentalnych i teoretycznych wyników badań, który przyczynił się do sformułowania poniższych wniosków.

1. Zsyntezowano i zbadano szkła germanianowe domieszkowane pojedynczo (Dy^{3+}), podwójnie ($\text{Ce}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$, $\text{Tm}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$, $\text{Dy}^{3+}/\text{Pr}^{3+}$, $\text{Dy}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$, $\text{Dy}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$) i potrójnie ($\text{Dy}^{3+}/\text{Tb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$, $\text{Dy}^{3+}/\text{Tb}^{3+}/\text{Sm}^{3+}$) jonami lantanowców. Niezależnie od stężenia aktywatora (Dy^{3+}) i modyfikacji matrycy szklistej (BaO/BaF_2) szkła germanianowe emitują światło widzialne w obszarze żółtym lub zielono-żółtym. Szkła germanianowe współdomieszkowano jonami $\text{Dy}^{3+}/\text{Ln}^{3+}$ (gdzie $\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Tm}, \text{Eu}, \text{Tb}, \text{Sm}, \text{Pr}$) w celu otrzymania emisji zbliżonej do światła białego. W szklach podwójnie i potrójnie aktywowanych jonami lantanowców stwierdzono obecność procesu transferu energii wzbudzenia w kierunku $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Dy}^{3+}$, $\text{Tm}^{3+} \rightarrow \text{Dy}^{3+}$, $\text{Dy}^{3+} \rightarrow \text{Tb}^{3+}$, $\text{Dy}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ oraz $\text{Dy}^{3+} \rightarrow \text{Tb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ i $\text{Dy}^{3+} \rightarrow \text{Tb}^{3+}/\text{Sm}^{3+}$. Szczególnym przypadkiem są szkła z jonami $\text{Dy}^{3+}/\text{Pr}^{3+}$, gdzie transfer energii zachodzi w obydwu kierunkach $\text{Dy}^{3+} \leftrightarrow \text{Pr}^{3+}$. W tym przypadku jony Dy^{3+} mogą pełnić rolę donora lub akceptora energii w zależności od długości fali wzbudzenia. Spośród badanych szkieł germanianowych układy z jonami $\text{Ce}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$ oraz $\text{Tm}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$ są najbardziej przydatne do emisji światła białego.
2. Zsyntezowano mieszane szkła germanianowo-boranowe z jonami Dy^{3+} i określono ich właściwości emisyjne. Określono szereg parametrów spektroskopowych (takich jak współczynnik intensywności luminescencji Y/B i czas życia stanu $^4\text{F}_{9/2}$ jonów Dy^{3+} , współrzędne chromatyczności CIE, temperatura barwowa CCT) w funkcji wzajemnej relacji molowej $\text{GeO}_2:\text{B}_2\text{O}_3$. Stwierdzono, że wprowadzenie B_2O_3 do matrycy szkła germanianowego jest korzystne, ponieważ współrzędne chromatyczności przesuwają się na diagramie CIE w kierunku obszaru białego ze wzrostem jego stężenia.

3. Zsyntezowano szkła boranowe domieszkowane pojedynczo jonami Dy^{3+} . Określono ich właściwości emisyjne w funkcji stężenia modyfikatora tlenkowego i fluorkowego MO/MF_2 ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}$ lub Ba), matrycy szklistej o różnej zawartości $\text{B}_2\text{O}_3/\text{PbO}$ oraz halogenku ołowiu PbX_2 ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$) i obróbki cieplnej. Spośród badanych układów boranowych szkła zawierające PbO/PbF_2 są najbardziej obiecujące dla emisji światła białego, mimo ich ograniczeń wynikających z dyrektyw europejskich i stosowania zasad zielonej chemii. Niskie stężenie tlenku ołowiu w szkłe boranowym sprzyja uzyskaniu emisji światła białego. Zastąpienie PbO przez PbF_2 w szkłe boranowym jest najkorzystniejszym rozwiązaniem z punktu widzenia emisji światła białego.

7. DOROBEK NAUKOWY

7.1. Publikacje zamieszczone w czasopismach z listy filadelfijskiej

- [1] J. Pisarska, M. Kuwik, **A. Górny**, M. Kochanowicz, J. Zmojda, J. Dorosz, D. Dorosz, M. Sitarz, W.A. Pisarski, Holmium doped barium gallo-germanate glasses for near-infrared luminescence at 2000 nm, *Journal of luminescence* 215 (2019) 116625, IF = 2.961, MNiSW = 70 pkt
- [2] M. Kuwik, **A. Górny**, J. Pisarska, W. A. Pisarski, Lead-based glasses doped with Dy³⁺ ions for W-LEDs, *Materials Letters* 254 (2019) 62-64, IF = 3.019, MNiSW = 70 pkt
- [3] J. Pisarska, M. Kuwik, **A. Górny**, J. Dorosz, M. Kochanowicz, J. Zmojda, M. Sitarz, D. Dorosz, W. A. Pisarski, Influence of transition metal ion concentration on near- infrared emission of Ho³⁺ in barium gallo-germanate glasses, *Journal of Alloys and Compounds* 793 (2019) 107-114, IF= , MNiSW = 100 pkt
- [4] **A. Górny**, M. Sołtys, J. Pisarska, W.A. Pisarski, Effect of acceptor ions concentration in lead phosphate glasses co-doped with Tb³⁺-Ln³⁺ (Ln= Eu, Sm) for LED applications, *Journal of Rare Earths* 37 (2019) 1145-1151, IF = 2.846, MNiSW = 70 pkt
- [5] M. Kuwik, **A. Górny**, L. Zur, M. Ferrari, G.C. Righini, W.A. Pisarski, J. Pisarska, Influence of the rare earth ions concentration on luminescence properties of barium gallo-germanate glasses for white lighting, *Journal of Luminescence* 211 (2019) 375-381, IF = 2.961, MNiSW = 70 pkt
- [6] **A. Górny**, M. Sołtys, J. Pisarska, W.A. Pisarski, Germanate glasses co-doped with Ce³⁺/Ln³⁺ (Ln = Pr, Tb, Dy) for white light emitting diodes, *Optica Applicata* 49 (2019) 383-391, IF = 1.054, MNiSW = 40 pkt
- [7] J. Pisarska, M. Sołtys, **A. Górny**, M. Kochanowicz, J. Zmojda, J. Dorosz, D. Dorosz, M. Sitarz, W.A. Pisarski, Rare earth-doped barium gallo-germanate glasses and their near-infrared luminescence properties, *Spectrochimica Acta Part A*, 201 (2018) 362-366, IF = 2.880, MNiSW = 100 pkt
- [8] T. Ragin, A. Baranowska, M. Sołtys, **A. Górny**, M. Kochanowicz, J. Zmojda, P. Miluski, R. Jadach, D. Dorosz, Intense and wide mid-infrared luminescence in bismuth-germanate glass co-doped with Ho³⁺/Er³⁺/Yb³⁺ ions, *Infrared Physics and Technology* 92 (2018) 139-143, IF = , MNiSW = 70 pkt

