

# FOSZFORESZCENS STRONCIUM-ALUMINÁTOK ELŐÁLLÍTÁSA ÉS FEJLESZTÉSE

Ph.D. értekezés

HAVASI VIKTOR

Témavezető:  
Dr. Kukovecz Ákos



Kémia Doktori Iskola

Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszék  
Természettudományi és Informatikai Kar  
Szegedi Tudományegyetem

Szeged

2022

# Tartalomjegyzék

---

Rövidítések jegyzéke.....	1
1. Bevezetés.....	2
2. Irodalmi áttekintés.....	3
2.1. Lumineszcencia és foszforeszcencia .....	3
2.1.1. A foszforeszcens anyagok fejlődésének története.....	4
2.1.2. A foszforok osztályzása .....	5
2.2. Fizikai jelenségek foszforokban .....	7
2.2.1. Optikai jelenségek .....	7
2.2.2. Gerjesztési, transzfer és csapdázódási folyamatok szilárd foszforokban.....	11
2.2.3. A foszfor emittált színe .....	13
2.3. A foszforeszcenciát és tartós foszforeszcenciát leíró modellek .....	15
2.3.1. Jablonski-modell .....	15
2.3.2. Abbruscato és Matsuzawa modellje .....	16
2.3.3. Aitasalo-modell .....	17
2.3.4. Dorenbos-modell.....	18
2.3.5. Clabau-modell .....	19
2.3.6. Az összesített modell.....	20
2.4. A stroncium-aluminátok jellemzése .....	22
2.4.1. $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ , $\text{Dy}^{3+}$ és $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+}$ , $\text{Dy}^{3+}$ foszforok fizikai tulajdonságai .....	22
2.4.2. A stroncium-aluminátok rokon vegyületei.....	23
2.4.3. Stroncium-aluminátok előállítása és feldolgozása .....	24
2.5. Alkalmazási szempontok és lehetőségek.....	29
2.5.1. Korai foszfor alkalmazások.....	29
2.5.2. Hosszútávú foszforeszcenciára építő alkalmazások napjainkban .....	30
2.5.3. Foszforok egyéb tulajdonságaira építő alkalmazások napjainkban .....	33
3. Célkitűzés .....	35
4. Kísérleti rész.....	36
4.1. Felhasznált anyagok és eszközök .....	36
4.1.1. Szintézishez használt eszközök listája .....	36

4.1.2.	A felhasznált vegyszerek listája .....	36
4.2.	Stroncium-aluminát előállítási módszerei .....	37
4.2.1.	Összetételek és elnevezések .....	37
4.2.2.	Homogenizációs eljárások.....	39
4.2.3.	Magas hőmérsékletű hőkezelés .....	40
4.2.4.	Törés, őrlés .....	40
4.3.	Fotokatalizátorok előállítása és tesztelése .....	41
4.3.1.	ZnO/AgNPs és ZnO:Co/AgNPs kompozitok.....	41
4.3.2.	SA-14/PDMS kompozit és ZnO:Co/Ag + SA14 kompozit .....	41
4.3.3.	A fotokatalizátorok tesztelése .....	41
4.4.	Mérési módszerek és eszközök.....	42
4.4.1.	UV-Vis spektroszkópia .....	42
4.4.2.	Késleltetett fotolumineszcencia (foszforeszcencia) mérés.....	44
4.4.3.	Röntgendiffraktometria (XRD).....	44
4.4.4.	Transzmissziós elektronmikroszkópia (TEM) .....	45
4.4.5.	Pasztázó elektronmikroszkópia (SEM) .....	45
4.4.6.	Energia diszperzív röntgenspektroszkópia (SEM-EDS).....	46
4.4.7.	Röntgen fotoelektron spektroszkópia (XPS).....	46
4.4.8.	Termolumineszcencia (TL) .....	47
4.4.9.	Elektromos teljesítmény mérése (IVR).....	48
4.4.10.	Dinamikus fényszórás (DLS) mérése .....	48
4.4.11.	Számítási és modellezési módszerek.....	48
5.	Eredmények és értékelésük .....	53
5.1.	A stroncium-aluminátok szintézisének optimalizálása.....	53
5.1.1.	Az optimális bór flux tartalom meghatározása .....	53
5.1.2.	Az ideális szintéziskörülmények meghatározása .....	55
5.1.3.	Az őrléses és égetéses homogenizációs eljárások hatásának összehasonlítása.....	56
5.1.4.	Az optimális aktivátor-koaktivátor mennyiség meghatározása .....	58
5.2.	A stroncium-aluminátok utólagos részecskeméret manipulációs lehetőségeinek összehasonlító vizsgálata.....	60
5.2.1.	A stroncium-aluminátok őrlésének előkészítése .....	61

5.2.2. A stroncium-aluminátok őrlés hatására bekövetkező részecskeméret és kristályosság változásainak jellemzése .....	61
5.2.3. A stroncium-aluminátok őrlés hatására bekövetkező optikai és lumineszcens tulajdonságainak jellemzése .....	65
5.3. Sztrezzhatások által károsított stroncium-aluminátok regenerálási lehetőségének vizsgálata.....	71
5.3.1. A regenerált stroncium-aluminátok szerkezete és részecskemérete .....	71
5.3.2. A regenerált stroncium-aluminátok lumineszcens teljesítménye.....	74
5.3.3. Az $\text{Eu}^{2+}$ lumineszcencia centrum oxidációs állapotának változása az őrlés és regenerálás során.....	77
5.3.4. A regenerált stroncium-aluminátok töltés csapdázási tulajdonságainak vizsgálata TL alapú módszerekkel és számításokkal.....	78
5.4. A $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ , $\text{Dy}^{3+}$ , $\text{Ho}^{3+}$ vegyesen ko-aktivált foszfor optikai és szerkezeti tulajdonságainak vizsgálata.....	81
5.4.1. A vegyes ko-aktiváció és módosított Al/Sr arány hatásának vizsgálata a foszfor kristályosságra.....	81
5.4.2. A Dy/Ho vegyes ko-aktiváció és a módosított Al/Sr arány hatása a foszfor fotolumineszcens tulajdonságaira és színére.....	83
5.4.3. A módosított Al/Sr arány és a Dy/Ho vegyes ko-aktiváció hatása foszforeszcencia intenzitására.....	86
5.4.4. A módosított Al/Sr arány és a Dy/Ho vegyes ko-aktiváció hatása a foszfor elméleti töltéshordozó csapdázási tulajdonságaira nézve .....	87
5.5. A $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+}$ , $\text{Dy}^{3+}$ , $\text{Ho}^{3+}$ vegyesen ko-aktivált foszfor optikai és szerkezeti tulajdonságainak vizsgálata.....	90
5.5.1. A Dy/Ho, Dy/RE ko-aktiváció és Al/Sr módosítás hatása a foszfor kristályosságára	91
5.5.2. A Dy/Ho, Dy/RE ko-aktiváció és Al/Sr módosítások hatása a foszfor lumineszcens tulajdonságaira és színére.....	92
5.5.3. A Dy/Ho, és Dy/RE ko-aktiváció és Al/Sr módosítás hatása a foszforeszcenciára.	96
5.5.4. A Dy/Ho, Dy/RE ko-aktiváció és Al/Sr módosítás hatása töltéshordozó csapdázási tulajdonságokra .....	98
5.6. $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+}$ , $\text{Dy}^{3+}$ feltöltődési és töltéshordozó tárolási mechanizmusai.....	102
5.6.1. A $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+}$ , $\text{Dy}^{3+}$ töltődése és túltöltődési effektusa $\alpha$ , $\beta$ besugárzás és fény megvilágítás hatására .....	102



5.6.2.	Az SA14 foszforban csapdázott töltéshordozók aktiválási energia szintjeinek meghatározása a foszfor különbözően telített állapotaiban.....	106
5.7.	A $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+}$ , $\text{Dy}^{3+}$ foszfor alkalmazási lehetőségeinek vizsgálata fotokatalitikus reakciókban .....	110
5.7.1.	A $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+}$ , $\text{Dy}^{3+}$ elméleti teljesítőképességének és a hatékony alkalmazhatóság elveinek meghatározása .....	110
5.7.2.	ZnO alapú, látható fényre érzékenyített fotokatalizátor fejlesztése és vizsgálata..	111
5.7.3.	A kompozit katalizátorok jellemzése .....	114
5.7.4.	A kompozit katalizátorok aktivitása.....	115
5.7.5.	A foszforral segített fotokatalitikus rendszer elrendezési hatékonyságának vizsgálata.....	116
5.7.6.	A foszforral segített fotokatalitikus bontási reakciók hatékonysági vizsgálata, energiatakarékos megvilágítási körülmények között .....	118
6.	Összefoglalás.....	121
7.	Summary .....	124
8.	Köszönetnyilvánítás .....	127
9.	Irodalomjegyzék.....	128
10.	Melléklet.....	142
10.1.	Táblázatok.....	142
10.2.	Ábrák.....	146

## Rövidítések jegyzéke

- AG – (afterglow) – foszforeszcencia
- AgNPs – (silver nanoparticles) – ezüst nanorészecskék
- BG – (bandgap) – tiltott sáv szélesség
- CB / VB – (conduction / valance band) – vezetési és vegyérték sávok
- CFS – (crystal field strength) – kristálytér erősség
- CIE (Commission Internationale de L'Éclairage) – Nemzetközi Világítástechnikai Bizottság
- DLS – (dynamic light scattering) – dinamikus fényszórás mérés
- EDS – (energy dispersive X-ray spectroscopy) – energiadiszipatív röntgenspektroszkópia
- FOM – (figure of merit) – az illesztés jósági tényezője
- HOMO – (highest occupied molecule orbital) – a legmagasabb energiájú betöltött molekulapálya
- IMTS – (interactive multitrapped system) – több csapdapozíciós interaktív rendszer
- LnAG – (lanthanide alumina garnet) – lantanoida gránát,  $RE_3Al_5O_{12}$  általános szerkezettel
- LED/WLED – (light emitting diode / white LED) – fényemittáló dióda (színes, vagy fehér)
- LUMO – (lowest unoccupied molecule orbital) – a legalacsonyabb energiájú betöltetlen molekulapálya
- NMTS – (non-interactive multitrapped system) – több csapdapozíciós nem interaktív rendszer
- PL – (photoluminescence) – fotolumineszcencia
- PDMS – (polidimetilsziloxán) – átlátszó, szilícium alapú szerves polimer
- PMT – (photonmultiplier tube) – fotonsokszorozó cső
- RE – (rare earth element) – lantanoida sor eleme
- rpm – (revolutions per minute) – 1/perc fordulatszám
- NP – (nanoparticle) – nanorészecske
- OSL – (optically stimulated luminescence) – optikailag stimulált lumineszcencia
- QE – (quantum efficiency) – kvantumhasznosítási tényező
- QT – (quantum tunneling) – alagúthatás
- SEM – (scanning electron microscope) – pásztázó elektronmikroszkóp
- SA2 –  $SrAl_2O_4$  befogadó kristály /  $SrAl_2O_4$ : Eu, RE foszfor
- SA14 –  $Sr_4Al_{14}O_{25}$  befogadó kristály /  $Sr_4Al_{14}O_{25}$ : Eu, RE foszfor
- TADF – (thermally activated delayed fluorescence) – hőmérsékletaktivált késleltetett fluoreszcencia
- TDDT – (thermally disconnected deep trap) – olyan csapdapozíciók, amelyekből egy elektron kiszabadulásához szükséges aktiválási energia már nem biztosítható környezeti hőmérsékletből
- TL – (thermoluminescence) termolumineszcencia, hőmérsékletstimulált lumineszcencia
- TSC – (thermally stimulated electro conductivity) – hőmérsékletaktivált elektronvezetés
- TQ – (thermal quenching) – hőmérsékleti hatásból adódó kioltódás
- UV-Vis – (Ultraviolet – Visible) – ibolyántúli és látható fény tartományok
- XPS – (X-Ray photoelectron spectroscopy) – röntgen fotoelektron spektroszkópia
- XRD – (X-Ray diffractometry) – porröntgendiffraktometria

# 1. Bevezetés

A fény az emberiség életében a központi szerepet betöltő tényezők közé tartozik, éppen ezért a különböző természetes fényjelenségek és a fényjelenségeket mutató anyagok a történelmi idők kezdete óta foglalkoztatják az emberiséget. Ezen jelenségek és anyagok megértésére és leutánzására számtalan kísérlet történt és történik napjainkban is. Ma már lehetőségünk van szinte bármely természetben előforduló jelenség vagy anyag utánzására, vizsgálatára és a jelenségek modellezésére, így a fényjelenségekkel és a fényjelenségeket mutató anyagokkal kapcsolatos ismereteink bővítésére is. Ennek ellenére egyes jelenségek működése a mai napig is csak részben ismeretes, megértésük folyamatosan zajlik. A folyamatosan fejlesztett új anyagok új tulajdonságai fokozatosan analógiákra világítanak rá, így segítve a tapasztalt jelenségek mélyebb megértését is. A különböző lumineszcencia típusok között a foszforeszcencia az egyik legkomplexebb módon lejátszódó jelenség, amelyben az egyes részfolyamatok és azok szerepei még mindig csak részben tisztázottak.

Mai tudásunkkal így is már előre tervezhetünk is olyan lumineszcens anyagokat, amelyek az igényeinknek leginkább megfelelnek. Ezek az igények széleskörűen változhatnak a felhasználás módjától függően, így szükséges lehet szélsőségesen hosszú, vagy éppen rövid utánvilágítási idővel rendelkező anyagokra, a kibocsájtott és elnyelt hullámhosszak manipulációja. A zöld szemlélet előretörésével, a lumineszcens anyagokkal szemben olyan új igények fogalmazódtak meg, mint a hosszú élettartam, az újrafelhasználhatóság, extrém kémiai és fizikai stabilitás, biztonságosabb felhasználhatóság vagy egyszerűen csak az olcsó és nagy volumenű előállíthatóság. Ezek biztosítása érdekében az új igényekhez új anyagok fejleszthetők, vagy régi anyagok továbbfejleszthetők, az ismert anyagokhoz pedig új alkalmazásmódok társíthatóak.

Napjainkban számos aktivált fotolumineszcens szervetlen oxidot ismerünk, melyek közül csak néhány példa:  $\text{MAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{M}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ ,  $\text{M}_2\text{ZnSiO}_7$ ,  $\text{MAlSiN}_3$ ,  $\text{MBPO}_5$ ,  $\text{M}_3\text{PO}_4$  ( $\text{M} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ). A szennyező (aktiváló/ko-aktiváló) ionok jelenléte általában szükséges; ezek a befogadó kristályszerkezettől függően egy vagy többféle ritkaföldfém, de átmeneti fém is lehetnek. Ezen anyagok egyik legnagyobb előnye a tartósságuk mellett az, hogy nem tartalmaznak radioaktív összetevőt[1]. Azonban, a több száz ismert foszforeszcens anyagból csupán néhány képes napfényen is feltöltődni, majd órákig fényt kibocsájtani, ezért az erre együttesen képes anyagok különleges figyelmet élveznek.

## 2. Irodalmi áttekintés

### 2.1. Lumineszcencia és foszforeszcencia

A lumineszcencia kifejezés a latin *lumen*, vagyis fény szóból származik. A lumineszcencia kifejezés ma is ismert formájában Eilhard Wiedemann által került bevezetésre 1888-ban. Wiedemann definíciója szerint a lumineszcencia olyan fényjelenségek összessége, amelyekben a fotonkibocsátás nem izzásból következik[2]. Ez alapján a hideg-fény elnevezés is felvetődött, amely aztán az éter-elmélet miatt került elvetésre. Wiedemann ezen túl a gerjesztés alapján osztályozta is az egyes lumineszcencia típusokat, amely osztályzási módszert máig alkalmazunk. A gerjesztés lehetséges biológiai, fizikai (hang-, elektromos-, hő-, fény-, mechanikai-) és/vagy kémiai energia közlésével is. Ennek értelmében a különböző gerjesztések hatására a jelenséget besorolhatjuk bio-, kemi-, elektro-, katód-, radio-, szono-, tribo-, piezo-, frakto-, termo- és fotolumineszcenciaként[2, 3]. Nem tartozik a lumineszcencia fogalomkörébe a radioaktív sugárzás jelensége, ugyanakkor az ionizáló sugárzás által kiváltott látható fénykibocsátás egy anyagban már a lumineszcencia egyik változatának tekinthető. Napjainkban a lumineszcencia kifejezés nem kizárólag a látható tartományba eső fény kibocsátására érvényes, hanem az IR és UV tartományra kiterjesztve is[4]. A lumineszcencia jelensége makroszkopikus szinten értelmezhető egyrészt úgy, hogy egy bizonyos anyag külső behatás következtében spontán fényt emittál, akár a külső behatás megszűnte után is. Másrésztől kvantumos szinten értelmezhető úgy is, hogy egy bizonyos atom vagy molekula egy vagy több elektronját gerjesztjük, amely gerjesztett energiaállapotból az elektron spontán foton kibocsátása közben relaxálódik. A lehetséges relaxációs folyamatok sebessége és megvalósulása is széles skálán mozoghat, ezen túl pedig a relaxáció indukálható[5], transzferálható[6], gyorsítható[7], lassítható és gátolható[8]. A relaxáció bekövetkezhet hőszugárzás vagy fonon rezgés formájában is. Amennyiben ez a látható tartományú emisszió helyett következik be, azt nem-sugárzó folyamatnak (non-radiative process) nevezzük[8].

A foszfor kifejezés a  $\phi\omega\varsigma$  = fény és  $\phi\epsilon\pi\epsilon\upsilon\upsilon$  = hordozni görög szavak összetételéből származik, a görögök korábban a Vénuszt nevezték így. A sötétben világító anyagokat már a középkori nyugati civilizációban összefoglalóan foszforként említették. Így általános tévedés, hogy a foszforeszcencia a foszfor elemről van elnevezve. Éppen fordítva történt, hiszen a foszfor elem 1677-es felfedezésekor az elemet az idősebb etimológiai alapú kifejezés alapján nevezték el. Valójában a foszforeszcencia vonatkozásában a párhuzam az elemmel téves, hiszen a foszfor elem világítása valójában az oxidációja során lejátszódó kemilumineszcencia. A foszfor elnevezés az idegen nyelvű irodalmakban azóta sem korlátozódott kizárólag a foszforeszcenciát mutató anyagokra, helyette a lumineszcens anyagok egyfajta összefoglaló szinonimája lett[9, 10]. Ebből kifolyólag azonos elv mentén dolgozatomban a „foszfor” kifejezést használok általánosságban a foszforeszcenciát mutató anyagokra.

A fluoreszcencia kifejezés G. G. Stokes-tól ered, aki 1852-ben említi először. Az elnevezés a *fluorspar* és *opalescence* szavak összetételéből ered, amellyel Stokes a később róla elnevezett törvényszerű hullámhossz konverziót próbálta leírni. Habár fluoreszcens anyagokat már jóval korábban (1565-től) többen is dokumentáltak, azt általában rövid foszforeszcenciaként írták le. Stokes kortársai között általános vélekedés volt, hogy a jelenség azonos a korábban felfedezett foszforeszcenciával, így a fluoreszcencia kérdése folyamatos vitát eredményezett egészen az Einstein-korszakig[2]. A jelenségek közti különbségek elméleti tisztázása Francis Perrin nevéhez köthető, aki megállapította, hogy a fotolumineszcencia különböző változatairól van szó[11], majd kvantum szinten Aleksander Jablonski értelmezte [12, 13].

### **2.1.1. A foszforeszcens anyagok fejlődésének története**

A történelem során a különböző fényműhelyek között foszforeszcenciát elsőként az ókori Kínában dokumentáltak. Itt feltehetően lantanoidokban gazdag természetes ásványok porát alkalmazták pigmentként, amelyen később foszforeszcenciát figyeltek meg[14]. Természetes foszforokat a nyugati társadalmakban is leírtak, azonban mesterséges foszfort elsőként Vincentius Casciarolo olasz alkimistának sikerült dokumentáltan előállítania 1602-ben, miután ismeretlen ásványokat izzított. A termék a Bologna-kő néven vált híressé és képes volt napfényen feltöltődni, majd sötétbe helyezve vörösen világítani. Ez a termék feltehetően krómmal szennyezett bárium-szulfid (BaS:Cr) volt, amely izzítás során bárium-szulfátból szén segítségével redukálódhatott. Ezután a foszforokkal kapcsolatos kutatások alapja jó ideig a szulfid alapú foszforok voltak, ám a bizonytalan szintézismódszerek között új foszforok felfedezésére meglehetősen ritkán került sor[14]. Így a Bologna-kő felfedezése után 1700-ban a CaS, 1817-ben a SrS és 1866-ban a ZnS alapú foszforok felfedezése történt meg. A különböző fémek szulfidjai már új színekben, mint pl. a CaS:Bi kéken, a ZnS:Cu zölden fénylő foszforokat eredményeztek és ~40 percet világítottak[10]. Az intenzív kutatások megkezdését Sidot és Verneuil kristálynövesztési eljárásai tették lehetővé a 19. század végén és 20. század elején. Ezeket a foszforokat Philip Anton Lenard és csoportjának kutatásai alapján Lenard foszforoknak nevezték. Lenard már 1890-ben feltételezte, hogy a ZnS-ban a szennyeződések lumineszcencia centrumok, és „mérgek” is lehetnek, mennyiségük és eloszlásuk pedig minőségi befolyással bír a foszfor fényére nézve. A későbbi kutatások igazolták feltevéseit. Lenard és mtsai. megállapították, hogy egyes foszforok szennyezés nélkül, más foszforok csak aktivátor ionok jelenlétében képesek fényt kibocsátásra. A ritkaföldfém aktivátorok alkalmazásának előnyeit felismerve egyes foszforai már több órányi utánvilágítást is mutattak. Jablonski és mtsai. már 1933-ban feltételezték, hogy a késleltetett lumineszcenciát a metastabil energiaállapotokban ragadó elektronok újraaktiválódása utáni relaxáció okozza. Modelljüket 1944-re véglegesítették[13]. Ezt követően bebizonyosodott, hogy többféle szennyező együttes jelenléte bizonyos esetekben növelheti a foszforeszcencia élettartamát pl. ZnS:Cu → ZnS:Cu,Al,Au és ZnS:Cu,Co. Később szisztematikus tesztekben bebizonyosodott, hogy egyes befogadó kristályok számos elemmel aktiválhatóak. Lehman kísérleteiben a CaS 31 elemmel volt aktiválható, és pl.: Mn, Cu, Sb, Eu, Ce, Bi, Tb és Sm

szennyezőkkel különböző színekben emittált[15]. A szulfid foszforokkal párhuzamosan az oxid (foszfát, aluminát, szilikát, aluminoszilikát), nitrid, oxinitrid, oxifluorid foszforok fejlődése is megindult, a szulfid foszforok kémiai stabilitási problémáiból (higroszkóposág) adódóan. Másrésről a szulfid alapú foszforok sosem érték el az egy éjszaka átvilágításához szükséges 10-12 óra után is szabad szemmel látható ( $0,32 \text{ mcd/m}^2$ ) utánvilágítást. Abbruscato 1970-ben megállapította, hogy az oxid típusú foszforok egyik legjobb aktivátora az  $\text{Eu}^{2+}$  ion[16]. A tartós foszforeszcenciához az áttörést Matsuzawa spinell típusú, több lantanoida elemmel ko-dópolt foszforai hozták, amelyeket kifejezetten a radiolumineszcens festékek kiváltására fejlesztett[17]. Ezek a korábban csak az  $\text{Eu}^{2+}$  aktivátorral ismert és alkalmazott foszforok a ko-dópolás után már átlépték a 10 órás utánvilágítási határt. Elsők között a  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu,Dy}$  (1996) [18], a  $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu,Nd}$  (1997) [17]  $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu,Dy}$  (2001) [19], amelyek a ko-aktiválás után továbbra is az eredeti spektrumukban világítottak. A továbbfejlesztett változatok ma már 20-30 órás utánvilágításra képesek[10] és a stroncium-aluminát foszforok összehasonlítási alapot képeznek az új fejlesztésű foszforok jóságát illetően[20].

## **2.1.2. A foszforok osztályozása**

### **2.1.2.1. Az emittált fény élettartama szerint**

Fotolumineszcencia esetén legegyszerűbb az emberközpontú besorolás. E szerint az emberi szem időbeli felbontó képességéhez képest ( $\sim 0,1 \text{ s}$ ) az érzékelési határon túl világító anyagokat foszforeszcensnek tekinthetjük, az annál kevesebb ideig emittálókat fluoreszcensnek. A fejlettebb, technológiai szemléletű besorolásban az önálló fényemisszió élettartama alapján fluoreszcenciának tekintjük a ps-ms élettartamú fotolumineszcenciát. A foszforeszcenciát pedig a lumineszcencia élettartama szerint rövid (ms-s), rövid-tartós (s-min), tartós (min-h) és hosszan tartó ( $h <$ ) besorolással látjuk el[10]. A stroncium-aluminátok hosszan tartó foszforeszcenciát mutatnak.

### **2.1.2.2. Az emittált fény spektruma szerint**

Emittált fényük szerint megkülönböztetünk vonalas (linear) és széles spektrumú (broad band) foszforokat. A különbség az elektronpályák kvantáltságához köthető, amely a vonalas emisszió esetén kvantált (pl. f-f pályák között), széles spektrumú emisszió esetén nem kvantált átmeneteken keresztül valósul meg (pl. d-d és d-f pályák között). A kiválasztási szabályok értelmében az f-f átmenetek tiltottak ugyan, de a kristálytér felhasadás és a nefeulaxetikus hatás részlegesen megengedetté teszi ezeket az átmeneteket[8]. Továbbá megkülönböztethetjük a foszforokat az emittált spektrumuk energiája szerint, amelyek UV, látható, IR vagy vegyes sugárzók lehetnek[10]. A foszforok között továbbá megkülönböztetünk le- és felkonvertáló foszforokat, amelyben az előbbi Stokes, az utóbbi anti-Stokes eltolódással emittál fényt a gerjesztő forrás hullámhosszához képest[21]. A stroncium-aluminátok a lefelé kovertáló, szélessávú, látható emissziójú fotolumineszcenciát mutatnak.

### **2.1.2.3. A lumineszcencia aktivációja szerint**

Belső (intrinsic) fotolumineszcencia abban az esetben keletkezik, ha erre a foszfor eredő belső kristályszerkezete és az azokban természetesen előforduló kristályhibák erre lehetőséget adnak (önaktivált foszfor). Ezekben a kristályhibák által a tiltott sávban elhelyezkedő új energiaszintek jönnek létre, vagy a tiltott sáv energiakülönbözete leküzdhető a gerjesztő foton számára és a relaxáció látható foton kibocsájtással megvalósulhat. Intrinsic fotolumineszcensnek tekintjük az aktivátor nélküli, de gerjeszthetőségében manipulált félvezető quantum dotokat is. Az intrinsic lumineszcenciával rendelkező anyagokat ez a tulajdonságuk egyes esetekben kormeghatározási célokra is alkalmassá teszi, mivel a lumineszcens kristályhibák száma egyes anyagokban radioaktív sugárzással növelhető. Intrinsic fotolumineszcenciát mutat a ZnO, egyes molibdátok és szilikátok és egyes nagyon tiszta egykristályok is[4].

Extrinsic fotolumineszcencia esetén csak aktivátor ionok képesek a befogadó kristály tiltott sávjában köztes energiaszinteket létrehozni. Ezekben az esetekben az aktivátor közvetlenül felelős a lumineszcencia kialakulásáért, azonban a természetes kristályhibák ekkor is közrejátszhatnak a lumineszcencia megvalósulásában. Az extrinsic lumineszcencián belül is megkülönböztetünk eseteket a gerjesztés és relaxáció lokalizációja szerint. A lumineszcencia lokalizált, ha az aktivátor ionon megvalósul a gerjesztés és emisszió, egyéb közrejátszó folyamat nem történik. A lokalizált lumineszcencia általában rövid élettartamú, a gerjesztett állapot energiája nem elég a vezetési sáv eléréséhez. Diszlokalizált lumineszcencia valósul meg, ha az aktivátor iontól térben eltávolodhat egy elektron-lyuk pár, egyéb kristályhibák és más aktivátorok befolyásolják a lumineszcencia megvalósulását. Tartós foszforeszcencia az említett legutóbbi esetben valósulhat meg, így a stroncium-aluminátok is ebbe a kategóriába tartoznak[13].

### **2.1.2.4. Gerjesztő forrás szerint**

Egyes foszforok specifikusan csak egy módon, más foszforok többféle módon is gerjeszthetőek. A foszfor energiaátmenetének gerjesztéséhez szükséges energia származhat biológiai rendszerből, kémiai reakcióból, potenciálkülönbségből, elektron besugárzásból, ionizáló részecske becsapódásából, kavitáció összeomlásból, súrlódási energiából, mechanikus hullám általi térbeli deformáció energiájából, a kristály eltörésekor felszabaduló energiából, hőmérséklet- vagy fotonbesugárzásból. Ezek az esetek sorrendben bio-, kemi-, elektro-, katód-, radio-, szono-, tribo-, piezo-, frakto-, termo- és fotolumineszcenciát keltenek, a stroncium-aluminátokra utóbbi három jellemző [2, 3].

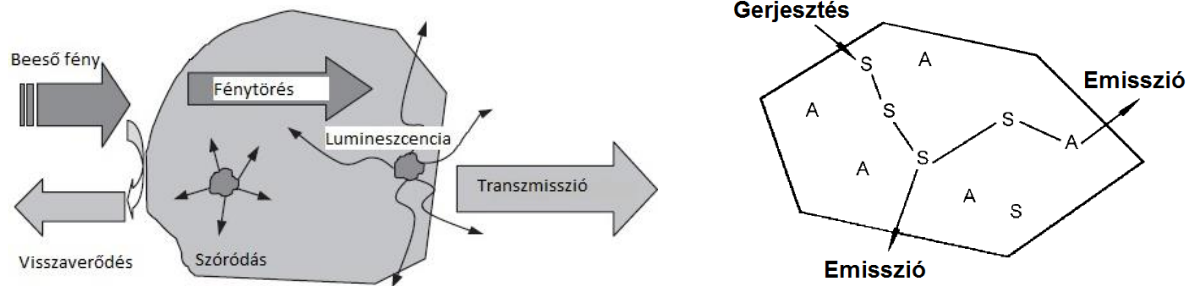
### **2.1.2.5. Anyagi minőség szerint**

A foszfor anyagát tekintve lehet szerves és szervetlen foszfor. Szerves foszforok esetén egymolekulás, illetve komplex vegyületeket is találunk. Szervetlen foszforok esetén általában feltétel a megfelelő kristályosság, egyes esetekben a részecskeméret is. Itt szükséges megemlítenünk, hogy a fluoreszcencia és foszforeszcencia a szerves molekulákban és szervetlen, kristályos anyagokban némileg eltérő mechanizmussal valósul meg. A szervetlen kristályos foszforokban a lumineszcencia megvalósulását a későbbiekben részletezem a 2.4 fejezetben.

## 2.2. Fizikai jelenségek foszforokban

### 2.2.1. Optikai jelenségek

Az optikai anyagok és a fény hullámainak kölcsönhatását ötféle jelenség kísérheti: transzmisszió, fénytörés, visszaverődés, szóródás, abszorpció és lumineszcencia (1. ábra).



1. ábra Optikai jelenségek szilárd foszforokban[8], fényemisszió érzékenyített lumineszcencia centrumokról[21]

A szilárd kristályos anyagok a **transzmissziójuk** mértékét tekintve lehetnek átlátszóak, áttetszőek, vagy átlátszatlanok attól függően, hogy a rájuk eső fényt milyen mértékben engedik át. Az át nem engedett fényt az anyag visszaveri, szórja vagy elnyeli. A foszforok többsége makroszkópikus méretekből átlátszatlan, vagy áttetsző. Áttetszőség általában vékonyréteges alkalmazással érhető el. Foszforok esetében ekkor a cél egy felületen keresztül a magasabb energiájú fotonok elnyelése és a foszfor emittált hullámhosszán továbbjuttatása.

A **fénytörés** jelensége akkor következik be, mikor a fény két eltérő optikai sűrűségű közeg határfelületére érkezik. Itt a beesési szögtől függően a fény egy része visszaverődik, egy része pedig belép az új közegbe. Ekkor a fény megtörik a két közeg határfelületén, mivel a különböző közegekben a fényterjedés sebessége nem azonos. Ez alapján azt az anyagot, amely egy adott hullámhosszú fény számára átjárható, egy adott közeghez (általában levegőhöz) képesti törésmutatóval, illetve vákuumhoz képest az abszolút törésmutatóval jellemezhetjük. Az abszolút törésmutató jelölése ( $n$ ).

$$n = c_0/c_1 \quad 1)$$

ahol ( $c_0$ ) a fény terjedési sebessége vákuumban és ( $c_1$ ) adott anyagban (m/s). A törésmutató függ a fény hullámhosszától, amelyen vizsgáljuk, mivel a magasabb hullámhosszú fény egyre kevésbé törik meg. Ásványok esetében a törésmutató meghatározása 589 és 670 nm hullámhosszakra vonatkoztatva terjedt el[8, 22].

A **visszaverődés** (reflexivitás) mértékét a beeső és a visszavert fény intenzitásának arányából kapjuk, jele: ( $R$ ).

$$R = I_R / I_0 \quad 2)$$

ahol ( $I_R$ ) a visszavert és ( $I_0$ ) a beeső fény intenzitása. A beeső és a visszavert fény arányában az anyag fénylését (fém-, üveg-, zsír-, gyöngyház-, selyemfényűek, fénytelenek) tapasztalhatjuk,



amely anyagi minőség- és felületfüggő jelenség. Amennyiben a visszaverődés hullámhossz szelektíven történik meg, az anyagot színesnek fogjuk látni. A visszaverődés totális, ha az adott beesési szög mellett a fény nem tud belépni az új közegbe (tükröző, sima felületek). Ekkor a visszaverődés szöge megegyezik a beesés szögével és egy síkban van a beesési merőleges síkjával. Diffúz reflexiót tapasztalunk a durvább, mikroszkópikus hibákat tartalmazó felületekről, illetve por állagú anyagokról. Ekkor a fény a beesési szöghöz képest más szögekben is reflektálódik. Ezzel összhangban a reflexiós méréseknek is két módszerét különböztetjük meg, a direkt és diffúz reflexiós módszereket. A foszforok jellemzően por állagúak, ezért azokon általában diffúz reflexiót mérünk[8, 22].

Elnyelés, vagy **abszorpció** következik be, ha a beeső fény energiája összemérhető egy adott anyagban az atomok elektronátmenetei (alapállapotból gerjesztett állapotba) közötti energiával és a fény energiája ezen átmenet energiaszintjének megemelésére fordítódik, közben az anyagban haladó fény intenzitása (az adott hullámhosszon) csökken. Az elnyelt fotonok egy része a foszforokban a lumineszcenciáért felelős folyamatokat táplálja, másik része viszont nem sugárzó folyamatokban oszlik el, vagy nem lép interakcióba. A szilárd kristályos anyagok, így a foszforok színéért is általában a szelektív fényabszorpciójuk a felelős. A szelektív abszorpció a színcentrumokon lehet fix és külső tényezőkkel befolyásolható is[23]. Ha a színcentrum reverzibilisen oxidálható/redukálható, akkor a jelenséget a kiváltó hatástól függően foto-, termo-, solvo-, vagy elektrokromizmusnak nevezzük. Ha az anyag két energiaszintje közötti energiaátmenet fotonnal gerjeszthető vagy foton kibocsájtással jár, azt optikai energia átmenetnek nevezhetjük[13]. Ha egy atom alapállapotából ( $E_1$ ) gerjesztett állapotába ( $E_2$ ) kerül egy foton energiájának elnyelésével, a két atomi állapot energiáinak különbsége a foton energiájával megegyező (egyes valós esetekben kisebb).

$$h\nu = E_2 - E_1 \quad 3)$$

ahol ( $h$ ) a Planck-állandó ( $J*s$ ) és ( $\nu$ ) a fény hullámhossza (nm). Az optikai anyagokat abszorpciós koefficienssel jellemezhetjük, melynek jele ( $\alpha$ ) és egy adott hullámhosszon az anyagban egységnyi távon elnyelődött és továbbhaladó fényintenzitásának arányát adja meg ( $z$ ) irányban.

$$dI = -\alpha I(z) dz \quad 4)$$

ahol ( $\alpha$ ) az abszorpciós koefficiens, ( $dI$ ) a fényintenzitás változása, ( $I(z)$ ) fényintenzitás ( $z$ ) pontban (mélységben), és ( $dz$ ) a fény ( $z$ ) irányban megtett útja az anyagban. Az egyenletet integrálva a Lambert-Beer törvényt kapjuk:

$$I(z) = I_0 e^{-\alpha z} \quad 5)$$

ahol ( $I_0$ ) a fényintenzitás a  $z=0$  pontban[8].

A fény egy anyagban terjedve megváltoztathatja terjedési irányultságát és/vagy hullámhosszát. Ezt a jelenséget **szóródásnak** nevezzük, mérésekor a tér egy adott irányában terjedő fotonok és az eltérített fotonok arányát határozzuk meg. A szóródás általában az optikai

anyagon belüli inhomogenitásnak, szóró centrumoknak tulajdonítható. Szóró centrumok lehetnek önálló részecskék is, saját méretükből adódóan. A fényszórásnak két típusa ismert: a rugalmas szórás, amely esetben a szórt fény hullámhossza ( $\lambda$ ) azonos, és a rugalmatlan szórás, amely esetben a szórt fény hullámhossza nem azonos a beeső fény hullámhosszával. A szóró centrumok méretétől ( $d$ ) függően a szóródás a Rayleigh ( $d \ll \lambda$ ), Mie ( $d \sim \lambda$ ) és geometrikus ( $d \gg \lambda$ ) szóródással írható le. Az abszorpcióhoz hasonlóan a szóródás is a fény intenzitásának veszteségével jár, amely függ a szóró centrumok számától egy optikai közegben:

$$I(z) = I_0 e^{-N\delta_s Z} \quad (6)$$

Ahol ( $N$ ) a szóró centrumok száma, ( $\delta_s$ ) a centrum keresztmetszete ( $Z$ ) irányban[8].

A **lumineszcencia** az abszorpcióhoz kapcsolódó, de annál jóval bonyolultabb folyamat. Az anyagban keletkezett lumineszcenciának jellemző hatásfoka, spektruma, és teljesítménye van[13]. Lumineszcencia csak meghatározott feltételek együttes érvényesülése esetén jön létre. Ezek a feltételek lehetővé teszik a foton belépését az anyagba és kilépését az anyagból, megfelelő módon a gerjesztés megvalósulását és a gerjesztés után relaxációval meghatározott eséllyel spontán foton kibocsátás létrejöttét. A besugárzott energia csak részlegesen hasznosul foton kibocsátásként. Így a folyamatnak mindig abszolút értelemben 100%-nál alacsonyabb hatásfoka lesz, amit külső kvantumhatásfokként jellemzünk (EQE). Ez könnyen belátható, ha figyelembe vesszük, hogy az egyéb optikai jelenségek miatt (szóródás, visszaverődés, önabszorpció) a besugárzott fotonok egy része nem fogja elérni a lumineszcencia centrumot, illetve az emittált foton nem hagyja el az anyagot. Ezen együttes effektusok meghatározzák egy lumineszcencia centrum ún. optikai hozzáférhetőségét[24]. Ezen túl a vörös eltolódás miatti energia veszteség szintén az abszolút hatásfok energiamérlegét rontja, így a hatásfok a gerjesztő hullámhosszától és az emittált hullámhossztól is függ. Így a QE jellemezhető:

$$\eta_{\text{ex}} = \frac{W_l}{W_e} = \frac{\int \lambda * P(\lambda) d\lambda}{\int \lambda * E(\lambda) d\lambda} \quad (7)$$

$$\eta_{\text{in}} = \frac{W_l}{W_a} = \frac{\int \lambda * P(\lambda) d\lambda}{\int \lambda * E(\lambda) - R(\lambda) d\lambda} \quad (8)$$

ahol ( $W_l$ ) a foszfor emittált lumineszcencia teljesítménye és ( $W_e$ ) a gerjesztő forrás teljesítménye, ( $W_a$ ) a gerjesztő teljesítményből a foszfor által elnyelt rész. A lumineszcencia teljesítményt hullámhossz szerint felbontva  $P(\lambda)/h\nu$  az emittált,  $E(\lambda)/h\nu$  a gerjesztő,  $R(\lambda)/h\nu$  a nem elnyelt fotonok száma lesz[8]. A belső kvantumhatásfok (IQE) abból adódik, hogy nem az összes gerjesztett állapotba kerülő elektron vagy elektron-lyuk pár fog foton kibocsátás mellett relaxálni, hanem részlegesen nem-sugárzó átmenetekkel történő relaxáció (quenching) vagy veszteséggel járó energiatranszfer is történik. A gerjesztett elektronok populációjából ( $N$ ) sugárzó és nem sugárzó átmenettel megvalósuló relaxáció arányát az Einstein koefficienssel ( $A$ ) jellemezzük. A gerjesztett összpulációból származó fényemisszió mértékét így az alábbi egyenlettel jellemezhetjük:

$$N(t) = N_0 e^{-At} = N_0 e^{-\frac{t}{\tau_R}} \quad 9)$$

ahol ( $N$ ) a populáció ( $1/\text{cm}^3$ ), ( $\tau_R$ ) az sugárzó átmenet élettideje (s) és belátható, hogy ugyanígy számítható ( $\tau_{NR}$ ) élettideő nemsugárzó átmenetek esetén. Szintén belátható, hogy a két élettideő aránya meghatározó az IQE-re nézve, és amennyiben  $\tau_R \ll \tau_{NR}$  a foszfor magas kvantumhatásfokkal fog rendelkezni, míg  $\tau_R \gg \tau_{NR}$  esetén nem jön létre lumineszcencia[8]. Mivel az IQE függ a töltéshordozók élettidejétől, így hőmérséklet- és hullámhosszfüggő érték is. Egyrészt a metastabil állapotból adott aktiválási energiája szükséges a sugárzó átmenet létrejöttéhez, de termikusan közvetlenül aktiválhatóak nem sugárzó átmenetek is. Így a hőmérséklettől függően eltolódik a sugárzó és nem sugárzó relaxációs folyamatok egyensúlya:

$$k_{nr} = A * e^{-\frac{E}{kT}} \quad 10)$$

ahol ( $k_{nr}$ ) a nem sugárzó átmenetek megvalósulásának aránya és ( $E$ ) a közvetlen hőmérsékletaktivált nem sugárzó átmenethez szükséges energia (eV), ( $A$ ) dimenziómentes állandó, ( $k$ ) a Boltzmann állandó (eV/K) és ( $T$ ) a hőmérséklet (K). Másrészt a metastabil állapotból való kilépés aktiválási energiája megfelelő foton elnyeléséből is származhat. Empirikus megfigyelés, hogy nagyobb energiájú Stokes-eltolódás és/vagy magasabb hőmérséklet mellett általánosságban alacsonyabb IQE valósul meg[21]. A sugárzó és nem sugárzó átmenetek megvalósulásának aránya ugyanúgy aktiválási (hő) energiához kötött. Belátható, hogy a sugárzó átmenet teljesülése több feltételhez kötött, így a rendelkezésre álló magasabb aktiválási energia a nem sugárzó átmeneteknek kedvez, amely esetben thermal quenching (TQ) következik be. A TQ hőmérséklete megadható az adott lumineszcencia jelenség 50%-os és 100%-os kioltódására is és legfőképp a befogadó kristály maximális fonon energiájától függ[25]. Egyes esetekben (stroncium-aluminát) a nem sugárzó átmenet energia transzfert jelent, amely miatt nem tiszta veszteségként nyilvánul meg. A lumineszcenciát kiváltó gerjesztési folyamat megvalósulhat a direkt és indirekt módon is (1. ábra). Direkt esetben a gerjesztés az emittáló aktivátoron történik. Indirekt esetben a gerjesztés történhet egy érzékenyítő ionon, vagy a befogadó kristályon (pl. extrém nagy energiájú besugárzás), de a relaxáció energia transzferrel az aktivátoron történik. Belátható, hogy általában a direkt gerjesztés határfoka magasabb az indirekt gerjesztés veszteséggel járó energia transzfere miatt[8]. Szintén az energia transzfer lehetőségéből adódik, hogy a foszforokban az aktivátor ionok koncentrációjától is függ az IQE. A hatásfok romlása aktivátor koncentráció emelkedésével éppen abból következik, hogy energia transzfer indukálódik az aktivátor ionok között. Magas aktivátor koncentráció esetén az energiáttranszfer nem korlátozódik a legközelebbi ionra, így az energiavesztés sokszorozódik[21]. A transzfer során pedig a töltéshordozó energiavesztéséget szenved, amely során növekszik a nem sugárzó átmenettel történő relaxáció esélye[21].