- [9] M. Sołtys, **A. Górny**, L. Zur, M. Ferrari, G.C. Righini, W.A. Pisarski, J. Pisarska, White light emission through energy transfer processes in barium gallo-germanate glasses co-doped with Dy^{3+} - Ln^{3+} ($\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Tm}$), *Optical Materials* 87 (2019) 63-69, IF = 2.687, MNiSW = 70 pkt
- [10] M. Sołtys, **A. Górny**, J. Pisarska, W.A. Pisarski, Lead borate glasses triply doped with $\text{Dy}^{3+}/\text{Tb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ ions for white emission, *Optical Materials* 82 (2018) 110-115, IF = 2.320, MNiSW = 70 pkt
- [11] L. Zur, A. Kos, **A. Górny**, M. Sołtys, E. Pietrasik, J. Pisarska, T. Goryczka, W.A. Pisarski, Influence of acceptor concentration on crystallization behavior and luminescence properties of lead borate glasses co-doped with Dy^{3+} and Tb^{3+} ions, *Journal of Alloys and Compounds* 749 (2018) 561-566, IF = 3.779, MNiSW = 100 pkt
- [12] J. Pisarska, M. Sołtys, J. Janek, **A. Górny**, E. Pietrasik, T. Goryczka, W.A. Pisarski, Crystallization of lead-based and lead-free oxyfluoride germanate glasses doped with erbium Turing heat treatment process, *Journal of Non-Crystalline Solids* 501 (2018) 121-125, IF = 2.488, MNiSW = 70 pkt
- [13] M. Sołtys, **A. Górny**, J. Pisarska, W.A. Pisarski, Electrical and optical properties of glasses and glass-ceramics, *Journal of Non-Crystalline Solids* 498 (2018) 352-363, IF = 2.488, MNiSW = 70 pkt
- [14] J. Pisarska, A. Kos, M. Sołtys, **A. Górny**, E. Pietrasik, W.A. Pisarski, Spectroscopy and energy transfer in $\text{Tb}^{3+}/\text{Sb}^{3+}$ co-doped lead borate glasses, *Journal of luminescence* 195 (2018) 87-95, IF = 2.732, MNiSW = 70 pkt
- [15] **A. Górny**, M. Sołtys, J. Pisarska, W.A. Pisarski, Spectroscopy and energy transfer in lead borate glasses double doped with Tm^{3+} and Dy^{3+} ions, *Spectrochimica Acta A* 192 (2018) 140-145, IF = 2.880, MNiSW = 100 pkt
- [16] **A. Górny**, M. Sołtys, L. Żur, M. Ferrari, G.C. Righini, W.A. Pisarski, J. Pisarska, Energy transfer and multicolor emission in germanate glasses containing Ce^{3+} and Pr^{3+} for white light emitting diodes, *SPIE Proceedings, Conference: Fiber Lasers and Glass Photonics: Materials through Applications* (2018) 10683.
- [17] M. Sołtys, **A. Górny**, L. Żur, M. Ferrari, G.C. Righini, D. Dorosz, W.A. Pisarski, J. Pisarska, Near infrared emission in barium gallo-germanate glasses doped with Pr^{3+} and co-doped with Ce^{3+} and Pr^{3+} for broadband optical amplifiers, *SPIE Proceedings, Conference: Fiber Lasers and Glass Photonics: Materials through Applications* (2018) 10683.

- [18] T. Ragin, A. Baranowska, M. Sołtys, **A. Górny**, J. Żmojda, M. Kochanowicz, P. Miluski, R. Jadach, D. Dorosz, Up-conversion luminescence in low phonon heavy metal oxide glass co-doped with $\text{Er}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ ions, *Photonic Letters of Poland* 92 (2018) 139-143, IF = , MNiSW = 40 pkt