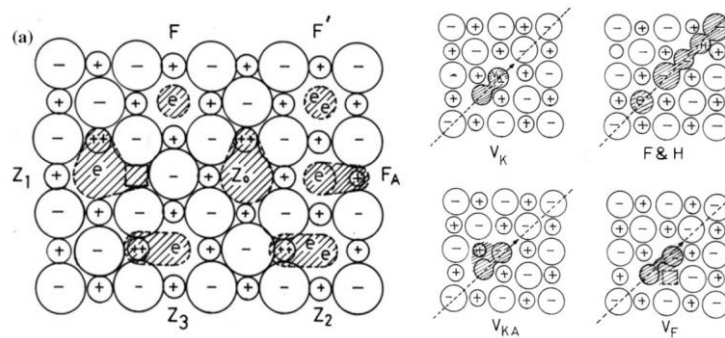
### **2.2.2. Gerjesztési, transzfer és csapdázódási folyamatok szilárd foszforokban**

A tartós foszforeszcenciával kapcsolatban általánosan elfogadott meglátás, hogy az elnyúló fényjelenséget meghatározott sorrendben elnyelés, delokalizált töltéstranszfer, csapdázás, termikus aktiváció, ismételt töltéstranszfer és rekombinálódási folyamatok sorozatai okozzák. Ezek a folyamatok egy kvázi-egyensúlyi rendszert alkotnak, ahol az egyes folyamatok egymáshoz képesti egyensúlyi állapotok felderíthetőek és módosíthatóak[26].

Szilárd anyagokban a gerjesztő forrás hatására delokalizált gerjesztett állapot jöhet létre, ekkor kétféle energiáttranszfer keletkezhet: exciton és ionizáció. Exciton esetén az elektron és a lyuk térben szabadon együtt mozog, sugárzó átmenetű emissziót általában a kristály hibahelyein produkál, és rövid életidejű. Ezzel szemben az ionizáció során egy elektron a gerjesztés során elhagyja térbeli pozícióját egy lyukat hátrahagyva, amely után az elektron és lyuk párja térben függetlenül mozog egymástól. Az elektron és a lyuk ellentétes polaritású hibahelyeken, metastabil állapotokban „csapdázódhat”, majd termikus, vagy foton aktiváció után újracsapdázódhat, vagy relaxálódhat sugárzó vagy nem sugárzó energia átmenettel. A két folyamat a befogadó kristály tiltottsáv-energiájához viszonyítva nagy energiájú gerjesztés esetén egymással párhuzamosan is létrejöhet. Mivel az excitonok sokkal rövidebb életűek és a csapdázó pozíciókban általában azonnal kioltódnak, belátható, hogy a tartós foszforeszcencia szempontjából az ionizáció lesz a meghatározó folyamat[13].

A korábban említett metastabil energiaszinteket a befogadó kristályban keletkezett természetes és mesterséges hibahelyek okozzák. A hibahelyek lehetővé teszik a kristályon belüli töltéstranszfer folyamatokat, általában jelentősen javítják vezetőképességét[27]. A természetes kristályhibák a kristály kiterjedt töltésegyensúlyát biztosítják és általában nem eltávolíthatóak. A természetes és mesterséges hibahelyek egyaránt lehetnek pontszerűek (atomi) és kiterjedtek (mechanikai) is. Még teoretikus tökéletes kristályok esetén is a felületet alkotó atomok a belsőtől eltérő kémiai környezete önmagában lokális töltéskülönbséget okoz. Ezen túl az elemi cella azon ionjai, amelyek részlegesen több vegyértékkel is jelen lehetnek a kristályban, szintén töltéskompensációt igénylő természetes hibahelyeket generálnak. Mesterségesen létrehozhatóak homogén ionos hibahelyek a sztöchiometriai arányok eltolásával, vagy nagy energiájú ionizáló sugárzással. Mindkét esetben az egyensúlytól eltérő sztöchiometriai arányokkal rendelkező kristályok elemi cellák szintjén töltés kompenzációs célból átrendeződnek semlegességük megtartásához. A hibahelyek létrehozhatóak idegen ion beépítéssel is. Az idegen ion mérete, töltése, és az elemi cellán belüli pozíciója egyaránt befolyásolni fogja a lokális töltéseloszlást, a homogén defektusoknál jóval változatosabb csapdapozíciókat létrehozva. Egyes esetekben a hibahelyek kompenzálatlanok maradnak, de jellemzőbb, hogy kompenzált Frenkel és Schottky típusú pont hibahelyek jönnek létre. Az előbbi esetén egy kation intersticiális pozícióba tolódik át vakanciát hátrahagyva, utóbbi esetben egy kation hiányát azonos töltésmennyiségű lokális anionhiány kompenzálja. A hibahelyek töltéskompensációja a kristályon belül azonban sosem lesz tökéletes, és a lokális töltéskülönbségek lyukak vagy elektronok metastabil állapotban való megtartására lesznek alkalmasak[13, 22, 26]. A lehetséges hibahelyek jellegéből közvetlenül

következik azon tulajdonságuk, hogy elektront ( $F$ ,  $F'$ ,  $F_a$ ), vagy lyukat ( $V_k$ ,  $FH$ ,  $V_{ka}$ ,  $V_f$ ) csapdáznak, közvetlen vagy közvetett ( $Z_{0-3}$ ) módon (2. ábra). Ionizált töltéstranszfer esetén ezek a térben szeparált és akár halmozott töltésű pozíciók egyes esetekben rendkívül stabilak is lehetnek[26]. A hibahelyek töltésviszonyai nagyban függeni fognak a hibahelyek koncentrációjától. Amennyiben a hibahelyek (és a csatoltan befolyásolt szomszédos atomok) egymáshoz viszonyított távolsága összemérhető a Bohr sugárral, a töltéshordozók mobilitása jelentősen növekszik. A hibahelyek megfelelő számban nem diszkrét, hanem sávos elrendeződésű akceptor és donor energiaszinteket alkotnak az anyag tiltotsávján belül. A sávok általában a normál eloszlást követik. Az energiaszintek eloszlását (a görbe félértékszélességét) nagyban befolyásolja a rács komplexitása, az anyag dielektromos állandója és a hibahelyek koncentrációja[13]. Értelemszerűen minél bonyolultabb szerkezetű (és/vagy több elemből felépülő) egy elemi cella, annál változatosabb módokon valósulhatnak meg töltéskompenzációs újrendeződések akár intrinsic, akár extrinsic hibahelyekről van szó. Könnyen belátható, hogy a korai (kőbős, halit típusú) foszforok egyszerű kristályszerkezetében nincs lehetőség széles spektrumon csapdázó energiaszintek kialakítására, amelyek a foszforeszcencia késleltetése szempontjából fontosnak bizonyult.



2. ábra Kompenzált hibahelyek kristályrácsban e- csapdázó (balra) és lyuk csapdázó (jobbra) lokális töltéssel[26]

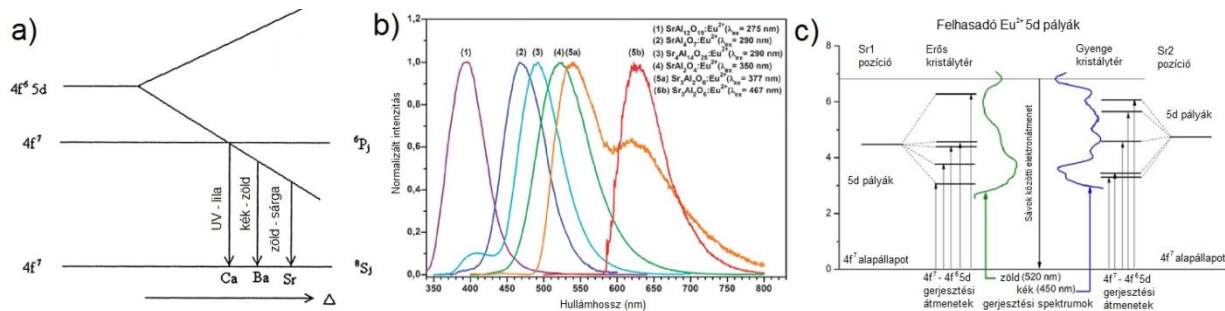
A stroncium-aluminát spinel szerkezetű  $MAI_2O_4:RE^{2+/3+}$  és az ortorombos  $M_4Al_{14}O_{25}$  szerkezet esetén is a hasonló atomi méretek miatt a dópoló  $RE^{2+/3+}$  (~100-150 pm, elemtől és koordinációs számtól függően) jellemzően az  $M^{2+}$  (~70-160 pm) kationt fogja helyettesíteni[28].  $MAI_2O_4:D^{+2/+3/+4+}$  (ahol D a „d” vagy „p” mező eleme) dópolás esetében nincs egyértelműen, általánosan preferált pozíció. A  $B^{3+}$  (40-50 pm) esetében töltés és méret is az  $Al^{3+}$  (50-60 pm) helyettesítését indokolja. Nag és mtsai. ezt mindkét stroncium-aluminát esetében bizonyították [29]. Azonos töltésű ionok esetén a csere az ionok méretkülönbsége miatt hoz létre hibahelyet. Különböző töltésű ionok cseréjekor a kristály töltéssemlegességének meg kell maradnia, ezért szükséges, hogy  $RE^{3+}$  dópolás esetén 2  $RE^{3+}$  kation 3  $M^{2+}$  kationt helyettesít az elemi cellában. Ezzel egy  $M^{2+}$  kation hiányos hibahely jön létre, lokálisan negatív töltésű környezetet teremtve, amely lyukak csapdázására alkalmas, emellett azonban 2  $RE^{3+}$  pozitív töltésű hibahelyen elektronok csapdázódhatnak. Az átrendeződés csatoltan több szomszédos atom töltését is módosíthatja[29]. Sztöchiometriai egyensúly eltolódás esetén egyes esetekben az  $Al^{3+}$  is elfoglalhat egy  $M^{2+}$  helyet[30]. A  $SrAl_2O_4$  spinel elemi cellája 8 db, a  $Sr_4Al_{14}O_{25}$  kettősréteges

ortorombos elemi cellája 4 db  $M^{2+}$  kationt tartalmaz. Ezekben egymással energetikailag nem egyenértékű  $Sr_1$  és  $Sr_2$  atomi pozíciók foglalnak helyet. A nem-egyenértékű elfoglalható pozíciók így hatványozzák a különböző energiájú hibahelyek kialakulásának lehetőségét többszörös dópolás esetén, ha figyelembe vesszük a szomszédos atomok csatolódását és az  $Al^{3+}$  kationok cseréjének lehetőségeit is. A két anyag hasonló lumineszcens spektruma és csapdázó szerkezete is részben ezzel magyarázható. Figyelembe kell vennünk azt is, hogy extrinsic lumineszcencia esetén a lumineszcencia centrum is hibahelynek minősül, saját lokális töltéseloszlással, amelynek nem lokalizált lumineszcencia mechanizmus esetén a töltéshordozót csapdázni kell a foton emisszióhoz, így annak töltéskörnyezete meghatározó lesz a lumineszcencia minőségére nézve[28].

### 2.2.3. A foszfor emittált színe

A szilárd foszforok egyik legfontosabb tulajdonsága az emittált fényük spektruma, annak szélessége és domináns hullámhossza. A szilárd foszforok esetében az emittált spektrum többféleképpen is hangolható az aktivátorok (1-2) és a befogadó kristály módosításával (3).

1) Azonos befogadó kristályban új aktivátorral új spektrumú emisszió érhető el, ezen belül attól függően, hogy d-f, f-f, vagy d-d optikai átmenet aktiválható, a foszfor spektrumának szélessége is változik[21]. Stroncium-aluminátok esetében a legnépszerűbb  $Eu^{2+}$  aktivátor cserélhető a  $SrAl_2O_4$  esetében  $Ce^{3+}$  [31] vagy  $Mn^{2+}$ [32], a  $Sr_4Al_{14}O_{25}$  esetében  $Mn^{4+}$ [33] vagy  $Sm^{3+}$ [34] aktivátorokra. 2) Azonos befogadó kristályban több aktivátor alkalmazásával másodlagos emittált spektrum is generálható, amely során az első aktivátor részben vagy egészben töltéstranszferrel továbbadja a gerjesztett töltéshordozót a másodlagos lumineszcencia centrumnak. Stroncium-aluminátok esetében ez megvalósítható a  $SrAl_2O_4$  esetében  $Mn^{2+} \rightarrow Nd^{3+}$ [32], a  $Sr_4Al_{14}O_{25}$  esetében  $Eu^{2+} \rightarrow Mn^{4+}$ [35] és  $Eu^{2+} \rightarrow Cr^{3+}$  [36] transzferrel. 3) Az emittált szín jelentősen módosul ugyanazon aktivátor ion ugyanazon optikai átmenete esetén, ha módosítjuk a befogadó kristály és az aktivátor közti kötéserősséget, kötéstávolságot, kristálytér-erősséget és szimmetria tényezőket[21]. Ennek egyik megoldása lehet az aktivátorral azonos pozíciót elfoglaló kation cseréje (3.a ábra). Stroncium-aluminátok esetében a színhangolás az  $M^{2+}$  fém részleges vagy teljes cseréjével is megvalósítható. A részleges kation cserével elsősorban a befogadó kristály rácsállandói módosulnak, de mellékhatásként mellékfázisok eltűnése[37] vagy keletkezése[38] is befolyásolhatja az eredményt. Ezek közül a  $Sr_{1-x}Ca_xAl_2O_4:Eu,Dy$ [39] (zöldeskék) és a  $Sr_{4-4x}Ca_{4x}Al_{14}O_{25}:Eu,Dy$ [38] (zöldeskék-fehér) összetételek mutattak kedvező tulajdonságokat. Stroncium-aluminátok esetében a hasonló szerkezetű rokonvegyület alkalmazása is szóba jöhet (3.b ábra), amely stroncium-aluminátok esetében  $SrAl_{12}O_{19}$ ,  $SrAl_4O_7$  és  $Sr_3Al_2O_6$  lehet [28]. Amennyiben a befogadó kristályban többféle szimmetriájú elfoglalható pozíció is létezik az aktivátor számára, úgy egy szélesebb emissziós spektrumra számíthatunk, mivel a különböző szimmetriájú pozíciókban az aktivátor gerjeszthető pályái többféleképpen hasadnak fel (3.c ábra).



3. ábra a) A kristálytér felhasadás szerepe az emittált hullámhosszra nézve[40] b) A különböző fázisú stroncium-aluminátok emissziós spektrumai[28] c) az Eu 5d pályájának felhasadása az Sr1 és Sr2 pozíciókban az  $SrAl_2O_4$  kristályban[41]

Általánosságban a kristálytér-erősség gyengül az aktivátor kation és az anion távolságának emelkedésével[42]. Ezt legegyszerűbben az adott ion főcsoportján belüli ioncserével érhetjük el, amelyet általában direkt színváltozás követ (3.a ábra). Az adott környezetben az adott aktivátor ion várható emissziós hullámhossza pedig becsülhető, amennyiben más befolyásoló tényező nem mutatkozik:

$$E = Q * \left(1 - \left(\frac{V}{4}\right)^{1/4} * 10^{-(n * EA * r)/8}\right) \quad (11)$$

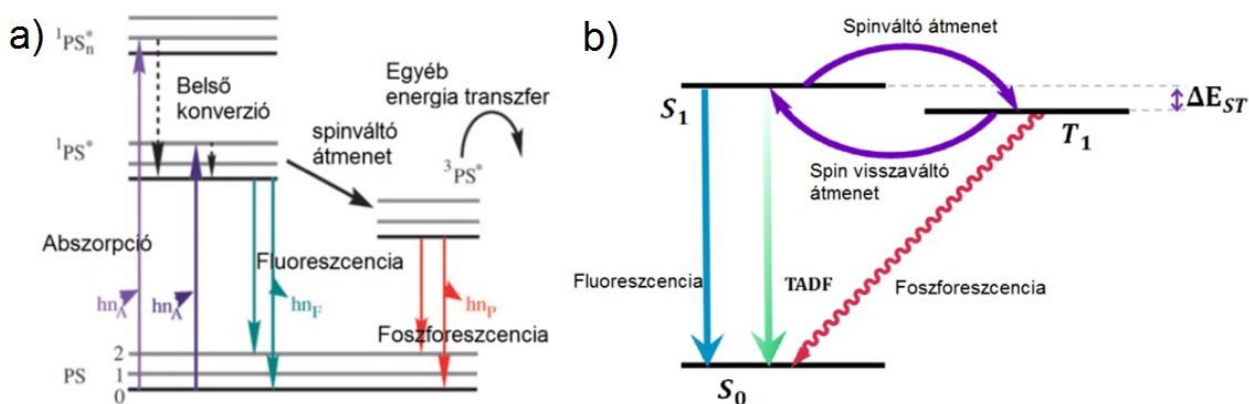
ahol (E) az emittált foton energiája (eV), (Q) a szabad ion d-sáv energiája (eV), (V) az aktivátor vegyértékszám, (n) a közvetlen anion szomszédok száma, (EA) az aktivátor elektronaffinitása (kJ/mol) és (r) annak a kationnak az ionsugara (pm), amelyet az aktivátor helyettesít[40]. A becslés azonban sok esetben nem működik jól. A  $Ca^{2+} - Sr^{2+} - Ba^{2+}$  sorozatban egyrésztől megtöri a tendenciát a stroncium-aluminát egyedi többfázisú kristályszerkezete (monoklin+hexagonális, Ca és Ba esetén csak monoklin). Másrészt az  $Eu^{2+}$  jelentős kristálytér torzulást szenved a stroncium- és kalcium-aluminátokban a helyettesítő ion méretkülönbsége miatt. Így az optikai átmenet ( $Eu^{2+}$  esetében  $5d-4f$ ) energiaszintjeinek felhasadása jelentős lesz, a felhasadás mértéke pedig a lumineszcencia centrumhoz viszonyított ideális rácsállandótól való eltérés mértékével és a koordinációs számmal mutat összefüggést[21, 28, 40]. A felhasadás természetesen a csapdázó pozíciót betöltő elemeket is érinti.

Egyes foszforok, ezen belül a stroncium-aluminátok emittált spektruma hőmérsékletfüggő, mivel egyes töltéstranszfer folyamatok termálisan aktiválhatóak vagy deaktiválhatóak[28, 43].

## 2.3. A foszforeszcenciát és tartós foszforeszcenciát leíró modellek

### 2.3.1. Jablonski-modell

Amikor fotolumineszcenciáról esik szó, a gerjesztés és emisszió során lejátszódó folyamatok energetikai megértéséhez általában a klasszikus Jablonski-modellt vesszük alapul, amelyről azonban az extrém hosszú élettartamú foszforeszcencia értelmezéséhez szükséges információ mintha hiányozna (4.a ábra). Hiányzik is, mert csak a molekuláris, lokalizált lumineszcencia típusok folyamatait írja le, azonban kiindulópontot jelent az egyéb jelenségek leírásához. A szerves foszforokban a lumineszcencia egy gerjesztett elektronpályán történik, az emisszió energiáját pedig a HOMO-LUMO pályák energiakülönbsége adja meg. Fluoreszcencia történik, ha a gerjesztés utáni relaxáció szingulet állapotból következik be, és foszforeszcencia, ha a spin-átfordulással járó triplet állapotból történik. A triplet állapot a gerjesztett szingulet állapotból nem-sugárzó energiátöransferrel (energia veszteséggel), egy alacsonyabb, metastabil energia szinten jöhet létre. Ebből adódóan a szerves foszforok foszforeszcens hullámhossza vörös-eltolódást mutat a besugárzás közben mutatott fluoreszcenciájához képest[4]. Bizonyos hőmérséklet feltételek mellett azonban megvalósulhat az ún. késleltetett fluoreszcencia is, amely során a triplett állapotból termikus aktivációval az elektron spinje visszafordul és szingulet állapotból relaxálódik; ekkor nem lép fel vörös-eltolódás. Valójában a metastabil állapot létét és ebből a hőmérséklet aktivációval késleltetett fluoreszcencia megvalósulásának lehetőségét szintén Jablonski és munkatársai modellezték és feltételezték, hogy kristályos anyagokban így valósul meg. Ez a lehetőség azonban klasszikus modellen nem, csak a kiegészített (4.b ábra) modelleken kerül bemutatásra[13]. A tartós foszforeszcenciára kidolgozott modellel (lásd: 2.3.4 és 2.3.5 fejezetek) összehasonlítva a későbbiekben látható lesz, hogy a késleltetett fluoreszcencia a szerves kristályos foszforokéhoz energetikailag nagyon hasonló mechanizmussal valósul meg. Az effektus az OLED technológiában [44] és szenzorikában[45] is alkalmazható.

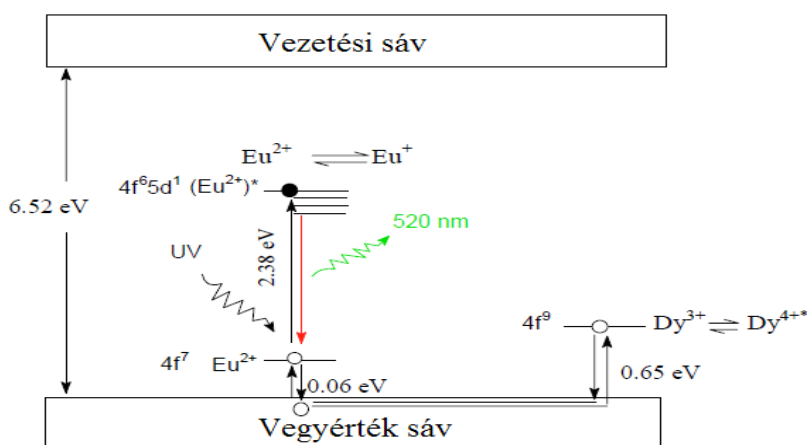


4. ábra Normál Jablonski-diagram (balra)[46] és a bővített Jablonski diagram (jobbra) (TADF: thermally activated delayed fluorescence)[47]



### 2.3.2. Abbruscato és Matsuzawa modellje

Abbruscato a  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ -n végzett vizsgálataiban során foszforeszcenciát tapasztalt, és mobilizált töltéshordozó keletkezését feltételezte, amelynek természetét Hall effektus méréssel próbálta felderíteni. Abbruscato arra a következtetésre jutott, hogy a domináns transzfer folyamat a lyukvezetés, a foszforeszcenciáért pedig lyukcsapdázó  $\text{Sr}^{2+}$  hibahelyek felelősek[16]. Az elméletet később Matsuzawa is támogatta fotoáram mérés eredményei alapján[48]. Matsuzawa és munkatársai 1996-ban számolnak be  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ ,  $\text{Dy}$  foszforjukról. Modelljüket kifejezetten a ritkaföldfémekkel ko-dóolt stroncium-aluminát hosszan tartó foszforeszcenciájának magyarázatára alkották meg (5. ábra), de feltételezték, hogy a mechanizmus az azonos típusú foszforokra (pl.  $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ ,  $\text{Nd}$ ) egyaránt érvényes. Matsuzawa és Abbruscato feltételezése szerint az aktivátor  $\text{Eu}^{2+}$   $4f^7$  alapállapota a tiltott sávban a vegyértéksávhoz közeli energiaállapotban van és akceptorként viselkedik. Gerjesztéssel az  $\text{Eu}^{2+}$  ion egy  $4f^7$  vegyértékelektronja az alapállapotából gerjesztett állapotba jut és az  $\text{Eu}^{2+}$   $5d^1$  pályájára kerül. Közben az  $\text{Eu}^{2+}$  a  $4f$  pályájáról hiányzó elektront a vegyértéksávból elvonja, ezzel egy lyukat hagyva maga után a vegyértéksávban. Az elvonási folyamat feltételeként a termikus aktivációt feltételezték. A lyuk azután vagy rekombinálódik a gerjesztett elektronnal, vagy egy  $\text{Eu}^+$  kation alakul ki, miközben a lyuk mobilizálódik a vegyértéksávban. A lyuk ideiglenesen egy +3 értékű, donor pozíciójú lantanoidával rekombinálódik, amely +4 kationná oxidálódik. A feltételezés szerint szintén termikus aktivációval a folyamat visszafelé is lejátszódik, vagyis a +4 kationos lantanoida a vegyértéksávból elektront von el, lyukat indukál, amely mobilizálódás után az  $\text{Eu}^+$  kationon rekombinálódik, a gerjesztett  $\text{Eu}^{2+}$  pedig visszatér alap energia állapotába, miközben egy fotont emittál. A modellt alátámasztani látszott, hogy egyes félvezetőkben termikusan aktiválható a fotonkibocsátás, valamint hogy egyértékű alkáli fémek (Na, K) beépülésével jelentősen redukálódott a foszforeszcencia élettartama. Az elektron paramágneses rezonancia (EPR) vizsgálatok nem cáfolták meg a modell helyességét, ugyanis azt mutatták, hogy UV besugárzás hatására az  $\text{Eu}^{2+}$  kationok mennyisége lecsökkent, majd a besugárzás megszűntével ismét megnövekedett.

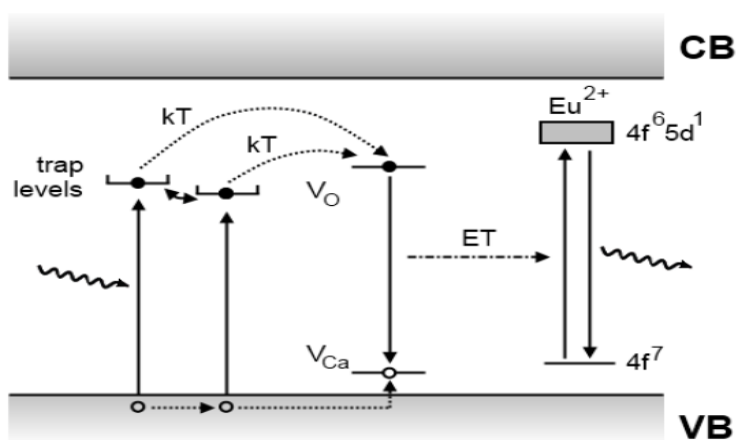


5. ábra A Matsuzawa-modell sematikus ábrázolása (újrarajzolva) [18]

A Matsuzawa-modell sokáig megfelelőnek bizonyult, és az elmélet feltevéseivel összhangban számtalan hosszan emittáló, lantanoidákkal ko-aktivált foszfort: szilikátokat, nitrideket és foszfátokat is sikeresen előállítottak[49]. Azonban nem sikerült bebizonyítani sem az  $\text{Eu}^{2+}$  4f pályájának vegyértéksávhoz közeli elhelyezkedését, sem az  $\text{Eu}^{2+}/\text{Dy}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{+}/\text{Dy}^{4+}$  tranziens állapot megjelenését. Ellenkezőleg, az elméleti számítások többsége az  $\text{Eu}^{2+}$  4f pályaeenergia alapállapotát a tiltott sáv közepére[49], valamint a gerjesztett 5d pályaeenergia szintjét a vezetési sávhoz közel, vagy abba belecsúsztatva helyezi[50]. Ezen túl energetikailag rendkívül kedvezőtlen állapotot feltételez az  $\text{Eu}^{2+}$  elektron halmozása, valamint a más környezetben sem jellemző  $\text{Eu}^{+}/\text{Dy}^{4+}$  páros, ezzel szemben a  $\text{Eu}^{3+}/\text{Dy}^{2+}$  lehetőség energetikailag jóval kedvezőbbnek tűnik.

### 2.3.3. Aitasalo-modell

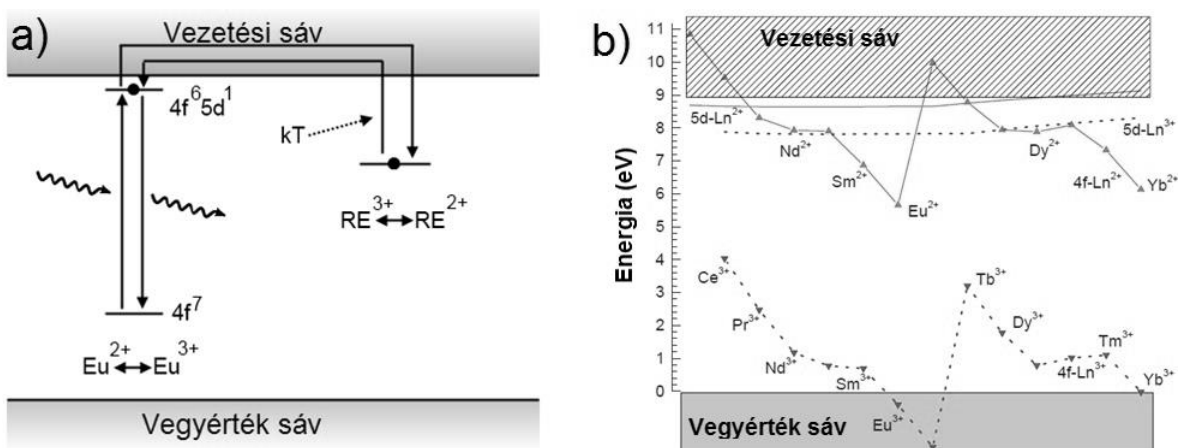
Aitasalo a Matsuzawa-Abbruscato modellt dolgozta át, megtartva a lyuktranszfer elméletet. Mégis, modelljében egészen más irányt javasolt és az  $\text{Eu}^{+}/\text{Dy}^{4+}$  ionok keletkezésének lehetőségét valószínűtlennek jellemezte. Aitasalo szerint a gerjesztés hatására a csapdázó pozíciók vonnak el elektront a vegyértéksávból, amelyekből rekombináció közben belső energiatranszfer történik az aktivátor ionra, amely így gerjesztett állapotba kerül, majd relaxációja során fotont emittál (6. ábra). Az elképzelés illeszkedik egyes, az emissziót gátló (killer traps) kísérleti tapasztalatokhoz. Azonban a modellfolyamat megvalósítása a valóságban tapasztalható minimális gerjesztő hullámhosszknál jóval magasabb energiabefektetést igényelne. Továbbá nem ad magyarázatot a foszforeszcencia hőmérsékletfüggésére, és – nem mellékesen – óriási belső energia veszteség mellett alacsony hatásfokkal megvalósuló lumineszcenciát feltételez.



6. ábra Az Aitasalo modell sematikus ábrázolása[48]

### 2.3.4. Dorenbos-modell

A Dorenbos-modellben a Matsuzawa-modell ellenkezője valósul meg: számításai szerint az aktivált stroncium-aluminát foszforokban (és analógjaikban is) a lyuk transzport a valószínűtlen lehetőség. Ehelyett a vezetési sávban megvalósuló hőmérsékletaktivált elektrontranszportot feltételez, a kialakuló metastabil állapotot pedig  $\text{Eu}^{3+}$  és  $\text{Dy}^{2+}$  kationokkal magyarázza (7.a ábra). Dorenbos saját számításai alapján megalkotta a szeretlen foszforokat általánosságban jellemző lantanoida cikkcakk (zig-zag) modelljét (7.b ábra), amelyben a lantanoidák oxidációs állapotainak energiaszintjei egymással párhuzamosan futó cikkcakk tendenciát alkotnak a befogadó kristály tiltottsáv-szélességétől függetlenül[51]. Dorenbos egyik kiindulópontja az, hogy az  $\text{Eu}^{2+}$  kationnal ellentétben az  $\text{Yb}^{2+}$  ion nem mutatja a 4f – 5d elektronátmenetből származó fotonemissziót, valamint a  $\text{Sm}^{3+}$  ion ko-aktivátorként való alkalmazása nem okoz hosszan tartó fényemissziót. Dorenbos szisztematikusan cáfolja a Matsuzawa-modellt saját számításaival. Állítása szerint a korábban feltételezett ~0,06 eV energiagát valóban létezik, de az csak 0,017 eV. Az energiagát termikusan aktivált leküzdésével, az  $\text{Eu}^{2+}$  kation 5d pályán lévő elektronja a vezetési sávba kerül és delokalizálódik, egy  $\text{Eu}^{3+}$  kationt hátrahagyva. A vezetési sávba került elektron ideiglenesen egy térben elkülönülő ko-aktivátor kation által alkotott hibahelyen csapdázódik. A fotoaktivált elektron a háromértékű kation ( $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$ ,  $\text{Ho}^{3+}$ ) kétértékű kationná ( $\text{Nd}^{2+}$ ,  $\text{Dy}^{2+}$ ,  $\text{Ho}^{2+}$ ) redukálja, amely kation anyagi minőségétől és a befogadó kristály tiltott sávjától függően a vezetési sáv legalsó energiaszintjéhez képest ~0,9 eV-al alacsonyabb energiaszinten csapdázza az elektront. Dorenbos magyarázatot talált arra is, hogy a  $\text{Sm}^{3+}$  és  $\text{Yb}^{3+}$  kation miért nem segíti a hosszan tartó emissziót. Magyarázata szerint a vezetési sáv legalsó energiaszintjéhez képest a  $\text{Sm}^{3+}$  2-2,7 eV-al alacsonyabb energiaszinten csapdázza az elektronokat, amelyet termikus energiából fedezve lehetetlen visszajuttatni a vezetési sávba, ezért azok később nem-sugárzó energiaátmenetként rekombinálnak. Az effajta elemek gátló, vagy TDDT (thermally disconnected deep traps) csapdázó pozíciókat alkotnak. Ugyanakkor Dorenbos-modell sem tökéletes, mert nem ad magyarázatot arra, hogyan képes a  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$ :  $\text{Eu}^{2+}$  foszfor ko-aktivátor nélkül is foszforeszcenciát mutatni, valamint a ko-aktivátor lantanoidák divalens állapotának stabilitását sem jellemzi. Dorenbos egyéb számításaiban az  $\text{Eu}^{2+/3+}$  és egyéb lehetséges lumineszcenciacentrum ionok és más hibahelyek közötti energiatranszfer valószínűségét határozza meg a befogadó kristály energiaszintjeitől függően[52]. Ezzel rámutatott a vezetési sávot nem érintő energiatranszfer lehetőségére, amely napjainkra jelentős elméleti kérdések tisztázásához vezetett.

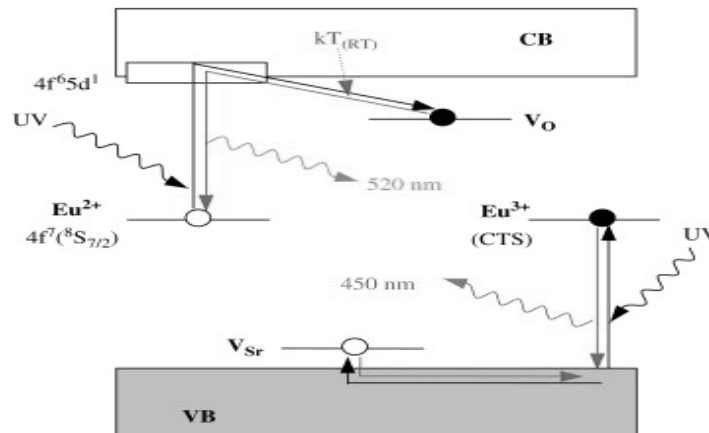


7. ábra a) A Dorenbos-modell sematikus ábrázolása [48] és b) Dorenbos általános cikkcakk lantanoida energia modellje (ionos kristályokban) [51]

### 2.3.5. Clabau-modell

2005-ben Clabau és munkatársai új modellt alkottak meg, megtartva az elektronnal és lyukkal történő energiáttranszfer lehetőségét is, a Dorenbos-modellt kiegészítve (8. ábra). Clabau számításai alapján feltételezi, hogy az  $\text{Eu}^{2+}$  kation 5d pályája energiája részleges átfedésben van a befogadó kristály vezetési sávjának alsó energia szintjével. Ezen kívül XPS méréseik alapján arra a következtetésre jutottak, hogy az  $\text{Eu}^{2+}$  kation 4f pályae energiái megközelítőleg a tiltott sáv közepén helyezkednek el. Feltételezik továbbá az  $\text{Eu}^{2+}$  ion oxidációját  $\text{Eu}^{3+}$  ionná, mivel mindkét állapot stabilan létezhet a különböző befogadó kristályszerkezetekben. A modell szerint UV fény hatására az  $\text{Eu}^{2+}$  ion egy elektronja az 5d elektronpályájára gerjesztődik, majd az elektron egy oxigéne lokalizált hibahelyen egy fotoaktivált  $\text{Eu}^{2+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$  kation közelében található. Később a termoaktivált elektron a vezetési sávba kerül, majd egy  $\text{Eu}^{3+}$  kationra visszatérve redukálja azt egy foton kibocsátása közben. Clabau kutatása során azt is kimutatta, hogy lyuktranszfer is megvalósulhat egy speciális esetben, ez azonban csak nem redukív atmoszférában előállított  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$  foszforban jött létre. Ekkor az UV fényforrás jelenlétében a vegyértéksávból elektron gerjesztődhet egy  $\text{Eu}^{3+}$  kationra, amely a vegyértéksávba történő relaxációja közben szintén fotont bocsájthat ki 450 nm-es hullámhosszon. Az emisszió ezen formája csak alacsony hőmérsékleten (10 K) valósult meg. Az elméletet később elvetették, mivel a stroncium-aluminátokban a nem egyenértékű  $\text{Sr}_1$  és  $\text{Sr}_2$  pozíciókat elfoglaló  $\text{Eu}^{2+}_1 - \text{Eu}^{2+}_2$  közötti energiáttranszfer megvalósulása sokkal valószínűbb. Ezt támasztja alá az a megfigyelés is, hogy a csak egyféle Sr pozícióval rendelkező stroncium-aluminát változatok nem mutatnak másodlagos spektrumot[28]. Clabau ugyanakkor figyelembe vette azt a tényt, hogy a befogadó kristályban természetes kristályhibák is jelen vannak és a kristályhibák által olyan energiaszintek is megjelenhetnek a tiltott sávban, amelyeken a fotoaktivált elektronok képesek csapdázódni[53]. Oxigénhiányos hibahelyek esetén a csapdázó helyek leginkább az  $\text{Al}^{3+}$  ion üres  $\text{sp}^3$  pályáinak feleltethetők meg. Termolumineszcenciás vizsgálatai alapján Clabau úgy vélte, hogy a ko-

dópolás mentes  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$ :  $\text{Eu}^{2+}$ -ban a gerjesztett elektronok a lumineszcens centrum közvetlen közelében maradnak és oxigén vakanciákon csapdázódnak. Továbbá feltételezte, hogy ezen gerjesztett elektronok többsége nem lép be a vezetési sávba. A közvetlen rekombinálódás elmaradását az  $\text{Eu}^{3+}$  ionon visszamaradó összehúzódtott 4f pályákkal magyarázta. Emellett a  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$ :  $\text{Eu}^{2+}$  minden esetben tartalmaz nem redukálódott  $\text{Eu}^{3+}$  ionokat. Az  $\text{Eu}^{3+}$  szintén fotoaktív a stroncium-aluminátokban: az UV-Vis spektrumokon  $\sim 650$  nm-en jelentkező gyenge emissziós csúcsot ad. Ezek az  $\text{Eu}^{3+}$  ionok és csatolt környezetük szintén csapdázó helyként funkcionálnak és magyarázzák a ko-dópolás mentes foszfor foszforeszcenciáját[53].



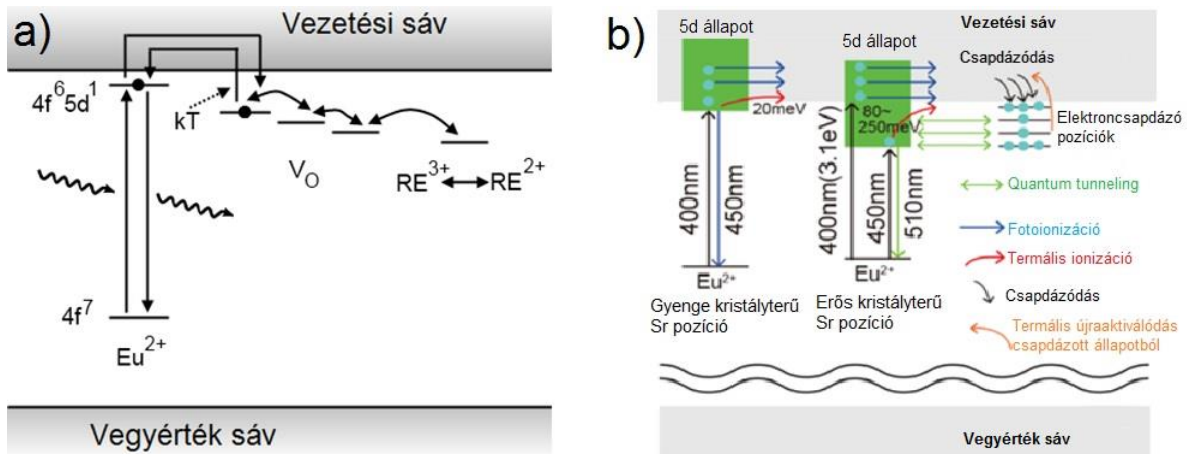
8. ábra Clabau-modell kétféle foszforeszcencia jelenségre stroncium-aluminátban[54]

Clabau és munkatársai ezenkívül azt is megfigyelték, hogy tendenciális összefüggés található a különböző ko-aktivátorokkal elérhető foszforeszcencia élettideje és a ko-aktivátor kationok ionizációs potenciálja között. Ennek magyarázatát abban látják, hogy az elektron a befogadó kristály egy pozitívan töltött hibahelyén csapdázódik, amely állapotot a ko-dópoló kation elektronszerkezetének polarizálhatósága függvényében stabilizálja. A lantanoida elemek kationjait összehasonlítva azt találjuk, hogy a helyettesített kation (jelen esetben  $\text{Sr}^{2+}$ ) ionizációs potenciáljához (IP) képest kisebb IP értékű lantanoida elemek erősebb csapdának bizonyulnak. Ez alapján a következő sorrendet állították fel:  $\text{Dy}^{3+} \sim \text{Nd}^{3+} > \text{Ho}^{3+} > \text{Er}^{3+} > \text{ko-aktivátor mentes} > \text{Gd}^{3+} > \text{Y}^{3+}$ . Ebben az emelkedő sorrendben növekszik a foszfor fényemissziójának élettartama. Ezen felismerés komoly előrelépést jelenthet a foszforok tervezhetőségének szempontjából, ugyanakkor nem alkalmazható egyformán minden foszforra[54].

### 2.3.6. Az összesített modell

Az említett modellek konszenzusaként kidolgozásra került a Dorenbos, Aiatasalo és Clabau modelljeit is magába foglaló összesített modell (9.a ábra). Ezzel párhuzamosan egyéb fizikai modellek is megjelentek csapdázódás és rekombinációs folyamatok finommechanizmusával kapcsolatban[26]. Az összesített modellben a háromértékű lantanoidák mellett az oxigén és egyéb vakanciák is létrehozhatnak elektroncsapdázó energiaszinteket és ezek

előre nem tisztázható módon interakcióba is léphetnek egymással. Az adott csapda energiaszintjét az elektron megfelelő hőenergia segítségével hagyhatja el, majd rekombinálódik a foszfor lumineszcencia centrumán[48]. Ellenkező esetben a (TDDT) csapda pozícióból nem sugárzó átmenettel rekombinálódik. A nem tisztázott interakciók felderítése elméleti számításokkal[26], fotoelektron vezetéssel[50] és alacsony hőmérsékletű termolumineszcenciás módszerekkel[43] történt meg és folyik napjainkban is (9.b ábra). Ezek alapján világosan látszik, hogy a hőmérséklettől, a csapdák és az aktivátor minőségétől, koncentrációjától és potenciális egyéb tényezőktől függően adott valószínűséggel IMTS (interactive multitrapp system) és NMTS (non-interactive multitrapp system) is kialakulhat. Tehát elkülönítünk olyan folyamatokat, amelyek során egy gerjesztett elektron a vezetési sávba jut, ez a TSC (thermally stimulated conductivity) átmenet, és olyan folyamatokat, amelyekben az elektrontranszfer a vezetési sávba jutás nélkül történik meg, amit non-TSC átmenetnek, vagy alagúthatásnak (QT) nevezhetünk. A modern kutatási eredmények arra utalnak, hogy általános körülmények között a TSC folyamatok dominálnak. Ugyanakkor párhuzamosan non-TSC folyamatok is létrejöhetnek, ha az energetikai feltételek adottak[50] és a TSC folyamatok gátlásával (alacsony hőmérséklet) dominánssá is tehetőek[43]. A tartós foszforeszcenciával kapcsolatban az összesített modell óta egy ahhoz illeszkedő újabb Dorenbos-modell is napvilágot látott. Dorenbos számításai szerint a lantanoidák által a tiltott sávban alkotott, a vezetési sáv felől értelmezett elektroncsapdázó energiaszintekkel nagyjából egyenértékű, a vegyértéksáv felől értelmezett lyukcsapdázó energiaszintek is kialakulnak.