7.2. Wykaz prezentacji przedstawionych podczas konferencji naukowych

- [1] A. Górny, M. Sołtys, J. Pisarska, W. A. Pisarski, Szkła nieorganiczne podwójnie domieszkowane jonami Tm^{3+} oraz Dy^{3+} do generacji światła białego, *XI Seminarium Naukowe „Aktualne Problemy Chemii Analitycznej”*, Katowice, 12.05.2017
- [2] A. Górny, M. Sołtys, J. Pisarska, W. A. Pisarski, Spectroscopy and energy transfer in germanate glasses doped with Tm^{3+} and Dy^{3+} for white LEDs, *The sixth International Workshop on Advanced Spectroscopy and Optical Materials*, Gdańsk, 9.07-14.07.2017
- [3] A. Górny, M. Sołtys, J. Pisarska, W. A. Pisarski, Spectroscopy and energy transfer in lead borate glasses doubly doped with Tm^{3+} and Dy^{3+} ions, *XIVth International Conference on Molecular Spectroscopy*, BiałkaTatrzańska, 3.09-7.09.2017
- [4] A. Górny, M. Sołtys, J. Pisarska, W. A. Pisarski, Szkła germanianowe domieszkowane jonami tulu i dysprozu do generacji światła białego, *Pomiędzy Naukami*, Chorzów, 15.09.2017
- [5] A. Górny, M. Sołtys, L. Zur, M. Ferrari, G. C. Righini, W. A. Pisarski, J. Pisarska, Energy transfer processes between rare earth ions in germanate glasses for white LEDs, *7th International Workshop on Photoluminescence in Rare Earths: Photonic materials and devices*, Rzym, Włochy, 30.11-02.12.2017
- [6] A. Górny, M. Sołtys, J. Pisarska, W.A. Pisarski, Szkła germanianowe zawierające jony Ce^{3+} i Pr^{3+} do zastosowań w technologiach LED, *XII Seminarium Naukowe „Aktualne Problemy Chemii Analitycznej”*, Katowice, 11.05.2018
- [7] A. Górny, M. Sołtys, L. Zur, M. Ferrari, G. C. Righini, W. A. Pisarski, J. Pisarska, Energy transfer and multicolor emission in germanate glasses containing Ce^{3+} and Pr^{3+} for white light emitting diodes, *SPIE Photonics Europe – Fiber Lasers and Glass Photonics: Materials through Applications*, Strasburg, Francja, 22-26.04.2018
- [8] A. Górny, M. Sołtys, J. Pisarska, W.A. Pisarski, Effect of acceptor ions concentration in lead phosphate glasses co-doped with Tb^{3+} - Ln^{3+} ($Ln = Eu, Sm$) for LED applications, *5th International Conference on Rare Earth Materials (REMAT)*, Wrocław, 16-18.05.2018
- [9] A. Górny, M. Sołtys, J. Pisarska, W.A. Pisarski, Glasses emitting white light, *Porous Glasses Special Glasses (PGL'18)*, Szklarska Poręba, 13-16.09.2018

- [10] **A. Górny**, M. Kuwik, J. Pisarska, W.A. Pisarski, Szkła germanianowe domieszkowane Ce^{3+}/Ln^{3+} (Ln= Pr, Tb, Dy) do potencjalnych zastosowań LED, *Sekcja Studencka Polskiego Towarzystwa Chemicznego – Zjazd Zimowy 2018 (PTChem)*, Warszawa, 08.12.2018
- [11] **A. Górny**, M. Kuwik, J. Pisarska, W.A. Pisarski, Dysprosium singly doped borate glasses for white luminescence, *8th International Symposium on Optical Materials (ISOM)*, Wrocław, 09-14.06.2019
- [12] **A. Górny**, M. Kuwik, J. Pisarska, W.A. Pisarski, Glasses and glass-ceramics emitting nearly-white light, *InterNanoPoland*, Katowice, 16-17.10.2019

7.3. Zgłoszenia patentowe

- [1] W. Pisarski, J. Pisarska, **A. Górny**, M. Sołtys, „Wieloskładnikowe szkła tytanowo-germanianowe oraz sposób ich otrzymywania”, P.425619, 18.05.2018
- [2] W. Pisarski, J. Pisarska, **A. Górny**, M. Sołtys, „Tlenkowo-fluorkowe szkła tytanowo-germanianowe o właściwościach luminescencyjnych w zakresie bliskiej podczerwieni oraz sposób ich otrzymywania”, P.425620, 18.05.2018

8. LITERATURA

- [1] Y.K. Sharma, S.P. Tandon, S.S.L. Surana, *Mater. Sci.and Eng. B*, 77 (2000) 167-171
- [2] X. Han, L.Shen, E.Yue Bun Pun, T. Ma, H. Lin, *Optic. Mater.*, 36 (2014) 1203-120
- [3] T. Wei, F. Chen, X. Jing, F. Wang, Y. Tian, S.Xu, *Solid State Sci.*, 31 (2014) 54-61
- [4] J. Zhou, W. Zhang, T. Huang, L. Wang, J. Li, W. Liu, B. Jiang, Y. Pan, J.Guo, *Ceram. Int.*, 37 (2011) 513-519
- [5] F. Wang, Y. Chen, Ch. Liu, D. Ma, *Chem. Commun.*, 47(2011) 3502-3504
- [6] B. Torriss, A.Haché, S.Gauvin, *Org. Electron.*, 10 (2009) 1454-1458
- [7] T. Akatsuka, C. Roldán-Carmona, E. Orti , H. J. Bolink, *Adv. Mater.*, 26(2014) 770-774
- [8] H. Ma, R. Ye, Y. Gao, Y. Hua, D. Deng, Q. Yang, S. Xu, *J. Non-Cryst. Solids*, 402 (2014) 231-235
- [9] H. P. Barbosa, I.G.N. Silva, M. Claudia F.C. Felinto, E. E.S. Teotonio, O. L. Malta, H. F. Brito, *J. Alloy. Compd.* 696 (2017) 820-827
- [10] Y. . Yu, F. Song, C. Ming, J. Liu, W. Li, Y. Liu, H. Zhao, *Optic Commun.* 303 (2013) 62-66.
- [11] T. Srihari, C.K. Jayasankar, *Opt. Mater.* 69 (2017) 87-95
- [12] P.F. Smet, A.B. Parmentier, D. Poelman, *J. Electrochem. Soc.* 158 (2011) R37-R54
- [13] Z. Luo, G. Qi, K. Chen, M. Zou, L. Yuwen, X. Zhang, W. Huang, L. Wang, *Adv. Funct.Mater.* 26 (2016) 2739-2744
- [14] W. Ma, Z. Shi, R. Wang, *J. Alloys Compd.* 503 (2010) 118-121
- [15] X. Ding, G. Zhu, W. Geng, Q. Wang, Y. Wang, *Inorg. Chem.* 55 (2016) 154-162
- [16] J. Hu, X.H. Gong, Y.J. Chen, J.H. Huang, Y.F. Lin, Z.D. Luo, Y.D. Huang, *Opt. Mater.* 38(2014) 108-112
- [17] K. Mariselvam, Juncheng Liu, *Optik* 233 (2021) 166596
- [18] E. Álvarez, E. Zayas Ma, D. Rodríguez-Carvajal, F. Félix-Domínguez, R.P. Duarte Zamorano, C. Falcony, U. Caldiño, *Opt. Mater.* 37 (2014) 451-456
- [19] D. Wileńska, K. Szczodrowski, S. Mahlik, B. Kukliński, M. Grinberg, A.M. Kłonkowski, *J. Lumin.* 166 (2015) 54-59
- [20] V.A.G. Rivera, F.A. Ferri, L.A.O. Nunes, E. Marega Jr., *Opt. Mater.* 67 (2017) 25-31
- [21] S. Barbia, C. Mugonib, M. Montorsic, M. Affatigatod, C. Gattoe, C. Siligardi, *J. Non Cryst. Solids*, 481 (2018) 239-247