9. ábra Aitasalo összesített modellje[48] (balra) és Ueda kiegészített modellje a feltételes QT jelenséggel [50] (jobbra)

## 2.4. A stroncium-aluminátok jellemzése

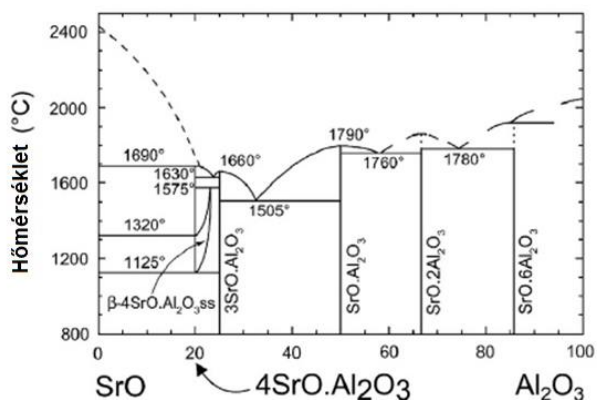
### 2.4.1. $SrAl_2O_4:Eu^{2+}$ , $Dy^{3+}$ és $Sr_4Al_{14}O_{25}:Eu^{2+}$ , $Dy^{3+}$ foszforok fizikai tulajdonságai

Foszforeszcens stroncium-aluminátok alatt általában a címben említett két anyag valamelyikét értjük, mivel a két anyag felhasználási köre és számos fizikai/kémiai tulajdonsága szinte megegyezik. Azonban akadnak jelentős eltérések is közöttük[28], melyek a Mellékletben, az M1. táblázatban kerülnek bemutatásra.

A szakirodalom tudományos és ipari környezetben egyaránt mindkét anyagot ritkaföldfémekkel dópolt stroncium-aluminátnak nevezi. Szisztematikus nevük a SrO- $Al_2O_3$  blokkok hányadosa alapján használandó, tehát  $SrAl_2O_4$  - monostroncium-aluminát és  $Sr_4Al_{14}O_{25}$  tetrastroncium-heptaluminát. A rokonvegyületek szisztematikus elnevezését az M2. táblázat mutatja be. A stroncium-aluminát, mint a lumineszcencia centrumot befogadó mátrix fizikai tulajdonságai meghatározóak a foszfor alkalmazhatóságára és feldolgozhatóságára nézve. A két befogadó kristály részben hasonló felépítésű, jelentős eltérés közöttük az  $AlO_6$  duplaréteg jelenlétében van. Mindkét mátrix két egymástól eltérő Sr pozíciót tartalmaz, amelyek koordinációs száma a  $SrAl_2O_4$  esetén azonos, a  $Sr_4Al_{14}O_{25}$  esetén azonban eltérő. A pozíciók különbözősége mindkét esetben azt eredményezi, hogy a pozíciót elfoglaló  $Eu^{2+}$  energiaszintjei többféleképpen hasadnak fel és ezeken a foton emisszió különböző eséllyel valósul meg, folytonos széles spektrumú emissziót adva. Az energiaszintek között feltehetően energiatranszfer is történik egyes kedvezőbb energetikájú pozíciók felé[28]. A kétfajta stroncium-aluminát tiltottsáv-szélességei között mindössze 0,3 eV az eltérés (M1. táblázat). Mindkét stroncium-aluminát megjelenése dópolás nélkül fehér, saját elnyelésük nincs a látható tartományban. Aktivált változataik a lumineszcencia centrum által befolyásolt színt veszik fel, ami  $Eu^{2+}$  esetén zöld, de más színcentrum színét is képesek felvenni. A  $SrAl_2O_4$  esetén a szín minden esetben sokkal erőteljesebb és tisztább a  $Sr_4Al_{14}O_{25}$ -al összehasonlítva, ami mindig halványabb megjelenésű azonos dópoltság mellett. Mindkét anyag általánosságban tömbi fázisú. Fellelhetőek példák kvázi-nanoszerkezetű megjelenési formákra is, azonban általában ezek nem mutatnak méretfüggő kvantumos effektusokat. Fontos különbség a két anyag között fizikai és kémiai ellenállásuk. A levegő páratartalma nem károsítja kimutathatóan egyik változatot sem. Oldószer ellenállás szempontjából a (vízbe merített)  $SrAl_2O_4$  jóval gyengébbnek mutatkozik, vízzel lassan hidrolizál[55]. Hidrolízise 28 nap alatt teljesen végbemegy, majd a szolvatált  $Sr^{2+}$  ionok elkarbonátosodnak, így  $SrCO_3$  és  $Al(OH)_3$  csapadék marad vissza. Irodalmi források szerint az ellenállóbb  $Sr_4Al_{14}O_{25}$  jóval lassabban ugyan, de részleges hidrolízist szenved. Saját kísérleti tapasztalataink azonban azt mutatták, hogy erős savaknak és lúgoknak is sokáig ellenáll, ami akadályozta az feltáráson alapuló kísérleti vizsgálómódszerek (pl. ICP-MS) megvalósítását. Ismert, hogy a stroncium-aluminátban az  $Eu^{2+}$  lumineszcencia centrum érzékeny, és részben oxidálható hőkezelés és mechanikai stressz hatására is. Azonban hőkezelés hatására a  $SrAl_2O_4$  spektrális változást is mutat a degradáció mellett, ebből arra következtethetünk, hogy a befogadó kristályszerkezet is roncsolódhat[41]. Effajta adat a  $Sr_4Al_{14}O_{25}$ -ről az irodalomban nem áll rendelkezésre.

### 2.4.2. A stroncium-aluminátok rokon vegyületei

A stroncium-aluminátoknak számos értelmezhető rokon vegyülete létezik, mivel hasonló struktúrában a Sr-ot és az Al-ot is többféle fémre cserélhetjük (pl.  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ , illetve  $\text{Ga}^{3+}$ ). Az így nyert anyagok gyakran szintén mutatnak lumineszcenciát[56-58]. A stroncium-aluminátok  $\text{Sr}^{2+}$  ionja akár teljesen is cserélhető  $\text{Eu}^{2+}$  ionra, így lumineszcensen aktív  $\text{EuAl}_{12}\text{O}_{19}$ ,  $\text{EuAl}_2\text{O}_4$  és  $\text{Eu}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$  is előállítható[59]. Az  $\text{Al}^{3+}$  cserélhető  $\text{B}^{3+}$  ionra teljesen, ekkor üveges stroncium-borátokat ( $\text{SrB}_4\text{O}_7$ ,  $\text{SrB}_2\text{O}_4$ ) kapunk, vagy részlegesen, ekkor pedig kristályos alumino-borátokat,  $\text{SrAl}_2\text{B}_2\text{O}_7$ ,  $\text{SrAl}_5\text{BO}_{10}$ ,  $\text{Sr}_3\text{Al}_6\text{B}_8\text{O}_{24}$  [29, 60]. A stroncium-aluminátok számos összetételben képesek kristályosodni SrO- $\text{Al}_2\text{O}_3$  arányától függően, az elnevezésük pedig ehhez az arányhoz igazodik (10. ábra). A stroncium-aluminátok sok hasonlóságot mutatnak egymással, pl. bór fluxszal (a kristályosodás alacsonyabb hőmérsékletű megvalósulását biztosító folyasztószer) szintetizálva kedvezőbb lumineszcens tulajdonságokat mutatnak, vagy az  $\text{Eu}^{2+}$  mellett  $\text{Mn}^{4+}$  ionokkal is aktiválhatóak[61]. Ugyanakkor a kedvező lumineszcens tulajdonságokkal rendelkező stroncium-aluminátokat nehéz tisztán előállítani. A szintézis során a lokálisan inhomogén összetételű prekursor-keverékből számos mellékfázis keletkezhet, a mellékfázisok pedig eutektikus olvadékot alkotnak egymással.



10. ábra Stroncium-aluminát fázisok és eutektikus átmeneteik [55]

Így a stroncium-aluminátok kristályosságának és fázishomogenitásának vizsgálatakor a rokonvegyületeik jelenlétére, mellékfázisokra is számíthatunk. Ezek között néhány szintén mutat lumineszcenciát  $\text{Eu}^{2+}$  ionnal aktiválva. Ezeket részletesen felsorolva az M2. táblázatban láthatjuk. A foszfor főtermékekben ezek közül egyes fázisok elhanyagolható mennyiségben jelen vannak, továbbá a  $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$  és a  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$  állandó szennyezői egymásnak, és kisebb mennyiségben a  $\text{SrAl}_4\text{O}_7$ , és  $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$  is gyakori szennyező fázisok. Ritkaföldfémek és agresszív szennyezők ( $\text{Si}^{4+}$ ) ezeken túl is alkothatnak egyéb szennyező fázisokat, vagy teljesen meggátolhatják a stroncium-aluminátok kristályosodását. Nagyobb mennyiségű ritkaföldfém esetén főleg  $(\text{RE})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  lantanoida-gránátok jelennek meg, ezek mennyisége jelentős is lehet.

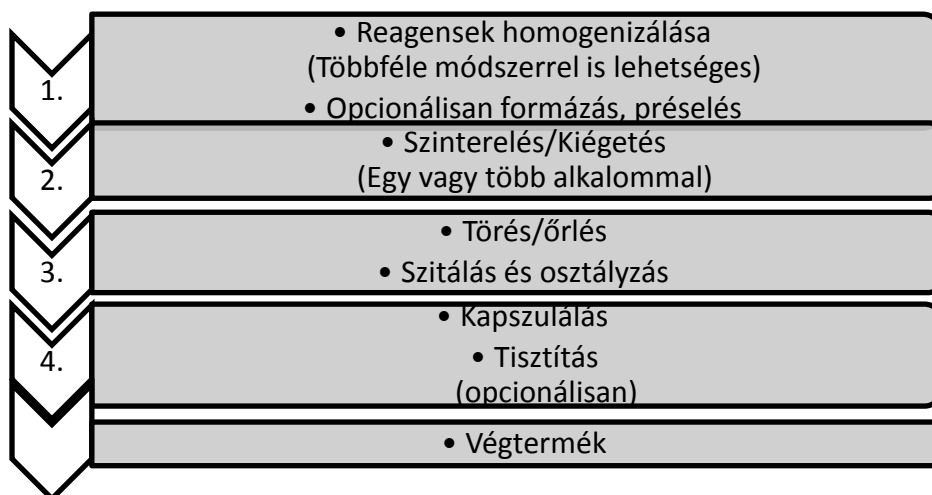


### 2.4.3. Stroncium-aluminátok előállítása és feldolgozása

A stroncium-aluminátok előállítása az alábbiakban bemutatott folyamatábrát (11. ábra) követi. A szintéziskor mindenképpen ügyelnünk kell, hogy a lehető legtisztább reagensek kerüljenek felhasználásra, mivel a foszforok rendkívül érzékenyek nyomnyi mennyiségű szennyezésre is. A reaktánsokkal szemben a tisztaság mellett a választott homogenizációs eljárás szabja meg a követelményeket. Amennyiben oldódáson alapuló módszert választunk, a reagensnek oldódnia kell, egyéb esetekben a higroszkóposság kerülendő és a stabilan tárolhatóság és bemérhetőség nyer teret. A homogenizáló fázis végén a prekursoroknak módszertől függetlenül magas oxigéntartalommal kell rendelkezniük, és képesnek kell lenniük reakcióba lépni egymással a szinterelő fázis alkalmazott hőmérsékletén és atmoszférájában.

#### 2.4.3.1. Homogenizációs módszerek

A stroncium-aluminátok prekursorainak homogenizálása a folyamat egyik kulcslépése. Az irodalomban számos módszer ismert ennek végrehajtására. Azonban az irodalomban szinte kizárólag a módszer/eredmény reláció és ahhoz kapcsolódó adatok lelhetők fel, míg az alkalmazott módszerek eredménye közti különbség okai kvázi felderítetlenek. Ezért munkám során a különböző homogenizációs módszerek szerepét is vizsgáltam. A prekursorok homogenizálására számos megoldás született. Ezek közt elterjedten alkalmazott a szilárd fázisú őrlés (solid-state method, SS)[62], oldatfázisból kémiai égetés (solution combustion C)[63], szol-gél eljárás[64], és a csapadékképzéses módszer[65].



11. ábra Folyamatábra a stroncium-aluminátok szintéziséről és feldolgozásáról[10]

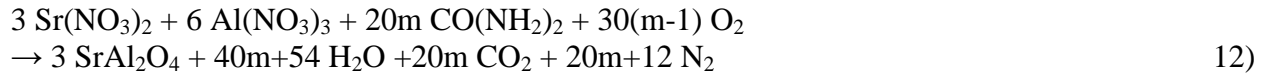
A legismertebb és legelterjedtebb eljárás a szilárd fázisú (őrléses / solid-state) homogenizációs módszer. A módszer alapja, hogy az őrlés során a véletlenszerűen mozgó részecskék megfelelő térbeli eloszlásba kerülnek és a befektetett energiától függően a prekursorok részecskemérete is csökken, még teljesebb homogenizációt nyújtva. A módszer általában tömbfázisú termék előállítására alkalmas. Luitel és mtsai. úgy találták, hogy az 50-100

nm átlagos átmérőjű  $\text{Al}_2\text{O}_3$  használata különösen jó eredménnyel növelte a foszfor teljesítményét[66]. Chang és mtsai. arra mutattak rá, hogy a  $\text{SrCO}_3$  összetevő részecskeméretével arányosan csökken a termék átlagos részecskemérete is, emellett a mellékfázisok visszaszorulását is megfigyelték[67]. Karacaoglu és mtsai. kimutatták, hogy elégtelen homogenizáció mellett a mellékfázisok aránya jelentősen növekszik és a kiindulási sztöchiometriától teljesen eltérő termék is keletkezhet[68]. A jelenségek teljes mechanizmusa ugyan nem került felderítésre, de az eredmény az őrlés részecskeméretet csökkentő paramétereinek (fordulatszám és idő) maximalizálására ösztönöz. Itt azonban figyelembe kell vennünk, hogy az  $\text{Al}_2\text{O}_3$  különösen nagy keménységű anyag, magas kockázattal roncsolja az őrlőedényt, elszennyezve saját magát. Emiatt érdemesebb az őrléses méretcsökkentés helyett eleve kisebb részecskeméretű prekursorból kiindulni. Az alap száraz őrléses eljárás mellett nedves őrlés is megvalósítható[29], de az iszaposabb őrléssel kényelmetlenebb dolgozni, így az kevésbé terjedt el.

Az oldatfázisos módszerek lényege és egyben előnye, hogy oldatfázisban ionos szintű homogenizáció történik ellentétben a szilárd fázisos homogenizációval. A szintereléshez azonban mindenképpen szilárd fázisú prekursor szükséges. Ezen módszerek közös előnye, hogy nagyon jó homogenizáció érhető el velük és az egyszerre kezelhető anyagmennyiség széles skálán mozoghat. Ugyanakkor közös hátrányuk, hogy a szilárd fázisba konverziós lépés nagyon érzékeny és nehezen reprodukálható, szemben az őrléses módszerrel. Az oldatfázisos módszerek így az oldatfázisból szilárd fázisba konverziójukban térnek el egymástól. Az említett módszerek közül a szol-gél és csapadékképzéses eljárás egymáshoz nagyon hasonló. A szol-gél módszerrel a szilárd fázis egy komplexáló ágenssel, lassú bepárlással keletkezik, a termék az ágensztől függően géles jellegű, xerogél[69], műanyag, vagy gyanta lesz[64]. A csapadékképzéses módszer során a reaktáns ionok mikro/nanoszemcsés karbonátjainak és hidrátjainak homogén keverékét kapjuk, amelyet egyszerűen leszűrünk[65].

Ezzel szemben a kémiai égetéses eljárással nem fém -komplex, -hidrát vagy -karbonát reaktánsokat kapunk termékként, hanem alacsony kristályossági fokkal rendelkező, amorf fém-oxid részecskéket. Agresszív reakció lévén a keletkező részecskék méreteloszlása heterogén lesz. A kémiai égetéshez az alkotni kívánt fém-oxid nitrát sóiból indulunk ki, vagy az oldatot salétromsavval nitrátosítjuk, mivel a nitrátionok az oxidáló ágensztől függően részt vesznek a reakcióban. A legkedveltebb oxidáló ágens és üzemanyag a karbamid[63], de a reakció megvalósítható glicinnel[70] is. Az égés aktiválása az oldószer elpárologtatásával, az elegy besűrítésével és magas hőmérsékletű öngyulladásával következik be. A körülményektől függően az elegy habosodik. Az öngyulladás indukálható hőszugárással, 500-900 °C hőmérsékleten és mikrohullámú besugárással is[71]. Az égés során végbemenő reakciót ideális esetben a 12. egyenlet írja le, ahol „m” a szükséges moláris üzemanyag felesleg[63]. Az égés körülményeire (habzásra) komoly befolyást gyakorol a hőmérséklet, az oldószer párolgási sebessége, az oldat töménysége, az oldat pH-ja, az oxidáló ágens fajtája, mennyisége és molaránya a fémionokhoz képest. Rojas-Hernandez tanulmányában arról számol be, hogy helytelen üzemanyag molarány mellett magas arányban keletkeznek kedvezőtlen melléktermékek[63]. Az égés ideális esetben

pillanatszerűen, agresszív reakcióval történik meg közvetlenül a habosodás után; kedvezőtlen esetben robbanásos átégés következik be.

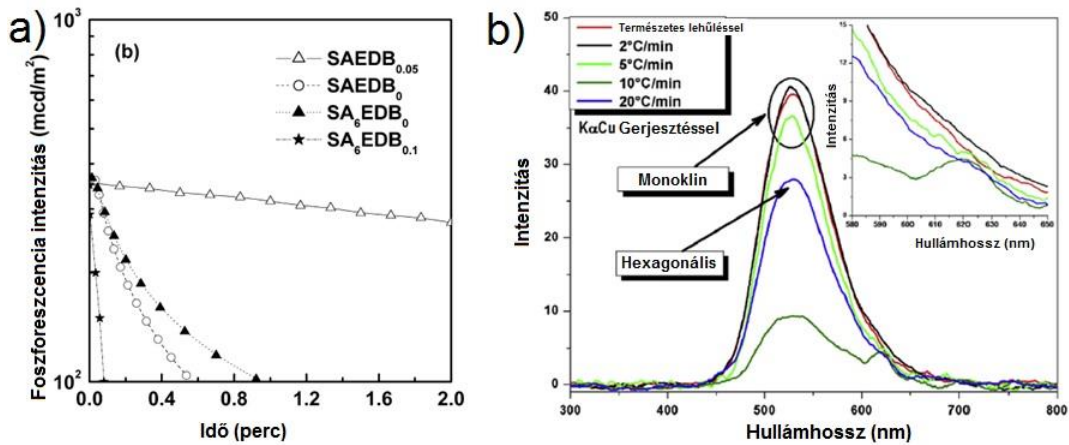


Közkezdvelt és általános felfogás az irodalomban, hogy az oldatfázisos (kémiai égetés, szol-gél és kicsapatásos) módszerekkel nanorészecskék állíthatók elő. Ezek a módszerek valóban kedveznek a kisebb és homogénebb méreteloszlású részecskék keletkezésének, és előállíthatók velük 50-100 nm-es átlagos átmérőjű, vagy szabályos szerkezetű részecskék is. Ezt Wan és mtsai kutatása is megerősíti, amelyben szabályos szerkezetű, homogén prekursor részecskékből kiindulva, flux nélkül szabályos szemcseszerkezetű terméket hoztak létre[7]. Nanokristályosnak nevezni azonban ezeket a részecskéket alaptalan, mivel kvantum effektusokat (pl. spektrum eltolódást, méretfüggő kvantált tulajdonságokat) nem mutatnak. Helyesebb lenne tehát szubmikronos részecskéknak nevezni ezeket, azonban a szakirodalomban a sokkal hangzatosabb „nano” kifejezés az elterjedt. A valóságban az sem igaz, hogy az oldatfázisos módszerek törvényszerűen nanorészecskés vagy szabályos morfológiájú végterméket eredményeznek, mivel az valójában a szinterelés fázis körülményeitől és a flux aránytól is erősen függ[72].

#### **2.4.3.2. Szinterelési eljárások és körülmények**

A szinterelés a szintézis folyamat megkerülhetetlen lépése a megfelelő kristályosságú és aktivált lumineszcencia centrummal rendelkező termék eléréséhez. A szinterelés többféle módszerrel megvalósítható, amelyek a stroncium-aluminátok kristályosításához szükséges energia befektetési módjában térnek el egymástól. A legelterjedtebb és legegyszerűbb módszer a magas hőmérsékletű hőkezelés kemencében. Ebben az esetben az előzetesen homogenizált prekursor por vagy pasztilla formában inert égetőedénybe helyezve magas hőmérsékleten olvadékká alakul, amely hűlése során átkristályosodik. A folyamatban a  $\text{SrCO}_3$   $\text{CO}_2$  kilépése közben reagál az  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -al, amely során átmenetileg változatos fázisú stroncium-aluminátokon keresztül alakul ki a fő fázis, amelyet a 13-17. egyenletben láthatunk[73, 74]. Ezáltal a reakcióidő és a hőmérséklet meghatározó tényezők lesznek, optimális alsó és felső korláttal, amely leginkább kedvez a főfázis kialakulásának. A 10. ábrán látható, hogy a stroncium-aluminát olvadékfázisának létrehozásához ~1800 °C lenne szükséges, amely technológiailag nehezen kivitelezhető. Az olvadékképzési hőmérséklet azonban redukálható flux anyagok, vagyis olvadékképzők hozzáadásával, amelyek számos egyéb foszfor szintézisét könnyítették meg korábban[10]. Flux anyag alkalmazásával a megfelelő fázisátmenet már 1200-1400 °C-on elérhető, az optimális szintézishőmérséklet pedig irodalmi adatok alapján 1300-1350 °C[62]. Tovább csökkenthető a fázisátmenet hőmérsékletigénye, ha  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  helyett  $\text{Al}(\text{OH})_3$ -t vagy  $\text{AlO}(\text{OH})$ -t alkalmazunk prekursorként[74]. Pusztán az olvadékos átkristályosodás hőmérsékletigényének csökkentésére alkalmas lenne számos só, ( $\text{NaCl}/\text{BaCl}_2/\text{CaF}_2/\text{SrF}_2/\text{AlF}_3$ ), foszfát ( $\text{K}_3\text{PO}_4$ ), vagy karbonát ( $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ), is, azonban esetünkben a flux mennyisége és elemi

összetétele egyaránt meghatározó a foszfor minőségére nézve (12.a ábra) a fluxból beépülő ionok töltéskompenzátor szerepe miatt[10]. A bór-trioxid ( $B_2O_3$ ) és bórsav ( $H_3BO_3$ ) üvegesítő hatású flux, az irodalomban pedig ismert a stroncium-aluminátba beépülő bór kedvező hatása a stroncium-aluminát lumineszcenciájára[29, 72]. Így a bór flux alkalmazása egyeduralkodóan terjedt el a stroncium-aluminátok szintéziséhez. Egyéb fluxok alkalmazása csak akkor jellemző, ha az adott flux fémionjának beépítése kifejezetten célzott (pl.  $Bi^{3+}$ )[75], mivel az egyéb sóolvadék fluxok a bórral összehasonlítva, kedvezőtlenül befolyásolják a lumineszcenciát[76].

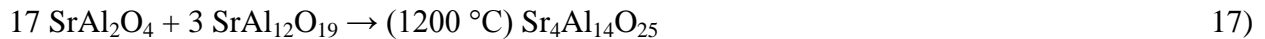
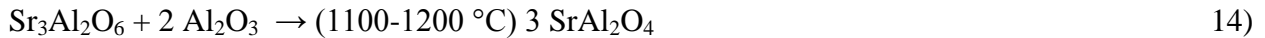


12. ábra a) A bór hatása a tartós lumineszcenciára különböző befogadókrisztályokban, ahol  $B_x$  a hozzáadott bór molaránya[29] b) A különböző hűtési sebességekkel szintetizált  $SrAl_2O_4$  radiolumineszcenciájának alakulása[69]

A kemencés hőkezelés egyszerűen megvalósítható: a prekuzort égető tégelybe helyezük, előkezelést nem igényel, (kivéve a porózus szerkezetű égetett prekuzor, amit porítani kell). A kemencés hőkezelés felfűtési és hűlési sebessége is korlátozott, azonban egyes kutatások alapján a lassú hőmérsékletváltozás kedvező a stroncium-aluminátok kristályosodásához (12.b ábra). Bezerra eredményei azt mutatják, hogy a kétfázisú  $SrAl_2O_4$  fáziseloszlása befolyásolható a hűlési sebesség megválasztásával[69]. Liepina nagy teljesítményű szoláris reaktorban végrehajtott kísérletében mutatta meg, hogy az extrém gyors felfűtési és hűlési sebesség kedvezőtlenül hat a stroncium-aluminát lumineszcens teljesítményére[77]. A kemencés hőkezeléshez hasonlóan lassú folyamatban valósul meg a „floating zone” (FZ) technikával végzett kristályosítás is. Hátránya, hogy a prekuzort pasztillázni, illetve rúd formába tömöríteni szükséges, mivel lokális (zóna) melegítés történik, amely a rúd teljes anyagán áthalad néhány mm/óra sebességgel. A berendezésigény miatt kevésbé elterjedt technika[78].

Az energiaközlés módjától függetlenül a kristályosítást enyhén redukzív atmoszférában szükséges végrehajtani. A redukzív/inert atmoszféra miatt szükséges, hogy a prekuzor magas oxigéntartalommal rendelkezzen, mivel a reakció során csak a prekuzor oxigéntartalma használható fel a termék képződéséhez, ahogyan az látható a 13-17. reakcióegyenletekben. A redukzív atmoszféra az  $Eu^{3+} \rightarrow Eu^{2+}$  lumineszcencia centrum kialakulásához elengedhetetlen. Más lantanoidák redukciója az enyhén redukzív atmoszférában nem bizonyított. A redukzív atmoszféra megvalósítható  $NH_3$ ,  $H_2$  és  $CO_2$  redukáló ágenssel  $N_2$  vagy Ar atmoszférában is[78].

A mellékreakciók elkerülése érdekében a redukáló ágenst 5-10 térf. %-ban, áramló közegben alkalmazzuk.



#### **2.4.3.3. Részecskeméret kontroll, egyéb kezelés, kapszulálás**

A szinterelés után a foszforok általában összesült, tömbös anyagok, felhasználásra ebben a formában alkalmatlanok. A felhasználáshoz a foszforokra megfelelő részecskemérettel van szükség, amely utólagos degradációval érhető el. A degradáció megvalósulhat töréssel vagy őrléssel, az aktuális kiterjedéstől függően. A degradáció során a módszertől és annak agresszivitásától függően csökkenésre számíthatunk a foszfor határfokában. Emiatt célszerűbb a szintéziskörülményeket úgy beállítani, hogy a kívánt részecskeméret agresszív fizikai degradáció nélkül is elérhető legyen[10]. A foszforok egyes felhasználási területein tapasztalati úton megállapított a felhasznált foszfor optimális részecskeméret-eloszlása a legjobb fedés vagy felbontás érdekében. Ezek között pl. fénycsővek bevonataként 1-4  $\mu\text{m}$ , katódcső bevonatként 5-7  $\mu\text{m}$ , szcintillátor erősítőként 1-10  $\mu\text{m}$  mérethatárok között szükséges alkalmaznunk a foszforokat. A nyers foszforokon ezért alkalmazásorientált környezetben méret szerinti szeparációt hajtunk végre. A szeparáció megvalósítható szitálással, vagy folyadékos ülepitéssel a durva és finom szemcsék elkülönítéséhez. További elválasztás lehetséges ciklonos rendszerben, vagy másodlagos időzített ülepitési eljárással[10].

A foszforok részecskéinek felszínmódosítása többcélú lehet[79]. Egyrészt a bevonat javíthatja a foszfor, mint pigment diszpergálhatóságát egyes oldószerekben, vagy elektrolumineszcens foszforok esetében a vezetést javíthatja. Oldószerérzékeny foszforok esetében a bevonat a foszfor oldódását, mechanikai igénybevétel esetén a kifakulást gátolhatja[10]. Alumina[80], szilikát[81] és foszfát[82] bevonatokkal jelentős vízállóság-javulás mutatkozott a  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$  esetében, igaz, cserébe a bevonat redukálta az elérhető fotolumineszcens intenzitást.

## 2.5. Alkalmazási szempontok és lehetőségek

A stroncium-aluminát foszforok esetében egyértelmű, hogy a hosszú utánvilágítási idő kihasználása az elsődleges iránymutató praktikus, vagy zöld szemléletű célokkal. Ezekre találhatunk triviális és kevésbé triviális alkalmazási megoldásokat is. Az utánvilágítás önmagában is változatosan kiaknázható lehetőség, azonban hiba lenne a stroncium-aluminátokat mindössze erre korlátozni. A foszforok alkalmazási lehetőségeinek számbavételekor szükséges figyelembe vennünk, hogy a stroncium-aluminátok az utánvilágításon túl számos egyéb figyelemre méltó tulajdonsággal is rendelkeznek, úgymint a megfelelő kémiai stabilitás (nem fakul, korlátlan feltöltési ciklus), hangolható szín, radio- szono- és mechanolumineszcencia stb. Emellett szükséges megemlítenünk az alkalmazási lehetőségek bizonyos korlátait és zsákutcáit is, amelyek napjaink foszforokkal kapcsolatos szemléletmódját befolyásolták. Napjainkban az alkalmazhatósági szempontok között a stabilitás, a nem-toxikusság és a radioaktív elemektől mentesség alapvető követelmény, de vajon miért pont ezek váltak a legalapvetőbb feltételekké? A válasz a korai foszforok alkalmazási problémáiban rejlik.

### 2.5.1. Korai foszfor alkalmazások

A tartós foszforok legnyilvánvalóbb felhasználási területe az átmenetileg gyenge fényviszonyok között vagy abszolút sötétségben alkalmazott jelzőfestés. Habár a 20. század elejére már számos foszfor ismert volt, a gyakorlatban szinte kizárólag a ZnS:Cu alkalmazása volt a meghatározó. A kezdeti igényeket elsősorban a fejlődő repülés- és haditechnológia határozta meg: mindkét területen a napon feltöltődő, festhető, tartós foszforra nyílt igény, amely naplemente után kontrasztosabbá tette az eszközöket, mint pl.: iránytűk, célzó berendezések, mechanikus kijelzők. A ZnS:Cu alapú foszforok napfényes feltöltéssel csak rövid utánvilágítási idővel rendelkeztek, de a radiolumineszcencia (1896 Becquerel) felfedezésével időlegesen háttérbe szorult a napon való feltöltődés kérdése és a figyelem az önvilágító foszforok felé fordult. A vegyesen sugárzó anyagokkal kevert foszfor (főleg ZnS:Cu és ZnS:Mn) alapú festékeket már 1908-tól, a  $^{226}\text{Ra}$ -al kevert foszforokat pedig már 1917-től számos eszköz- és óragyártó alkalmazta egészen az 1960-as évekig[1]. Kézi eszközökben az  $\alpha$  sugárzó  $^{226}\text{Ra}$  alkalmazása terjedt el, emellett egyéb önvilágító eszközökben a  $^3\text{H}$ ,  $^{14}\text{C}$  és  $^{147}\text{Pm}$  adalékok is megjelentek és később már stroncium-aluminátokhoz és szilikát alapú foszforokhoz is adagolták őket. Kezdetben a radiolumineszcens festékek egészségkárosító kockázatait kizárólag a gyártással kapcsolatban tartották említésre méltónak. Mára kiderült, hogy az alfa sugárzást általában  $\gamma$  sugárzás is kíséri, egyes leányelemek pedig  $\beta$  bomlással hasadnak tovább, így közvetlen sugárzásnak téve ki a felhasználókat. Emellett az ilyen eszközökben a  $^{226}\text{Ra}$  bomlása által növekszik a szintén egészségre ártalmas  $^{222}\text{Rn}$  koncentráció a felhasználók közvetlen környezetében. A radioaktív bomlás gyengülésével a festékek önvilágítása fokozatosan csökken, így élettartamuk korlátozott és a korábban gyártott eszközök ma már nem világítanak. Mindezek miatt a foszforok fejlesztése során ma már általános elvárás a radioaktív izotóp mentesség. Ebből

adódóan a figyelem ismét a napon, korlátlan ciklusban feltöltődő tartós foszforok felé fordult. Az önvilágító fényforrásokat manapság már csak szabványosítva, speciális igényekhez, (pl. bűvárkodás) alkalmazzák[1, 83].

Egyes foszfor alkalmazások nem igényelnek hosszú utánvilágítást, vagy szilárd és nagy stabilitású foszfort, pl. a hidrogeológiai nyomkövetés[2]. A korai alkalmazások között találjuk az Egyesült Államok hadseregének egy kísérletét, amelyben biológiai fegyverek környezeti eloszlását modellezték ZnCdS foszforral. A kísérlet során azonban a környezetbe került kadmium később súlyos környezeti és egészségügyi problémákat okozott, rávilágítva ezzel arra, hogy az e fajta kísérletekhez sokkal ártalmatlanabb anyagokra van szükség[17] és erre a szerves fluoreszcens vagy foszforeszcens festékek alkalmasabbak, mint a szilárd foszforok.

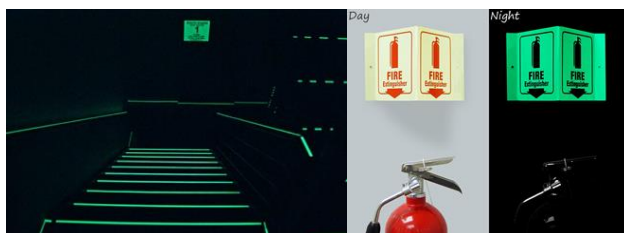
### **2.5.2. Hosszútávú foszforeszcenciára építő alkalmazások napjainkban**

Stroncium-aluminát foszforok manapság már kereskedelmi forgalomban is kaphatóak, por, festék és matricás kiserelésekben is. Egyes változatok már hétköznapi használati tárgyokban is megtalálhatóak pl. órák, műszerek számlapján, ahol a napon feltöltődve később sötétben passzív fényforrást nyújtanak. Általában ezek az eszközök megvilágíthatóak lennének elektrolumineszcenciával is, azonban a fotolumineszcencia energiatakarékosabb, egyszerűbb és praktikusabb megoldás is egyben. Bár a stroncium-aluminát nem kifejezetten olcsó, kiváló fényereje miatt csekély mennyiségben is alkalmazható látványos eredménnyel. Egyes esetekben ruházatokban, tartós díszítési, szórakoztatási célokra is alkalmazzák játékokban, járművek festésében (13. ábra).



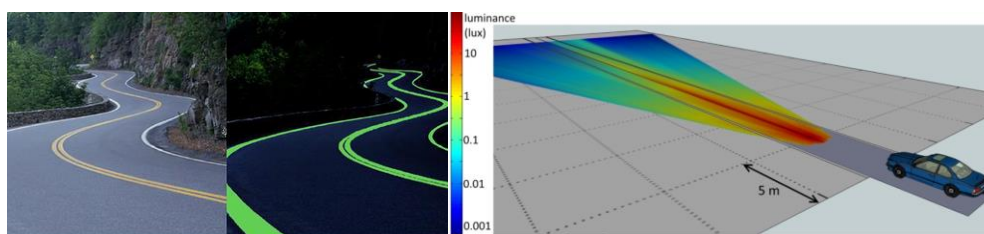
13. ábra Stroncium-aluminát foszforok hétköznapi alkalmazásai (forrás: ebay.com, mirror.co.uk.)

A stroncium-aluminát foszforok szintén gyakoriak beltéri épületelemekben, vészkijáratok, menekülési útvonalak, akadályok passzív fényes jelzéseiben, ahol életvédelmi és baleset-megelőzési célokat szolgálnak (14. ábra). A passzív fényforrású megoldás szükségessége azon alapul, hogy egyes nagyobb épületekben, vagy a föld alatt vészhelyzet (pl. tűz, földrengés) esetén az elektromos rendszerek ideiglenesen üzemképtelenné válhatnak. A megoldást az teszi lehetővé, hogy a stroncium-aluminátok nem csak napfényen, hanem mesterséges fényforrások fényén is feltöltődnek, ideértve az izzókat, fénycsöveket és LED fényforrásokat is.



14. ábra Stroncium-aluminát foszforok alkalmazása beltérekben (forrás: glonation.com, mysafetysign.com)

A korábban említetthez hasonló elvek alapján, kísérleti jelleggel a szabadtéri alkalmazások jelenleg terjedőben vannak. Az útburkolati jelekben és jelzőtáblákban való alkalmazás előnyös lehet a közvilágítással nem ellátott útszakaszokon (15. ábra), illetve kerékpáros utakon, mivel a kerékpárosok fényforrásai általában jóval korlátozottabbak a motoros járművekéhez képest[65]. Botterman vizsgálatai rávilágítanak arra, hogy az útburkolaton elhaladó motoros járművek fénye pillanatszerűen újratölti az útburkolati jelekben található foszforokat, amelyek így jó eséllyel a napon feltöltődéshez képest többszörös intenzitással fognak világítani[65]. Így a foszfor szintén baleset-megelőzési célt szolgál.



15. ábra Stroncium-aluminát foszfor kültérien, útburkolat jelzésként alkalmazva és szimuláció az éjszakai szakaszos feltöltődés lehetőségeiről [65]

A napelemek hatékonyságának javítása napjaink egyik meghatározó kutatási iránya. Több kutatócsoport is alkalmazott már sikeresen stroncium-aluminátokat és egyéb foszforokat is napelemeken utánvilágító rétegek megalkotására[84, 85]. A kutatások igazolták, hogy a foszforok javították a napelemek hatékonyságán átmeneti kedvezőtlen időjárási körülmények között és sötétedés után. Ezen túl egyes megoldásokban a foszforok nem kizárólag utánvilágításukkal javították a napelemek teljesítményét. A foszfor részecskék megfelelő felhordása esetén kedvező fénytörésű réteg készíthető[86]. Így a foszfor réteg a napelemek hatékonyságát növeli azokban a napszakokban, amelyekben kisebb a napfény beesési szöge a napelemre nézve. A foszforok alkalmazása beilleszthető továbbá a lumineszcens koncentrátor (LSC) koncepcióba is, amelyben a foszfor a fényt aktívan gyűjti és továbbítja a félvezető felé, amely kizárólag a foszfor közvetlen fényét hasznosítja[87]. Egyes esetekben a foszforréteget hullámhossz konverziós céllal alkalmazzák a napelemeken. Ennek lényege, hogy a félvezetőre jutó fény spektrumát olyan tartományra szűkítsük, ahol a beeső fotonok energiája a lehető legkisebb veszteséggel hasznosul[88, 89]. Így a foszforok alkalmazása többféle praktikus, energetikai hatékonyságot növelő célt szolgálhat.

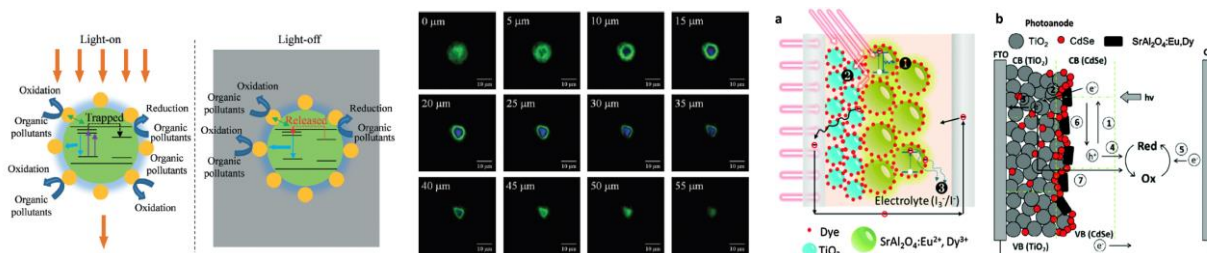


A szabadtéri alkalmazások során azonban számos egyéb tényezőt kell figyelembe vennünk, hogy megállapíthassuk, van-e tényleges értelme az ilyen jellegű alkalmazásoknak. Ezek között számottevő tényezők:

- a sötétedés fokozatosan következik be, amely során a foszfor fényt emittál, így naplemente után kevesebb valós fénykibocsátásra számíthatunk, a fényforrás pillanatszerű megszűnéséhez képest[65],
- a napközbeni és éjszakai hőmérséklet jelentősen eltér, a gerjesztett állapotból termikusan aktiválódó fotoemisszió miatt a foszforok hőérzékenyek,
- a kopás és környezeti degradáció lehetősége.

A tartós foszforeszcencia feltörekvő alkalmazása a biológiai nyomjelzés. Ezen belül a látható és a közeli infravörös (NIR) tartományban sugárzó foszforokat is sikerrel alkalmaztak már biológiai transzportfolyamatok felderítésére élő állatokban[90], illetve sejtkultúrák megjelölésére is[91, 92]. Az ilyen célú alkalmazásban a foszforok gerjeszthetőségét és emisszióját a szövetek fényáteresztő képességéhez (spektrális ablakok) kell igazítanunk, ami napjaink egyik komoly kihívása [5].

A tartós foszforeszcencia kihasználható a fotokatalízis gazdaságosabb, hatékonyabb megvalósításához is (16. ábra). A foszforok utánvilágítása lehetőséget ad mesterséges fényforrásokra alapuló környezetben a fényforrás szakaszos működtetésére és ezzel energia megtakarításra[93, 94]. A foszfor utánvilágításával segítheti a napfényre alapozott fotokatalízis stabilitását változó fényviszonyok mellett, illetve határfok javító hatása van a körülményektől függetlenül[95, 96]. Egyes foszforok emellett az adott katalizátor teljesítményét kompozitként, polarizációs hatással javíthatják[97]. A hatékony működés feltétele a katalizátor oldaláról, hogy aktív legyen a foszfor emissziós spektrumán, a foszfor részéről pedig a kémiai stabilitás a katalízis közegében.



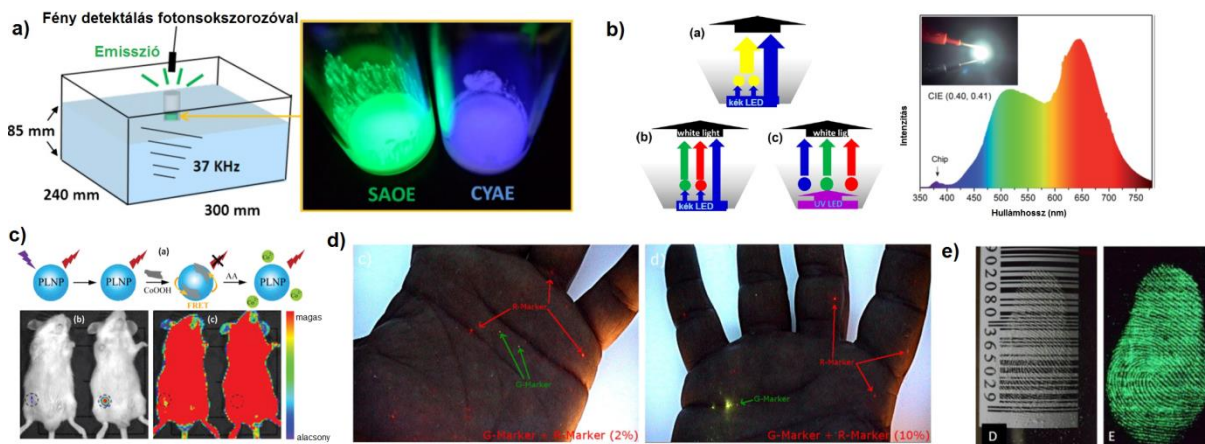
16. ábra Tartós foszforok alkalmazása fotokatalízisben[98], rákos sejtek megjelölésében[91] és napelemben[99]

### **2.5.3. Foszforok egyéb tulajdonságaira építő alkalmazások napjainkban**

A stroncium-aluminátok és más oxid foszforok extrém stabilitásuknak köszönhetően bármely olyan területen hasznosnak bizonyulnak, ahol más foszforokat lassú degradáció, vagy hirtelen dekompozíció fenyegetne. Ezek általában a foszforok csak az aktivátor ionnal dópolt változatai. Néhány példa a változatos alkalmazhatóságra:

- Speciális ipari és biológiai szenzorikai célra alkalmazhatóak piezo- és mechanolumineszcens foszforok, ezek között a mindkét jelenséget mutató  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ [100-102] és a  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Dy}$ [103]. A foszforok így az ultrahangos hullámterjedés és kavitációs jelenségek feltárására is használhatók (17.a ábra). Emellett a foszforok emissziója hőérzékeny, így egyes esetekben a foszfor fényének intenzitásából a hőmérsékletre is közvetlenül következtethetünk[104, 105].
- Egyes esetekben többelektronos konverzióval valósul meg az UV fotonok elnyelése és a látható fotonok kibocsátása, amely világítástechnikai és fotovoltaiikus felhasználásokban is rendkívül előnyös[89]. Azonos módon használhatóak foszforok radioaktív sugárzás elnyelésére és látható fénné alakítására (szcintillátorként) világítástechnikai, vagy szenzorikai célokkal is[10].
- Foszforok alkalmazhatóak fényforrások színének hangolására, UV és magasabb energiájú látható fotonok elnyelésére és konverziójára [106]. A cél lehet UV-védelmi és világítástechnikai is, vagy a kettő párhuzamosan. Ez gyakori megoldás a különböző színhőmérsékletű fehér fényforrások előállítására, főleg fehér LED-ek (WLEDs) esetén[33, 107]. Ezekben a megoldásokban a több foszforból álló kombinált rétegek a Stokes-eltolódást kihasználva LED magasabb energiájú fotonjait (ált. 400-450 nm) konvertálják a saját látható emissziójukra (17.b ábra), ezzel a kívánt spektrális hatást elérve[108, 109]. Másrészről a foszforok utánvilágító képessége előnyösen kihasználható a fényforrások villódzásának csökkentése érdekében, mivel ezen foszforok fényintenzitása túl lassan változik a villódzás frekvenciájához képest[110]. Az utánvilágító foszfor az alacsonyabb hullámhosszú foszforok fényét is stabilizálja, ha azok önmagukban nem utánvilágítók[111].
- Infravörös szilárd foszforok, amelyek fénye kioltható, vagy gerjeszthető bizonyos töltésű molekulák kötődése esetén, alkalmazhatóak biológiai folyamatok felderítésére (17.c ábra), amelyekben az adott vegyület megjelenése in situ fénykioltást vagy sugárzást fog eredményezni[112].
- A bűnügyi tudományok modellezés és nyomjelzés céljából is segítségül hívják az oxid foszforokat. A tűzfegyverek lőszerében, a foszforokat a lőporhoz keverve komplex képet kaphatunk arról, hogy az egyes kaliberek esetén a fegyvert elsütő személyen, annak ruháin, az áldozaton és a környezet tereptárgyain hogyan fognak megjelenni és eloszlni a bizonyíték erejű lőpor maradványok, nagyban segítve ezzel a helyszínelés tudományának fejlődését (17.d ábra). Ezzel párhuzamosan a kísérletek megkövetelik, hogy az egyes foszforok rendelkezésre álljanak monodiszperz mikro és nano részke méretben is[113-115].

- Az ujjlenyomat-vétel és -elemzés szintén meghatározó eleme a bizonyítékgyűjtésnek. Egyes esetekben az ujjlenyomatok olyan felületeken keletkeznek, amelyek nem szkennelhetőek és sem a fekete, sem világos porral nem készíthető rajtuk kontrasztos kép az ujjlenyomatról. Ilyen esetekben a fluoreszcens festékek kézenfekvő megoldásnak tűnnek, azonban néha a háttér felület még nekik is akadályt jelent (csillogás, fluoreszcencia, zavaros mintázat). Ezekben az esetekben foszforeszcens porfestéket alkalmazva az ujjlenyomatot a gerjesztés után sötétben fényképezve kizárólag a foszfor fénye alkotja a kontúrt (17.e ábra), így bármely felületről zajmentes mintázat nyerhető[116, 117].
- Foszforok alkalmazhatóak termék-, műtárgy- és pénzhamisítás elleni védekezésben, színazonos foszforral befedve a tárgy egyes részeit. Ilyen célokra a hatékonyabb alkalmazáshoz folyamatos fejlesztés szükséges a feldolgozási eljárásokban és új tulajdonságok és színárnyalatok fejlesztésében[118, 119].



17. ábra Stroncium-aluminát piezolumineszcenciája[100], WLED fénye UV chipen rétegelt foszforokkal[108, 120], a foszfor kioltott sugárzásával összefüggő anyagcsere folyamat követése egérben[112], foszfor részecskék jelzik a lőpormaradványok várható eloszlását[114], ujjlenyomatvétel problémás felületről foszforeszcencia segítségével[117]

### 3. Célkitűzés

Az Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszéken egy, a kutatócsoportunk számára is új kutatási irányt megnyitva kétfajta stroncium-aluminát foszforral foglalkoztam. Doktori kutatómunkám céljaként tűztem ki ezen két anyagról alkotott ismeretanyag bővítését a következő témakörökben:

- $\text{SrAl}_2\text{O}_4$ :  $\text{Eu}^{2+}/\text{RE}^{3+}$  és  $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ :  $\text{Eu}^{2+}/\text{RE}^{3+}$  foszforok előállításának optimalizálása, a két anyag egymáshoz hasonló, többlépcsős szintéziskörülményeiben a kulcsparaméterek és hatásaik felderítése a végtermék minőségére, kristályosságára és fotolumineszcens aktivitására nézve. Az egyes szintézismódszerek megbízhatóságának vizsgálata. A két hasonló természetű anyag összetételének optimalizálása a bór flux és aktivátor-koaktivátor mennyiségek szempontjából a legnagyobb teljesítmény elérése érdekében.
- A  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$ :  $\text{Eu}^{2+}/\text{RE}^{3+}$  és  $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ :  $\text{Eu}^{2+}/\text{RE}^{3+}$  foszforok általánosan előforduló utókezelési eljárásai közül a részecskeméret-csökkentési lehetőség őrléssel való vizsgálata. A  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$ :  $\text{Eu}^{2+}/\text{Dy}^{3+}$  és  $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ :  $\text{Eu}^{2+}/\text{Dy}^{3+}$  részecskék szemcseméretének, amorfizációjának és fotolumineszcens aktivitásának követése. A feltárt hasonlóságok és eltérések alapján következtetés a két anyag szerkezeti eltéréseire.
- Roncsolt szerkezetű  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$ :  $\text{Eu}^{2+}/\text{Dy}^{3+}$  és  $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ :  $\text{Eu}^{2+}/\text{Dy}^{3+}$  regenerálhatóságának vizsgálata és a regenerált termékek összehasonlítása a nyers változatokkal. A regenerálást különböző kiindulási állapotokból és különböző körülmények közt végrehajtva, javaslatok tétele a regenerálhatóságot alakító tényezők természetére.
- A kétféle stroncium-aluminát előállítása és jellemzése az ismert  $\text{Eu}^{2+}/\text{Dy}^{3+}$  ko-aktivátorok mellett más lantanoida elemekkel egyszerűen és vegyesen ko-aktiválva. A vegyesen ko-aktivált  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$ :  $\text{Eu}^{2+}/\text{RE}^{3+}$  és  $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ :  $\text{Eu}^{2+}/\text{RE}^{3+}$  ( $\text{RE} = \text{Dy}, \text{Ho}$ ) foszforok módosított átmeneti és új anyagi tulajdonságainak, valamint az egyes új tulajdonságokért felelős mögöttes effektusok részletes jellemzése.
- $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ :  $\text{Eu}^{2+}/\text{Dy}^{3+}$  foszfor fényel és radioaktív sugárzással történő feltöltődésének vizsgálata elméleti és gyakorlati szempontokat is figyelembe véve. A különböző gerjesztő sugárzás típusok közti karakterisztikus hasonlóságok és eltérések felderítése a foszfor gerjesztése szempontjából. Az eredmények ismeretében javaslatként a foszforokban lejátszódó folyamatok mechanizmusára extrém energiájú besugárzások hatására.
- A  $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ :  $\text{Eu}^{2+}/\text{Dy}^{3+}$  foszfor fotokatalitikus rendszerben történő alkalmazhatóságának felderítése energia-hatékonyabb fotokatalízis kivitelezéséhez. A katalízis végrehajtásához látható fényen aktív ZnO alapú kompozit katalizátor fejlesztése. Az aktivitási paraméterek alapján javaslatként hatékony elrendezési módszerekre és alkalmazásokra.

## 4. Kísérleti rész

### 4.1. Felhasznált anyagok és eszközök

#### 4.1.1. Szintézishez használt eszközök listája

Eszköz	Felhasználási mód / folyamat
<ul style="list-style-type: none"><li>Oertling VA/WA analitikai mérleg</li></ul>	Prekurzorok összemérése
<ul style="list-style-type: none"><li>Fritsch Pulverisette 6 bolygó golyós malom,</li><li>Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 80 ml őrlőedénnyel,</li><li>Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> golyókkal: 15 db, d=10 mm, m=1,70 g</li></ul>	Szilárd fázisú és vegyes homogenizálás Őrléses részecskeméret degradáció Foszfor/katalizátor elkeverés
<ul style="list-style-type: none"><li>200 ml egyedi kvarc égető pohár</li></ul>	Folyadékfázisú kémiai égetéses reakciók megvalósítása
<ul style="list-style-type: none"><li>Barnstead Thermolyne 48000 kemence</li></ul>	Hőkezelés oxidatív atmoszférában Kémiai égetéses reakciók megvalósítása
<ul style="list-style-type: none"><li>Lenton LTF 12/75/610 programozható csökemence,</li><li>kvarc csőreaktor d=60 mm h=150 mm,</li><li>kerámia izzító csónak 10x10x100 mm</li></ul>	Szintereléses reakciók megvalósítása enyhén redukzív atmoszférában
<ul style="list-style-type: none"><li>Egyszerű kerámia mozsár</li></ul>	Foszfor törés és porítás
<ul style="list-style-type: none"><li>500 ml főzőpohár,</li><li>Eurolite UV lámpa: 25 W, <math>\lambda_{\max}</math>=365 nm</li></ul>	AgNP fotoleválasztásos szintézise
<ul style="list-style-type: none"><li>Egyedi LED fényforrások: 3x3 5 mm LED, 0,33 W, <math>\lambda_{\max}</math>=400/475 nm</li></ul>	Fotokatalitikus reakció vezetése

#### 4.1.2. A felhasznált vegyszerek listája

- SrCO<sub>3</sub> (Sigma-Aldrich, 99.9%)
- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Sigma-Aldrich, 99%, 150 mesh),
- H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> (Sigma-Aldrich, 99.5%)
- Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Sigma-Aldrich, 99.9%),
- Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Sigma-Aldrich, 99.9%),
- Ho<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Sigma-Aldrich, 99.9%),
- Sr<sub>4</sub>Al<sub>14</sub>O<sub>25</sub>:Eu,Dy (Sigma-Aldrich, 99%),
- Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>\*9H<sub>2</sub>O(Sigma-Aldrich, 98%),
- CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (Molar Chemicals 99%),
- HNO<sub>3</sub> (Molar Chemicals 65%),
- ZnO (Molar Chemicals 99.0%),
- Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>\*6H<sub>2</sub>O (Sigma-Aldrich, 99.0%),
- AgNO<sub>3</sub> (Sigma-Aldrich, 99.0%),
- Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>\*6H<sub>2</sub>O (Spectrum 3D, 99.0%),
- PDMS + térhálósító katalizátor (Silor)
- Metilnarancs festék (85% Sigma-Aldrich)

## 4.2. Stroncium-aluminát előállítási módszerei

### 4.2.1. Összetételek és elnevezések

1. táblázat A homogenizációs eljárások során bemért anyagmennyiségek listája a standard minták előállításához (\*nem jelenik meg a végtermékben)

Örléses homogenizáció			SrAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> :Eu,Dy		Sr <sub>4</sub> Al <sub>14</sub> O <sub>25</sub> :Eu,Dy	
Helyettesítési arány	Prekurzor	Moláris tömeg (g/mol)	Termék anyagmennyiség (mol)	Prekurzor bemért tömeg (g)	Termék anyagmennyiség (mol)	bemért tömeg (g)
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	102,0	0,0180	0,918	0,0315	1,606
	SrCO <sub>3</sub>	147,6	0,0088	1,299	0,0088	1,299
10 mol% B/Al	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	61,8	0,0020	0,124	0,0035	0,217
4 mol% Eu/Sr	Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	351,9	0,0004	0,070	0,0004	0,070
8 mol% Dy/Sr	Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	374,0	0,0008	0,149	0,0008	0,149
Kémiai égetés			SrAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> :Eu,Dy		Sr <sub>4</sub> Al <sub>14</sub> O <sub>25</sub> :Eu,Dy	
Helyettesítési arány	Prekurzor	Moláris tömeg (g/mol)	Termék anyagmennyiség (mol)	Prekurzor bemért tömeg (g)	Termék anyagmennyiség (mol)	bemért tömeg (g)
	AlNO <sub>3</sub> * 9H <sub>2</sub> O	375,1	0,0180	6,752	0,0315	11,815
	SrCO <sub>3</sub>	147,6	0,0088	1,299	0,0088	1,299
10 mol% B/Al	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	61,8	0,0020	0,124	0,0035	0,216
4 mol% Eu/Sr	Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	351,9	0,0004	0,070	0,0004	0,070
8 mol% Dy/Sr	Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	374,0	0,0008	0,149	0,0008	0,149
	karbamid	60,1	0,05*	3,0	0,05*	3,0
	65% HNO <sub>3</sub>	63,0	0,003*	0,057	0,003*	0,057
	víz	18,0	5,55*	100	5,55*	100

A kétféle stroncium-aluminátot egységes alapelvek szerint állítottam elő. A prekurzorok mennyiségét tapasztalati és számításos úton az alábbiak szerint határoztam meg:

- Egy homogenizációs eljárással annyi prekurzor keletkezzen, amennyi 3-4 hőkezeléssel készíthető mintát ad. Erre a reprodukálhatóság vizsgálata miatt volt szükség.
- A homogenizációt ne zavarja túl sok / túl kevés mintamennyiség, mind az őrlés, mind az égetés esetén.
- Bármely RE<sup>2+/3+</sup> dópoló 100%-ban a Sr<sup>2+</sup> atomi pozíciókat fog helyettesíteni, így a dópolók mennyisége a Sr<sup>2+</sup> mennyiségéből levonásra került.
- A B<sup>3+</sup> részlegesen Al<sup>3+</sup> atomi pozíciókat helyettesít. Mivel a részlegesség mértéke nem meghatározható, ezért egységesen 100%-os helyettesítéssel számoltam.
- A prekurzor mennyiségét a termékben elvárt atomi arányok szerint határoztam meg.

2. táblázat Az előállított stroncium-aluminátok összetételeinek és rövidített elnevezéseinek összefoglalása

Összetétel	Rövidítés	Jelentés
	RE	A 4f sor lantanoida eleme (Eu,Dy,Ho...)
	Bx	Al:B = 100:x (%)
	S / C	S = szilárd fázisú / C = kémiai égetés
$Sr_{1-(RE)}Al_{1,8}B_{0,2}O_4 \cdot xEu^{2+}; yDy^{3+}$	SA2	alap foszfor, vagy elő / utótaggal valamely variánsa
$Sr_{4-4(RE)}Al_{12,6}B_{1,4}O_{25} \cdot xEu^{2+}; yDy^{3+}$	SA14	alap foszfor, vagy elő / utótaggal valamely variánsa
$Sr_{4-4(RE)}Al_{12,6}B_{1,4}O_{25} \cdot 0.0xEu^{2+}$ vagy $Sr_{1-(RE)}Al_{1,8}B_{0,2}O_4 \cdot 0.0xEu^{2+}$	Ey (y=1-5)	Eu/Sr aktivátor tart. (%-ban), ko-dópolás mentes
$Sr_{1-(RE)}Al_{1,8}B_{0,2}O_4 \cdot 0.0xEu^{2+}; 0.0yDy^{3+}$ vagy $Sr_{4-4(RE)}Al_{12,6}B_{1,4}O_{25} \cdot 0.0xEu^{2+}; 0.0xDy^{3+}$	EzREy (z,y=1-10)	RE/Sr aktivátor és ko-aktivátor tartalom (%-ban)
$Sr_{4-4(RE)}Al_{12,6}B_{1,4}O_{25} \cdot 0.04Eu^{2+}; 0.0xDy^{3+}; 0.0xHo^{3+} + 0.0xRE^{3+}$ vagy $Sr_{1-(RE)}Al_{1,8}B_{0,2}O_4 \cdot 0.04Eu^{2+}; 0.0xDy^{3+}; 0.0xHo^{3+}$	Dz; DzREy; REzx Z, Ezx, DzREy x, (z,y, = 0-8) x = 1,8-2,2 / 3-4)	RE/Sr ko-dópoló tartalom (%-ban), 4% Eu tartalom mellett mindkét anyag esetén x = szám : a névleges Al/Sr arány a helyettesítésekkel együtt (vagy x esetén minden említett Al/Sr arányú minta analóg)

Az előkísérletek alapján mindkét foszfor esetén 0,01 mol termék előállítására alkalmas prekuzort homogenizáltam egységesítve. Az előkísérletek során ennek a mennyiségnek a 2x és 0,5x mennyisége már rosszabb minőségű termékeket eredményezett. A 2. táblázat a két foszfortípus egy-egy változatának példaösszetételét mutatja. A kétféle stroncium-alumináton végrehajtott összetétel-módosítások jellemzésekor a módosítások rövidítéseken keresztül kerülnek azonosításra. Az összetételváltozások pontos feloldásához a 2. táblázatban példa összetétel – rövidítéspárok találhatóak, amelyek alapján minden alkalmazott rövidítés feloldhatóvá válik. Szükséges megjegyeznünk, hogy egy aktuális fejlesztési sorozatban a rövidítés mindig a változtatott, vagy legmeghatározóbb paraméterekre utal. Az utalási sorrend:

1. Homogenizációs módszer, amennyiben mindkettő előfordul (S: solid-state, C: égetéses);
2. Lantanoida koaktivátor és/vagy aktivátor (RE) tartalom (RE nevének kezdőbetűje + mennyisége).
3. Al/Sr vagy B/Al tartalom arányszáma.
4. A két foszfor összehasonlításakor az alumínium tartalom feltüntetésével.
5. Egyéb módosítás (pl. örölt, újramezelt).

### 4.2.2. Homogenizációs eljárások

A szilárd fázisú (solid-state) őrléses eljárás során az összetevőket 80 ml térfogatú  $\text{Si}_3\text{N}_4$  őrlőedénybe mértem, amit 15 db 10 mm-es  $\text{Si}_3\text{N}_4$  golyó hozzáadása után lezártam. Bolygó golyósmalomban 450 1/perc fordulatszámmal 1 óráig tartó őrlést alkalmaztam, közben a forgásirány 15 percenként megfordult. Az őrlés után az őrlőedényt felnyitva acél spatulával mechanikai úton eltávolítottam a tömörödött és homogenizálódott porréteget, és műanyag tárolóba helyeztem. Az őrlés után az őrlőedényt desztillált vízzel feltöltve, azonos fordulatszámon 1 perces tisztító mosást és törlést hajtottam végre a következő minta bemérése előtt, amely sikeresen eltávolította az edény falára ragadt mintamaradványokat. Megjegyzendő, hogy a más anyagú (acél) őrlőedényeket a prekursor az  $\text{Al}_2\text{O}_3$  tartalma miatt jól láthatóan megmarta és elszennyezte. Továbbá az alkalmazott 2-3 g prekursor szemmel láthatóan jó homogenizációt mutatott és eltávolítása sem ütközött nehézségbe. 4-5 g mintamennyiség az adott körülmények között már nem homogenizálódott megfelelően: vastagon feltapadt az edény falára, mert a  $\text{Si}_3\text{N}_4$  golyók kis tömege miatt a vastagabb porréteg már nem tudott megtörni az őrlés során. Kisebb, 1 g mintamennyiség mellett viszont a porréteg olyan vékonyan és egyenletesen tapadt fel az edény falára, hogy eltávolítása sokkal nehezebb volt az átlagos mennyiségű őrléshez viszonyítva.

A folyadékfázisú égetés során az összetevőket speciális kvarc edényben előkészített 100 ml vízben oldottam fel salétromsavval adalékolva (3-5 ml), 1 órás intenzív keverés mellett, szobahőmérsékleten. A salétromsav a stroncium-karbonát és a lantanoida-oxidok feloldására szolgált, és másodlagos üzemanyagként is funkcionált az égés fázisban. A hosszú keverési idő a lantanoida-oxidok lassú oldódása miatt volt szükséges. A karbamidot a keverés vége előtt néhány perccel adtam az elegyhez, megelőzve annak felesleges elbomlását az enyhén savas közegben. Az irodalom 1,5x-es karbamid/termék molarányt ajánl: ennél jóval magasabb arányok mellett robban, 1-nél alacsonyabb aránnyal nem gyullad be. A teljes homogenizáció után a folyadékot 580-600 °C hőmérsékletre melegített kemencébe helyeztem, amelyben a folyadék gyorsan felforrt és 10 percen belül elpárolgott. A forrás közbeni folyadékvesztés hatására a még megmaradó folyadék ragacsossá vált, miközben habzani kezdett, összetételtől függően színes lett. A habzás csak néhány másodpercig tart és nagyon érzékeny a hőmérsékletre. A hab ideális esetben pillanatszerűen begyullad és jelentős gőz kibocsájtás mellett átég, kedvezőtlen esetben összeesik, vagy robban. A visszamaradó termék fehér, vagy halványzöld törékeny hab, amelyet porítás után műanyag tárolóba helyeztem. Az égetéses módszer során a habzás érzékeny, nehezen reprodukálható reakciót mutatott azonos körülmények biztosítása mellett is. Az égés hőmérséklete pillanatszerűen ~1600 °C, ez a hősokk pedig komoly igénybevételt jelentett a melegítő eszközökre nézve.



### **4.2.3. Magas hőmérsékletű hőkezelés**

A szinterelődés során alakul ki a foszforok végleges, aktív kristályszerkezete. A kalcinálás hőmérsékletével, idejével és atmoszférájával nagymértékben befolyásolhatjuk az aktív lumineszcencia centrum, kristályszerkezet és az inaktív szennyezők megjelenésének arányát. A magas hőmérsékletű kalcináláshoz a prekursorok keverékét 10x10x100 mm-es kerámia csónakokba töltöttem, amelyeket egy nagyobb kvarc csónakban a kvarc csőreaktor közepébe toltunk. A kemencén belül a kemence valós méretétől függetlenül csak 30 cm állt rendelkezésre ahol a hőmérséklet stabilan tartható volt. A minták pozícióját jegyzetben kellett rögzíteni. A kalcináláshoz minden esetben a csőreaktort 400 °C-on a csőkemencébe helyeztük, majd 5 fok/perc felfűtési sebességgel 1200 °C-ra emeltük a hőmérsékletet 180 ml/perc áramlási sebességű N<sub>2</sub> atmoszférában. Az 1200 °C elérésétől számítva a (szintézisidő változás hatását vizsgáló kísérletek kivételével) 4 órán keresztül 180 ml/perc N<sub>2</sub> és 20 ml/perc H<sub>2</sub> áramlásos (tehát 10 V/V% redukív) atmoszférában redukáltam a mintákat. A 4 óra leteltével a H<sub>2</sub> beáramlását és a fűtést lekapcsoltam, és a hűlési fázis 180 ml/perc N<sub>2</sub> áramló atmoszféra alatt a természetes lehűlés sebességével történt. A reaktor szobahőmérsékletre hűlése 8 órát vett igénybe, a N<sub>2</sub> áramlás megszüntetése után a reaktor felnyitható és a minták kiemelhetőek voltak. Standardizált, 1200 °C-nál magasabb hőmérsékletű szintézis nem történt, mivel a magasabb hőmérséklet az eszközök komoly amortizációját eredményezte volna, az alacsonyabb hőmérséklet mellett pedig a kristályosodás elégtelen mértékűnek mutatkozott az előkísérletek során.

### **4.2.4. Törés, őrlés**

Az elkészült foszforok tömbös szemcséket alkotnak, amelyek a fluxmátrixba ágyazott kisebb részecskék aggregátumai, ezért porítás nélkül nem vizsgálhatóak vagy felhasználhatóak megfelelően. A SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:RE foszforok rendkívül kemény és rugalmas részecskéket alkotnak, amelyeket nehéz porítani. A foszfort mozsárban először ütő mozdulatokkal porítottam, majd nyomó-dörzsölő mozdulatokat használtam a teljes porladásig. A foszfor részecskék poríthatóságát jelentősen befolyásolta az alkalmazott flux mennyisége: kevés flux mellett jobb poríthatóságot tapasztaltam. Ezzel szemben a Sr<sub>4</sub>Al<sub>14</sub>O<sub>25</sub>:RE könnyen porladó, puha tömböket alkotott, egyszerű nyomó mozdulattal teljesen porítható volt. A kereskedelmi forgalomban kapható foszforok 20-150 µm átmérő között ingadozó részecskékből állnak, így a porítás után nem alkalmaztam szitálást. Egyes kísérletekben a foszforok részecskeméretét őrléssel eljárással redukáltam, ennek körülményei az ezzel foglalkozó 5.2 fejezetben kerülnek részletezésre.

### 4.3. Fotokatalizátorok előállítása és tesztelése

#### 4.3.1. ZnO/AgNPs és ZnO:Co/AgNPs kompozitok

A katalizátor nanorészecskéket kémiai égetéssel állítottam elő több lépésben. Első lépésként 0,05 mol végtermékhez az elvárt atomi arányaiban Zn- és Co- nitrátot oldottam fel 100 ml vízben, kvarc edényben. Néhány perc intenzív keverés után 3 csepp tömény salétromsavat és 2:1 karbamid:Zn molarányban karbamidot adtam az oldathoz, amelyet újból néhány perc kevertetés után 550-580 °C-ra előmelegített statikus kemencébe helyeztem, ahol a víz elpárolgása mellett színes habzás után a pillanatszerű égés megtörtént. Az égés után az elkészült ZnO:Co terméket azonos hőmérsékleten további 12 órás hőkezelésnek vettem alá, amely során a szerves szennyező maradványok eltávoztak és a termék átkristályosodott (M1. ábra). Az általam előállított ZnO:Co és kereskedelmi forgalomban lévő ZnO részecskék felületére is fotodepozíciós módszerrel választottam le ezüst nanorészecskéket (AgNPs). A fotodepozícióhoz 500 rpm kevertetéssel és szonikálással szuszpendáltam 0,05 mol ZnO-t, illetve ZnO:Co-t 500 ml vízben, amelyben a homogén szuszpenzió kialakulása után 0,01 mol AgNO<sub>3</sub>-t oldottam. A szuszpenziót 500 rpm kevertetés mellett 25 Wattos UV lámpa alá helyeztem 3 órára, amíg a fotodepozíciós folyamat lezajlott. Ezután a szuszpenziót szűrtem és szárítottam, majd felhasználás előtt újraporítottam.

#### 4.3.2. SA-14/PDMS kompozit és ZnO:Co/Ag + SA14 kompozit

A foszfor/PDMS kompozitok létrehozásakor az SA14 foszfort 0,02-0,12:1 foszfor:PDMS tömegarányokban kevertem össze, amely esetekben a PDMS tömege 5 g volt. A keverés közben a PDMS-t ~5 ml toluollal hígítottam, majd a foszfor homogén eloszlása után 5% tömegarányban térhálósító katalizátort adtam hozzá. 1 perc keverés után a PDMS/foszfor keveréket 5 cm sugarú öntőformába öntöttem és 40 °C-os szárítóba helyeztem 24 órára, ameddig a térhálósítás teljesen végbement. A térhálósítás közben a foszfor részecskék enyhén ülepedtek és a polimer a toluol távozásával zsugorodott.

A katalizátor és az SA14 foszfor keverékének létrehozásakor 1-1 g anyagot mértem be Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> őrlőedénybe, amelyet bolygó golyósmalomban 5 percig 150 rpm fordulatszámmal kevertem, majd az őrleményt az edényből mechanikai úton eltávolítottam.

#### 4.3.3. A fotokatalizátorok tesztelése

A kompozit katalizátor és kontroll változatainak alap aktivitását állóágyas elrendezésben teszteltem. A reakció megvalósításához 10 mg (SA14 kevertnél 20 mg) katalizátort ülepítettem egyenesen 5 cm átmérőjű Petri-csészékbe, amelyekre a reakció megkezdésekor 10 ml 10 mg/l koncentrációjú vizes metilnarancs (MO) oldatot engedtem, és felülről világítottam meg. A reakció sötétkamrában történt, amelyben kizárólag az alkalmazott fényforrások fénye aktiválhatta a katalizátorokat. A modell reakciókat folyamatos megvilágítással, a foszfort gerjesztő (400±20 nm) és a foszfor fényét modellező (475±20 nm) hullámhosszakon, 0,33 W összteljesítményű LED fényforrással valósítottam meg.

## 4.4. Mérési módszerek és eszközök

### 4.4.1. UV-Vis spektroszkópia

Az ultraibolya (UV,  $200 \text{ nm} \leq \lambda \leq 400 \text{ nm}$ ) illetve látható ( $400 \text{ nm} \leq \lambda \leq 700 \text{ nm}$ ) fény abszorpciója során a kromofór anyagokban molekuláris vagy atomi szinten az elektroneloszlás megváltozik, gerjesztett állapotba kerülnek. Ezért az UV-Vis spektrofotometria csak olyan anyagok vizsgálatára alkalmas, melynek  $200 \text{ nm} \leq \lambda \leq 700 \text{ nm}$  tartományban van elnyelése. Gerjesztő fényforrásként alkalmazható vonalas és folytonos sugárzású fényforrás is, amely monokromátorral bizonyos hullámhosszokra szűrhető, így hullámhosszbontásban mérhető az anyag fényabszorpciója és a különböző hullámhosszakon elnyelt fény hatására létrejövő emisszió. Az érzékeléséhez egy- vagy többcsatornás detektort használhatunk. Munkám során Ocean Optics USB 4000 spektrofotométerrel Ocean Optics DH-2000-BAL UV-Vis fényforrást használtam, transzmissziós és reflexiós feltételekkel egyaránt mérve.

#### 4.4.1.1. Fotolumineszcencia

Az UV-Vis spektroszkópiával a foszfor gerjesztési (elnyelési) és emissziós spektrumát is megmérhetjük. Mindkét információ fontos egy foszfor jellemzésekor, és a két spektrum között átfedés is lehetséges, ezért a lumineszcens anyagok jellemzésekor spektrofluoriméter elrendezést alkalmazunk. A módszerrel meghatározhatjuk a gerjesztő fény ideális hullámhosszát. Az emissziós spektrumot egy meghatározott gerjesztési hullámhossz vagy spektrum mellett rögzítjük. Vizsgálataim során a foszforok diffúz emisszióját mértem 45 fokos beesési szögben. Gerjesztő forrásként deutérium lámpát alkalmaztam, amely a 225-450 nm sávban emittált. Vizsgálataim során a foszforok teljes spektrumát rögzítettem, mivel az eszköz erre alkalmas volt, de egyes esetekben csak a csúcsintenzitás változását követtem.

#### 4.4.1.2. Transzmisszió, abszorbancia

Adott hullámhosszú és ismert intenzitású fénnel egy mintát besugározva a fény a mintában részben elnyelődik (abszorpció), áthalad rajta (transzmisszió), visszaverődik, vagy szóródik. Az intenzitásokra tehát igaz az alábbi egyenlőség:

$$I_0 = I_T + I_A + I_R + I_S \quad 18)$$

$$I_A = \frac{I_T}{I_0} = e^{-\epsilon lc} \quad 19)$$

ahol ( $I_0$ ) a besugárzó fény intenzitása, ( $I_T$ ) a transzmittált, ( $I_A$ ) az abszorbeált, ( $I_R$ ) a reflektált, ( $I_S$ ) a szóródott fény intenzitása, ( $\epsilon$ ) az oldott anyag moláris abszorbanciája, ( $l$ ) a közegben megtett fényút (cm) és ( $c$ ) az oldott anyag koncentrációja (mol/l). Folyadékok (oldatok) esetén, amennyiben kielégítik a Lambert-Beer törvény érvényességi feltételeit: a) szóró összetevőt nem tartalmaznak, b) az oldószer nem nyel el a vizsgált hullámhosszon, c) az abszorbens molekulák egymástól függetlenek és nem aggregálódtak, d) a beeső fényáram nem indukál reakciót a vizsgált molekulában, e) a beeső fény hullámhossztartománya szűkebb (vagy monokrom), mint a

vizsgált elnyelési tartomány. Ekkor egy adott hullámhosszon az  $(I_T/I_0)$  arányból az elnyelést (általában színt) okozó oldott anyag koncentrációja meghatározható. Ekkor  $(I_A)$  az anyag koncentrációjától, moláris abszorpciós együtthatójától és a folyadékban megtett fényúttól exponenciális mértékben függ. Utóbbi két paraméter a vizsgálatok során állandó marad, ezért az oldószert referenciaként alkalmazva az elnyelés csak a mérendő komponenstől fog függeni. Amennyiben  $(\epsilon)$  nem ismert, referencia oldatok elnyelésének ismeretében a mérendő oldatok koncentrációja interpolálási módszerrel meghatározható. Munkám során vizes metilnarancs festékoldatok koncentrációját transzmissziós módban, kvarc küvettában 1 cm fényút mellett, 100 ms integrációs idővel, deutérium és halogén fényforrással vizsgáltam, referenciaként desztillált vizet használtam. A kalibrációt ismert koncentrációjú, 0,1; 1; 2,5; 5; 7,5; 10 mg/l oldatsor 460 nm-en történő elnyelésének követésével végeztem, amely alapján a 10 mg/l standard festékoldat koncentrációcsökkenése számíthatóvá vált.

#### 4.4.1.3. *Diffúz reflexiós spektroszkópia*

Spekuláris (Fresnel-féle) reflexiónak nevezzük, ha a visszaverő felület tükör simaságú és követi a geometriai optika törvényeit, vagyis azon a fény beesési és visszaverődési szöge azonos. Diffúz reflexió esetén számos effektus, többek között abszorpció, áteresztés, belső reflexió, többszörös reflexió és szórás is megjelenik, ezért a diffúz reflexiónak nincs határozott iránya. A diffúz reflexiós spektroszkópiával mért színképekre ezek a tényezők mind hatással vannak, ezért amennyiben a mérendő anyagunk valós abszorbanciáját szeretnénk mérni, ezeket korrigálni kell. A korrekció a Kubelka-Munk intenzitásfüggvényre (34. egyenlet) konvertálással érhető el. Munkám során diffúz reflexiós spektroszkópiával 45 fokos beesési szögből, 225-800 nm tartományú megvilágítással mértem. A reflexiós spektrumokat egyes esetekben a 20. egyenlet szerint konvertáltam át Kubelka-Munk intenzitásfüggvényre, ahol  $(R_\infty)$  a végtelen mély réteg reflexiója (%-ban megadva),  $(K)$  az abszorpciós koeficiens, és  $(s)$  a szórási koeficiens.

$$F(R_\infty) = \frac{(100-R_\infty\%)^2}{2R_\infty\%} = \frac{K}{s} \quad 20)$$

#### 4.4.1.4. *Színmérés*

A színmérés feladata, hogy a fénysugarak által keltett színérzetet rendszerbe foglalja, és azt az érzettel arányosan számokkal jellemezze. Az érzékelt szín esetén kétfajta eredet különböztethető meg: visszavert (tárgyszín) és emittált (fényszín) szín. A szín műszeresen csak a színlátás feltételeit magába foglaló tényezők (fényforrás, tárgy, megfigyelő) szabványosítása, standardizálása mellett jöhet létre. Ezt a feladatot a CIE látja el, és jelenleg több különböző, érvényes és egymásba konvertálható szabványrendszer szerint is definiálhatunk színt (pl. RGB, CIE:1931, XYZ, Lab). A jellemezni kívánt színt annak telítettségével, világosságával és színárnyalatával jellemezhetjük, két szín csak mindhárom egyezőségekor tekinthető azonosnak. Vizsgálataim során diffúz reflexiós elrendezésben a foszforok és katalizátorok tárgyszínét, valamint a foszforok esetében tárgy- és fényszínét vegyesen vizsgáltam szabványos D65 és F11 fényforrások alatt CIE XYZ és Lab rendszerekben.

#### **4.4.2. Késleltetett fotolumineszcencia (foszforeszcencia) mérés**

A modern foszforok UV fény besugárzása közben intenzív fényemissziót mutatnak. Fényük a besugárzás megszűntével is megmarad, de jóval gyengébb fényintenzitással világítanak tovább, amit foszforeszcencia mellett utánvilágításnak (afterglow – AG) is nevezhetünk. Az emberi szem aktív pupilla adaptációval képes követni maximum 11 nagyságrendnyi fényintenzitás változást is [121], normál UV-Vis spektrométerek 3-6 nagyságrend különbséget képesek mérni (pl. az Ocean Optics USB 4000), de valós időben követni általában nem. A gyengülő fény intenzitásváltozását fotoelektron-sokszorozó cső (PMT) segítségével spektrofluoriméter elrendezésben mérhetjük, a helyes időfelbontás megválasztásával. A fotoelektron-sokszorozó erősítési faktora akár  $10^{10}$  nagyságrendű, időfelbontása akár 0,01 ns is lehet. Hátránya, hogy a fényemisszió spektrális eloszlási információját elveszítjük az érzékenyséért cserébe. A PMT-k jelét az idő függvényében egy relatív érzékenységi skálán követjük, amely hitelesített fénymérővel ellátva fénysűrűség ( $\text{cd/m}^2$ ) mérésére is alkalmas lehet. A foszfor fényintenzitásának csökkenését t ideig, a besugárzás megszűntével kezdődő időponthoz képest ( $t_0$ ) mérjük. Méréseim során a mintákat egységes megjelenésű Eppendorf csőben, 100 mg tömeg normalizáció mellett vizsgáltam, mivel a mintamennyiség befolyásolja a mérés eredményét. A mintatartón ablak szolgáltatja az egységes rálátási felületet, továbbá fényszűrők és fényszaggató berendezés biztosítja az eszköz több nagyságrenden átívelő detektálási képességét. A PMT anód és katód pólusának feszültségkülönbségét szabályos időközönként újramérve megkapjuk a feszültségeséssel arányosan a fényintenzitás csökkenését 1 másodperces időfelbontásban. Méréseimet Hamamatsu R928 fotoelektron-sokszorozó csővel (PMT), 1000 V előfeszítéssel, 400 nm LED fényforrással, optikai szaggatóval, optikai filterrel, 1 Hz adatgyűjtési sebességgel, egyedi szoftveres vezérléssel alkalmazva végeztem el.

#### **4.4.3. Röntgendiffraktometria (XRD)**

A röntgensugarak olyan elektromágneses hullámok, melyek jellemző fotonenergiája 100 eV – 100 keV közé esik. Diffrakciós vizsgálatokhoz csak a rövid hullámhossztartományba eső sugárzást alkalmazzuk, aminek a hullámhossza a 100 pm-es (1 Å) tartományba esik csakúgy, mint a legtöbb kristályos anyag rácsállandója, így megfelelő a kristályokon való elhajlási (diffrakciós) jelenségek előidézésére. A röntgen diffraktometriai mérés során a mérendő kristályra bocsájtott sugárzás az atomok elektronjain eltérül, a diffraktált hullámok egymással kölcsönhatásba lépnek, azaz interferálnak. Amennyiben az atomok szabályos elrendeződésűek és az interferáló sugarak közötti útkülönbség a hullámhossz egész számú többszöröse, akkor az erősítő interferenciának megfelelő sugárzást a beeső sugár adott szöggel való elhajlásaként is felfoghatjuk. Amikor a ( $\theta$ ) beesési szög eleget tesz a Bragg-egyenletnek, reflexiót tapasztalunk. A Bragg-egyenlet:

$$n \cdot \lambda = 2d \cdot \sin \theta \quad 21)$$

ahol ( $n$ ) a diffrakció rendje, pozitív egész szám, ( $\lambda$ ) a röntgen foton hullámhossza (nm), ( $d$ ) a kristállysíkok közötti távolság (nm), ( $\theta$ ) a reflexióhoz tartozó beesési szög (fok). A

diffraktogramon megjelenő reflexiók elhelyezkedése és intenzitása az anyag minőségéről és mennyiségéről, valamint a kristályok fázisainak, alkotórészeinek arányáról ad felvilágosítást. A röntgen diffraktometriás méréseket ~5 mg minta mennyiséggel végeztem. Vizsgálataimat Rigaku Miniflex II röntgen diffraktométerrel, Cu K $\alpha$  sugárforrással, ~20 mg mintamennyiséggel, 0D detektorral 1°/perc szkennelési sebességgel végeztem. A diffraktogramok kiértékelése az Xpowder szoftver és irodalmi adatok segítségével történt.

#### **4.4.4. Transzmissziós elektronmikroszkópia (TEM)**

A TEM bizonyos értelemben az optikai transzmissziós mikroszkópok analógja: egy megvilágító és egy képalkotó részből áll. Mivel a látható fény hullámhosszánál jóval rövidebb hullámhosszú és nagyobb felbontást biztosító sugárzás érhető el elektronnyalábok segítségével, látható fény helyett az anyagon áthaladó rugalmasan szórt elektronok felhasználásával kapunk képet. A fénymikroszkóphoz hasonló leképzési hibákkal rendelkezik, az eszköz teljesítőképességét ezek korrekciója határozza meg. A korrekció apertúrákkal és elektromágneses lencserendszerekkel történik. Az elektronnyaláb csak nagyvákuumban tud szóródás és abszorpció nélkül haladni, ezért lépcsőzetes vákuumrendszer és zsilipkamrás mintabevitel szükséges. A minta pozicionálását piezomotoros mozcátók végzik. A vizsgálataim FEI Tecnai G2 X-Twin transzmissziós elektronmikroszkóppal 200 kV gyorsító feszültséggel lettek elvégezve. A TEM vizsgálatokhoz a mintatartó gridre alkoholos szuszpenzióból cseppentettem fel a vizsgálandó részecskéket.

#### **4.4.5. Pásztázó elektronmikroszkópia (SEM)**

A SEM egy megvilágító és egy képalkotó részből áll, azonban fényforrása látható fény helyett a jóval nagyobb felbontást biztosító elektronnyaláb. Az elektronok szóródásának elkerülését többlépcsős vákuum rendszer biztosítja, a nyaláb pedig elektromágneses lencsékkel szabályozható. A SEM egy fókuszált (primer) elektronsugárral pontonként pásztázza végig a felületet, majd a felület egyes pontjaihoz az elektronnyaláb–anyag kölcsönhatásokból valamely detektorral begyűjtött fényesség információt rendel, a pontokról gyűjtött, időben eltolódott információt pedig végül egy képre építi össze – az elv azonos a katódcsöves képernyők működésével. A szekunder elektron kép (SEI) a felszín felső néhány nm-es rétegében az atomokon külső elektronhéjáról leszakadó és rugalmatlanul szóródó kis energiájú elektronok (<50 eV) alapján készül, amelyből szürkeárnyalatos, kontrasztos képet nyerünk. Mivel az elektronnyalábnak nem szükséges áthaladnia a mintán, a SEM-ben alkalmazott gyorsítófeszültség átlagosan 1-30 kV. Ugyanakkor, mivel az elektronok nem haladnak át a mintán, de csak részlegesen verődnek vissza, a vizsgálandó mintának elektromosan vezetőnek kell lennie. Ellenkező esetben a minta feltöltődik és a véletlenszerűen távozó elektronok lehetetlenné teszik a kép elkészítését. A SEM vizsgálatok előtt a vizsgálandó részecskéket vezető szénzalagba ágyaztam. A nem vezető részecskék vizsgálata esetén a mintákra ~4 nm réteg vastagságú Au/Pd ötvözetet porlasztottam RF-sputtering módszerrel. A minták így részlegesen vezetővé válva könnyen vizsgálhatóvá váltak. A vizsgálatokat Hitachi S4700 Type II téremissziós pásztázó elektronmikroszkóppal (SEM) 10 kV gyorsítófeszültséget alkalmazva végeztem el.