- [22] W. A. Pisarski, L. Żur, T. Goryczka, M. Sołtys, J. Pisarska, *J. Alloy. Compd.* 587 (2014) 90-98
- [23] Y. Chen, G.H. Chen, X.Y. Liu, T. Yang, *J. Lumin.* 195 (2018) 314-320
- [24] R.L. Leonard, S.K. Gray, S.D. Albritton, L.N. Brothers, R.M. Cross, A.N. Eastes, H.Y. Hah, H.S. James, J.E. King, S.R. Mishra, J.A. Johnson, *J. Non-Cryst. Solids* 366 (2013) 1-5
- [25] B.H. Babu, V.V. Ravi Kanth Kumar, *J. Lumin.* 154 (2014) 334-338
- [26] Z. Zhu, Y. Zhang, Y. Qiao, H. Liu, D. Liu, *J. Lumin.* 134 (2013) 724-728
- [27] D. Wu, Ch. Zhu, M. Zhang, *J. Am. Ceram. Soc.* 99 (2016) 1587-1593
- [28] D. Ramacharia, L.R. Moorthy, C. K. Jayasankara, *Ceram. Int.* 40 (2014) 11115-11121
- [29] T. Sasikala, L.R. Moorthy, A.M. Babu, T.S. Rao, *J. Solid State Chem.* 203 (2013) 55-59
- [30] S. Nambram, S. D. Singh, S.D. Meetei, *J. Phys.* 90 (2016) 365-371
- [31] M. Laya Krishnan, M.M. Neethish, V.V. Ravi Kanth Kumar, *J. Lumin.* 201 (2018) 442-450
- [32] S. Fana, C. Yu, D. Hea, K. Li, Lili Hu, *J. Alloy. Compd* 518 (2012) 80-85
- [33] N. Rakov, G. S. Maciel, *J. Lumin.* 190 (2017) 249-253
- [34] M. Shang, C. Li, J. Lin, *Chem. Soc. Rev.* 43 (2014) 1372-1386
- [35] L. Vijayalakshmi, K. Naveen Kumar, K. Srinivasa Rao, Pyung Hwang, *J. Mol. Struct.* 1155 (2018) 394-402
- [36] J. Zhang, C. Liu, H. Tao, S. Gu, G. Zhang, X. Zhao, J. Heo, *Mater. Res. Bull.* 55 (2014) 102-105
- [37] V. Mahalingam, R. Naccache, F. Vetrone, J.A. Capobianco, *Optic.Express* 20 (2012) 111-119.
- [38] A.S. Gouveia-Neto, L.A. Bueno, R.F. do Nascimento, E.A. da Silva Jr., E.B. da Costa, V.B. do Nascimento, *Appl. Phys. Lett.* 91 (2007) 091114
- [39] J.S. Kim, K.T. Lim, Y. Jeong, P. Jeon, J. Choi, H. Park, *Solid State Commun.* 135 (2005) 21-24.
- [40] Roopa, B. Eraiah, *J. Non-Cryst. Solids* 551 (2021) 120394
- [41] M. Monisha, Ashwitha Nancy D'Souza, Vinod Hegde, Nimitha S. Prabhu, M.I. Sayyed, G. Lakshminarayana, Sudha D. Kamath, *Curr.Appl.Phys.* 20 (2020) 1207-1216
- [42] S. Mahamuda, F. Syed, Ch.B. Annapurna Devi, K. Swapna, M.V.V.K.S. Prasad, M. Venkateswarlu, A. S. Rao, *J. Non-Cryst. Solids* 555 (2021) 120538
- [43] B. Yan, H.H. Huang, *Opt. Mater.* 2007 (2007) 1706-1709
- [44] Q.L. Ma, B.G. Zhai, Y.M. Huang, *Ceram. Int.* 41 (2015) 5830-5835
- [45] Xin-yuan Sun, Shi-ming Huang, Xiao-san Gong, Qing-chun Gao, Zi-piao Ye, Chun-yan Cao, *J. Non-Cryst. Solids* 356 (2010) 98-101
- [46] X. Sun, S.Wu, X. Liu, P. Gao, S. Huang, *J. Non-Cryst. Solids* 368 (2013) 51-54