#### **4.4.6. Energia diszperzív röntgenspektroszkópia (SEM-EDS)**

Amennyiben kellően nagy energiájú elektronnyalábot állítunk elő, akkor az a minta anyagával kölcsönhatásba lépve karakterisztikus röntgensugárzást is fog gerjeszteni. A gerjesztés a pásztázó elektronnyalábbal történik, így a sugárzás eredete mintapozícióhoz is köthető. A SEM-et az így keletkező röntgensugárzás energiájának mérésére alkalmas detektorral felszerelve a morfológiai információ mellett így elemanalitikai információt nyerhetünk. Detektorként félvezető alapú szcintillátorok alkalmazhatóak, amelyekben a beérkező karakterisztikus röntgensugárzásból származó fotonok energia és gyakoriság szerint osztályozhatóak. A módszerrel csak bórnál magasabb rendszámú elemek mutathatók ki, elemarányok pontos meghatározására pedig csak a fluor elemtől képes. Az egyes atomokra jellemző kibocsájtott röntgenfotonok energiája egy szoftveresen tárolt adatbázisból kiolvasható. A pásztázott képpel szinkronizálva szoftveres utószínezéssel megjeleníthető az adott környezetben domináló atomi összetétel, de összesített spektrumként is lehetővé teszi az elemek azonosítását és a mintában egymáshoz képesti relatív arányuk meghatározását. Vizsgálataim során az EDS spektrumok felvételéhez SEM-hez kapcsolt Röntec X-Flash energiadiszperzív spektrométert (EDS) 25 kV gyorsító feszültséggel alkalmaztam.

#### **4.4.7. Röntgen fotoelektron spektroszkópia (XPS)**

A módszer sajátossága, hogy röntgenfotonos gerjesztéssel a minta atomjainak egy belső héjáról egy ún. törzselektron lök ki. Ekkor a besugárzott atom ionizálódik, ezt a folyamatot fotoionizációnak nevezzük. Az ionizáció során a távozott törzselektron hiánya miatt a megmaradt elektronok újrendeződnek, amely folyamatban egy magasabb energiájú elektron az üresen maradt alacsonyabb energiájú pozícióba relaxálódik. Ez a relaxáció a fotoelektron kilépésével egyidőben történik, így a relaxációs energia a kilépő fotoelektron energiájában megjelenik. A folyamat energiaegyenlete:

$$E = h\nu = E_i + E_k + \Phi_{sp} \quad (22)$$

ahol ( $h$ ) Planck állandó ( $J \cdot s$ ) ( $\nu$ ) frekvencia (Hz), ( $E_i$ ) Fermi szintre vonatkoztatott ionizációs energia (eV) ( $E_k$ ) a (gerjesztéssel) kilépő elektron kinetikus energiája ( $\Phi_{sp}$ ) a spektrométer kilépési munkája. ( $E$ ) értéke a keresett információ, az egy adott elemre és az adott elem aktuális oxidációs állapotára jellemző kötési vagy másképp ionizációs energia (binding energy), amelyet az ionizációs folyamat energetikájából határozzunk meg. Az elektronvonalak néhány eV-os eltolódása jelzi a kémiai környezet megváltozását, ideértve a vizsgált atom koordinációs számát, vagy oxidációs állapotát is. A módszer a vizsgált minta felszínének kémiai környezet- és elemanalízisére alkalmas, a minta legfelső 10-50 atomsoráról szolgáltat információt 25-1000  $\mu m^2$  területről. Mélységi elemzés néhány  $\mu m$  mélységig megvalósítható a felület ionmaratásával. A detektált elektronok energia/beütésszám relációjú spektrumáról mennyiségi információt is kiolvashatunk. Az általam bemutatott eredmények Specs típusú XPS-el készültek.

#### 4.4.8. Termolumineszcencia (TL)

A termolumineszcencia egy fizikai jelenség, amely során valamely előzetesen elektromágneses sugárzásnak kitett szilárd test kontrollált termikus aktiváció hatására fényt bocsát ki magából. A jelenséghez alapvetően szükséges, hogy az anyagban létezzen gerjesztett elektronok, amelyek metastabil állapotukban ragadtak, és nem léphetnek közvetlenül vissza az alap energiaállapotukba. Hő- (TL) vagy fényenergia (OSL) közlésével a metastabil állapotban ragadt elektronokat újra aktiváljuk, azok ismét gerjesztett állapotukba kerülnek, ahonnan fénykibocsájtás mellett relaxálódnak alapállapotukba. A közölt energia minőségétől függetlenül az elektron újraaktiválási energiája az alábbi képlettel számítható:

$$K = A * e^{-E_a/kT} \quad 23)$$

ahol (K) az elektron kiszabadulásának valószínűsége, (A) preexponenciális (frekvencia) tényező, ( $E_a$ ) az aktiválási energia (eV), (k) a Boltzmann állandó (J/K) és (T) a hőmérséklet (K). Foszforok esetében az újraaktiválás közben a csapdázott elektronok koncentrációja folyamatosan csökken fény kibocsájtása mellett, ezért a vizsgálat során a vizsgálat időtényezőjét is figyelembe kell vennünk. Ezen túl a fűtés nem pillanatszerűen, hanem időben elnyúltan történik, ezért a fűtés sebessége alapvetően befolyásolja az eredményünket, amely az összehasonlító vizsgálat során végig azonos fűtési sebesség alkalmazásával korrigálható. Amennyiben a mérés során a besugárzó forrás térben elkülönül a fűtő/detektáló pozíciótól, a nyert információ késettett lesz. A termolumineszcencia vizsgálatához épített eszközben a gerjesztő forrás lehet fény (kék, piros és UV LED), vagy radioaktív ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ , röntgen) forrás. A gyenge lumineszcenciát a fűtő és hőmérő résszel időben szinkronizált foton sokszorozóval detektálhatjuk. A mérés során a PL/AG módszerrel azonos vizsgálati szabályok érvényesek: fényszűrőket alkalmazunk a foton sokszorozó túlérzékenysége miatt, normalizálnunk kell a minta belátható felületét és tömegét is – ez utóbbi a minták rossz hővezetéséből adódó hőmérséklet/fényintenzitás szinkronizáció torzulás miatt is szükséges. Vizsgálataimat Risoe DA-20 automatizált TL/OSL lumineszcens kormeghatározó berendezéssel 9235QB15 PMT-vel, 770 V előfeszítéssel, BG3+ RG610 színszűrőket alkalmazva, 2 °C/s fűtési sebességgel végeztem. Vizsgálataim során a mérendő mintákat 1 cm átmérőjű acélcészékbe töltöttem pasztillázás nélkül. A mérés 20±1 mg mintamennyiségen történt, amely a csészét egyenletesen befedte. Az alkalmazott gerjesztő források: 1)  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$  béta sugárzó, 2,27 MeV maximális energiával, ahol a minta 7,5 Gy/min dózisteljesítményt nyel el. 2)  $^{241}\text{Am}$  alfa/gamma sugárforrás 5,49 MeV maximális energiával és 0,5 Gy/min dózisteljesítmény elnyeléssel. Az alfa részecskék szóródása miatt a vizsgálatokat 0,4 mbar vákuumban végeztem. 3) 0,07 W LED fényforrás 400 nm csúcsintenzitással, amely a mintára átszámítva ~210000 Gy/min. A radioaktív sugárzást hagyományosan a mintában elnyelt dózissal jellemzem, ugyanakkor minden esetben dózisteljesítményükből besugárzási időre is visszafejthetőek.



#### **4.4.9. Elektromos teljesítmény mérése (IVR)**

A villamos mérések alapja az Ohm törvény, amely kimondja, hogy egy passzív áramköri elem két rögzített pontja között mérhető feszültség és az átfolyó áram aránya lineáris összefüggést mutat, amely a jellemző elektromos ellenállás.

$$R = \frac{U}{I} \quad 24)$$

$$P(t) = U(t) * I(t) \quad 25)$$

ahol (R) az ellenállás ( $\Omega$ ), ami (U) feszültség (V) és (I) áram (A) hányadosa, valamint (P) pillanatnyi villamos teljesítmény (W), (t) időpillanatban. A mérés megvalósulásakor a mérendő áramköri elem (anyag, eszköz) két kijelölt pontján mérőfeszültségnek kell lennie, vagy mérőáramnak kell átfolynia. Ez származhat külső áramforrásból, vagy a mért áramköri elemből is, ebben az esetben a DIMM (digitális multiméter) „meter”, ha ezt a DIMM belső áramforrása biztosítja, ebben az esetben a DIMM „sourcemeter” eszköz. A DIMM így szükségszerűen befolyásolja a mért áramköri elemet, szisztematikus mérési hibát okozva, amely azonban legtöbb esetben elhanyagolható. A DIMM feszültség méréséhez mérőáramot, átfolyó áram méréséhez pedig mérőfeszültséget alkalmaz, amely lehet egyen- (DC) és váltakozó- (AC) áram is. Munkám során Keithley 2612A programozható digitális multiméter és tápforrást alkalmaztam, melynek névleges mérési tartományai: 10 pA– 1,5 A és 1  $\mu$ V– 20 V, 50 Hz időfelbontással, egyedi szoftveres vezérléssel. Vizsgálataim során a LED panelek folytonos és szakaszos fénykibocsájtását a panel áramellátásán keresztül szabályoztam. A szoftveresen meghatározott szünet időintervallumokban a panelt 0 V, a világító intervallumokban 12 V DC feszültséggel láttam el, miközben azon ~0,027-0,028 A áram folyt át.

#### **4.4.10. Dinamikus fényszórás (DLS) mérése**

A technika szuszpenziók vagy polimeroldatok részecskeméret-eloszlásának meghatározására irányul. A meghatározás alapja, hogy a Brown mozgás miatt a részecskéken a fény szóródásának intenzitása fluktuál, amely fluktuáció időbeni változását követjük a szuszpenzió egy kiválasztott térfogatelemébe fókuszált lézer fényforrás és egy digitális korrelátor segítségével. A nem ülepedő részecskék Brown mozgása annál gyorsabb, minél kisebb a méretük. A korreláció mértéke így ismert viszkozitás mellett, állandó hőmérsékleten a vizsgált időtartamtól és a részecskék méretétől függ. Fix időtartamú mérés esetén a növekvő részecskemérettel a szóródás intenzitásváltozásból mért jelek korrelációváltozása lassabb.

#### **4.4.11. Számítási és modellezési módszerek**

Általános igény bármely anyag bármely tulajdonságára nézve, hogy a nyers, hosszú adatsorokat egyszerűsítsük, hogy azok könnyedén összehasonlíthatóak vagy egyszerűen szemléltethetőek legyenek. Erre egy lehetséges megoldás az adatsor egy kiemelt elemének használata, amely az adatsort reprezentálja. Ez alkalmazható amennyiben az egyéb információk elvesztése nem releváns számunkra (pl. spektrum csúcspontja, ha a spektrum nem változik). Ha az említett adatvesztés jelentősen befolyásolná a kiértékelhetőséget, illesztett modelleket

alkalmazhatunk, amelyek a teljes adatsorról adnak egy egyszerűsített jellemzést, de természetesen adatvesztés ezekben is előfordul (pl. görbe matematikai modellje). Egyes modellek nem magát a mért információt hivatottak jellemezni, hanem mélyebb, származtatott tulajdonságokra következtetnek (pl. kinetikai modellek)[122].

#### 4.4.11.1. Foszforeszcencia profilok matematikai jellemzése

A foszforok egyik legfontosabb tulajdonsága a foszforeszcencia profiljuk minősége. A profil bemutatása szükségszerűen terjedelmes lenne, de modellekkel számszerűsíthető. A foszforok utánvilágító képességének reprezentálása többféleképpen is történhet, azonban minden módszernek megvan a maga hátránya. Az irodalomban fellelhető módszerek:

- A foszfor fényintenzitásának megadása egy adott időpillanatban. Ez a besugárzás megszűnésétől eltelt idő ( $y \text{ mcd/m}^2 - x \text{ min}$ ), vagy egy határérték elérési ideje lehet ( $x \text{ min}$ ), amely határérték általában az emberi szem érzékenységi határa ( $0,32 \text{ mcd/m}^2$ ). A modell előnye, hogy abszolút összehasonlíthatóságot biztosít. Hátránya, hogy egyáltalán nem jellemzi a foszforeszcencia profilt és csak szabványosított eljárásban, ritka eszközökkel határozható meg.
- A foszforeszcencia fényereje általában nyomott exponenciális ütemben csökken, így exponenciális görbék összegével jellemezhető. Összehasonlításra csak azonos műszerrel felvett adatsorok alkalmasak, de bármely egyszerű eszközzel felvett adatsor jellemezhető. A helyesen felállított matematikai modell alapján a profil számszerűsíthetővé válik, és a teljes foszforeszcencia profil visszafejthető, valamint egyes töltéshordozók élettartamára is következtethetünk.
- A foszforeszcencia fényintenzitása integrálható megadott időpontok között. A módszerrel egyszerűen jellemezhető egy foszfor kapacitása. A módszer hátránya, hogy elveszik az idő szerint várható intenzitás információja, és az integrált intenzitás, mint mérőszám értéke jóval nagyobb a kezdő időpont közelében erősebb intenzitású, mint a hosszútávon jobban teljesítő foszforok esetén.

Munkám során mindhárom módszert alkalmaztam. A matematikai modellezés a felvett foszforeszcencia profilok jellemzésére a következőképpen alakul:

$$I = \sum_{i=1}^n A_i * e^{t/\tau_i} \quad 26)$$

ahol (I) a fény intenzitása, (e) exponenciális függvény, ( $A_n$ ) a pre-exponenciális tényező, (t) az idő (s), ( $\tau_n$ ) pedig az adott exponenciállissal jellemezhető folyamat élettartama (decay time, s). A modell megalkotásakor a könnyebb összehasonlítás érdekében az intenzitást 0-1 skálára normalizáljuk, mert a kinetikai információt a skálázás nem befolyásolja. A hosszan elnyúló fénykibocsájtásról feltételezzük, hogy többféle egymáshoz hasonló, de nem egyenértékű töltéstranszfer folyamatból tevődik össze. Ezek részben egymást követve, részben egymással párhuzamosan zajlanak és biztosítják a fénykibocsájtást. A modell elméleti összehasonlító (és

nem abszolút) közelítést ad arról az időről, ameddig egy adott részfolyamat tart, és ezáltal arról is, hogy mikor válik a következő részfolyamat az emissziót legjobban meghatározó elemmé. Feltételezhető, hogy minden részfolyamatban egy töltéshordozó adott eséllyel felszabadul és adott eséllyel fotonkibocsájtással relaxálódik. Azonban a részfolyamatok eltérhetnek a töltéshordozó felszabadulásának gyakoriságában, aktiválási energiájában, térbeli pozíciójában a lumineszcencia centrumhoz képest, a töltéstranszfer módjában és a relaxáció sikerességének arányában. A matematikai modellekben az adott domináns részfolyamatban résztvevő töltéshordozók mennyiségét az ( $A_n$ ) pre-exponenciális tényező jellemzi. Azt az időt, amely alatt a részfolyamat dominánsan megvalósul más részfolyamatokhoz képest, a ( $\tau_n$ ) lecsengési idő (s) adja meg. Az összeadott exponenciálisok száma a modellezett utánvilágítási profil időtartamától és annak felbontásától is függ, így fluoreszcencia és foszforeszcencia modellezésére is alkalmas, de csak az azonos idő/exponenciális szám relációval alkotott modellek összehasonlíthatóak egymással. Tapasztalati úton megállapítottam, hogy 1 s felbontás mellett a követett időtartam és az optimálisan modellezhető exponenciálisok száma az M3. táblázat szerint alakul, amely 99 %-os pontossággal visszaadja az eredeti görbét (M2. ábra).

#### 4.4.11.2. Töltéshordozók csapdázási paramétereinek számítása

Nyers TL adatokból csak a foszfor kapacitására és egy hozzávetőleges aktiválási energiára következtethetünk, de a helyes modell megválasztásával kiszámíthatjuk a csapdázott töltéshordozókra legjellemzőbb, de egymástól nem független paramétereket, amelyek: az aktiválási energia, a rekombináció kinetikai rendűsége, a kapacitással összefüggő töltéshordozó-koncentráció, és a töltéshordozók rekombinációjának frekvenciája. A legegyszerűbb modellek a TL görbe alakját veszik alapul. A tartós foszforok esetén a legjellemzőbb az első- és másodrendű közötti átmeneti jellegű rekombinációs kinetika, amely felírható az általános (general order – GO) vagy a kevert (mixed order – MO) modellel. Ezek közt a különbség, hogy a MO kinetika figyelembe veszi a töltéshordozók által elfoglalt csapdahelyek arányát az összes elméleti csapdázó pozícióhoz képest. A stroncium-aluminát foszforok általánosságban a GO kinetikát követik, ezért a számításokat ezzel a modellel végeztem. A GO kinetikai folyamatokkal lezajló foszforeszcenciából származó TL görbék a 27-28. egyenletekkel írhatóak le, amelyek  $b=1$  és  $b=2$  esetén az első- és másodrendű kinetikával lejártszódo modellt adják vissza.

$$I = -\frac{dn}{dt} = s'n^b e^{\left(\frac{-E}{kT}\right)} \quad (27)$$

$$I = s'n^b e^{\left(\frac{-E}{kT}\right)} \left[ \frac{(b-1)s'n_0^{b-1}}{\beta} \int_{T_0}^T e^{\left(\frac{-E}{kT'}\right)} dT' + 1 \right]^{\frac{b}{b-1}} \quad (28)$$

A 26-27. egyenletekben (I) a TL intenzitás (tetszőleges egység), (n) töltéshordozó populáció ( $1/\text{cm}^3$ ), (t) idő (s), ( $s'$ ) pre-exponenciális tényező (1/s), amely összefügg az (s) frekvenciafaktorral (1/s), (E) aktiválási energia (eV), (k) Boltzmann állandó (eV/K) (T) hőmérséklet (K), (b) a rekombináció kinetikai rendje (a.u.) és ( $\beta$ ) fűtési sebesség (K/s). Az összefüggés az ( $s'$ ) és az (s) elméleti frekvencia faktorok közt:  $s' = s/N^{(b-1)}$ , valamint az  $s'' =$

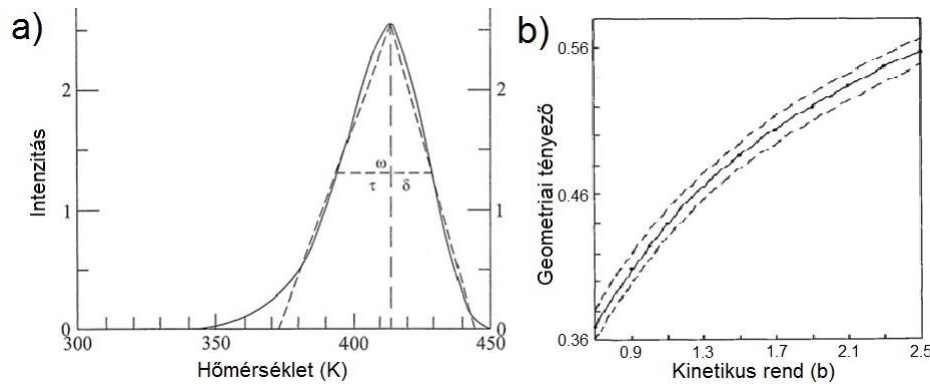
$s'n_0^{b-1}$  további egyszerűsítés is előfordul. Az irodalomban legelterjedtebben a fentebb említett egyenletek empirikusan egyszerűsített Chen-féle GO modelljeivel találkozhatunk, egyszerű kivitelezésük és számításuk miatt. A Chen-modell a TL görbék alakja és csúshőmérséklete alapján egy görbére egy jellemző értéket ad minden meghatározható paraméterből. A Chen-módszer alkalmazásának feltétele a gerjesztési és rekombinációs folyamatok kinetikai rendjének hozzávetőleges ismerete, amelyre azonban a görbe alakjából közvetlenül következtethetünk. Mivel Chen szerint a TL görbék alakja közvetlen összefüggést mutat a kinetikai renddel, ezért az egyenletekben az külön nem szerepel.

$$E = \left\{ [2.52 + 10.2(\mu_g - 0.42)] \left( \frac{k_b T_m^2}{\omega} \right) - 2k_b T_m \right\} \quad (29)$$

$$n_0 = \omega * \frac{I_m}{\beta * [2.52 + 10.2(\mu_g - 0.42)]} \quad (30)$$

$$FOM = \frac{\sum(y_i - y_f)}{\sum y_i} * 100 \quad (31)$$

Chen egyszerűsített modelljében ( $\mu_g$ ) a TL görbe alakjának tényezője, ( $T_m$ ) a csúcs intenzitásának hőmérséklete (K), ( $I_m$ ) a maximális intenzitása, ( $\omega$ ) a félérték szélessége, és ( $n_0$ ) a kezdeti töltéshordozó koncentráció ( $1/\text{cm}^3$ ). A  $\mu_g$  faktor a 18. ábrán látható adatokból,  $\tau/(\tau+\delta)$  arányból adódik, és empirikusan összefüggés mutatható ki  $\mu$  és  $b$  között.



18. ábra A Chen-féle görbealak módszerhez szükséges felvett adatok és az alak tényező összefüggése a kinetikus renddel

A TL görbék egyes esetekben jól láthatóan több görbéből adódnak össze. Dekonvolúció után ezekre is alkalmazható a Chen-modell, de az illesztett görbék száma nagymértékben befolyásolja a paraméterek értékeit. Emiatt a TL görbék dekonvolúciója nem hajtható végre kizárólag matematikai alapon, hanem a felbontott görbék alakját a lehetséges valós paraméterekhez igazító szoftver szükséges. Dekonvolúció esetén a felbontott görbék összege nem lesz teljes mértékben egyező az eredeti görbével, az eltérés mértékét az illesztés jóságával (figure of merit – FOM) adhatjuk meg (31. egyenlet). Összehasonlítás csak minden esetben azonos görbeszámra fejtett dekonvolúció esetén valósítható meg. Munkám során az ingyenes TLAnal 1.0.3. szoftvert alkalmaztam (a 29-31. egyenleteket alkalmazva) a TL görbék elemzéséhez.

#### 4.4.11.3. Befektetett őrlési energia számítása

Az őrlés során az őrlendő anyaggal energiát közlünk, amely hatására az aprózódik. Az őrlés során számos paramétert befolyásolhatunk, ekkor a változtatott paraméter és az aprózódás mértéke között összefüggést állíthatunk fel. Azonban az őrlés során egy paraméter megváltozása nem közvetlenül, hanem a befektetett energiasűrűsége és a kumulált energián keresztül befolyásolja az aprózódás mértékét. Mivel nem lehet közvetlenül mérni az anyagnak átadott energiát, szükségessé válik a befektetett energia mennyiségének számítása az ismert paraméterek alapján. Erre legalkalmasabb a bolygó golyósmalom geometriai elrendezését is figyelembe véve a Burgio-Rojac modell, ami a malomban egy golyó és az őrlendő anyag közti energiáttranszfert határozza meg a 32. és 33. egyenletek alapján [123-125].

$$\Delta E_b = \frac{1}{2} \varphi_b K \left( \rho_b \frac{\pi d_b^3}{6} \right) \omega_p^2 \left[ \left( \frac{\omega_v}{\omega_d} \right)^2 \left( \frac{d_v - d_b}{2} \right)^2 \left( 1 - 2 \frac{\omega_v}{\omega_d} \right) - 2r_p \left( \frac{\omega_v}{\omega_d} \right) \left( \frac{d_v - d_b}{2} \right) - \left( \frac{\omega_v}{\omega_d} \right)^2 \left( \frac{d_v - d_b}{2} \right)^2 \right] \quad (32)$$

$$E_{cum} = \frac{\Delta E_b \times v_t \times t}{m_p} \quad (33)$$

A Burgio-Rojac energiáttranszfer egyenletben ( $K$ ) a malom geometriai faktora, ( $\varphi_b$ ) az akadályozási tényező, ( $\rho_b$ ) az őrlőgolyók sűrűsége ( $\text{g/cm}^3$ ), ( $d_b$ ) az őrlőgolyók átmérője (mm), ( $d_v$ ) az őrlődény átmérője (mm), ( $\omega_p$ ) és ( $\omega_v$ ) a bolygóműves golyós malom tárcsájának és őrlődényének forgási sebessége (rpm), és ( $r_p$ ) a tárcsa és az őrlődény forgástengelyei közötti távolság (mm). A kumulált energia modellben ( $E_{cum}$ ) az anyag által elnyelt összes energia ( $t$ ) idő (s) alatt, ( $v_t$ ) a becsapódási frekvencia (1/Hz) és ( $m_p$ ) az őrlendő anyag tömege (g) az őrlődényben [123, 126]. Munkám során a 31-32. egyenleteket alkalmazva határoztam meg a foszforok őrlése során befektetett energiát.

#### 4.4.11.4. Félvezető tiltottsáv szélességének meghatározása

Az optikai tiltott sáv szélesség (BG) meghatározása azon alapul, hogy az anyag folytonos jellegű elnyelést mutat a tiltott sáv optikai BG határenergiája felett, amely anyagi tulajdonság függő. A Kubelka-Munk egyenlet empirikusan korrigálja az anyag és fény interakciójakor a felszínen és mélyebb rétegekben lejátszódó elnyelési és szóródási folyamatok hatásait, végeredményben egy elméleti, végtelen mély (>3 mm) rétegekből származó reflexiós színeképet, a Kubelka-Munk intenzitásfüggvényt definiálva (20. egyenlet). Az intenzitásfüggvényt a fotonok energiájának függvényében ábrázoljuk direkt tiltott sávú félvezetők esetén  $[F(R_\infty) * E]^2$  vs  $E$ , indirekt tiltott sávú félvezető esetén  $[F(R_\infty) * E]^{1/2}$  vs  $E$  ábrázolásban. Egyes esetekben a hatványkitevő egyéb értékeket is felvehet. Az ábrán a BG várható határenergiájára mutató görbének egyenes szakaszára egyenest illesztve, a metszéspont az X tengellyel megadja az optikai BG értékét, (például 63.a ábra) vagy az az illesztett egyenes egyenletéből is kiszámítható.

## 5. Eredmények és értékelésük

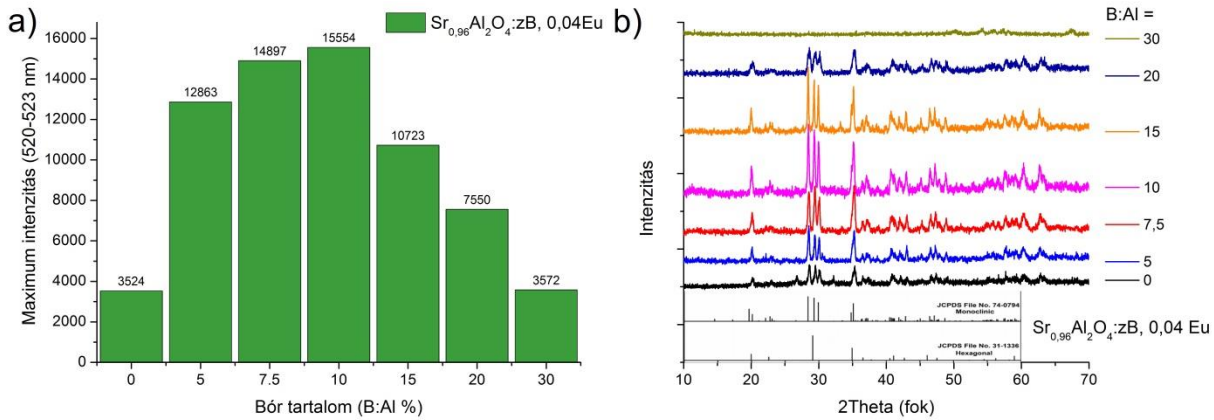
### 5.1. A stroncium-aluminátok szintézisének optimalizálása

#### 5.1.1. Az optimális bór flux tartalom meghatározása

Irodalmi adatok alapján ismert tény, hogy mindkét stroncium-aluminátban a flux többszörös szerepet tölt be: dópoló, kristályosítást segítő és homogenizációs szerepe is van[127]. Segítségével tiszta olvadáspontjukhoz képest (10. ábra) jóval alacsonyabb hőmérsékleten (1200 °C-on) előállíthatunk jó minőségű stroncium-aluminátokat. Külön-külön mindkét foszforhoz a bór alapú flux anyagok bizonyultak a leghatékonyabbnak [29, 128-131]. A flux adagolás makroszkopikus, véletlenszerű megjelenésű részecskéket eredményez[132]. Alternatív homogenizációs módszerekkel, flux nélküli szintézissel gömb alakú részecskék is előállíthatóak[132]. Kísérleteimben a legjobb lumineszcens hatásfok eléréséhez optimális flux arányt kerestem mindkét stroncium-alumináthoz. Az optimalizálás során a teljesítmény legegyszerűbb mérőszámaiként az előállított stroncium-aluminátok fotolumineszcenciáját (PL) és kristályosságát vettem figyelembe, mivel ezek közvetlenül összefüggenek a várható foszforeszcencia kapacitással is. Az optimális bórtartalom meghatározásához a bórt a sztöchiometrikus mennyiségén felül adagoltam, mivel a sztöchiometrikus arányok folyamatos eltolódása a bórtartalom növekedésével ismeretlen hatással járhat. Ezen kívül nem alkalmaztam ko-dópoló komponenseket sem, mivel az jelentős hatással bíró tényező, és a kísérlet komplexitását túlzottan növelte volna. Az optimalizáló kísérletekhez egységesen az irodalomban szélesebb körben elterjedt szilárd fázisú homogenizációs eljárást alkalmaztam.

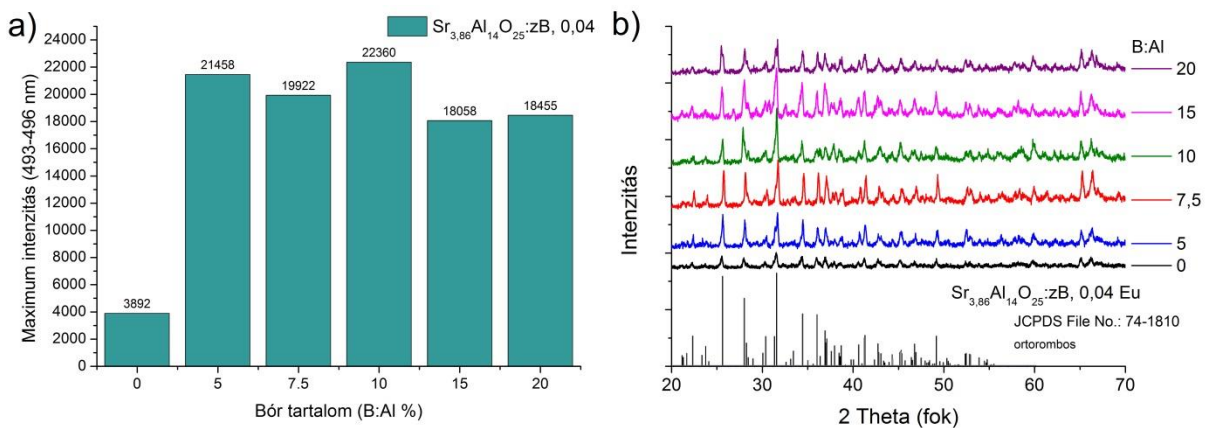
Kísérleteimben SA2 E4 összetételt alkalmazva B:Al 0-30% összetétel határok közt kerestem az optimumot[129, 133]. Az SA2 E4 foszforok esetén a B:Al 10 at.% adalékolás adta a legmagasabb PL intenzitást, a flux nem befolyásolta a spektrumot egyéb módon(M4. ábra). Ennél az aránynál kevesebb és több flux alkalmazása is fokozatosan romló teljesítményt biztosított (19.a ábra). Részleges kristályosodás flux nélkül is végbement, de az SA2 E4 termék csak részlegesen jött létre, jelentősebb mértékben egyéb stroncium-aluminát rokon vegyületekből álló szennyező fázisok keletkeztek. A túlzottan magas flux tartalom egyértelműen akadályozta a kristályosodást (19.b ábra). SEM felvételek alapján feltételezhető, hogy magas bórtartalom esetén a  $Sr^{2+}$  és  $Al^{3+}$  egy magas bórtartalmú amorf, üveges fázisba oldódnak. Az észlelt kevés makroszkopikus, kristályos részecske egyértelműen nem az SA2 E4 foszfort definiálja (M3. ábra). Ezt a feltételezést alátámasztani látszanak a röntgen diffraktometriás mérések is (19.b ábra). 5-15 at.% bórtartalmat alkalmazva a kristályosság mértéke közel azonosan alakult, egyértelműen magas bórtartalmú kristályos fázis nem keletkezett. Ebből azt a következtetést vonhatjuk le, hogy megfelelő mennyiségben adalékolva a bór flux kis részben beépül az SA2 és SA14 foszforok szerkezetébe, kristályos mellékfázisokat nem alkot[129]. Ellenben a SEM felvételek (M3. ábra) alapján megállapítható, hogy a be nem épülő bór egy üveges, amorf fázisú bevonatot képez a részecskék körül, a kristallitok jelentős aggregációját okozva. Az eredmény

összeegyeztethető azzal a kísérleti ténnyel, hogy alacsony fluxmennyiséggel vagy flux nélkül a keletkező részecskék kisebbek és kevésbé aggregáltak[132, 134].



19. ábra SA2 foszfor a) PL intenzitásmaximumai, b) SA2 foszfor kristályosságának változása a bór flux arányától függően

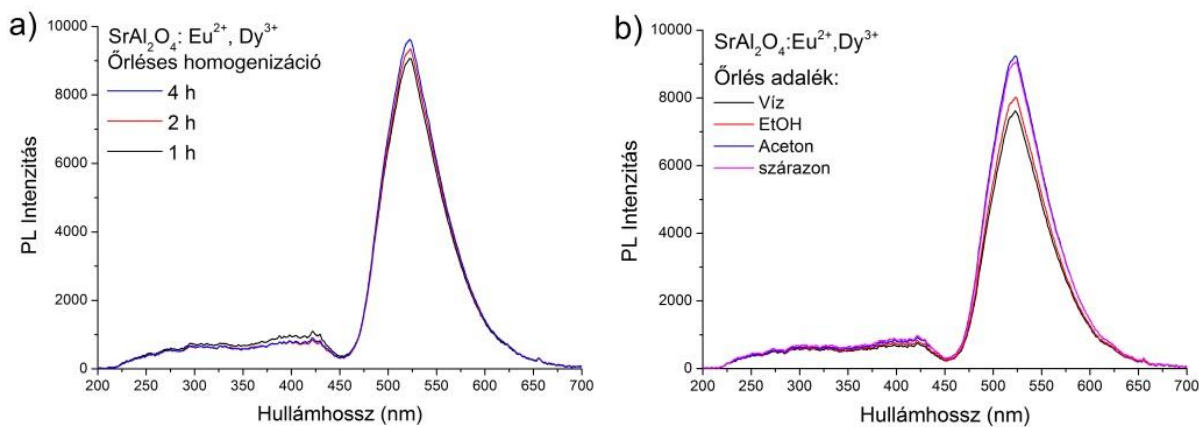
Az SA14 E4 optimalizációja során az SA2 E4 eredményei alapján szűkített B:Al 0-20% tartományban kerestem az ideális összetételt[131, 133]. Az SA14 E4 PL intenzitásában és kristályosságban is az SA2 E4 foszfortól eltérő, kevésbé fluxérzékeny tendenciát mutatott. Spektrális eltérés szintén nem következett be a flux hatására(M4. ábra). A PL intenzitásmaximum 10% B:Al aránynál volt megfigyelhető, de ettől az ideális aránytól eltérve széles határok között (5-20 %) közel azonos PL intenzitás volt elérhető (20. ábra). Az SA14 E4 magas flux toleranciája kristályosságában is megmutatkozott: az 5-20% B:Al arányok között kristályosságban érdemi eltérés, vagy mellékfázis nem látható(20. ábra). Az SA14 flux toleranciájának mértékét mutatja, hogy Luitel és mtsai. jóval magasabb (40%) B:Al arányok mellett is sikeresen állítottak elő SA14 foszforokat[131]. Az SA14 – az SA2 foszforhoz hasonlóan – részleges kristályosodást mutatott bór flux jelenléte nélkül is, jelentősebb szennyező fázisok jelenléte nélkül. Az SA14 részecskék megjelenésükben az SA2 foszforéhoz rendkívül hasonló, flux réteggel fedett aggregátumok, ezért azok nem kerülnek külön bemutatásra.



20. ábra Az SA14 foszfor a) PL intenzitásmaximumainak alakulása a bór flux mennyiségének hatására. b) Az SA14 foszfor XRD reflexiók mintázatainak alakulása a bór flux mennyiségének hatására

### 5.1.2. Az optimális szintéziskörülmények meghatározása

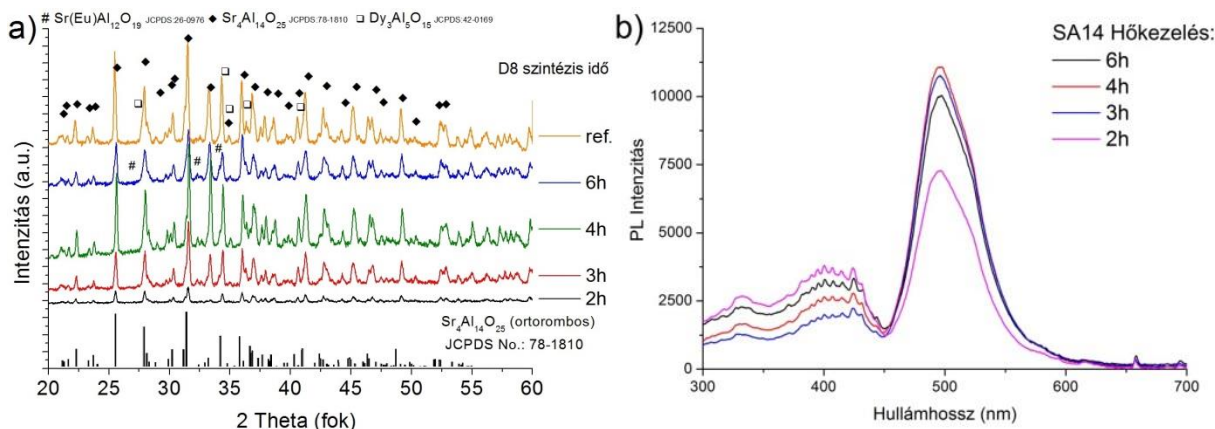
Az irodalomban hangsúlyos a különböző homogenizációs módszerek eredményének bemutatása, összehasonlításuk azonban ritka[3]. Az irodalomban a legkedveltebb módszer a szilárd fázisú őrléses eljárás. Azonban nem lelhető összehasonlító adat optimális őrlési időről, fordulatszámról, energiáról, vagy maximális őrlhető mennyiségről sem. A jobb homogenitás – jobb foszfor minőségi párhuzam ugyanakkor feltételezhető[66, 135]. Tapasztalati úton a 80 ml-es  $\text{Si}_3\text{N}_4$  őrlőedényben a maximális jól homogenizálódó prekursor mennyiség 3 g-nak adódott, leginkább a  $\text{SrCO}_3$  állaga miatt. Az őrlés idejének emelkedésével feltételezhető, hogy a prekursor homogenizációja növekszik, de az SA2 D8 foszfor esetében 1 óra őrlés után ez az előny a végtermékre nézve már jelentéktelen volt. Tehát az őrlést felesleges ennél hosszabb ideig folytatni (21.a ábra). Az őrlés során alkalmazhatóak adalékanyagok is, amelyek egyes esetekben hatékonyabbá tehetik a homogenizációt. Az SA2 D8 foszfor prekursorának őrlésekor 10 ml víz, acetone és EtOH hozzáadását teszteltem. A víz az őrleményt enyhén iszapossá tette. Az EtOH és acetone nem okozott iszaposodást, mivel az őrlés során keletkező hő által nagymértékben gázneműsödtek, ugyanakkor az őrlemény erősebb letapadását eredményezték az őrlőedény falához. Ezáltal az őrlemény kezelése nehezebb volt a száraz őrléshez képest. A 21.b ábrán látható, hogy a végtermékre egyértelműen kedvezőtlen hatással volt az iszaposodás, a nem iszaposító adalékok befolyása pedig jelentéktelen.



21. ábra a) Az SA2 foszfor fotolumineszcenciájának alakulása a prekursor homogenizációs idejének és b) adalékanyagainak függvényében.

Az irodalomban SA2 és SA14 foszfor előállításához szükséges hőkezelés paraméterei hozzávetőlegesen: 1200-1350 °C hőmérséklet, 5-10 V/V%  $\text{H}_2/\text{N}_2$  atmoszféra, és 2-8 óra szintézisidő[135, 136]. Munkám során az SA14 foszfort különböző szintézisidőkkel előállítva megállapítottam, hogy 2 óra nem elegendő; ezidő alatt a foszfor kristályszerkezete már kialakul, de a kristályosodás tökéletlen marad (22.a ábra). A kristályosodási folyamat 3-4 óra alatt megfelelően végbement, a Scherrer módszerrel számítva ~80-100 nm átmérőjű kristallitok keletkeztek. A 6 órás szintézissel már ismét kisebb (~70-80 nm) kristallitokat és szennyező fázisok megjelenését észlelhetjük (M4. táblázat). A SA14 D8 termékek PL intenzitásai a kristályossági paraméterekkel párhuzamosan alakultak, 4 óra szintézisidő optimumot mutattak.

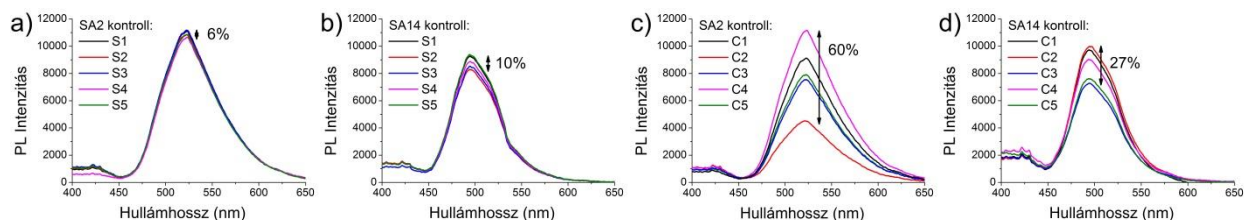




22. ábra Az optimális szintézisidőhöz kötött a) kristályossági paraméterek alakulásának követése XRD reflexiók mintázat és b) PL spektrum alapján az SA14 foszforon

### 5.1.3. Az őrléses és égetéses homogenizációs eljárások hatásának összehasonlítása

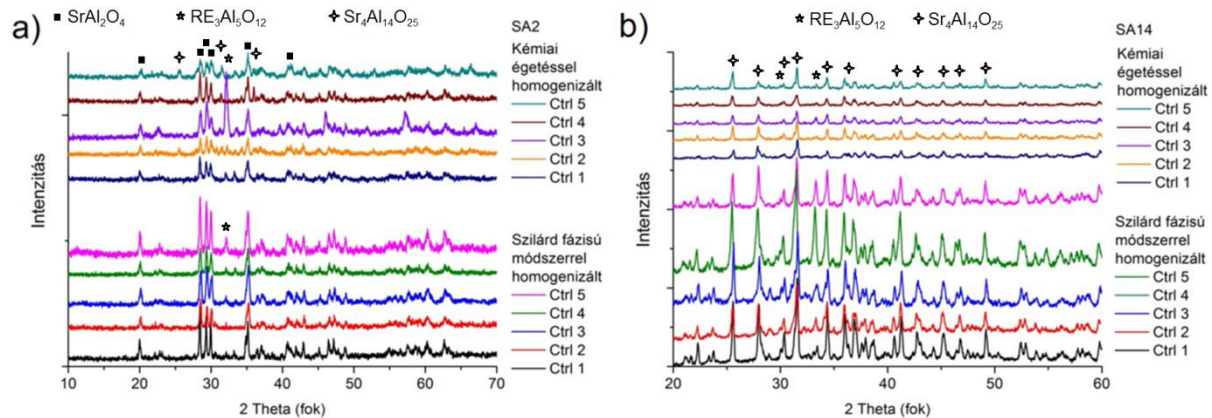
Az irodalomban számos homogenizációs módszer lelhető fel a stroncium-aluminátok prekursorainak előállítására[38, 134, 137, 138](részletesebben: 2.4.3.1. fejezet). A módszerek eredménye a homogenizáció mértékében és a hőkezelésre váró homogenizált prekursor jellegében (egyből végtermék, átkristályosodik, van kiegészítő komponense, stb.) különbözik. A keletkező foszfor kristályossága és mérete függ a prekursor szemcseméretétől, így a különböző módszerekkel előzetes részecskeméret-manipulációra van lehetőségünk[139].



23. ábra PL spektrumok: a) SA2 D8 és b) SA14 D8 foszforok szilárd fázisú homogenizációval készült prekursorukból. c) SA2 D8 és d) SA14 D8 foszforok folyadékfázisú égetéses homogenizációval készült prekursorból.

A kémiai égetéses eljárás nagyban eltér a többi módszertől abban, hogy az égetés után egy kristályos, oxidált aktivátorral rendelkező stroncium-aluminát jön létre, míg más módszereknél ténylegesen prekursor (oxid, karbonát, szerves komplex) vegyületekből indítjuk a kristályosodást. Az égetett stroncium-aluminát önmagában átkristályosodik a hőkezelés során, ezért a kristallitok nem nőnek olyan mértékben, mint a normál prekursor olvadáskor. Így akár (de nem feltétlenül) szubmikronos részecskéket eredményező szintézis is megvalósítható. Kutatásom során a két legnépszerűbb (szilárd fázisú és égetéses) homogenizációs módszerrel állítottam elő SA2 D8 és SA14 D8 foszforokat. A vizsgálat során a homogenizációs módszerek megbízhatóságáról szerettem volna képet kapni. Ennek érdekében 5-5 mintát készítettem

egyforma körülmények közt, mindkét módszerrel, mindkét foszfor esetében. Az SA2 és SA14 foszforok esetében is az égetett mintákkal volt elérhető a legmagasabb PL intenzitás, feltehetően a nagyobb emitáló felületről és kisebb kristallitméretből adódóan. Ugyanakkor a különbség minimális volt a szilárd fázisban homogenizált mintákhoz képest. A keletkezett végtermékek eredményeit figyelembe véve mindkét foszfor esetében a szilárd fázisú őrlés jóval megbízhatóbbnak bizonyult az égetéses módszernél. A végtermékek PL intenzitásainak legnagyobb eltérése SA2 D8 esetén 6%, SA14 D8 esetén 10% volt. Ez az eltérés az égetett mintákkal SA2 D8 esetén 60%, SA14 D8 esetén 30% volt (23. ábra). A szilárd fázisú homogenizáció során az eltérés a kemence hőmérsékleti inhomogenitásából, a prekursor homogenitásbeli eltéréseiből és műszeres mérési hibából adódik össze. Az égetéses homogenizáció esetében ezek mellett a jelentős eltérés feltehetően az égetéses reakció intenzív, nehezen kontrollálható jellegéből is adódik. Mivel az égetés során közvetlenül stroncium-aluminát jön létre, amely a hőkezelés során már csak keveset változik, a hirtelen reakció eredménye közvetlenül érvényesül a végtermékben[140].

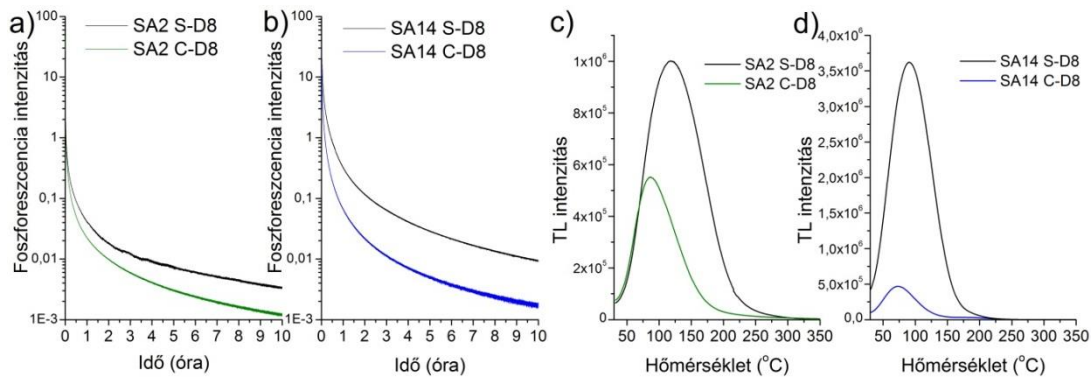


24. ábra Az a) SA2 és b) SA14 foszforok XRD reflexiós mintázatai a homogenizációs eljárás kontroll kísérletben

A különböző homogenizációs módszerekkel készült foszforok kristályosságát összehasonlítva (24. ábra) látható, hogy az égetéses homogenizációval készült minták kristallitjai kisebbek mindkét foszfor esetében. Mindkét foszfornál, mindkét homogenizációs módszerrel, a főfázis mellett szennyező LnAG mellékfázisok ( $\text{RE}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ,  $\text{RE} = \text{Eu}, \text{Dy}$ ) is megjelentek, egyes esetekben jelentős mértékben. A szennyező fázisok jelenléte a foszforok PL intenzitását károsan befolyásolta, ugyanakkor látható, hogy ez nem egyedül felelős a PL intenzitás szórásáért. Az SA2 foszfor esetében a szennyező fázis viszonylag kis mennyiségben és egyenletesen jelent meg a szilárd fázisban homogenizált mintákban, de nagy szórással az égetett mintákban. Az SA14 esetében fordított helyzet állt elő. A tendencia tehát azt mutatja, hogy nagyobb kristallitok mellett a szennyező fázis jelenléte csak kis mértékben befolyásolja a foszfor PL intenzitását. Alacsonyabb kristályosságú minták esetében ez a befolyás jelentősen nagyobb, ezáltal az égetett minták jóval kitettebbek a szennyező fázis hatásának. A kétféle homogenizációs módszer eredményeképpen bár a foszforok kristallitjainak mérete jól látható

eltérést mutatott, a foszforok részecskéinek mérete nem különbözött jelentősen: azonos fluxtartalom mellett hasonlóképpen aggregálódott részecskék keletkeztek (M5. ábra).

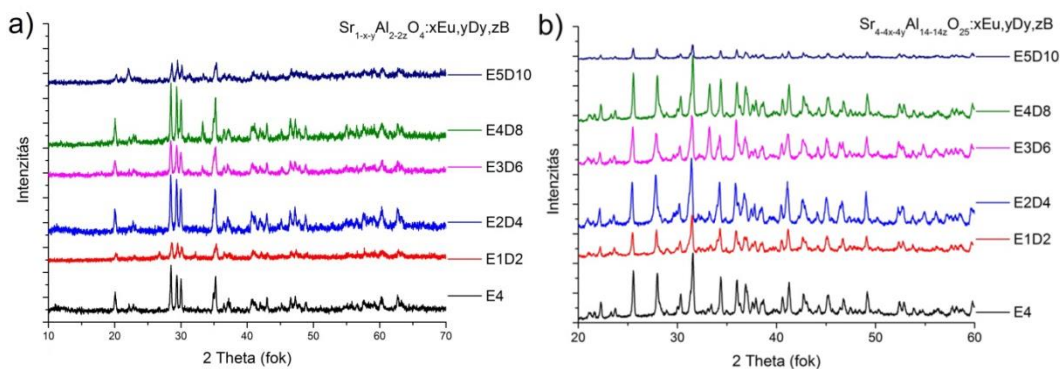
Kiválasztva a mindkét módszerrel homogenizált minták közül a legintenzívebb SA2 D8 és SA14 D8 mintapárt, azok foszforeszcencia teljesítményét is vizsgáltam. A 25.a-b ábrákon látható, hogy a kristallitok mérete jelentősen befolyásolta a foszforeszcencia teljesítményt. A kisebb kristallitmérettel mindkét foszfor foszforeszcencia kapacitása csökkent. Ez arra utal, hogy a foszfor gerjesztett állapotában a teljes kristallitra kiterjedő csapdázási-rekombinációs rendszert alkot. A kémiai égetéssel létrehozott foszforok foszforeszcencia kapacitásának alakulása azt mutatja, hogy az aggregátumok már nem vesznek részt a csapdázási-rekombinációs folyamatokban, az csak a kristallit határáig érvényesül, mivel a szintézis során a kisebb kristallitok is jelentős mértékben aggregálódnak[141]. A TL vizsgálatok (25.c-d ábrák) alátámasztották, hogy mindkét foszfor égetéssel készült változatának töltéshordozó kapacitása jóval kisebb volt és főleg a hosszabb távú foszforeszcenciát biztosító magasabb energiájú csapdapozíciókban szenvedtek hiányt.



25. ábra Az égetéses és szilárd fázisú homogenizációval készült a) SA2 és b) SA14 foszforok foszforeszcencia intenzitásai, és az c) SA2 és d) SA14 foszforok termolumineszcens választásgörbéi

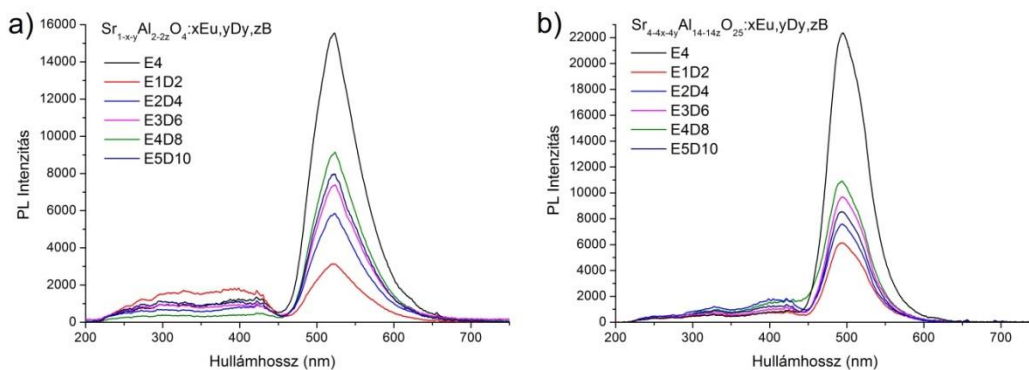
#### 5.1.4. Az optimális aktivátor-koaktivátor mennyiség meghatározása

A modern foszforok előállításának legdrágább összetevői az aktiváló és ko-aktiváló lantanoida elemek. Az irodalomban fellelhető az az általános szabály, amely szerint optimálisan 1:2 (egyres források szerint 1.8-2.5) aktivátor:ko-aktivátor arányt érdemes alkalmazni a maximális foszforeszcencia kapacitás elérése érdekében[19, 142]. Ebből az információból kiindulva 1:2 arányban az aktivátor ( $\text{Eu}^{2+}$ ) és ko-aktivátor ( $\text{Dy}^{3+}$ )  $\text{Sr}^{2+}$  ion helyettesítő arányát 3-15 rel.at% határok közt teszteltem. A kísérletben mindkét foszfor azonos tendenciát mutatott, vagyis a kis (3%) és nagy (15%) mértékű ionhelyettesítésre a foszforok kristályossága jelentősen elmaradt a közepes (6-12%) helyettesítési tartomány eredményétől. A stroncium-aluminátokban tehát a túl kevés és túl sok szennyező egyaránt zavarta a megfelelő kristályosodást (26. ábra).



26. ábra a) SA2 és b) SA14 foszforok XRD reflexiós mintázatai különböző mértékű  $\text{Eu}^{2+}:\text{Dy}^{3+}$  aktivátor:ko-aktivátor mennyiségek alkalmazása mellett

Mindkét foszfor esetében az egyenletes aktivátor:ko-aktivátor arány emelése a 4:8 rel.at.% arányig közel egyenletes PL intenzitás emelkedést produkált. Az optimális szennyezőarányok felett azonban a PL intenzitás mindkét foszfor esetében visszaesett. A jelenségnek két összetevője is azonosítható. Egyrészt a foszforok kristályosságának romlása magyarázza a magasabb  $\text{Sr}^{2+}$  helyettesítési arány következtében. Másrészt az aktivátor koncentráció lineáris emelkedése egy telítési koncentrációig közel lineáris emissziós aktivitásemelkedést okozott. Az emisszió kialakulása a foszforban a lumineszcencia- és csapdázócentrumok közt kialakuló töltéshordozó egyensúlyhoz kötött. Túl magas koncentrációk esetén az aktív centrumok kedvezőtlen módon polarizálódnak, és előtérbe kerülnek az emissziót gátló folyamatok, a fotolumineszcencia intenzitásában így a telítődés után visszaesés figyelhető meg. Ugyanezen folyamat befolyásolja a ko-aktivátorok koncentrációjának telítődését 2x-es aktivátor arány körül. A két foszfor rendkívül hasonlóan reagált a szennyezők jelenlétére, ami nem meglepő, hiszen irodalmi adatok alapján feltételezhető, hogy egyforma mechanizmusok vezérlik mindkét foszfor lumineszcencia aktivitását [143, 144]. Referenciaként mindkét foszfor ko-aktivátormentes változata is látható (27. ábra). Az SA2 E4 80%-al, míg az SA14 E4 120%-al mutatott magasabb PL intenzitást az optimális E4D8 változatoknál. Látható tehát hogy a ko-aktivátorok, bár jelentősen növelik a foszforeszcencia kapacitást, a fotolumineszcenciát jelentősen gátolják a töltéstranszfer folyamatokon keresztül.



27. ábra a) SA2 és b) SA14 foszforok fotolumineszcencia intenzitásai különböző mértékű  $\text{Eu}^{2+}:\text{Dy}^{3+}$  aktivátor:ko-aktivátor mennyiségek alkalmazása mellett

## 5.2. A stroncium-aluminátok utólagos részecskeméret manipulációs lehetőségeinek összehasonlító vizsgálata

A  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu,Dy}$  és  $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu,Dy}$  különböző kristályszerkezetű anyagok, azonban szintéziskörülményeik, felhasználásuk és lumineszcens tulajdonságaik nagymértékben hasonlóak. Kutatásomban az összehasonlításuk az azonos felhasználhatóságukhoz és feldolgozhatóságukhoz kötődik, figyelembe véve, hogy valójában különböző anyagokról van szó. A stroncium-aluminátokra bármilyen jellegű felhasználásukban többnyire egy adott részecskeméret-tartományban van szükség. Ezért a megfelelő részecskeméret-tartomány biztosítása kulcskérdés mindkét anyag esetében. A stroncium-aluminátok esetében a manipuláció többnyire a részecskeméret csökkentésére irányul. Bármilyen jellegű szemcsés anyagra igaz, hogy az anyag akkor jut a megfelelő részecskeméret-tartományban, ha: 1) a szintézis során olyan módszert alkalmazunk, amely egy bizonyos mérettartományba kényszeríti az anyag részecskéit (pl. reakció megszakítás), vagy 2) az előállítás után utólagos beavatkozással manipuláljuk (csökkentjük, vagy növeljük) az anyag részecskéit (pl. őrlés), vagy 3) az inhomogén méreteloszlású szemcsékből valamely fizikai elválasztási módszerrel szelektáljuk a nekünk kedvező mérettartományt (pl. szitálás).

Az irodalomban találkozhatunk tényleges stroncium aluminát nanorészecskékkel[134], azonban a szintézismódszerek többsége tömbfázisos (50-100  $\mu\text{m}$ ) esetleg szubmikronos (0,5-1  $\mu\text{m}$ ) részecskék előállítására alkalmas[145]. Az előállítási módszertől függetlenül a stroncium-aluminát kristallitok (d) mérete átlagosan 50-120 nm. Azonban többnyire aggregátumokban, nagyobb részecskéként viselkednek, tehát felhasználási célból utólagos manipulációra szorulnak. Másrészt a nagyon kis kristallitméret kedvezőtlenül hat a foszfor utánvilágítási kapacitására. Az irodalomban fellelhető, hogy a fluxanyag minimalizálásával kvázi aggregációmentes részecskék is előállíthatóak, de cserébe magasabb hőmérsékletre van szükség hőkezeléskor[132].

Az őrlés egy nyilvánvalónak tűnő megoldás (főleg aggregátumok esetén) a részecskeméret csökkentésére. Az irodalomban fellelhetőek optimalizálási törekvések az őrléses részecskeméret-redukció megvalósítására, azonban a megvalósítással kapcsolatos részletekben számos téren hiányosságok jelentkeznek[139, 146]. Ilyen részletek a kiindulási részecskeméret hatása, a befektetett kumulált energia jellegének hatása, és a dezaggregációs folyamatok a különböző stroncium-aluminátoknál. Ezért jelen dolgozatban a stroncium-aluminátok őrléses részecskeméret-redukciójával kapcsolatos, eddig ismeretlen összefüggések kerülnek bemutatásra. Arra kerestem a választ, hogy a két fajta stroncium-aluminát feldolgozása során: 1) Milyen részecskeméret-eloszlás érhető el őrléssel? 2) Egy adott részecskeméret-eloszlás elérésével hogyan alakulnak a foszforok szerkezeti és lumineszcens tulajdonságai? 3) Milyen összefüggésekre vezethető vissza a kétféle foszfor sok szempontból hasonló, de ugyanakkor mégis különböző tendenciákat mutató viselkedése és teljesítménye[147]?



### **5.2.1. A stroncium-aluminátok őrlésének előkészítése**

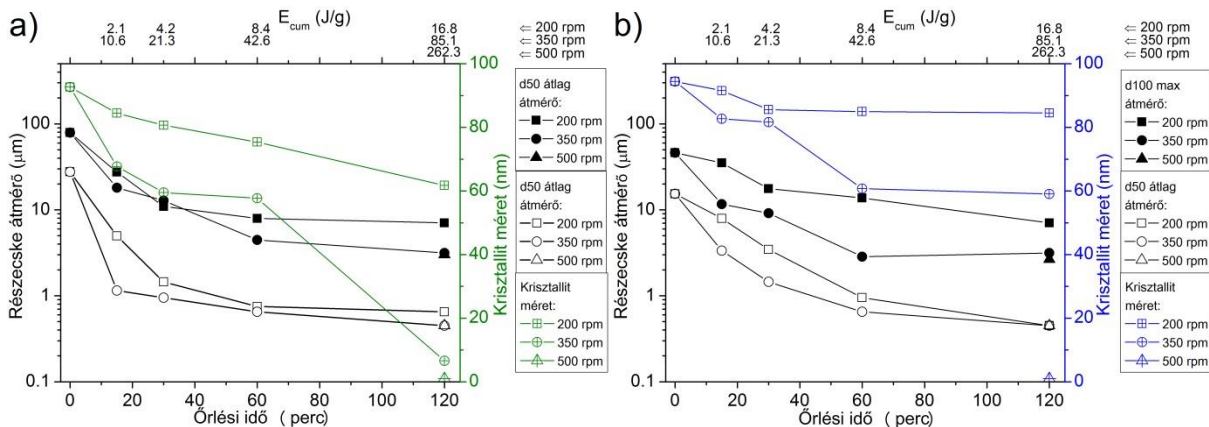
A kétféle (SA2 és SA14) stroncium-aluminátot bolygó golyósmalomban őrltem 0-15-30-60-120 percig, 200, 350 és 500 rpm fordulatszámom. A magas hőmérsékletű hőkezelés után mindkét stroncium-aluminát változat tömbös, aggregálódott formában volt jelen, amely bolygó golyósmalomban nem volt közvetlenül őrlhető. Az SA2 rendkívül kemény és rugalmas,  $\sim 1 \text{ cm}^3$ -es kiterjedésű anyag tömböket alkotott. A prekursor mennyiségétől függő mértékben az olvadékból keletkező termék széthasadt a lehűlés során (M6. ábra). A nagy kiterjedésű anyagdarabokat előzetesen töréssel kellett szubmilliméteres darabokra zúzni. Az ennél nagyobb részecskék a malomban még magas fordulatszámom sem degradálódtak, szinte érintetlenül kerültek ki a malomból. Az SA2 törése közben mechanolumineszcenciát mutatott [101]. Az SA14 első látásra hasonlóan tömbös jellegű, de kevésbé hasadozott és sokkal porlékonyabb terméket alkot. Az SA14 egyszerű nyomás hatására porlott, a szubmilliméteres részecskeméret könnyen elérhető volt, mechanolumineszcenciát nem mutatott.

### **5.2.2. A stroncium-aluminátok őrlés hatására bekövetkező részecskeméret és kristályosság változásainak jellemzése**

Őrléssel elsősorban az előállított foszforok részecskeméret-eloszlását alakítjuk az aktuális felhasználás szempontjából legkedvezőbbé. Kutatásom során először azt vizsgáltam, hogy a kétféle foszforral milyen részecskeméret-eloszlást érhetünk el azonos őrlési paraméterek (edény, golyószám, fordulatszám és őrlési idő) mellett, és ezen túl azt, hogy ezek milyen mértékű energiabefektetést jelentenek. A Burgio-Rojac modellt (32-33. egyenletek) alkalmazva megállapítottam a különböző paraméterek mellett a befektetett összes energia mennyiségét [124, 126]. Ez alapján azonos golyószám (14 db), foszfor mennyiség (1 g) és őrlési idő mellett a 200/350/500 rpm fordulatszámokon a befektetett kumulált energia megközelítőleg 1/5,3/14 arányban növekedett. Az őrlés során a golyók becsapódási frekvenciája a fordulatszámmal egyenes arányosan változott, 196/343/490 Hz volt. Az idővel egyenes arányosan nőtt a becsapódások száma és a befektetett energia ( $E_{\text{cum}}$ ) mennyisége. Az őrlés megkezdésekor 1 g foszfort mértem be a malomba, amelyből alkalmanként  $\sim 50 \text{ mg}$  mintamennyiséget távolítottam el a mintavételezések során. Így a tömegarányosan befektetett kumulatív energia 5%-al nagyobb emelkedést eredményezett mintavételezési pontonként, ezt az energiák számítása során figyelembe vettem, de ez az eltérés szisztematikus jellegéből adódóan az összehasonlíthatóságot nem befolyásolta. A részecskék méretét az átmérőjükkel, annak kiemelt statisztikai adataival (28. ábra) és eloszlásával (M7. ábra) jellemeztem. Az előkészítés után a két foszfor részecskéi morfológiájukban és méretükben egyezőnek tekinthetőek voltak (M8. ábra).

Az SA2 foszfort (28. ábra) 200 rpm fordulatszámmal őrlve az átlagos részecskeméret ( $d_{50}$ ) változás intenzív, exponenciálisan csökkenő jellegű volt az 1  $\mu\text{m}$ -es átlag átmérő eléréséig az első 30 perces intervallumban. Az őrlési idő emelkedésével a változás mértéke lassult, 60 és 120 perc között lényegében stagnált 0,9-0,7  $\mu\text{m}$  között. A legnagyobb részecskeméretet ( $d_{100}$ )

tekintve gyors esés után szintén stagnálás következett be a 8-10  $\mu\text{m}$  közötti tartományban. A teljes méreteloszlást is figyelembe véve (M7.a ábra) arra következtethetünk, hogy az első 15 percben a legnagyobb részecskék aprózódtak és 30 perc után kezdtek megjelenni szubmikronos részecskék. A szubmikronos frakció dominánssá csak 60 perc után vált, majd lényegében már nem változott a későbbiekben. Számottevő részecskemennyiség maradt az 1-10 mikronos tartományban 120 perc után is. Nagyobb, 350 rpm fordulatszámmal őrlve az átlagos részecskeátmérő vs idő függvény intenzív csökkenést mutató szakasza 15 percre korlátozódott, amely alatt a d50 megközelítette az 1  $\mu\text{m}$ -t. Ezután (30-120 perc) kevésbé intenzív, egyenletes csökkenés mutatkozott 0,5  $\mu\text{m}$ -ig. A maximális észlelt részecskeátmérők egyenletesen lassulva csökkentek és a d100-at végül 2  $\mu\text{m}$ -ig sikerült leszorítani. Ha a teljes részecskeméret-eloszlást (M7.b ábra) is figyelembe vesszük, akkor látható, hogy az első 15 perc után jelentős szubmikronos és 1-10 mikronos frakció is jelen volt. Az őrlési idő emelkedésével (30-60 perc) az 1-10 mikronos frakció súlya folyamatosan csökkent, de 60 perc után már stagnált. Ahogyan az várható volt, a nagyobb energiájú őrléssel kisebb átlagos és maximális részecskeátmérő volt elérhető. A d50 átlagot tekintve a növekvő őrlési idővel a különbségek csökkentek, a d100 maximális visszamaradó részecskeátmérőt tekintve azonban végig jelentős maradt a különbség. Ennek oka, hogy a 200 rpm-es őrlés során a nagy részecskék aprózódása megállt, a 350 rpm-es őrlés során viszont nem. Az 1-2 mikronos frakció a kontroll 500 rpm-es őrléssel sem volt eltüntethető, ezzel összefüggésben a szubmikronos frakció aránya sem volt tovább emelhető és jelentősebb mértékben nem jelentek meg 0,5  $\mu\text{m}$ -nél kisebb átmérőjű részecskék sem.

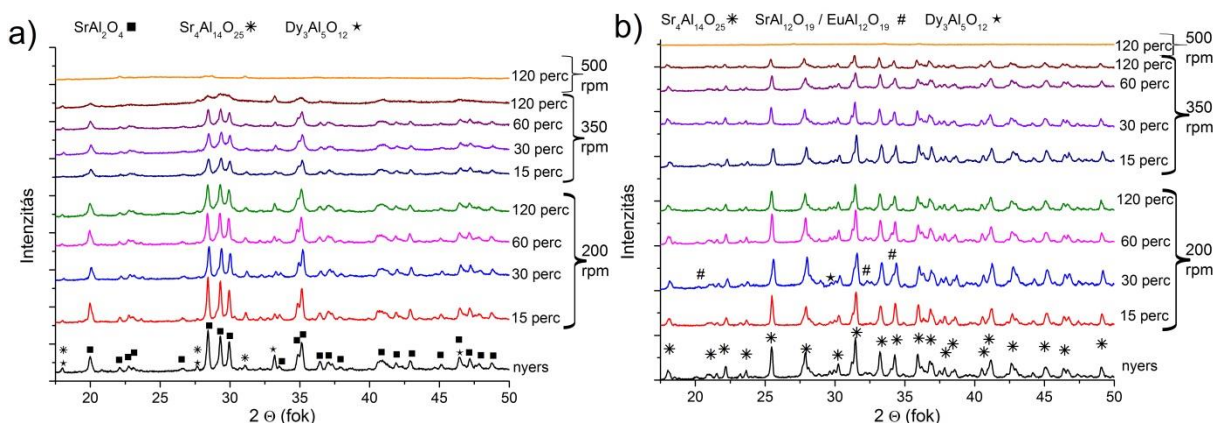


28. ábra d50 és d100 részecskeátmérők alakulása az a) SA2 és b) SA14 foszforok őrlése során

Az SA14 foszfor esetében (28. ábra) hasonló, de az SA2-től némi eltérést mutató tendenciák bontakoznak ki. Az SA14 foszfor a könnyebb poríthatósága mellett az SA2-höz hasonló kezdeti méreteloszlással rendelkezett, a fellelhető maximális részecskeméret tekintetében a két foszfor megegyezett. Az alacsonyabb (200 rpm) fordulatszámon az SA14 részecskék átlagos átmérője, bár exponenciális ütemben, de fokozatosabban és a teljes őrlési időtartam alatt csökkent. Az előforduló maximális részecskeátmérőt tekintve szintén egy lassuló, exponenciálisan csökkenő tendencia jelent meg, a méretcsökkenés jelentős lassulása az SA2-vel azonosan 30 percnél következett be, ugyanekkor tűntek el a 10 mikronnál nagyobb részecskék is.

A teljes mérettartományt (M7.c ábra) figyelembe véve a szubmikronos tartomány szintén csak 30 perc után kezdett jelentőssé válni, de az SA2-vel ellentétben az egyre kisebb részecskék megjelenése és a nagyobbak aprózódása párhuzamosan végig megmaradt. A magasabb fordulatszámmal való őrlés (350 rpm) hatására az átlagos és maximális átmérőt tekintve is intenzívebb aprózódás következett be, azonban az SA2-vel ellentétben itt fokozatosan lassuló aprózódás volt látható. 120 perc után az átlagos részecskeátmérő mindkét fordulatszámon nagyjából azonos volt. A teljes mérettartományt tekintve (M7.d ábra) a szubmikronos frakció aránya már 15 perc után is jelentős és a 60 perces telítődésig emelkedett, ezzel párhuzamosan az 1-10 mikronos frakció fokozatosan eltűnt. Szintén nem volt elérhető az 1-2 mikronos frakció teljes eliminációja, ahogyan az SA2 esetében sem. További aprózódás és a mikronos részecskék teljes eltűntetése az 500 rpm-es őrléssel sem volt elérhető.

Összességében mindkét foszfornál három fő észrevétel tehető. 1) A fordulatszámmal befolyásolt befektetett őrlési energia jelentős különbsége rövid őrlésidők mellett tükröződik vissza leginkább a keletkezett részecskeméretekben. Az elhúzódó őrléssel az előforduló nagyobb részecskék jelenléte csökkent leginkább, míg az átlagos részecskeátmérő a kezdeti gyors csökkenés után már csak keveset változott. 2) Az a tény, hogy az őrlés aprító hatása véges, jól ismert, azonban az apríthatóság határa anyagi minőség- és őrlőeszköz-függő is [148, 149]. Az SA2 és SA14 foszforról is megállapítható, hogy tömbi fázisból malmos őrléssel egyik foszfor sem redukálható ~500 nm d50 és 2 µm d100 alá a bemutatott körülmények között. Kandpal tanulmányában arról számol be, hogy jóval hosszabb (3-48 h) őrlési idők esetén a foszforok re-aggregációja is megtörténhet [150]. 3) A befektetett energia és a részecskék átmérői nem korreláltak egyértelműen: közel azonos részecskeátmérők jelentek meg nagyban eltérő befektetett energiameennyiségek mellett is. Ez alapján megállapítható, hogy a befektetett energia mennyiségével szemben az energiabefektetés minősége, (esetünkben a fordulatszám/idő arány) befolyásolja számottevően az eredményt.



29. ábra a) Az őrlött SA2 foszfor sorozat és b) az őrlött SA14 foszfor sorozat XRD reflexiók mintázatai.



Tételezzük fel, hogy az egyszerű mozsaras törés nem károsítja számottevően egyik foszfor krisztallitjait sem! Az SA2 és SA14 foszforok kristályosságát tanulmányozva (29. ábra) az őrlés fordulatszámának és idejének függvényében, a részecskeméret-eloszlásokhoz képest már jelentősebb különbségeket figyelhetünk meg. Az SA2 foszfor (29. ábra) kristályossága 200 rpm-es őrléssel 15 perc után lényegében nem változott, a 30-120 perces szakaszon kismértékben növekvő amorfizáció figyelhető meg. A 350 rpm-es őrlés hatására a degradáció mértéke már erősebb 15 perc őrlés után, mint a 200 rpm-es őrléssel 120 perc után. Az őrlési idő emelkedésével minimális további amorfizáció mutatkozott egészen 60 percig, ugyanakkor 120 perc után az SA2 kristályszerkezete szinte már azonosíthatatlan. Kandpal és Rojas-Hernandez tanulmányaikban eltérő körülmények között, ismeretlen energiájú, de időben hosszabb (3-48 órás) őrlésekkel, a kristályosság nagyobb ellenállásról számoltak be az SA2 esetében [146, 150].

Az SA14 foszfor esetében a 200 rpm-es őrlés hatására a teljes időtartam alatt csak minimális amorfizáció következett be, amely kis mértékben, egyenletesen emelkedett az őrlési idő növekedésével. A 350 rpm-es őrlés hatására az amorfizáció nagyobb intenzitással, de szintén fokozatosan következett be. Az azonosítható kristályos karakter 120 perces őrlés után sem tűnt el. Ez alapján tehát megállapítható, hogy noha a két foszfor részecskeméret-eloszlása hasonlóan alakult az azonos őrlési körülmények között, a krisztallitok degradációjában már jelentősebb eltérések mutatkoznak. A tapasztalt jelenségekből arra következtethetünk, hogy a két foszfor részecskéiben a krisztallitok aggregációja jelentősen eltér egymástól, emellett a két foszfor krisztallitjainak keménysége is eltérő. Mesterséges kristályok lévén ilyen keménységi adat az irodalomból jelenleg még nem áll rendelkezésünkre.

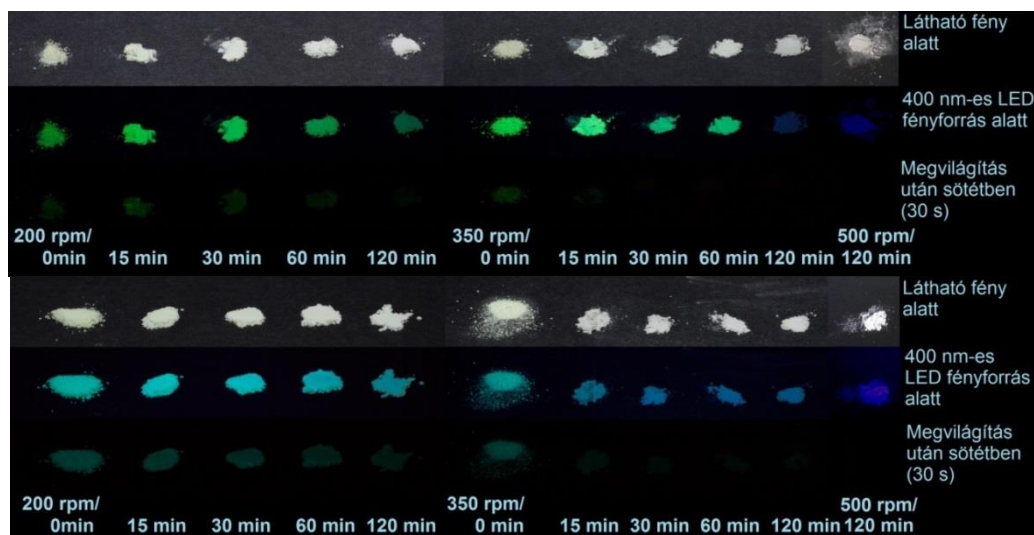
Az eredmények alapján a kiindulási krisztallit méretek a két foszfornál közel egyformák. Az SA2 foszfor részecskék aggregációjának kohéziós ereje feltehetően nagyobb, a krisztallitok deformációtűrése pedig kisebb, mint az SA14-é. Ebből következően az őrlés során az SA2 fluxolvadékkal aggregálódott részecskéi aprózódás közben a krisztallitokkal együtt eltörnek. Ezt támasztja alá a mm-es nagyságrendű részecskék viselkedése is. Ezzel szemben az SA14 fluxolvadékos aggregációja lazább kohéziójú, ami a mm-es és mikronos részecskéket tekintve egyaránt jellemző. Az SA14 krisztallitok deformáció tűrése feltehetően nagyobb, mint az SA2-é. Ezt feltételezve, az SA14 aggregálódott részecskéi az őrlés során egy kritikus energiájú becsapódás esetén nagy eséllyel szétesnek a krisztallitok törése nélkül, a már szétesett kisebb aggregátumok pedig szintén további szétesésre hajlamosak maradnak. Ez nagyobb ellenállást biztosít hosszabb őrlési idő mellett. A két foszfor effajta különbségeire további bizonyíték, hogy egymásban szennyezőként előfordulnak, egyéb rokon szennyezők, főleg lantanoida-gránátok mellett (29. ábra). Az SA2 degradációja során a csillagokkal jelölt átfedő, SA14-et és  $Dy_3Al_5O_{12}$ -t jelző reflexiók arányaikban sokkal kevésbé degradálódtak az SA2 főbb reflexióihoz képest az őrlés minden szakaszában. Az SA14-ben SA2 szennyeződés nem volt kimutatható. Az SA14-hez képest arányaiban a  $Dy_3Al_5O_{12}$  minimálisan jobb degradációtűrést mutatott, így feltehetően az SA2-ben is ennek hatása látható. A kiindulási SA14 foszforhoz képest azonban az átfedő reflexiójú  $SrAl_{12}O_{19}/EuAl_{12}O_{19}$  mennyisége egyértelműen növekedett az őrlés során, amely egy

minimális arányú képződésre, átalakulásra utalhat az őrlés során, mivel kis és nagy fordulatszámon egyaránt megjelent (M9. ábra).

Az 500 rpm-es őrlés hatására mindkét foszfor és szennyeződések eredeti kristályos karaktere is eltűnt (29. ábra). Amellett, hogy korábban megfigyeltük, hogy a részecskék látszólagos mérete nem különbözik számottevően a még kristályos mintáktól, a teljes amorfizáció a megfelelően nagy becsapódási energia és frekvencia által elérhető mindkét foszfor esetében. A diffraktogramokon bár elhanyagolhatóan tűnő mértékben, de egy új mintázat tűnt fel, amely egyik foszforra vagy analógjára sem jellemző, hanem polikristályos  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ -ként (JCPDS: 33-1160) azonosítható (M9.a ábra). Ennek jelenléte könnyen megmagyarázható, mivel azonos az őrlő edény és az őrlő golyók anyagával, egyértelműen abból származik. A  $\text{Si}_3\text{N}_4$  edényes őrlések acél edényes előkísérleteiben az SA2 és SA14 foszfor őrlése során az őrlémények jól láthatóan megmárták az őrlőedényt, fémporral szennyezték el a foszfort. A foszfor részecskék keménysége, amely SA2~130-200 HV1 értékre becsülhető[151], indokolja egy átlagos acél[152] (~150-600 HV1) őrlőedény bevaródását, de az ~1500-5100 HV keménységű[153]  $\text{Si}_3\text{N}_4$  bevaródásához nem elegendő. Továbbá a csekély mennyiségű szennyeződés arra utal, hogy a foszforoktól függetlenül az edény önamortizációja következett be a magas energiabefektetés hatására.

### 5.2.3. A stroncium-aluminátok őrlés hatására bekövetkező optikai és lumineszcens tulajdonságainak jellemzése

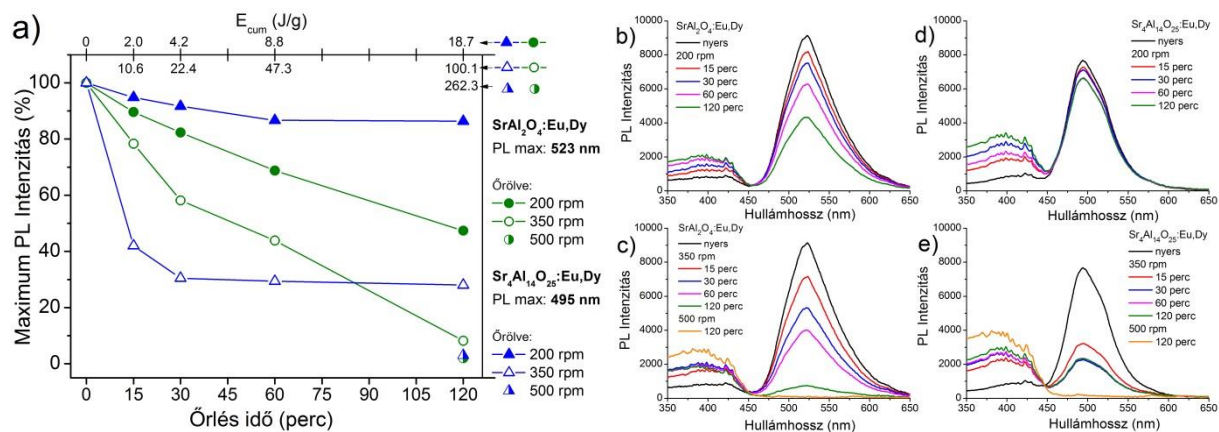
A stroncium-aluminátok részecskeméret-csökkentő feldolgozása csak akkor számít sikeresnek, ha a foszforok közben megtartják lumineszcens teljesítményük teljes, vagy számottevő részét[146].



30. ábra Az SA2 (fent) és SA14 (lent) foszforok látható és lila megvilágítás alatt, és megvilágítás után 30 másodperccel

Az SA2 és SA14 foszforok hasonló jellegű, de eltérő mértékű vizuális elváltozásokat mutattak az őrlés hatására. Az SA2 eredeti színe halvány méregzöld, az SA14 halvány sárgászöld árnyalatú. Mindkét foszfor látható fény alatti színe az őrlés hatására jelentősen szürkült már alacsony fordulatszám, rövid idő után is és az őrlés előrehaladtával világosszürkére váltottak[150]. A fakulás mértéke közel azonosnak adódott a két foszfornál (30.ábra). A foszforok 500 rpm-es 120 perces őrlés utáni szürke színe már nem különbözött számottevően a 350 rpm-es 120 perces őrlések eredményétől. Az SA2 foszfor emissziós színe lila fényű ( $\lambda = 400$  nm) fényforrás aktív megvilágítása alatt nem változott 200 rpm-es (15-120 min) őrlés hatására, de a gyengébb emittált fényerő miatt a színtelítettsége csökkent. Ezzel ellentétben a 350 rpm-es őrlés után az SA2 foszfor fényének színérzete enyhe kék-eltolódást mutatott, amelynek spektrális magyarázatát a 31. ábra láthatjuk. A 350 és 500 rpm-en 120 percet őrlött minták már nem mutatnak szabad szemmel látható fényemissziót: az erősen degradált és kristályszerkezet nélküli minták már csak a fényforrás fényét verték vissza. Foszforeszcenciájukat tekintve az SA2 200 rpm-en őrlött mintái fokozatos romlást mutattak. A 350 rpm-en őrlött minták hirtelen és erőteljes romlást mutattak, szemmel látható foszforeszcenciájuk 30 s után már elenyésző volt. Az SA2 foszforeszcencia intenzitásának részletesebb jellemzését a 33. ábra adja.

Az SA14 200 rpm-es őrlése (15-120 min) után aktív megvilágítás alatt sem spektrális eltolódás, sem jelentősebb fényerő-csökkenés nem mutatkozott. A 350 rpm-en őrlött SA14 minták esetében a megvilágítás alatt leromló, de az őrlési idő növekedésével is stagnáló fényerő mutatkozott. Az emissziós kék-eltolódás enyhe erősödést mutatott az őrlési idő növekedésével. Az 500 rpm-es őrlés utáni mintán kristályszerkezet hiányában lumineszcencia már nem volt észlelhető, csak a fényforrás visszavert fénye. Az SA14 foszfor 200 rpm-es őrlés utáni foszforeszcenciája fokozatos fényerőromlást mutatott a növekvő őrlési idővel. A romlás jóval erősebben jelentkezett a 350 rpm-es őrlés hatására, de a rövidebb ideig őrlött minták szabad szemmel még láthatóan világítottak 30 s után. Az SA14 foszforeszcencia intenzitásának részletes jellemzését a 33. ábra adja.