- [47] Sk. Mahamuda, K. Swapna , P. Packiyaraj, A.S. Rao, G.V. Prakash, *J. Lumin.* 153 (2014) 382-392
- [48] K. Linganna, Ch.S. Rao, C.K. Jayasankar, *J. Quant. Spec. Rad. Trans.* 118 (2013) 40-48
- [49] B.C. Jamalaihah, L. Rama Moorthy, Hyo Jin Seo, *J. Non-Cryst. Solids* 358 (2012) 204-209
- [50] C.R. Kesavulu, C.K. Jayasankar, *Mater. Chem. and Phys.* 130 (2011) 1078-1085
- [51] K. Upendra Kumar, Ch. Srinivasa Rao, C. K. Jayasankar, S. Surendra Babu, J.L. Lucio, Miguel A. Vallejo H, Ma. Alejandrina Martinez Gamez, *Phys. Procedia* 13 (2011) 70-73
- [52] P. Babu, Kyoung Hyuk Jang, Eun Sik Kim, Liang Shi, Hyo Jin Seo, F. Rivera-López, U. R. Rodríguez-Mendoza, V. Lavín, R. Vijaya, C. K. Jayasankar, and L. Rama Moorthy, *J. Appl. Phys.* 105 (2009) 013516
- [53] M. Jayasimhadri, Kiwan Jang, Ho Sueb Lee, Baojiu Chen, Soung-Soo Yi, and Jung-Hyun Jeong, *J. Appl. Phys.* 106 (2009) 013105
- [54] D.V.R. Murthy, B.C. Jamalaihah, A. Mohan Babu, T. Sasikala, L. Rama Moorthy, *Opt. Mater.* 32 (2010) 1112-1116
- [55] P.P. Pawar, S.R. Munishwar, R.S. Gedam, *Solid State Sci.* 64 (2017) 41-50
- [56] L. Shamsad , G. Rooh, K. Kirdsiri , N. Srisittipokakun, B. Damdee, H.J. Kim, J. Kaewkhao, *J. Alloy. Compd* 695 (2017) 2347-2355
- [57] K. Jha, M. Jayasimhadri, *J. Alloy. Compd* 688 (2016) 833-840
- [58] G. Lakshminarayana, S.O. Baki, A. Lira, I.V. Kityk, U. Caldiño, K.M. Kaky, M.A. Mahdi, *J. Lumin.* 186 (2017) 283-300
- [59] M. Mariyappan, S. Arunkumar, K. Marimuthu, *J. Alloy. Compd* 723 (2017) 100-114
- [60] K. Damak, E. S. Yousef, Ch. Rüssel, R. Maâlej, *J. Quant Spectrosc Radiat Transf.* 134 (2014) 55-63
- [61] Al-B. F.A. Mohammed, G. Lakshminarayana, S.O. Baki, M.K. Halimah, I.V. Kityk, M.A. Mahdi, *Opt. Mater.* 73 (2017) 686-694
- [62] P. Karthikeyan, R. Vijayakumar, K. Marimuthu, *Phys. B* 521 (2017) 347-354
- [63] K. Brahmachary, D. Rajesh, Y.C. Ratnakaram, *Optik* 126 (2015) 4050-4055
- [64] M. Reddi Babu, N. Madhusudhana Rao, A. Mohan Babu, N. Jaidass, C. Krishna Moorthy, L. Rama Moorthy, *Optik* 127 (2016) 3121-3126
- [65] I. Khan, G. Rooh, R. Rajaramakrishna, N. Srisittipokakun , C. Wongdeeying, N. Kiwsakunkran, N. Wantana, H.J. Kim, J. Kaewkhao, S. Tuscharoen, *J. Alloy. Compd* 774 (2019) 244-254
- [66] V. Himamaheswara Rao, P. Syam Prasad, M. Mohan Babu, P. Venkateswara Rao, T. Satyanarayana, Luís F. Santos, N. Veeraiah, *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.* 188 (2018) 516-524
- [67] V.K. Rai, S.B. Rai, D.K. Rai, *Opt. Commun.* 257 (2006) 112-119

- [68] K. Godugu, S. Shaik, M. Khaja Mohinuddin Pinjari, T. Reddy Gundala, D. Viswanath Chellappa Subramanyam, S. Sarma Loka, H. Divi, V.Venkatramu, Ch. Gangi Reddy Nallagondu, *Dyes Pigm.* 187 (2021) 109077
- [69] C. Sumalatha, Ramachari Doddoji, M. Venkateswarlua, P. Rekha Rani, K. Swapna, Sk. Mahamuda, A.S. Rao, *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.*240 (2020) 118568
- [70] L. Mishra, A. Sharma, A.K. Vishwakarma, K. Jha, M. Jayasimhadri, B.V. Ratnam, K. Jang, A.S. Rao, R.K. Sinha, *J. Lumin.*169 (2016) 121-127
- [71] P. Arun Jeganatha Joseph, K. Maheshvaran, I. Arul Rayappan, *J. Non-Cryst. Solids* 557 (2021) 120652
- [72] M. Gökçe, D. Koçyiğit, *Opt. Mater.* 89 (2019) 568-575
- [73] V. Uma, K. Maheshvaran, K. Marimuthu, G. Muralidharan, *J. Lumin.*176(2016)15-24
- [74] M. Monisha, Nirmal Mazumder, G. Lakshminarayana, Soumen Mandal, Sudha D. Kamath, *Ceram. Int.* 47 (2021) 598-610
- [75] M. Vijayakumar, K. Mahesvaran, Dinesh K. Patel, S. Arunkumar, K. Marimuthu, *Opt. Mater.* 37 (2014) 695-705
- [76] M.S. Dahiya, S. Khasa, A. Agarwal, *J.Asian. Ceram. Soc.* 3 (2015) 206-211
- [77] S. Rani, S. Sanghi, N. Ahlawat, A. Agarwal, *J. Alloy.Comp.* 597 (2014) 110-118
- [78] Y. Chen, Y. Huang, Z. Luo, *Chem. Phys. Lett.* 382 (2003) 481-488
- [79] J. Yang, S. Dai, Y. Zhou, L. Wen, L. Hu, Z. Jiang, *J. Appl. Phys.* 93 (2003) 977-983
- [80] D. Rajesh, Y.C. Ratnakaram, A. Balakrishna, *J. Alloy.Comp.* 563 (2013) 22-27
- [81] K. Jha, A.K. Wishwakarma, M. Jayasimhadri, D. Haranath, *J. Alloy.Comp.* 719 (2017) 116-124
- [82] V Anthony Raj, K Maheshvaran, K Marimuthu, I Arul Rayappan, *Indian J. Phys.* 94 (2020) 1395-1407
- [83] G. Lakshminarayana, H. Yang, J. Qiu, *J. Solid State Chem.* 182 (2009) 669-676
- [84] P. Narwal, M.S. Dahiya, A. Yadav, A. Hooda, A. Agarwal, S. Khasa, *Ceram. Int.* 43 (2017) 11132-11141
- [85] S.Q. Xu, G.N. Wang, J.J. Zhang, D.S. Xun, L.L. Hu, Z.H. Jiang, *J. Non Cryst. Solids* 336 (2004) 230-233
- [86] E. Kashchieva, Y. Ivanova, *J. Mater. Sci. Lett.* 10 (1991) 1356-1358
- [87] B. Dubois, H. Aomi, J.J. Videau, J. Pottier, P. Hagenmuller, *Mater. Res. Bull.* 19 (1984) 1317-1323.
- [88] A.A. Kiprianov, N.G. Karpukhina, *Glas. Phys. Chem.* 32 (2006) 1-27
- [89] C.K. Jayasankar, P. Babu, *J. Alloy.Comp.* 307 (2000) 82-95
- [90] L.M. Fortes, L.F. Santos, M.C. Goncalves, R.M. Almeida, *J. Non-Cryst. Solids* 324 (2003) 150-158