31. ábra a) Az őrlött SA2 és SA14 foszforok fotolumineszcencia intenzitásmaximumai, b-c) az őrlött SA2 foszfor minták spektrumai, d-e) az őrlött SA14 minták spektrumai

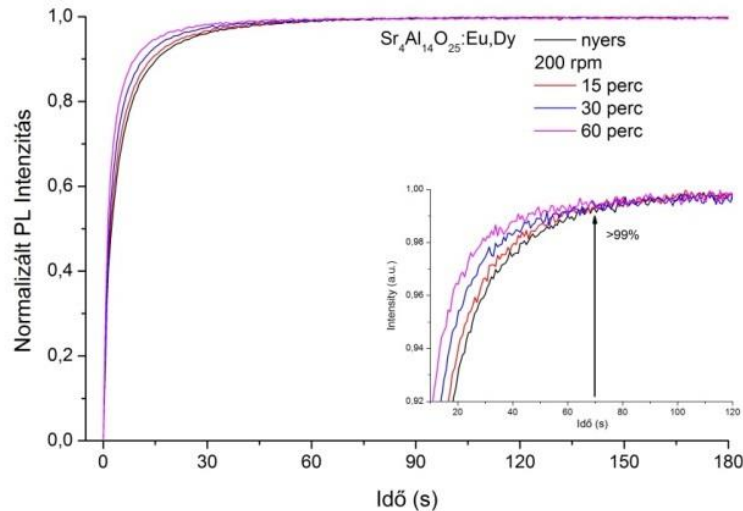
A mindkét foszforon megfigyelhető kék-eltolódás nem lumineszcens aktivitáshoz köthető, hanem a normál aktivitás hiányához. Tehát az észlelt kék-eltolódás a lila fényforrás (additív színkeveredéssel) erőteljesebb visszaverődéséhez köthető, amely megfelelő számú aktív lumineszcencia centrum mellett már nem jön létre. A 31. ábra mutatja, hogy az őrlés előrehaladtával valamilyen mértékben minden minta elnyelése gyengült a gerjesztési (<450 nm) tartományában, de az észlelhető színérzet eltolódáshoz a foszforok emittált fényintenzitásának drasztikus csökkenése volt szükséges, így az csak a 350 rpm-es őrlések során vált feltűnővé. Amennyiben UV fényt, nagy energiájú elektromágneses vagy radioaktív besugárzásos gerjesztést alkalmaznánk, a kék-eltolódás nem jelentkezne.

A PL spektrumok maximum intenzitásait ábrázolva (megjelenésük SA2: 523 nm; SA14: 495 nm) látható, hogy az SA2 PL intenzitása az őrlési idő növekedésével fokozatosan csökkent mindkét fordulatszámon őrlve. Ezzel ellentétben az SA14 PL intenzitása 200 rpm-en enyhén csökkent, 350 rpm-en a kezdeti hirtelen esés után stagnált. A fényerőromlás közvetlenül összefüggésbe hozható a két foszfor kristályosságának degradációjával és lumineszcencia centrumok oxidációjával[150]. Ezen túl további PL intenzitásromlás köthető még a megmaradt kristályszerkezetben spektrum-eltolódást nem okozó, a lumineszcenciát kioltó (killer trap) kristályhibák megjelenéséhez is [8, 150]. A két foszfor kristályosságának és a lumineszcenciájának alakulása látszólag nem egyenesen arányos, ezért feltételezhető, hogy különböző mértékben mindhárom felsorolt tényező befolyásolta a PL intenzitásuk alakulását.

Érdekes módon az SA14 abszorbanciagyengülése erőteljesebb, mint az SA2-é, annak ellenére, hogy a kristályossága hasonlóan degradálódott az őrlés során. Ez a jelenség arra mutat rá, hogy nem kizárólag a kristályosság a meghatározó tényező. Tehát feltételezhető, hogy az aktív lumineszcencia centrumok száma a kristályosság jelentős degradációja nélkül is számottevően csökkenhet. Mivel a lumineszcencia centrumokat alkotó  $\text{Eu}^{2+/3+}$  előfordulási valószínűsége magasabb a krisztallitok felszínének közelében, mint a krisztallitok belsejében[154], a krisztallitokat érő mechanikai behatás előidézhetheti a lumineszcencia centrumok oxidációját a krisztallitok felszínén a teljes krisztallit eltörése vagy amorfizációja nélkül is. Az SA2 a kristályosság romlásával szorosabban összefüggő fokozatos emissziógyengülést mutatott, ami arra utal, hogy az SA2 esetében a krisztallitok a fluxburkolattal együtt törnek. Így a felszínközeli és a krisztallitok belsejében lévő lumineszcencia centrumok egyaránt a krisztallit törésekor oxidálódtak [150, 155]. Ezzel szemben az SA14 részecskék feltehetően könnyen dezaggregálódtak és a fluxrétegtől megválva a felszíni lumineszcencia centrumok oxidációja került túlsúlyba a krisztallitok törése nélkül is. Feltételezéseimet az oxidáció és killer trap képződés folyamatáról a későbbiekben bemutatott XPS (38. ábra) és TL (39. ábra) mérések eredményei támasztják alá. Itt felmerülhet a kérdés, hogy miért nem látjuk az aktív  $\text{Eu}^{2+}$  oxidációjával létrejövő  $\text{Eu}^{3+}$ -hoz[156] köthető fotolumineszcencia (600-650 nm) erősödését? Ennek két oka van. Egyrészt az  $\text{Eu}^{3+}$  lumineszcenciája nagyságrendileg gyengébb, mint az  $\text{Eu}^{2+}$  emissziója, ezért az elnyomja, amíg jelen van. Másrészt az  $\text{Eu}^{3+}$  lumineszcenciájának ugyanúgy

feltétele a megfelelő kristályszerkezet és a kioltó centrumok hiánya, ami szintén nem teljesül az őrlés előrehaladtával. Tehát az  $\text{Eu}^{3+}$  lumineszcenciájának megjelenése nem indokolt.

A tartósan foszforeszkáló anyagok PL vizsgálatakor észrevehetjük, hogy a foszfor emissziója késleltetetten jelenik meg, fokozatosan erősödve éri el emissziós intenzitásának maximumát, egyfajta stabilizációs idővel rendelkezik (32. ábra). Ennek oka a foszforokban a komplex töltésátviteli rendszer (csapdázó és relaxációs folyamatok) egyensúlyának kialakulása a gerjesztés és előtöltöttség függvényében[157, 158]. Kísérleteimben ezt a stabilizációs időt vizsgáltam a részecskemérettel összefüggésben, az SA14 200 rpm-en őrlött, stagnáló PL intenzitású, ismert részecskeméret-eloszlású mintasorán. 400 nm-es LED-es gerjesztés hatására az SA14 foszfor spektrális intenzitásmaximumán a csökkenő átlagos részecskeátmérők mellett a stabilizációs idő határozott csökkenést mutatott. Az SA14 foszfor a nyers változatához képest teljes fotolumineszcens intenzitásának 60-90%-os szakaszát 5-15 másodperccel előbb érte el a 15-60 percet őrlött változataiban. Azonban a 99%-os stabilizált szakaszt már minden részecskeméret mellett azonos idővel érte el. A jelenség feltehetően két tényezőtől származtatható. 1) A részecskemérethez köthető felületnövekedésből adódóan a besugárzás hatására a csapdázó pozíciók hamarabb telítődnek[159], így a töltésátviteli egyensúlyi folyamatok hamarabb tolódnak el a maximális emisszió felé kedvező irányba. 2) A kisebb részecskékben kevesebb csapdázó pozíció létezik, az első tényezővel azonos végkimenetelt biztosítva. Feltehetően mindkét tényező párhuzamosan közrejátsszik a folyamatban.



32. ábra Az SA14 foszfor különböző részecskeméret-eloszlású mintáinak időben követett fotolumineszcencia intenzitásmaximumának alakulása

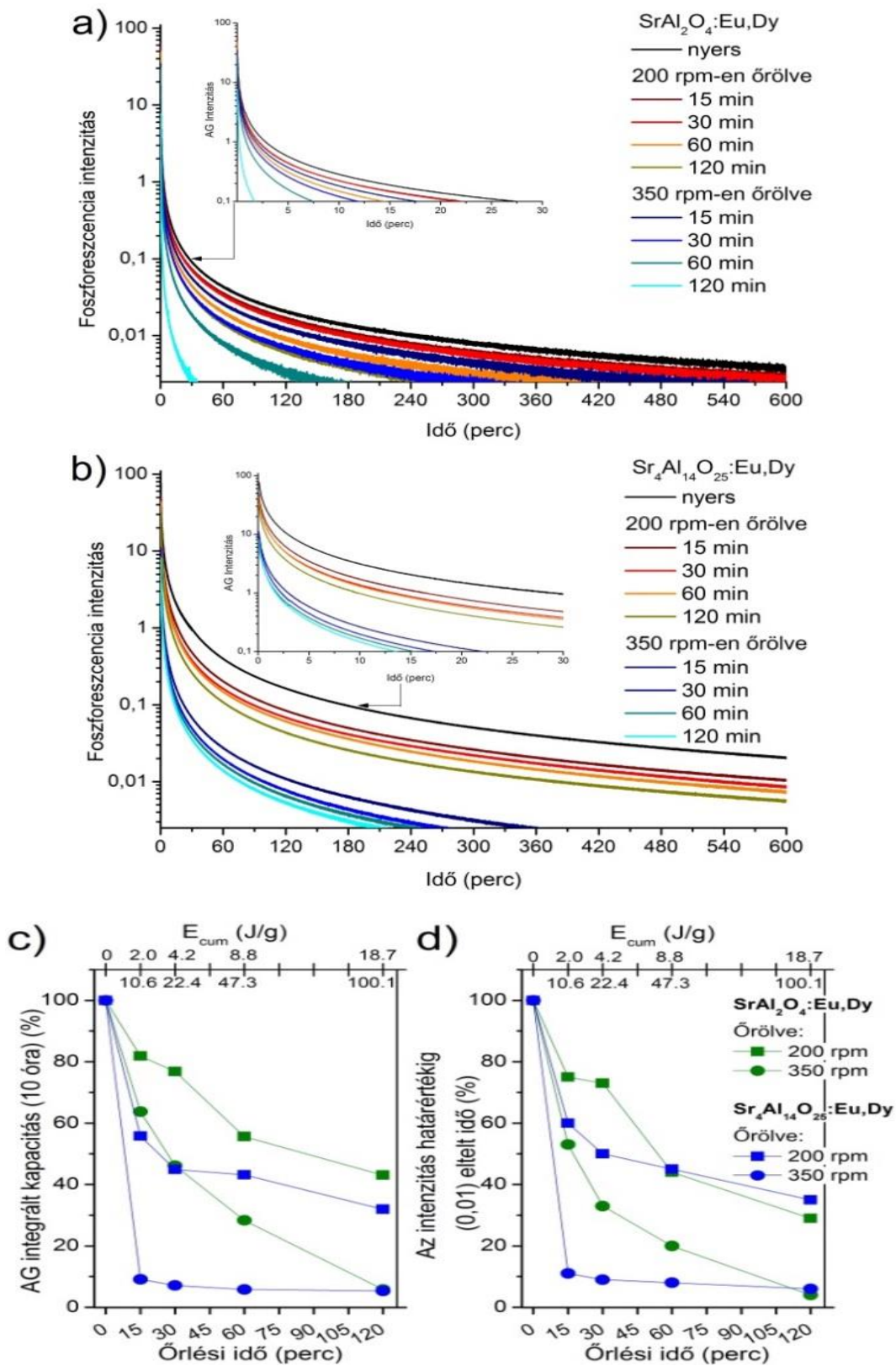
Az SA2 és SA14 foszrok legfontosabb tulajdonsága az extrém hosszú, szabad szemmel is észlelhető foszforeszcenciájuk (AG), ezért ezen képességük a feldolgozás meghatározó eleme. A foszforeszcencia-képesség kapcsolatban áll a fotolumineszcencia-intenzitással, de ez a kapcsolat általában nem egyenesen arányos, tehát általánosságban a  $\text{PL} \rightarrow \text{AG}$  reláció nem megjósolható. A lumineszcencia centrumok aktivitásával, hatásfokával arányosan mindkét faktor növekszik, de

a töltéstranszfer egyensúlyok bármilyen eltolódása a fotolumineszcencia és foszforeszcencia fordított arányú eltolódását okozhatja. Értelemszerűen, ha a foszfor nem mutat semmilyen fotolumineszcenciát, akkor foszforeszcenciája sem lehet, így az 500 rpm-en őrlött minták nem kerültek bemutatásra. Habár elméleti szinten a kapcsolat nem lineáris a foszforok PL és AG képességei között, az őrlés hatására mégis mindkét foszfor esetében a PL maximum értékekkel szinte pontosan megegyező tendenciájú romlást tapasztalhatunk az AG teljesítményükben is.

Az SA2 esetében a nyers mintához képest fokozatos romlás figyelhető meg az őrlési idő növekedésével. A PL intenzitásukban közel azonos minták utánvilágítási intenzitása átfed (33.a ábra). Jól látható, hogy adott intenzitáshatár eléréséhez (%-ban kifejezve) a nyers mintától nagyjából annyival kevesebb idő volt szükséges, amennyivel a PL intenzitása elmaradt tőle (33.c ábra), és az AG görbe integrálját vizsgálva is ugyanerre az eredményre jutunk. Referenciaképpen az SA2 nyers mintánál a 0,01 intenzitáshatár eléréséhez 448 perc volt szükséges.

Az SA14 esetében PL intenzitáshoz gyengébben igazodó AG teljesítmény-tendenciát láthatunk. Az SA2-höz képest eltérést mutatnak az azonos fordulatszámmal hosszabb ideig őrlött minták, amelyek esetében a foszforeszcencia-képességek romlottak amellet, hogy fotolumineszcenciájuk stagnált. Az SA14 minták AG teljesítményét integrállal vagy intenzitás határértékkel számszerűsítve egyértelműen látszik, hogy az őrlés fordulatszáma a meghatározó tényező a romlás mértékére, míg az őrlési idő növekedése azt csak kis mértékben befolyásolta. Referenciaképpen az SA14 nyers esetén a 0,01 intenzitáshatár eléréséhez 1000 perc volt szükséges.





33. ábra Az a) SA2 és b) SA14 foszforeszcencia (AG) intenzitása (a teljes emissziós spektrumukon) A foszforok utánvilágítási kapacitásának arányosítása c) integráljuk alapján, d) határintenzitás ( $I = 0,01$ ) elérésének ideje alapján

### 5.3. Stresszhatások által károsított stroncium-aluminátok regenerálási lehetőségének vizsgálata

A stroncium-aluminát foszforok felfedezése részben azért volt rendkívül fontos, mert a korábban ismert foszforokhoz képest jó fizikai és kémiai ellenállóképességgel, fakulás- és eltolódásmentes emisszióval rendelkeztek. Az 5.2 fejezetben azonban látható volt, hogy ezen foszforok ellenállása sem korlátlan, sőt, a mechanikai degradáción túl[146] kémiai oldódás[82] vagy hősokek[155] is tönkretelheti a szerkezetüket. Egy gyártási folyamat során vétett hiba szintén eredményezhet megfelelő elemi összetételű, de hibás szerkezetű terméket. Mivel a stroncium-aluminátok előállításához igen drága komponensekre (ritkaföldfémek) is szükségünk van, károsodásuk vagy hibás előállításuk esetén meggondolandó az újrafelhasználásuk. Ezzel kapcsolatos irányelvek azonban a szakirodalomban egyelőre nem fellelhetők, mindössze a lumineszcencia centrum újraredukálhatóságának kérdése[139, 150], amely természetesen lehetséges. Munkám során ezért a szakirodalomban eddig teljesen elhanyagolt kérdésekkel foglalkoztam: 1) Regenerálhatóak-e a károsodott szerkezetű stroncium-aluminát foszforok? 2) Milyen hatással van a kiindulási anyag károsodásának mértéke a regenerálás sikerességére? 3) Elősegíthető-e valamilyen módon a regenerálás? 4) Az azonos szintéziskörülmények között készült és regenerált SA2 és SA14 azonos mértékű regenerációt mutat-e?[147]

#### 5.3.1. A regenerált stroncium-aluminátok szerkezete és részecskemérete

Lü és mtsai. szerint a prekursorok részecskemérete jelentősen befolyásolja a termék minőségét[157], ezért azonos hatás feltételezhető regeneráció esetén is. Munkám során ezért a kiindulási állapot, és emellett a regenerációs szintéziskörülmények jelentőségét is vizsgáltam. Mindkét foszfor esetében a regeneráció négyféle kiindulási állapotból és háromféle módszerrel történt:

##### Regenerálandó foszfor állapota:

- roncsolásmentes (nyers)
- 200 rpm / 120 percet őrölt (minimálisan roncsolt)
- 350 rpm / 120 percet őrölt (erőteljesen roncsolt)
- 500 rpm / 120 percet őrölt (teljesen elroncsolt és szennyeződött)

##### Módszerek

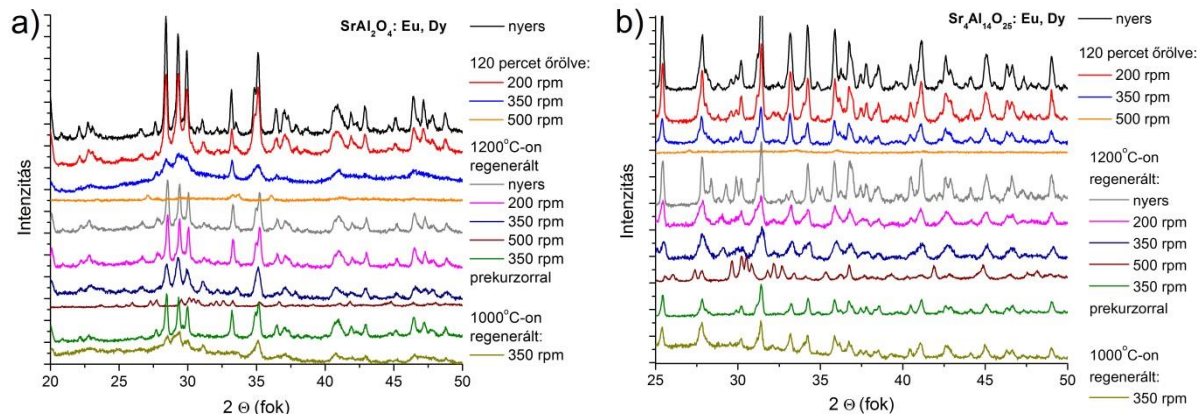
(csak az erősen roncsolt mintákon alkalmazva)

- A szintézissel azonos hőkezelés
- A szintéziskörülményekkel megegyező hőkezelés, hozzáadott prekuzorral (foszfor:prekuzor 1:1 tömegarány)
- A szintéziskörülményektől eltérő hőkezelés (1000 °C)

Referenciaképpen a nyers és a roncsolt foszforok a szintézissel azonos (4 h, 1200 °C, 10% H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>) hőkezelésnek lettek alávetve. Ezenkívül az erősen károsodott (350 rpm/120 min őrölt) foszforok eltérő módszerekkel is regenerálva lettek: 1) a károsodott foszforhoz 1:1 tömeg arányban saját nyers, homogenizált prekuzorját keverve (mozsárban, vizuális homogenizációig), illetve 2) az



újrakezelést csökkentett hőmérsékleten (4 h, 1000 °C, 10% H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>) végrehajtva. Ezen kontroll kísérletekből információt kaphatunk arról, hogy a prekursor reagensek segítik-e az újrakristályosodási folyamatot, illetve végrehajtható-e a regenerációs folyamat gazdaságosabb körülmények között.



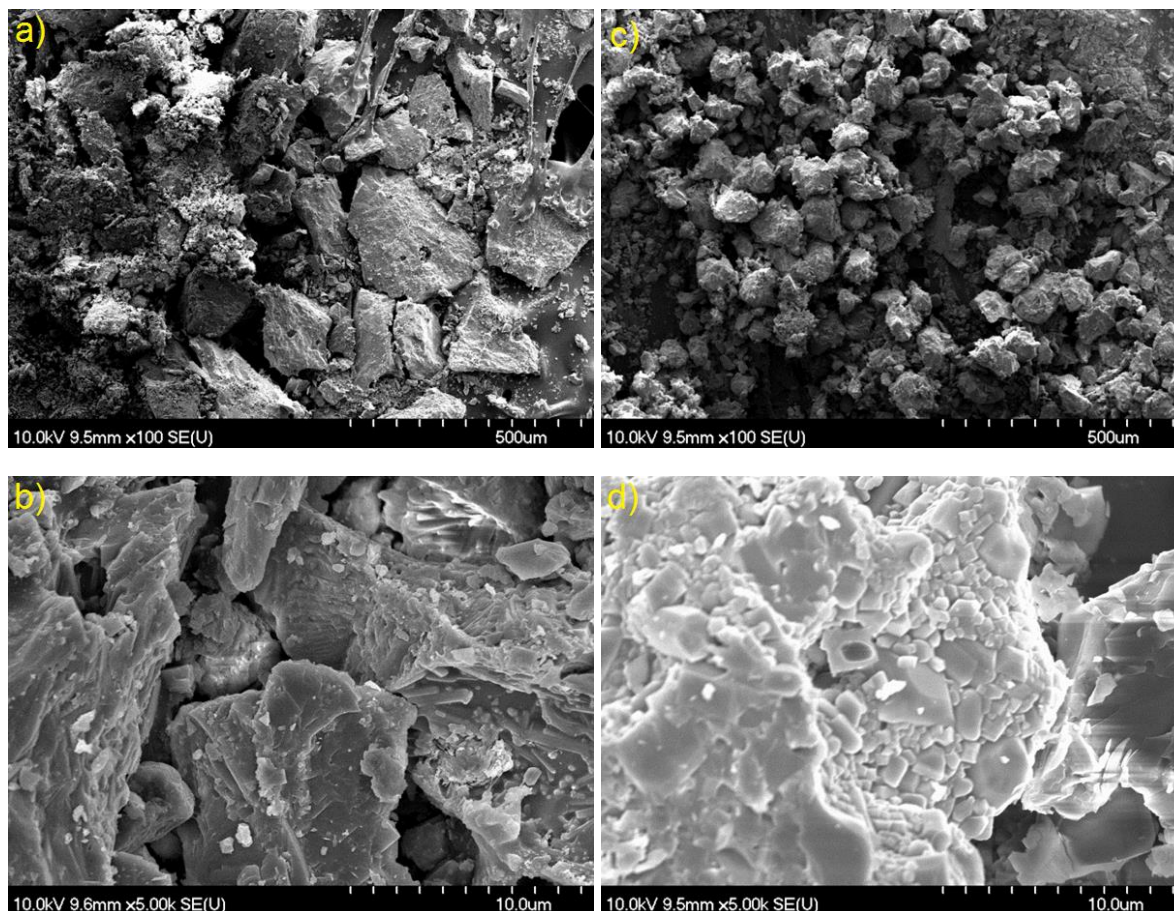
34. ábra a) SA2 és b) SA14 foszforok különböző mértékben károsított és különböző módokon regenerált változatainak XRD reflexiók mintázatai

Az SA2 foszforok kristályossága a normál regeneráció során egy átmeneti, alacsonyabb kristályossági fokú állapothoz konvergáló tendenciát mutatott (34.a, M10. ábra). Karacaoglu tanulmányában hasonló változsról számol be, amelyben ép foszforok kristályossága csökkent oxidatív atmoszférájú hőkezelés alatt [155]. Karacaoglu különös jelentőséget tulajdonított az oxidatív atmoszféra hatásának, azonban redukív atmoszférában is azonos jelenség volt megfigyelhető. Tehát nem kizárható, hogy az atmoszférának is van hatása, de az effektus a hőkezeléshez köthető és az atmoszférától függetlenül létrejön. A kristályos nyers és minimálisan károsodott SA2 foszforokból egyaránt alacsonyabb kristályossági fokú termék keletkezett az újrakezelés hatására. Az erőteljesen károsodott kiindulási állapotból újrakezelt termék viszont már a kiindulási állapotnál nagyobb kristallitmérettel rendelkezett, és a minimálisan károsodott minta termékéhez hasonló méretűre módosult (34.a, M10. ábra). Az erőteljesen károsodott SA2 foszforhoz saját prekuzorát keverve a termék kristályossága jelentősen javult, a nyers minta újrakezelésével közel azonos eredményt mutatott. Ez alapján kijelenthető, hogy az SA2 esetében a prekursor hozzáadása segítette a teljes minta újrakristályosodását. A csökkentett hőmérsékletű újrakezelés során az erősen károsodott minta kristályossága nem nőtt számottevően, a normál újrakezelés eredményétől jóval elmaradt.

Az SA14 esetében a nyers mintából közel azonos, a károsodott mintákból viszont alacsonyabb kristályosságú termék keletkezett a normál újrakezelés során (34.b, M10. ábra). A nyers minta újrakezelése során megfigyelhető, hogy ténylegesen újrakristályosodott: szerkezete módosult, számos reflexió erősödött meg, vagy tűnt el a kiindulási állapothoz képest. Az erősen károsodott minta prekuzorral kiegészített újrakezelése a károsodott kiindulási állapottal megegyező kristályosságot mutatott. Tehát a prekursor adalék nem javította a regeneráció során a roncsolt SA14 kristályosodását. A csökkentett hőmérsékletű újrakezelés után a termék

kristályossága szintén megegyezett a kiindulási (károsodott) állapot kristályosságával. Összességében tehát a károsodott minták újratelezése semelyik esetben sem eredményezett megfelelő újrateleződést, amiből arra következtethetünk, hogy az csak a szintézis hőmérsékletnél magasabb hőmérséklet esetén valósulna meg, az alatt pedig a Karacaoglu által[155] is leírt amorfizációs folyamatok uralkodnak. Ezzel párhuzamosan a prekursor adalékos esetben a prekursor kristályosodása során sem alkotott az eredetihez hasonló méretű kristallitokat, hanem a keverékben domináló kristallit tulajdonságokat (méretet) vette fel a kristályosodása során.

A teljesen elroncsolt mintákból mindkét foszfor esetén azonos mintázatú kristályos vegyület képződött. Az SA14 esetében a képződött idegen vegyület nagyobb arányban képződött, illetve nagyobb kristálméretet ért el. Az ismeretlen termék jó egyezéssel a  $\text{Sr}_6\text{Al}_{11}\text{Si}_2\text{O}_{37}$  (JCPDS: 10-0025) és  $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  (JCPDS: 38-1454) vegyületek[160, 161] keverékeként volt azonosítható. Ez azt mutatja, hogy már minimális Si elem szennyezés esetén is az újrateleződés során aluminoszilikátok képződése várható. Ezzel párhuzamosan semmilyen foszforképződés nem történt, tehát a két foszfor újrateleződése feltehetően nem indult volna meg a szennyezéstől függetlenül sem.



35. ábra SEM jellemzés: SA2 regenerált a) nyers és b) 350 rpm-en őrölt, SA14 c) regenerált nyers és d) 350 rpm-en őrölt

Az újramezelés hatására a két foszfor – látszólag hasonlóképpen – újraaggregációt mutatott (35. ábra). Az újramezelés során a nyers állapothoz hasonló méretű részecskék jöttek létre. Az aggregáció függetlennek mutatkozott a kiindulási mérettől, ugyanis a keletkezett részecskék átmérője a kiindulási részecskemérettől függetlenül a 20-100  $\mu\text{m}$ -es tartományba esett mindkét foszfor esetén. A szerkezeti tulajdonságokat ismerve az őrlött foszforok esetében a nagyobb részecskeméretre azonban nem rejtnek nagyobb kristallitokat. Ehelyett a nagy aggregátumok az összetört foszfor kristallitokból épülnek fel. Ezt a nyers foszforokból újramezelt részecskéken nem észlelhetjük, azonban az őrlött, majd újraaggregált részecskék esetén már észlelhető mindkét foszfornál (35. ábra). Abból, hogy a különálló kristallitokat láthatjuk, az is következik, hogy a fluxanyag az újramezelés során már nem vonta be úgy a kristallitokat, ahogyan az eredeti szintézis során. Feltehetően ez az oka annak, hogy az újramezelés nem adja vissza az eredeti kristallitméretet egyik foszfor és egyik kiindulási fázis esetében sem. A fluxanyag ugyanis részben beépül a foszfor kristályszerkezetébe, részben a kristallitokat beburkoló amorf vegyületeket alkot, ezáltal az újramezelés során eredeti szerepét már csak részlegesen töltheti be. Összességében tehát az újramezelés után mindenképpen a nyers foszforok részecskeméretét fogjuk visszakapni, de a nyers foszfortól különböző kristallitmérettel és aggregációs hatásokkal.

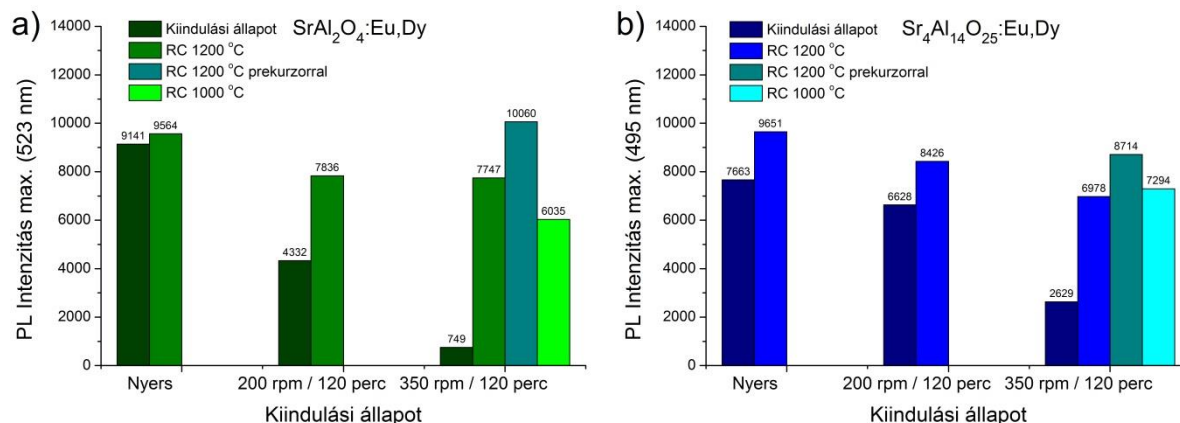
### **5.3.2. A regenerált stroncium-aluminátok lumineszcens teljesítménye**

A regeneráció fő célja elsősorban a foszforok lumineszcens képességeinek helyreállítása. A regeneráció után spektrum eltolódás egyik foszfornál sem történt (M11. ábra). Az SA2 foszfor nyers változatának újramezelése 5% emissziós intenzitásemelkedést eredményezett (36. ábra). A minimálisan és erősen károsodott SA2 minták normál újramezelés hatására jelentős javulást mutattak, a nyers foszfor PL intenzitásának  $\sim 75\%$ -át érték el. Az erősen károsodott SA2 prekuzorral segített újramezelése során jelentősebb, a nyers foszfor intenzitását is 10%-al meghaladó emissziós intenzitást sikerült elérni. Ezzel szemben az alacsonyabb hőmérsékletű újramezeléssel gyengébb regeneráció, a nyers változat intenzitásának a 66%-a volt elérhető. Rojas-Hernandez szubmikronos roncsolt SA2 foszforok 900  $^{\circ}\text{C}$ -os újramezelésekor szintén javulást, de az eredetivel elmaradó fotolumineszcencia teljesítményt tapasztalt[139].

Az SA14 foszfor nyers változatának újramezelése 20% emissziós intenzitás emelkedést eredményezett (36. ábra). A minimálisan és erősen károsodott SA14 minták normál újramezelés hatására jelentős javulást mutattak, a nyers foszfor PL intenzitásának 105%-át és 91%-át érték el. Az erősen károsodott minta prekuzorral segített újramezelése még erőteljesebb, a nyers foszfornál 13%-al intenzívebb fotolumineszcenciát eredményezett. Érdekes módon az alacsonyabb hőmérsékletű újramezelés a normál újramezeléssel közel megegyező eredményt produkált, a nyers változathoz képest csak 5%-al maradt el.

A teljesen elroncsolt, szennyezett SA2 és SA14 foszforok regenerációja során egyforma fotolumineszcens intenzitású alumino-szilikátok képződtek (M11. ábra). Ez arra utal, hogy a

képződést elsősorban a Si szennyező befolyásolta. Az aluminoszilikát keverékek az eredeti foszforokhoz viszonyítva ~10%-os fotolumineszcens intenzitással rendelkeztek. Az aluminoszilikát keverék fotolumineszcenciája széles spektrumú 485 nm-es emissziós maximummal rendelkező emissziót mutatott, amely feltehetően  $\text{Eu}^{2+}$  aktivált  $\text{Sr}_6\text{Al}_{18}\text{Si}_2\text{O}_{37}$  lumineszcenciájához köthető[160].



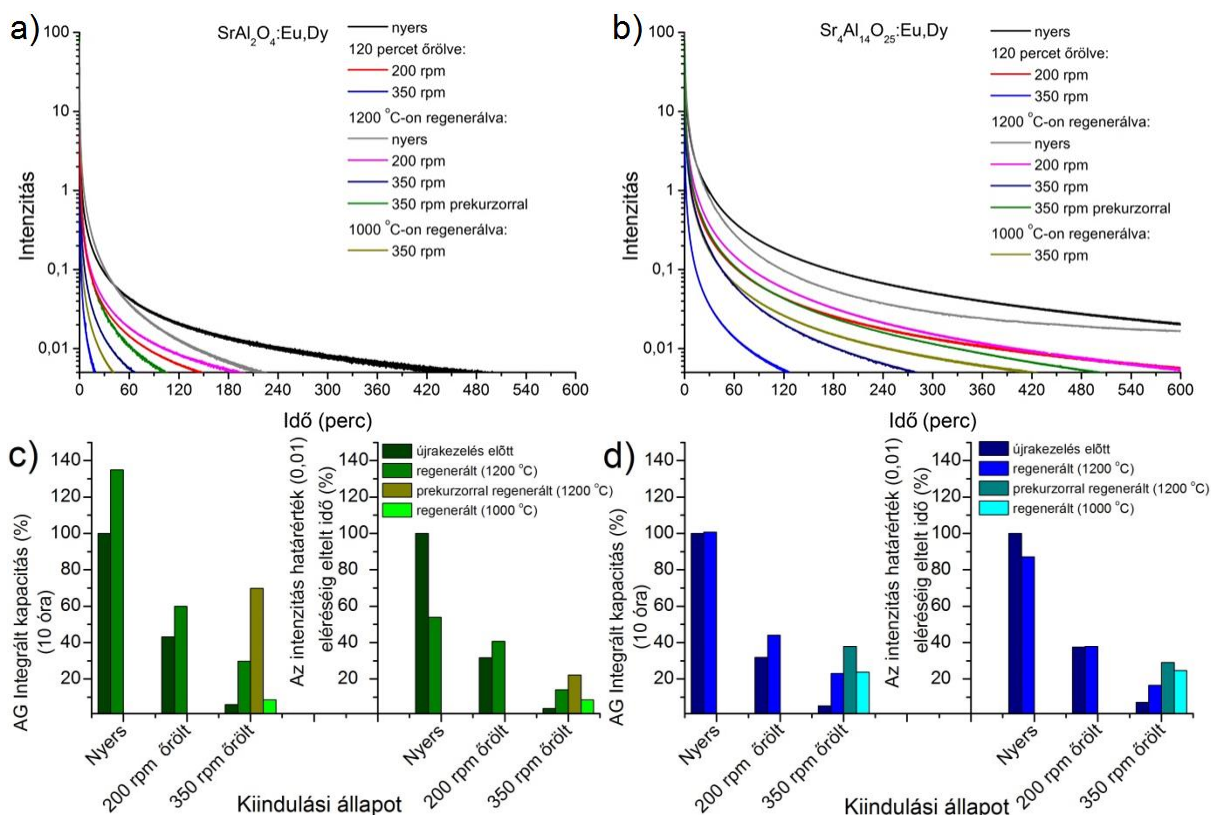
36. ábra a) SA2 és b) SA14 őrlött és regenerált foszforok PL intenziásmaximumainak összehasonlítása.

Összességében az őrlés során a csökkenő kristályosság negatívan befolyásolta az emissziós intenzitást, amikor az a lumineszcencia centrumok degradációjával ( $\text{Eu}^{2+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$  oxidáció) együtt járt[150]. A nyers minták kristályossága SA2 esetében romlott, SA14 esetében nem romlott, mégis mindkettő esetben a PL intenzitás javult. Ennek oka feltehetően a korábban nem redukálódott lumineszcencia centrumok megjelenése és töltéstranszfer befolyásoló pontszerű kristályhibák megjelenése lehet. A károsodott minták újrakezelése esetén a lumineszcencia centrumok oxidációs állapotának helyreállítása egyértelműen megtörtént, de a foszforok kristályossága csak keveset változott mindkét foszfor esetében (M10. ábra). Ezáltal egyes esetekben a magasabb PL intenzitás kisebb kristályméretek esetén is arra utal, hogy a kisebb kristallitméret egy bizonyos határértékig kedvez az emissziós intenzitás emelkedésének. Elmondható tehát, hogy a maximális intenzitás egy optimális kristályossági minőséghez és kristallit mérethez köthető, amelytől az eltérés mindkét irányba emissziós intenzitáscsökkenést vonz maga után.

Az SA2 és SA14 foszforok őrlése legerőteljesebben a foszforeszcencia-képességük károsodását okozta. A foszforeszcencia teljesítménymutatók (37. ábra) alapján jól látható, hogy a degradációs folyamattal ellentétben, a regenerációs folyamat hatása az AG intenzitásra már nem jósolható meg a PL intenzitás alapján. Az SA2 foszfor regeneráció hatására a nyers foszfor foszforeszcencia profilja jelentősen módosult (37. ábra) a kristályossági paramétereinek változásával összefüggésben. Az újrakezelés hatására a foszforeszcencia jóval intenzívebbé vált az első 60 percben, ezután viszont már jóval gyengébb emissziót eredményezett, összességében a hosszútávú foszforeszcenciája sérült. A foszfor teljesítményének számszerűsítésekor a kezdeti intenzívebb emisszió miatt a görbe integrálja alapján kapacitása jóval nagyobb, mégis a határ



intenzitás elérése jóval rövidebb idő alatt megtörtént (37. ábra). Ennek magyarázata lehet a kisebb kristallitméret, valamint a több lumineszcencia centrum és kis energiájú csapdapozíciók megjelenése, amelyek a töltések gyorsabb rekombinációját eredményezték. A minimálisan és erősen károsodott SA2 foszforok normál újramezelése a kiindulási állapottól erősen függő foszforeszcencia-teljesítmény javulást eredményezett. Az AG intenzitás a teljes időtartam alatt javult, azonban mindkettő jóval elmaradt a nyers változat teljesítményétől. Az erősen károsodott minta teljesítménye regenerációs típus szerint az alacsony hőmérsékletű < normál < prekursoros sorrendben javult. Az erősen károsodott minta legsikeresebb, prekursoros regenerációjával az első 30 percben a minimálisan károsult minta teljesítménye volt elérhető, de hosszabb távon már jóval elmaradt tőle. A nyers SA14 foszfor újramezelése hasonló profilváltozást eredményezett, mint az SA2 esetében (37. ábra). Az újramezelt nyers SA14 esetében azonban a kezdeti emissziónövekedés sokkal kevésbé volt jelentős. Ezáltal az integrált és határérték teljesítménye is hasonló a nyers változathoz és a két teljesítménymutató hasonló egymáshoz is. A minimálisan károsodott, újramezelt SA14 csak minimális teljesítményjavulást mutatott a kiindulási állapotához képest, de a teljes vizsgált időtartam alatt magasabb AG intenzitást mutatott. Az erősen károsodott minta regenerációjának sikeressége a normál < alacsony hőmérsékletű < prekursoros sorrendben javult. Bár a teljesítménynövekedés jelentős volt, csak a prekursoros regenerációval volt megközelíthető a minimálisan károsodott minta AG teljesítménye; a normál és alacsony hőmérsékletű regeneráció eredménye jóval elmaradt ettől.



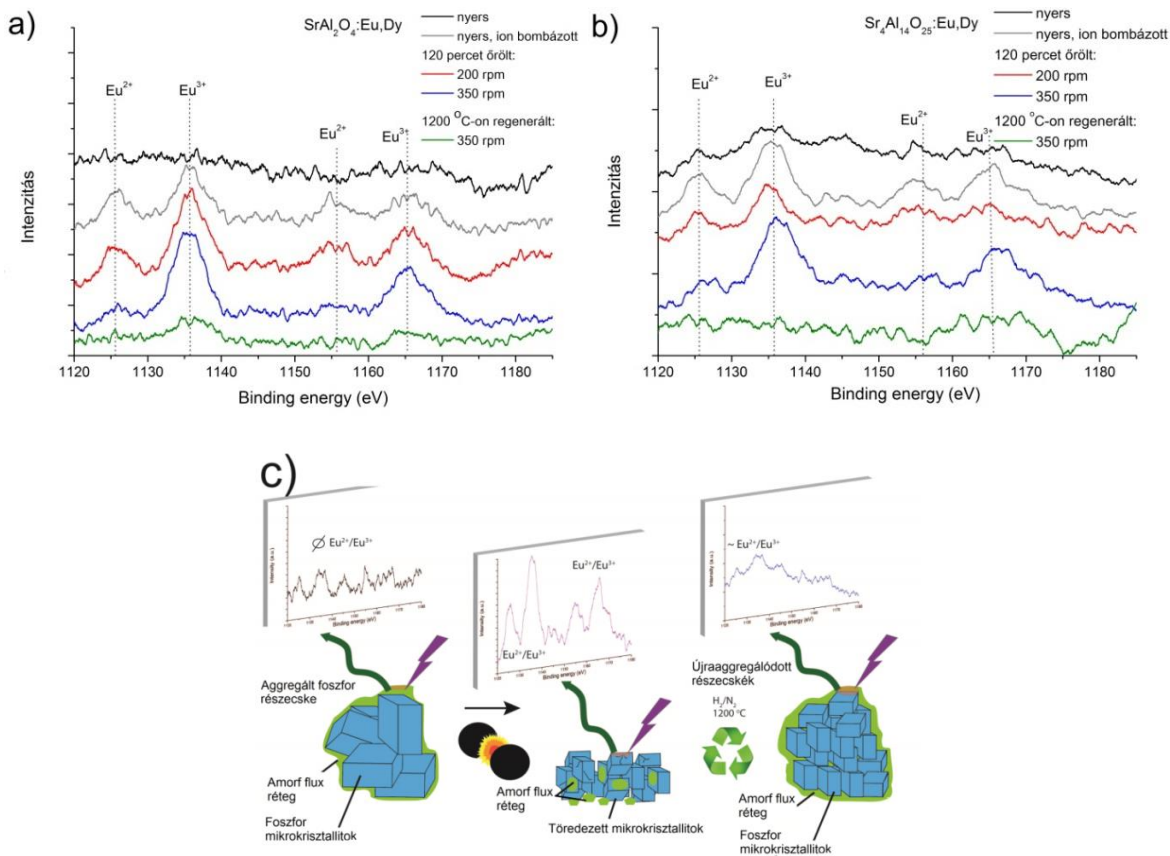
37. ábra Különböző fázisú örlött és regenerált a) SA2 és b) SA14 foszforok utánvilágítási görbéi. Különböző fázisú örlött és regenerált c) SA2 és d) SA14 foszforok utánvilágítási kapacitása görbeintegráljuk és határintenzitás elérési idejük alapján.

### **5.3.3. Az $\text{Eu}^{2+}$ lumineszcencia centrum oxidációs állapotának változása az őrlés és regenerálás során**

A redukzív atmoszférájú szintézis során nem 100%  $\text{Eu}^{2+}$  állapotot, hanem egy  $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$  egyensúlyt alakítunk ki [28, 139]. A bemutatott vizsgálati eredmények alapján egyértelmű, hogy erőteljes fizikai behatásokra a kristályosság/krisztallitméret mellett az  $\text{Eu}^{2+/3+}$  arány is változik, hatást gyakorolva a PL teljesítményre. Az  $\text{Eu}^{2+/3+}$  arány követésével igazolhatjuk a lumineszcencia centrumok oxidációját, de emellett az aggregációs eseményekre is következtethetünk.