- [91] Q.Y. Zhang, Z.M. Yang, G.F. Yang, Z.D. Deng, Z.H. Jiang, *J. Phys. Chem.* 66 (2005) 1281-1286
- [92] A. Herrmann, D. Ehrt, *J. Non Cryst. Solids* 354 (2008) 916-926
- [93] P. Nachimuthu, R. Jagannathan, V. Nirmal Kumar, D. Narayana Rao, *J. Non-Cryst. Solids* 217 (1997) 215-223.
- [94] Ch. B. Annapurna Devi, Sk. Mahamuda, M. Venkateswarlu, K. Swapn,A. Srinivasa Rao, G. Vijaya Prakash, *Opt. Mater.* 62 (2016) 569-577
- [95] P. Narwal, Manjeet S. Dahiya, A. Yadav, A. Hooda, A. Agarwal, S. Khasa, *J. Non-Cryst. Solids* 498 (2018) 470-479
- [96] J. Prabhakar, Venkata Krishnaiah Kummara, K. Lingannad, P. Babu, C.K. Jayasankar, Jihoon Kima, V. Venkatramug, *Optik* 176 (2019) 457-463
- [97] N. Luewarasirikul, H.J. Kim, P. Meejitpaisan, J. Kaewkhao, *Opt. Mater.* 66 (2017) 559-566
- [98] Sk. Nayab Rasool, L. Rama Moorthy, C.K. Jayasankar, *Solid State Scie.*22 (2013) 82-90
- [99] G. Lakshminarayana, K.R. Vighnesh, Nimitha S. Prabhu, Dong-Eun Lee, Jonghun Yoon, Taejoon Park, Sudha D. Kamath, *Opt. Mater.* 108 (2020) 110186
- [100] K. Annapoorani, P. Karthikeyan, Ch. Basavapoornima, K. Marimuthu, *J. Non-Cryst. Solids* 476 (2017) 128-136
- [101] T. Srihari, C.K. Jayasankar, *Opt. Mater.* 69 (2017) 87-95
- [102] C.R. Kesavulu, H.J. Kim, S.W. Lee, J. Kaewkhao, N. Chanthima, Y. Tariwong, *J. Alloy. Compd* 726 (2017) 1062-1071
- [103] S. Zhao, F. Xin, S. Xu, D. Deng, L. Huang, H. Wang, Y. Hua, *J. Non-Cryst. Solids*357 (2011) 2424-2427
- [104] L. Vijayalakshmia, K. N. Kumarb, P.mHwanga, G. Kaur, *Ceram. Int.* 43 (2017) 10881-10888
- [105] A.N. Meza-Rocha, G. Muñoz H., A. Speghini, M. Bettinelli, U. Caldiño, *Opt. Mater.* 47 (2015) 537-542
- [106] D. Jia, J. Zhu, B. Wu, S.E. Paje, *J. Lumin.* 93 (2001) 107-114,
- [107] R. Reisfeld, A. Patra, G. Panczer, M. Gaft, *Opt. Mater.* 13 (1999) 81-88
- [108] J. Bárta, E. Müllerová, M. Kuzár, L. Procházková, R. Kučerková, I. Jakubec, V. Čuba, *Rad. Meas.* 124 (2019) 98-102
- [109] Dmitrii A. Vasil'ev, Dmitry A. Spassky, Shunsuke Kurosawa, Sergey I. Omelkov, Natalia V. Vasil'eva , Victor G. Plotnichenko , Andrey V. Khakhalin , Valery V. Voronov, Vladimir V. Kochurikhin, *J. Scie. Adv. Mater. Dev.* 5 (2020) 95-103
- [110] T. Sambasiva Rao, D.V. Krishna Reddy, S.K. Taherunnisa, A. Siva Sesha Reddy, P. Venkateswara Rao, N. Veeraiah, M. Rami Reddy, *J. Mol. Struct.* 1190 (2019) 184-195

- [111] Y. Chen, D. Luo, L. Luo, X. Wang, T. Tang, W. Luo, *J. Non-Cryst. Solids* 386 (2014) 124-128
- [112] U. Caldino, A. Speghini, E. Alvarez, S. Berneschi, M. Bettinelli, M. Brenci, G.C. Righini, *Opt. Mater.* 33 (2011) 1892-1897
- [113] Y. Zhang, N. Ding, T. Zheng, S. Jiang, B. Han, J. Lv, *J. Non-Cryst. Solids* 441 (2016) 74-78
- [114] L. Vijayalakshmi, K. Naveen Kumar, Pyung Hwang, *Ceram. Int.* 44 (2018) 21083-21090
- [115] A. Herrera, G.M. Azevedo, N.M. Balzaretto, *J. Phys. Chem. C.* 121 (2017) 28475-28483.
- [116] N. Sangwaranatee, N. Chanthima, Y. Tariwong, J. Kaewkhao, *Mater. Today Proc.* 5 (2018) 13891-13895
- [117] S. Kaur, P. Kaur, G. Pal Singh, D. Arora, S. Kumar, D.P. Singh, *J. Lumin.* 180 (2016) 190-197
- [118] K.S. Rudramamba, S.K. Taherunnisa, D.V. Krishna Reddy, N. Veeraiah, M. Rami Reddy, *Spectrochim. Acta A* 220 (2019) 117097
- [119] Al-B.F.A. Mohammed, G. Lakshminarayana, S.O. Baki, Kh.A. Bashar, I.V. Kityk, M.A. Mahdi, *Opt. Mater.* 86 (2018) 387-393
- [120] G. Lakshminarayana, R. Yang, J.R. Qiu, M.G. Brik, G.A. Kumar, I.V. Kityk, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 42 015414 (2009) 1-12
- [121] Z. Lin, X. Liang, O. Yuwen, Ch. Fan, S. Yuan, H. Zeng, G. Chen, *J. Alloy. Compd.* 496 (2010) 33-37.
- [122] U. Caldiño, A. Speghini, S. Berneschi, M. Bettinelli, M. Brenci, S. Pelli, G.C. Righini, *Opt. Mater.* 34 (2012) 1067-1071
- [123] A. Bahadur, Y. Dwivedi, S.B. Rai, *Spectrochim. Acta A* 118 (2014) 177-181
- [124] C. Parthasaradhi Reddy, V. Naresh, R. Ramaraghavulu, B.H. Rudramadevi, K.T. Ramakrishna Reddy, S. Buddhudu, *Spectrochim. Acta A* 144 (2015) 68-75
- [125] A.N. Meza-Rocha, G. Munoz H, A. Speghini, M. Bettinelli, U. Caldiño, *Opt. Mater.* 47 (2015) 537-542
- [126] K. Anil Kumar, S. Babu, V. Reddy Prasad, S. Damodaraiah, Y.C. Ratnakaram, *Mater. Res. Bull.* 90 (2017) 31-40
- [127] A.U. Trápala-Ramírez, J.L.N. Gálvez-Sandoval, A. Lira, I. Camarillo, E. Alvarez-Ramos, A.N. Meza-Rocha, U. Caldiño, *J. Lumin.* 215 (2019) 116621
- [128] L. Vijayalakshmi, K. Naveen Kumar, Pyung Hwang, *Scripta Materialia* 187 (2020) 97-102

- [129] X. Zheng, M. Yang, G. Wang, W. Zhou, J. Zhang, L. Yua, P. Wang, Z. Qiu, Ch. Li, S. Lian, *Ceram. Int.* 46 (2020) 26608-26615
- [130] C.Y. Morassuti, L.H.C. Andrade, J.R. Silva, A.C. Bento, M.L. Baesso, F.B. Guimaraes, J.H. Rohling, L.A.O. Nunes, G. Boulon, Y. Guyot, S.M. Lima, *J. Alloy. Compd* 817 (2020) 153319
- [131] Z. He, Ch. Zhu, S. Huang, X. Wu, *Luminescent Vacuum* 159 (2019) 269-276
- [132] Y. Zhou, C. Zhu, X. Yang, *J. Am. Ceram. Soc.* 100 (2017) 2059-2068
- [133] O. Soriano-Romero, R.L. Flores-Cruz, R. Lozada-Morales, U. Caldino, C. Falcony, S. Carmona-Tellez, I. Camarillo, A. Mendez-Blas, A.N. Meza-Rocha, *J. Lumin.* 222 (2020) 117104
- [134] C.S. McCamy, *Color Res. Appl.* 17 (1992) 142-144
- [135] Wei Mao, Muzhi Cai, Wenqing Xie, Panpan Li, Wenyan Zhen, Shiqing Xu, Junjie Zhang, *J. Alloy. Compd* 805 (2019) 205-210
- [136] O. G. Giraldo, M.Fei, R. Wei, L. Teng, Z.Zheng, H. Guo, *J. Lumin.* 219 (2020) 116918
- [137] Ch. Ming, F. Song, X. Ren, L.An, *J. Alloy. Compd* 580 (2013) 465-467
- [138] G.M. Cai, N. Yang, H. X. Liu, J.Y. Si, Y.Q. Zhang, *J.Lumin.* 187(2017) 211-220
- [139] V. Naresh, K. Gupta, C. P. Reddy, B. S. Ham, *Spectrochim. Acta A* 175 (2017) 43-50
- [140] H. Gong, D. Yang, X. Zhao, E. Yun Bun Pun, H. Lin, *Opt. Mater.* 32 (2010) 554-559
- [141] Z. Zhu, Y. Zhang, Y. Qiao, D. Liu, B. Wang, Z. Zhang, *J. Non-Cryst. Solids* 358 (2012) 1550-1553
- [142] D. Ghosh, K. Biswas, S. Balaji, K. Annapurna, *J. Alloy. Compd* 747 (2018) 242-249
- [143] Y. Zhang, Z. Zhu, Y. Qiao, *Mater. Lett.* 93 (2013) 9-11
- [144] W. Zhao, S. An, B. Fan, S. Li, *J. Alloy. Compd.* 566 (2013) 142-146
- [145] R.T. Alves, C.M. Trindade, A.C.A. Silva, N.O. Dantas, A.S. Gouveia-Neto, *J. Lumin.* 227 (2020) 117543
- [146] H. Zhong, G. Chen, L. Yao, J. Wang, Y. Yang, R. Zhang, *J. Non-Cryst. Solids* 427 (2015) 10-15
- [147] R. Wang, Z. Yang, D. Zhou, Z. Song, J. Qiu, *J. Non-Cryst. Solids* 383 (2014) 200-204
- [148] Pisarska J., Sołtys M., Janek J., Górny A., Pietrasik E., Goryczka T., Pisarski W.A., *J. Non-Cryst. Solids* 501 (2018) 121-125

- [149] Kolobkova E., Yasukevich A., Kuleshov N., Nikonorov N., Babkina A., *J. Non-Cryst. Solids* 526 (2019) 119703
- [150] R.J. Amjad, M. R. Sahar, S. K. Ghoshal, M. R. Dousti, R. Arifin, *Opt. Mater.* 35 (2013) 1103-1108
- [151] M. Monisha, Ashwitha Nancy D'Souza, VinodHegde, Nimitha S. Prabhu, M.I. Sayyed, G. Lakshminarayana, Sudha D. Kamath, *Curr. Appl. Phy.* 20 (2020) 1207-1216
- [152] G. Lakshminarayana, R. Yang, M.F. Mao, J.R. Qiu, *Opt. Mater.* 31 (2009) 1506
- [153] M. Sołtys, L. Żur, J. Pisarska, W. Pisarski A, *J. Rare Earths* 32 (2014) 213
- [154] K. Linganna, P. Haritha, K. Venkata Krishnaiah, V. Venkatramu, C. K. Jayasankar, *Appl. Phys. B* 117 (2014) 75-84
- [155] P. Manasa, C.K. Jayasankar, *Spectrochim. Acta A* 212 (2019) 315-321
- [156] L. Żur, J. Janek, M. Sołtys, T. Goryczka, J. Pisarska, W.A. Pisarski, *J. Non-Cryst. Solids* 431 (2016) 145-149
- [157] A. Herrmann, H.A. Othman, A.A. Assadi, M. Tiegel, S. Kuhn, Ch. Rüssel, *Opt. Mater. Express* 5 (2015) 720-732
- [158] R. Wei, H. Zhang, F. Li, H. Guo, *J. Am. Ceram. Soc.* 95 (2012) 34-36 \
- [159] M. Sołtys, A. Górny, L. Zur, M. Ferrari, G.C. Righini, W.A. Pisarski, J. Pisarska, *Opt. Mater.* 87 (2019) 63-69
- [160] Kh. A. Bashar, G. Lakshminarayana, S.O. Baki, Al-B.F.A. Mohammed, U. Caldino, A.N. Meza-Rocha, Vijay Singh, I.V. Kityk, M.A. Mahdi, *Opt. Mater.* 88 (2019) 558-569
- [161] C.F. Zhu, J. Wang, M.M. Zhang, X.R. Ren, J.X. Shen, Y.Z. Yue, *J. Am. Ceram. Soc.* 97 (2014) 854-861
- [162] Kh.A. Bashar, W.L. Fong, Kh.A. Haider, S.O. Baki, M.H.M. Zaid, M.A. Mahdi, *J. Non-Cryst. Solids* 534 (2020) 119943
- [163] E.F. Huerta, A.N. Meza-Rocha, R. Lozada-Morales, A. Speghini, S. Bordignon, U. Caldino, *J. Lumin.* 219 (2020) 116882
- [164] J. Juarez-Batalla, A.N. Meza-Rocha, G. Munoz H., Ulises Caldino, *Opt. Mater.* 64 (2017) 33-39
- [165] M.Vijayakumar, K.Viswanathan, K.Marimuthu, *J. Alloy. Compd* 745 (2018) 306-318
- [166] A.N. Meza-Rocha, R. Lozada-Morales, A. Speghini, M. Bettinelli, U. Caldiño, *Opt. Mater.* 51 (2016) 128-132
- [167] T.A. Lodi, M. Sandrini, A.N. Medina, M.J. Barboza, F. Pedrochi, A. Steimacher, *Opt. Mater.* 76 (2018) 231-236

- [168] S. Kaur , D. Arora, S. Kumar, G. Singh, S. Mohan, P. Kaur, Kriti, P. Kaur, D.P. Singh, *J. Lumin.* 202 (2018) 168-175
- [169] Vinod Hegde, C.S. Dwaraka Viswanath, K.K. Mahato, Sudha D. Kamath, *Mater. Chem. Phys.* 234 (2019) 369-377
- [170] M. Veeramohan Rao, B. Shanmugavelu, V.V. Ravi Kanth Kumar, *J. Lumin.* 181 (2017) 291-298
- [171] S. Arunkumar, G. Venkataiah, K. Marimuthu, *Spectrochim. Acta A* 136 (2015) 1684-1697
- [172] I. Ullah, S.K. Shah, G. Rooh, N. Srisittipokakun, A. Khan, J. Kaewkhao, H.J. Kim, S. Kothan, *J. Lumin.* 226 (2020) 117380
- [173] P.P. Pawar, S.R. Munishwar, S. Gautam, R.S. Gedam, *J. Lumin.* 183 (2017) 79-88
- [174] P. Narwal, M. S. Dahiya, A. Agarwal, A. Hooda, S.Khasa, *J. Lumin.* 209 (2019) 121-128
- [175] Sumandeep Kaur, Amit K. Vishwakarma, NishaDeopa, Aman Prasad, M. Jayasimhadri, A.S. Rao, *Mater. Res.Bull.* 104 (2018) 77-82
- [176] Rupesh A. Talewar, Sk. Mahamuda, K. Swapna, A.S. Rao, *Opt. Laser Techn.* 119 (2019) 105646
- [177] F. Zaman, I. Khan, S.A. Khattak, J. Kaewkhao, Ataullah, M. Shoaib, A. Shah, G. Rooh, *Solid State Sci.* 90 (2019) 68-75
- [178] J. Janek, M. Sołtys, L. Żur, E. Pietrasik, J. Pisarska, W. A. Pisarski, *Mater. Chem. Phys.* 180 (2016) 237-243
- [179] J. Pisarska, R. Lisiecki, W. Ryba-Romanowski, T. Goryczka, W.A. Pisarski, *Chem. Phys. Lett.* 489 (2010) 198-201
- [180] J. Pisarska, I. Czopek, R. Lisiecki, W. Ryba-Romanowski, T. Goryczka, W.A. Pisarski, *Ceram. Int.* 39 (2013) 9151-9156
- [181] W. A. Pisarski, J. Pisarska, I. Czopek, T. Goryczka, R. Lisiecki, W. Ryba-Romanowski, *J. Am. Ceram. Soc.* 96 (2013) 1685-1687
- [182] I. Czopek, Materiały szklano-ceramiczne zawierające fazę krystaliczną PbWO₄ i wybrane jony lantanowców oraz ich właściwości luminescencyjne, *Praca doktorska*, Katowice 2016