A 38.a-b ábrákon az SA2 és SA14 foszforok XPS (simított) spektrumain látható, hogy a foszforok nyers állapotukban nem mutattak értékelhető jelet az  $\text{Eu}^{2+/3+}$  jellemző kötési energia tartományában. A SEM felvételek és a felületérzékeny XPS módszerrel mért jel hiánya arra utal, hogy mindkét foszfor krisztallitjait egy vékony, amorf fluxréteg borítja. Érdemi információhoz ~50-100 nm fluxréteg eltávolításával, a részecskék felületének ionbombázásával juthattunk. Esetünkben kvantitatív következtetést a csúcsok intenzitása alapján nem tehetünk, mindössze a két oxidációs állapothoz köthető fő és szatellit csúcsok intenzitásaránya a mérvadó. Az ionbombázott részecskéken már jól kivehetőek az  $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$  fő és szatellit csúcsok, megadva a nyers  $\text{Eu}^{2+/3+}$  arány referencia mintázatát. Az SA2 és SA14 esetén a két oxidációs állapot csúcsainak aránya közel megegyezett, ez alapján az  $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$  egyensúlyi arány a két foszforban feltehetően közel azonos. A minimálisan károsodott állapotában mindkét foszfor spektruma közel azonos volt a nyers foszforok ionbombázás utáni spektrumával. Az őrlt foszforok esetén azonban ionbombázás már nem történt. A felvett spektrumból tehát az következik, hogy eleve nem fedte fluxréteg sem az ép, sem a törött krisztallitokat. A vizsgálat jól mutatja, hogy a kiindulási állapothoz képest nem jelentős, de észlelhető oxidáció történt a minimálisan károsodott SA2 foszfor esetében. Az SA14 esetében nem állapítható meg egyértelműen az oxidáció ténye, de feltételezhető a lumineszcencia teljesítmény alapján. Az erősen károsodott kristályszerkezet mellett azonban már mindkét foszfor esetében egyértelműen jelentős  $\text{Eu}^{2+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$  oxidáció történt. Ez alapján valószínűsíthető, hogy az őrlés során átadott becsapódási energia elégséges a felszíni  $\text{Eu}^{2+}$  oxidációjához, ami már a 200 rpm-es őrléssel is elérhető. Megfelelően nagy becsapódási energia mellett azonban már a teljes kristályszerkezet károsodása mellett a nem-felszíni  $\text{Eu}^{2+}$  oxidációja is végbemegy.

A regenerált SA2 és SA14 foszforok esetében látható, hogy az  $\text{Eu}^{2+/3+}$  csúcsok jele a nyers változathoz hasonlóan eltűnt. Emiatt az  $\text{Eu}^{2+/3+}$  oxidációs állapotáról nem kapunk információt, viszont ez arra utal, hogy a regeneráció során a fluxréteg újra bevonta a foszfor részecskéket. A vizsgálatok alapján feltételezhető állapotváltozásokat a 38.c ábra foglalja össze.



38. ábra a) SA2, b) SA14 foszforok XPS spektrumai. c) A spektrumokat alakító minták állapotváltozásainak szemléltetése

### 5.3.4. A regenerált stroncium-aluminátok töltéscsapdázási tulajdonságainak vizsgálata TL alapú módszerekkel és számításokkal

A foszforok a roncsolódási és regenerálási folyamatok során egyértelműen komoly szerkezeti változásokon (Eu<sup>2+/3+</sup> oxidáció/redukció, kristallitok töreése, új kristályhibák megjelenése) mentek keresztül. A foszforeszcenciát biztosító töltéstranszfer folyamatok megvalósulása erősen függ a befogadó kristályban jellemző csapdázó hibahelyek energiaszintjétől és azok eloszlásától, amelyek közvetlen módon összefüggenek a foszfor szerkezetével[162]. Termolumineszcens vizsgálatok által a foszforeszcencia teljesítményt közvetlenül befolyásoló csapdázó energiaszintekről kaphatunk képet.

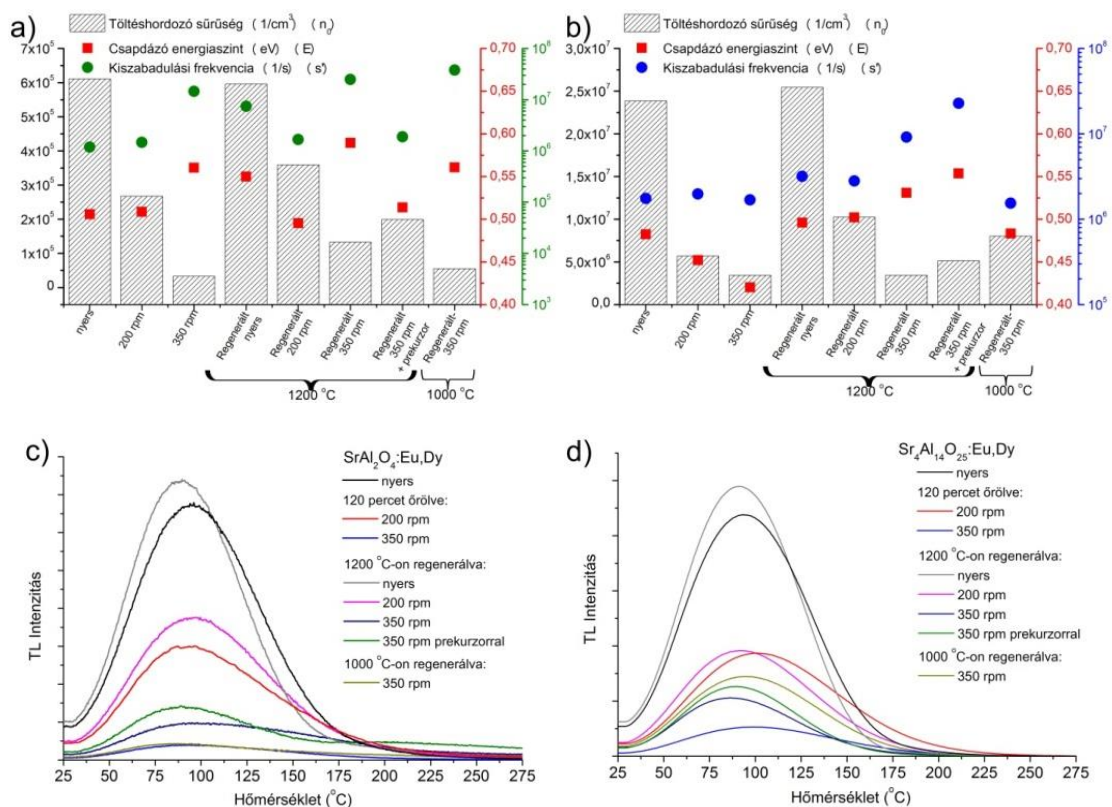
A 39.a ábrán az örölt és regenerált SA2 foszforok Chen módszerrel számított töltéshordozó populációja ( $n_0$ ), jellemző aktív csapdázó energiaszintjei ( $E$ ) és a csapdapozíciókat elhagyó töltések kiszabadulási frekvenciája ( $s^{-1}$ ) láthatók. Az SA2 foszfor a kristályszerkezetének károsodásával arányos mértékben csökkenő töltéshordozó-kapacitást és növekvő aktiválási energia szükségletet mutatott a töltések relaxációjához. A 39.c ábrán látható, hogy a szerkezetkárosodás előrehaladásával a TL görbék kilapultak és elnyúltá váltak, csúcshőmérsékletük azonban nem tolódott el, ami a fotonemisszióval relaxálódó töltéshordozók

kinetikai rendjének megemelkedését mutatja. Ez feltehetően nagyszámú instabil csapdapozíció részvételével, nagy kiszabadulási frekvenciával, de csökkenő hatékonysággal lejátszódó folyamatot takar. A nyers SA2 foszfor újratelezése során (az AG profillal összeegyeztethetően) nem veszített a kezdeti töltéshordozó kapacitásából. A módosult foszforeszcencia karakterisztika tehát nem kapacitásvesztésből, hanem az azonos mennyiségű töltéshordozó gyorsabb relaxációjából következett. Az újratelezett nyers SA2 TL válaszjele keskenyebb és szimmetrikusabb lett, ami a relaxálódás kinetikus rendjének (b faktor) csökkenését és a kilépési frekvencia jelentős (hétszeres) megnövekedését mutatja. A kinetikus rend csökkenése a részleges újrakristályosodás során a csapdázó energiaszintek homogenizációjához kapcsolódhat. A kilépési frekvencia növekedése a homogenizációval járó polarizációs folyamatok gyorsító hatása mellett a mélyebb csapdázó pozíciókból induló, részben a vezetési sávot nem érintő kvantumos töltéstranszfer erősödésével is magyarázható. A roncsolt szerkezetű (200/350 rpm) minták regenerációja után a TL válaszjelük intenzitása emelkedett, de alakja nem mutatott változást a kiindulási állapothoz képest. Ezért a számított paramétereik (a csapdázó energiaszintjeik és kilépési frekvenciája) tekintetében a roncsolt mintákéra hasonlítottak. A roncsolódott minták töltéshordozó-kapacitása viszont nőtt a regenerációval: a 200 rpm-es minta esetén 50%-al, a 350 rpm-es minta esetén 100%-al. A megfigyelt foszforeszcencia erősödés ezzel összeegyeztethető mértékű volt. A töltéshordozók csapdázási-relaxálódási mechanizmus változásának hiánya arra utal, hogy az újrakristályosodás hatása minimális volt, és a látszólagos kapacitásnövekedést a regenerált lumineszcencia centrumok révén nagyobb számú emisszióval járó töltéshordozó relaxációval magyarázhatjuk. A feltételezést erősíti, hogy a prekuzorral segített roncsolt minta csapdázó pozícióiban már látható jelentősebb eltérés a regeneráció után (emellett a kristályossága is jelentősebben emelkedett). A prekuzorral segített mintában a csapdázó energiaszintek a normál állapothoz hasonló értékeket vettek fel, azonban az újrakristályosodás részlegessége miatt töltéshordozó kapacitása alacsony maradt. Az 1000 °C-on regenerált minta esetében szinte semmilyen változás nem volt kimutatható sem csapdázási-relaxációs mechanizmusában, sem töltéshordozó kapacitásában, minimális újrakristályosodása ellenére sem. Az SA2 AG és TL profilok minimális javulása és hasonlósága, a PL intenzitás jelentős javulása mellett tehát arra utal, hogy a roncsolt minták újratelezésével szinte kizárólag a lumineszcencia-centrumok újratelezése érhető el, a kristályszerkezet minimális javulása és a roncsolással kialakult csapdázó-relaxációs mechanizmus megmaradása mellett.

A 39.b ábrán látható, hogy az SA14 nyers foszfor csapdázási és relaxációs tulajdonságai hasonlóak az SA2 foszforéhoz, de töltéshordozó-kapacitása magasabb. Az őrlés során a SA14 foszfor a kristályszerkezetének károsodásával a megfigyelt foszforeszcencia karakterisztikájához képest aránytalanul magas mértékben csökkent töltéshordozó kapacitást és fokozatosan csökkenő aktiválási energia szükségletet (sekélyebb energiaszinteket) mutatott a töltések relaxációjához. A 39.d ábrán látható, hogy a kristályszerkezet károsodásának következtében a TL válaszgörbék ellaposodtak, jelentős részük magasabb hőmérsékletű régióba tolódott, csúcshőmérsékletük azonban nem tolódott el, tehát a relaxáció kinetikai rendje az SA14 esetében is emelkedett. Az SA14 nyers foszfor újratelezése az SA2-vel azonos változást mutatott. Az újratelezés hatására a



TL válaszcörbe alacsonyabb csúcshőmérséklet felé tolódott és szűkült (39.d ábra). Az SA2-höz hasonlóan és feltehetően azonos okokból, az újramezelt SA14 foszfor nem veszített töltéshordozó kapacitásából, csapdázó energiaszintje minimálisan mélyült, de kilépési frekvenciája háromszorosára emelkedett. A roncsolt szerkezetű foszforok esetében a regenerált minták TL válaszcörbének pozíciója és szimmetriája nem változott jelentősebben, de számított csapdapozícióikban (az SA2-től eltérően) változtak, enyhe mélyülést és megnövekedett kilépési frekvenciát mutattak. A kismértékben roncsolt 200 rpm-es minta regenerációja a csapdázó kapacitást 100%-al javította, az erősen roncsolt 350 rpm-es minta kapacitása azonban nem javult, így ennek foszforeszcenciája feltehetőleg szintén kizárólag a helyreállított lumineszcencia centrumok hatására emelkedett. A prekuzorral segített regeneráció csak minimális, ~40% kapacitásemelkedést indukált, ugyanakkor közben a csapdapozíciók mélyültek és jelentősen megemelkedett a kilépési frekvencia, tehát alacsonyabb kinetikai renddel történt a relaxáció. Az SA14 esetében az 1000 °C-os újramezelés okozta a legkedvezőbb változást. Az újramezelt foszfor kristályossága nem növekedett jelentősen, ezért töltéshordozó-kapacitása alacsony maradt, ugyanakkor csapdázó pozíciói a kiindulási állapothoz rendkívül hasonlóvá váltak. Az SA14 az SA2-höz hasonló tendenciát mutatott. A roncsolt minták egyértelműen a lumineszcencia-centrumok helyreállítása által javultak leginkább, ugyanakkor az újramezelés során a kristallitokban a hibahelyek összetétele is változott a jelentősebb újrakristályosodás elmaradása mellett is.



39. ábra Az elemzett csapdamélység és kezdeti töltéshordozó-koncentráció alakulása az őrölt és regenerált a) SA2 és b) SA14 foszforokban. Az c) SA2 és d) SA14 foszforok nyers TL görbéi

## 5.4. A $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}, \text{Ho}^{3+}$ vegyesen ko-aktivált foszfor optikai és szerkezeti tulajdonságainak vizsgálata

A  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}, \text{Dy}, \text{B}$  összegképletű foszfor felfedezése óta az egyik legmeghatározóbb foszfor, fejlesztési lehetőségeinek és működési mechanizmusának kutatása még napjainkban is tart[3]. Alapösszetételével szintetizálva azonban minden tulajdonsága: színe, fotolumineszcens intenzitása és utánvilágítási intenzitása is adott. Kutatásom során a következő kapcsolódó kérdéseket vizsgáltam: 1) A foszfor színe hangolható-e valamilyen nem hagyományos (nem a befogadó rács rácsállandójának megváltoztatásával járó) módszerrel? 2) A foszfor lumineszcens intenzitása emelhető-e úgy, hogy az utánvilágítási intenzitása ne szenvedjen károsodást, illetve fordított eset megvalósítható-e? 3) Milyen fontosabb tulajdonság-változások érhetőek el többelemes ko-aktivációval és nem sztöchiometrikus Al/Sr arány alkalmazásával? 4) Milyen háttérjelenségeken alapulnak a felsorolt lehetőségekkel kapcsolatos változások[141]?

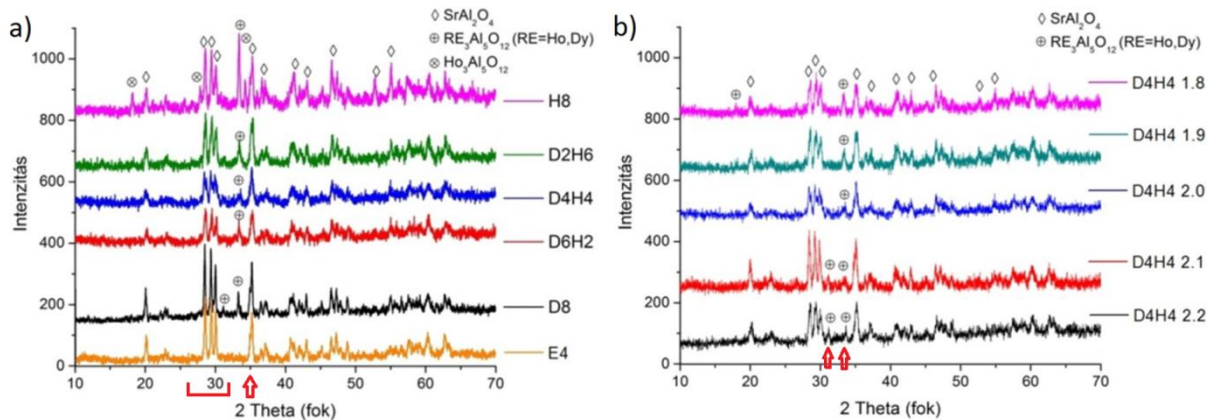
Az előzetes optimalizáció alapján már látható volt, hogy fotolumineszcencia intenzitása nem javítható további  $\text{Eu}^{2+}$  hozzáadással az optimális 4 mol%-hoz képest[141]. Az irodalmi adatok alapján az optimálisnál (1:2) magasabb ko-aktivátor koncentráció[163] és az Al/Sr arány módosítása[164] minimálisan növeli a foszforeszcencia kapacitást, azonban a fotolumineszcenciára kedvezőtlenül hat[19]. A befogadó rács módosítása általában módosítja a foszfor színét, de jelentős lumineszcencia-veszteséget okoz (pl. Sr/Ca/Ba cseré)[39]. Hasonlóképpen, egy második lumineszcencia-centrum típus beépítése általában lumineszcencia-veszteséggel jár[165]. Megoldásként kézenfekvőnek tűnhet egy második ko-aktivátor alkalmazása, amely a színért és a lumineszcens tulajdonságok megtartásáért egyaránt felelős, az egyébként jól teljesítő Dy megtartása mellett. Mivel a Sr/Ca/Ba cserék korlátozott sikeréért többek között a nagy atomsugár-különbségek a felelősek, ennek kikerülése jelentősen csökkentheti a romlás esélyét. Így a Dy-nál ritkább, és emiatt elhanyagolt, de méretében a Dy-hoz nagyon hasonló, ugyanakkor speciális spektrális tulajdonságokkal rendelkező elem, a Ho került a vizsgálataim előterébe. A vizsgálatok azonban fényt derítettek arra, hogy a felsoroltakon kívül még egyéb effektusok is közrejátszanak a foszfor teljesítményével kapcsolatban[141].

### 5.4.1. A vegyes ko-aktiváció és módosított Al/Sr arány hatásának vizsgálata a foszfor kristályosságra

A 40.a ábra röntgen diffraktogramjain látható, hogy a korábban optimalizált (D8) összetétel mellett a Dy/Ho vegyes ko-aktivációval is sikeresen létrejön a megfelelő kristályosságú termék. Ha az SA2 normál kristályossági állapotának indikátoraként a 28,5-30  $2\theta$  fok közti ( $220/\pm 211$ ) triplett reflexiót [117] tekintjük, három változást vehetünk észre: (1) A triplett és a 35,1  $2\theta$  fokos (221 és 031) reflexiók intenzitásaránya szisztematikusan változik. Egyelemes ko-aktiváció esetén mindkét elem (Dy, Ho) esetében a triplett 28,5 és 29,3  $2\theta$  fokos reflexiója

intenzívebb, mint a 35,1 2 $\theta$  fokos reflexió. A kételemes ko-aktiváció mellett az elemek arányának függvényében a 35,1 2 $\theta$  fokos reflexió erősödik, 3:1 koaktivátor arány mellett a triplétt két intenzívebb reflexiójával egyenlő, 1:1 arány esetén erősebb azoknál. A jelenség alapján feltételezhető, hogy a vegyes ko-aktiváló elemek hatására a kristályosodás irányultsága minimálisan változik. (2) Észrevehető, hogy egyelemes ko-aktiváció esetén a reflexiók mintázat intenzívebb, az 1:1 arányú vegyes ko-aktiváció irányában az intenzitás gyengül, tehát kisebb kristallitok keletkezése feltételezhető. (3) Végül, az SA2 foszfor kristályrácsára jellemző mintázat mellett feltűntek a RE<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> összegképletű lantanoida-alumino-gránátként (Ln-AG) azonosítható (egymással átfedő mintázatú) szennyeződések is. Látható, hogy az egyelemes ko-aktivációval mindkét elem magas hajlamot mutat a szennyezőképzésére, de a Ho ko-aktiváció mellett (Ho<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>, JCPDS:76-0112) a szennyeződésekhez kapcsolható reflexiók intenzívebbek, mint a Dy (Dy<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>, JCPDS:22-1093) alkalmazásakor.

A Dy/Ho 3:1 és 1:3 vegyesen ko-aktivált foszforokban a triplétt reflexiók intenzitásához képest sokkal kevésbé intenzíven jelentek meg a szennyezők mintázatai és új szennyezők sem jelentek meg. Az 1:1 ko-aktiváció esetén a szennyező még kevésbé volt jelen, miközben az SA2 mintázata is gyengült. A szennyezőkhöz kapcsolható gyengébb reflexiók alapján feltételezhetjük, hogy a Ho és Dy egyenként alacsonyabb, 4-4 mol% aránya miatt kevesebb Ln-AG szennyező keletkezett a szintézis során. Kontrollként láthatjuk, hogy a ko-aktivátor mentes (E4) mintában nem találhatóak meg a Ln-AG szennyezők mintázatai, így azok mindenképp a ko-aktivátor elemekhez köthetők. Az eredményekből következik az is, hogy az SA2 összetételben az egyes lantanoida elemek jelentősen eltérő hajlammal képeznek szennyezőket: Eu < Dy < Ho sorrendben növekedve[141].



40. ábra a) Vegyesen ko-aktivált SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu, RE (RE=Dy, Ho) minták XRD reflexiók mintázatai, b) Vegyesen ko-aktivált és módosított Al/Sr arányú SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu, Dy, Ho minták XRD reflexiók mintázatai szennyezőikkel

A 40.b ábrán látható, hogy az 1:1 arányban vegyesen ko-aktivált foszforokban az Al/Sr sztöchiometriai arányok megváltozása szintén befolyásolja a foszfor kristályosságának és a szennyezők képződésének alakulását is. Megfigyelhető, hogy az Al/Sr arány emelkedésével (2,1-2,2) a Ln-AG szennyező ~34 2 $\theta$  fokos reflexiója további relatív csökkenést mutatott, de az azonos szennyezőhöz köthető új reflexió tűnt fel 30,5 2 $\theta$  foknál. Az Al/Sr arány csökkenésével

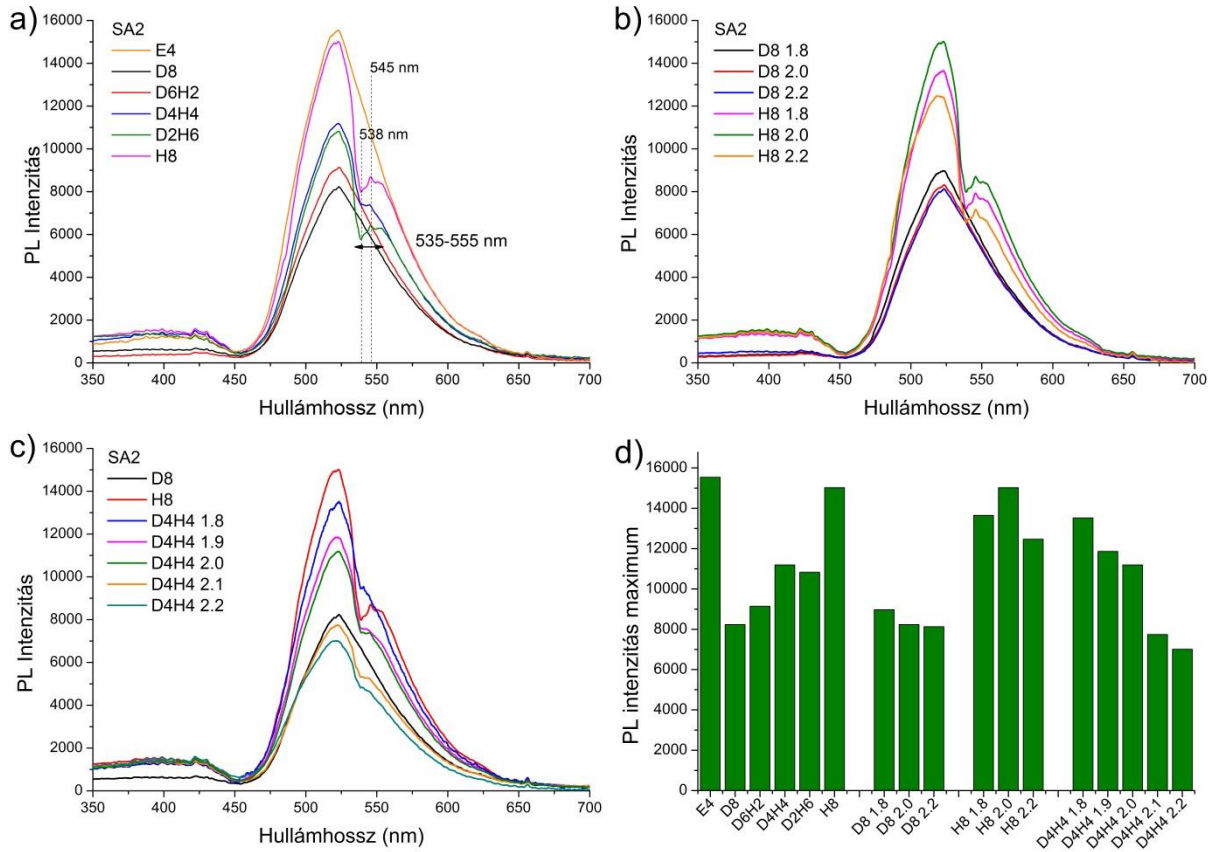
(1,9-1,8) a szennyező ~34 2θ fokos reflexiója erősödött, a 30,5 2θ fokos reflexió azonban nem jelent meg. A jelenség arra utal, hogy az Al/Sr arány jelentősen befolyásolja a szennyező mennyiségi és minőségi megjelenési arányát egyaránt, ami a foszfor lumineszcens tulajdonságaira is hatással lehet. Emellett a magasabb és alacsonyabb Al/Sr arány mellett is a foszfor kristályossága minimális emelkedést mutatott, a legmagasabb értéket a 2,1-es minta esetén elérve[141].

#### ***5.4.2. A Dy/Ho vegyes ko-aktiváció és a módosított Al/Sr arány hatása a foszfor fotolumineszcens tulajdonságaira és színére***

A 41.a ábrán látható, hogy az SA2 foszforok PL csúcshintenzitása 523 nm maradt, függetlenül ko-aktivátor tartalmuktól. A Dy<sup>3+</sup> ko-aktivátorral készült D8 PL intenzitása mindössze 50% a Dy-mentes E4-hez képest, tehát a Dy<sup>3+</sup> jelentős PL intenzitás csökkenést okoz a hosszútávú foszforeszcencia biztosításáért cserébe. A Dy<sup>3+</sup> részleges Ho<sup>3+</sup>-ra cseréjével nemlineáris PL intenzitás-emelkedést figyelhetünk meg. A D6H2 minta mindössze 15%, a D4H4 már 45% PL intenzitás-emelkedést adott, azonban a D2H6 minimális visszaesést szenvedett el. A csak Ho<sup>3+</sup> ko-aktivátorral készült H8 PL intenzitása már megközelíti az E4-ét. A nemlineáris PL intenzitás-változást megmagyarázza a szerkezetvizsgálatok során felderített szennyeződések jelenléte és a kristályosság alakulásának hatása. A Ho<sup>3+</sup> tartalom (41.a ábra) egyéb, a Ho<sup>3+</sup> saját elnyeléséhez kötődő spektrális változást is okozott a foszfor emissziójában. A spektrális változás közvetlen összefüggést mutatott a Ho<sup>3+</sup> mennyiségi arányának emelkedésével. Ez a D6H2 mintában még nem mutatkozott, a D4H4 mintában csak egy vállként jelent meg, a D2H6 és H8 mintákban pedig már karakterisztikus hiánysávot mutat az 535-555 nm régióban, ahol lokális mélypont (538 nm) és csúcspont (545 nm) is kivehető.

A 41.b ábrán látható, hogy az SA2 foszforban az Al/Sr arány eltolása az Al-szegényebb összetétel (Al/Sr = 1,8) felé a D8 esetén 10% PL intenzitás emelkedést, a H8 mintáknál pedig ugyanekkora esést okozott a Al/Sr = 2,0 változatokhoz képest. Az Al-gazdagabb összetétel (Al/Sr = 2,2) a D8 minta esetén nem okozott változást, azonban ~17% PL intenzitás visszaesést indukált a H8 esetén. A vegyesen ko-aktivált D4H4 összetételek az egy ko-aktivátoros mintáktól eltérő tendenciát mutattak. Az Al-szegényebb D4H4 1,9 esetén 6%, míg a D4H4 1,8 esetén 20% intenzitás-növekedés volt tapasztalható, amellyel a D4H4 1,8 a H8 1,8 intenzitásától mindössze 1%-al maradt el. Az Al-gazdagabb D4H4 2,1 és 2,2 esetén jelentős, 30% és 38% PL intenzitásromlást figyelhetünk meg, ami a D8 2,2-nél is alacsonyabb érték. Továbbá megfigyelhető, hogy az Al szegényítés hatására a Ho<sup>3+</sup> jellegzetes elnyelési sávja kevésbé karakteressé vált, a D4H4 1,8 esetén szinte eltűnt, míg az Al-gazdag változatokban nem mutatkozott változás. A vizsgálatok egyértelműen jelzik, hogy a Ho<sup>3+</sup> jelentős PL intenzitásnövekedést indukál az SA2 foszforban, ugyanakkor rendkívül érzékeny a foszfor befogadó kristályrácsának sztöchiometriai arányaira, amiktől függően jelentősen eltérhet hatása a

foszfor emissziójára. A  $Dy^{3+}$  ko-aktivátorral készült foszforok jóval kevésbé érzékenyek a sztöchiometriai hatásra[141].

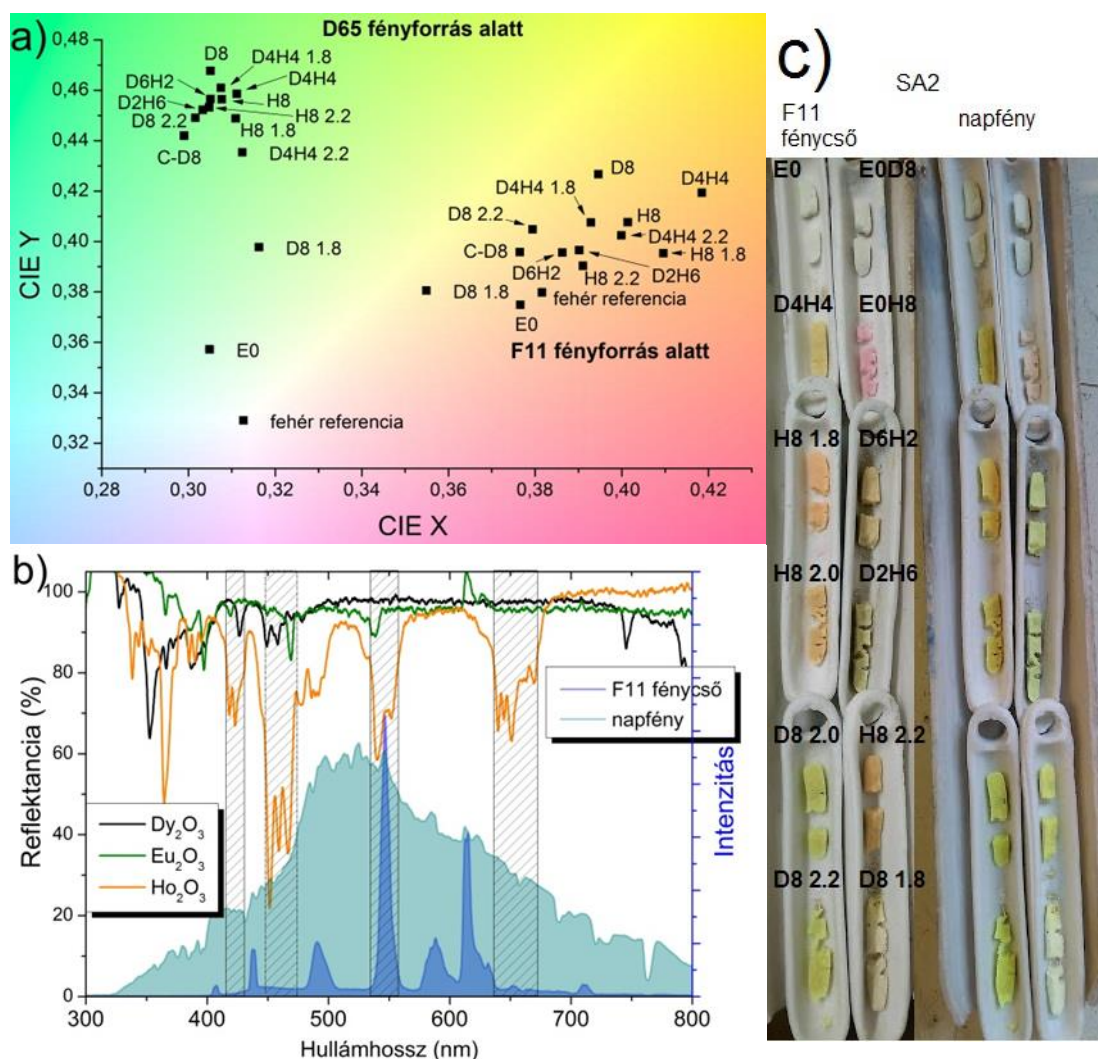


41. ábra Az SA2 foszfor PL intenzitásának alakulása a) a ko-aktivátor Dy/Al cseréjének hatására, b) az Al/Sr arányok módosításának hatására egy ko-aktivátorral és c) az Al/Sr arány módosításának hatása Dy/Al vegyes ko-aktivációval. d) Összefoglaló ábra az SA2 minták PL intenzitásmaximumainak változásáról

Az SA2 foszfor színéért elsősorban az  $Eu^{2+}$  felelős. Folyamatos spektrumú fényforrás és napfény alatt mindig az  $Eu^{2+}$  színhatása dominál, ezért a foszforok színe általában a fényforrás spektrumának gerjesztési tartományának függvényében fakózöld vagy élénk méregzöld. Az SA2 befogadó kristályban az  $Eu^{2+}$  speciális energetikájú hibahelyeivel és karakterisztikus emissziójával szintén színhatást ad, ugyanakkor az SA2 befogadó kristály az  $Eu^{2+}$  színező hatása nélkül szürkésfehér (E0 minta). A  $Dy^{3+}$  semmilyen szabad szemmel észlelhető színhatást nem keltett a foszforban (E0D8), mivel a látható fénytartományban nincs jelentős elnyelése, ahogyan az látható a 42.b és 42.c ábrákon. A  $Ho^{3+}$  adalékolás nem csak az SA2 foszfor fényemissziójára gyakorolt jelentős hatást, hanem általános megjelenésére, színére is. A  $Ho_2O_3$  elnyelési vonalai közül több is pontosan egybeesik a kereskedelmi felhasználású (F11) fluoreszcens fényforrások vonalas emissziós spektrumával (42.b ábra). A  $Ho_2O_3$  színe fényforrás-szelektivitást mutat: fluoreszcens fényforrások alatt élénk rózsaszín, napfény alatt halványsárga, amit az  $SrAl_2O_4: Ho^{3+}$  összetételű E0H8 minta pontosan reprodukált (42.c ábra). A 42.a ábrán látható, hogy a  $Ho^{3+}$  adalékolás nem módosított számottevően a foszfor színén D65 fényforrás alatt, ugyanakkor a



sztoichiometriai változtatások jelentősebb hatást mutattak, mivel a D8 1.8 halványabb és sárgásabb színű lett a többi mintánál. A  $\text{Ho}^{3+}$  adalékolt mintákban a  $\text{Ho}^{3+}$  fényforrás szelektív hatása az  $\text{Eu}^{2+}$  színhatásával vegyülve jelentkezett, melyet F11 fényforrás alatt vizsgáltam. A 42.c ábrán jól látható, hogy F11 fényforrás alatt  $\text{Eu}^{2+}$  nélkül rózsaszín alapszínű SA2 foszfort kaptunk (E0H8), az  $\text{Eu}^{2+}$  mellett azonban sárga-narancssárga színű foszforokat láthatunk a  $\text{Ho}^{3+}$  tartalom és a sztoichiometriai arányok függvényében. A 42.a és 42.c ábrák összehasonlításával látható, hogy a színmérés némileg torzult eredményt mutat, hiszen a fehér referenciát és az egyébként zöld D8x mintákat egyaránt sárgás árnyalatúnak mutatja. Ugyanakkor látható, hogy a szinkordináták a  $\text{Ho}^{3+}$  tartalom növekedésével nagyobb CIE x és kisebb CIE y koordináták felé tolódnak. A  $\text{Ho}^{3+}$  és Al/Sr sztoichiometriával kapcsolatos összefüggés nem mutatható ki a színárnyalatok alakulásával kapcsolatban.

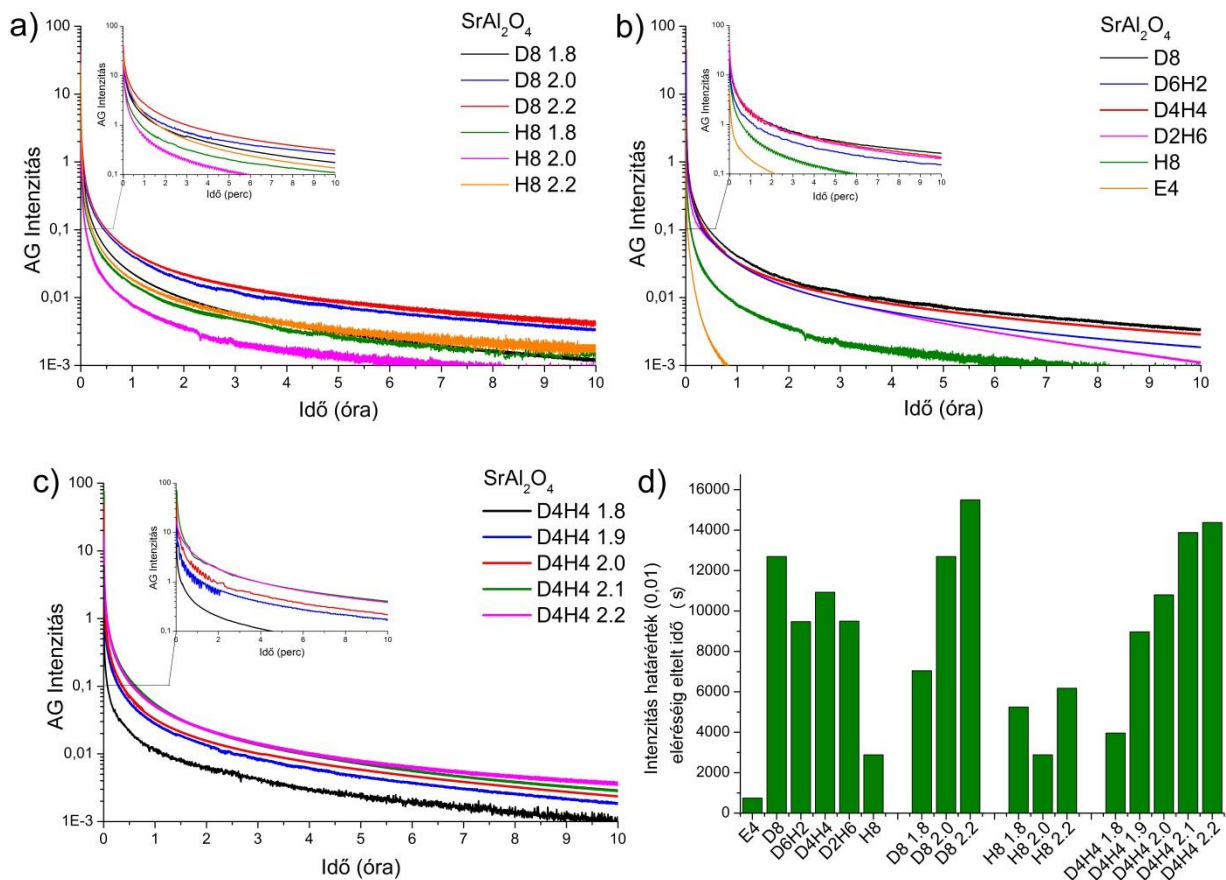


42. ábra a) Az SA2 foszforok szinkordinátái CIE XYZ rendszerben D65 és F11 fényforrások alatt. b) A napfény és F11 fényforrások spektrumai a  $\text{RE}_2\text{O}_3$  vegyületek elnyeléseivel. c) SA2 foszforok F11 fényforrás és napfény alatt.

### **5.4.3. A módosított Al/Sr arány és a Dy/Ho vegyes ko-aktiváció hatása a foszforeszcencia intenzitására**

Az SA2 foszfor foszforeszcenciájának intenzitására a sztöchiometrikus és ko-aktivátor módosítások is jelentős hatást gyakoroltak. Az SA2 foszforban a végrehajtott módosítások eredménye többnyire eltér az „erősebb PL – gyengébb foszforeszcencia” szabálytól a fázistisztaság hatása miatt. A D8 2,0 referencia összetételű foszfor sztöchiometriai módosítása során jelentéktelen mértékű PL intenzitás-változás mellett a foszforeszceniacapacitás jelentős módosulása következett be. Az Al-szegény D8 1,8 láthatóan jelentősen kisebb kapacitással rendelkezett (43.a ábra), a határintenzitást a referencia változathoz képest 50% idő alatt érte el (43.d ábra). Ezzel ellentétben a D8 2.2 a teljes vizsgált időtartam alatt felülteljesítette a referencia mintát és a határintenzitást 20%-al később érte el, amellet, hogy PL intenzitása a referenciával megegyező maradt. A Dy<sup>3+</sup> teljes cseréje Ho<sup>3+</sup>-ra jól látható foszforeszcencia romlást idézett elő (43.a ábra), a H8 2,0 a D8 2,0-hoz képest 25% idő alatt érte el a megadott határintenzitást (43.d ábra) a közel 100% PL intenzitás emelkedésért cserébe. Ugyanakkor a hasonló PL intenzitású E4 jelentősen rosszabb foszforeszcencia teljesítményű (43.b ábra): a D8-hoz képest 7%, a H8-hoz képest 26% idő alatt érte el a határintenzitást (43.d ábra). A H8 esetében a sztöchiometriai módosítások az Al szegényítés és gazdagítás irányában is jelentősen emelték a foszforeszcencia teljesítményt. A csökkent PL intenzitásokkal azonos trendben a H8 1,8 a sztöchiometrikushoz képest 10% visszaesés mellett 83%-al később, a H8 2,2 a 17% PL visszaesés mellett 106%-al később érte el a határintenzitást.

Habár a Dy<sup>3+</sup>/Ho<sup>3+</sup> teljes csere jelentős foszforeszcencia romlást idézett elő, közel sem mutatkozott hasonlóan jelentős romlás a vegyes ko-aktiválás hatására. A 43.b beépített ábrán látható, hogy a vegyesen ko-aktivált D4H4 és D2H6 a referencia D8-al azonos, a D6H2 pedig minimálisan kisebb fényemissziót mutatott a foszforeszcencia kezdeti szakaszában. A vegyesen ko-aktivált minták az első 2 óráig a referenciához képest minimálisan kisebb intenzitással, de azonos teljesítményt mutattak. A 2 óra után differenciálódás kezdődött, amelyben a D4H4 kiemelkedő módon a D8-hoz képest minimálisan kisebb intenzitású foszforeszcenciát mutatott. Ugyanakkor a D6H2 és D2H6 nagyobb mértékű romlást mutatott, amely az ötödik óra után a D2H6 esetén tovább erősödött. Mivel a határintenzitás elérése 5 óra alatt történt meg, a referenciához képest a D4H4 45% PL intenzitás-növekedés mellett 12%-al, a D6H2 és D2H6 17% és 40% PL intenzitásnövekedés mellett 24%-al és 25%-al hamarabb érték el a határintenzitást. A megfigyelt nemlineáris tendencia a foszforeszcencia teljesítményben összeegyeztethető a foszforok szennyezőfázis-tartalmának és kristályosságának alakulásával, amelyből előrevetíthető volt a D4H4 kitüntetett szerepe[141].



43. ábra Az SA2 foszfor foszforeszcencia intenzitásának alakulása a) a ko-aktivátor Dy/Ho cseréjének hatására, b) az Al/Sr arányok módosításának hatására egy ko-aktivátorral és c) az Al/Sr arány módosításának hatása Dy/Ho vegyes ko-aktivációval. d) Összefoglaló ábra az SA2 minták foszforeszcencia intenzitásának határértékre csökkenéséről

#### 5.4.4. A módosított Al/Sr arány és a Dy/Ho vegyes ko-aktiváció hatása a foszfor elméleti töltéshordozó csapdázási tulajdonságaira nézve

A módosítások hatására bekövetkező foszforeszcenciateljesítmény-változás általában közvetlen összefüggést mutat a foszfor kristályosságának változásával, de közel azonos kristályosság esetén a befogadó kristályban található hibahelyek mélysége, eloszlása, és a lumineszcencia centrumok közvetlen környezetének polarizáltsága jelentősen befolyásolja a megjelenő foszforeszcenciát. A D8 összetétel esetén (44.a ábra) az 1,8/2,0/2,2 Al/Sr arányok 0,1/1/5,2 arányú kezdeti töltéshordozó kapacitásváltozást eredményeztek. A D8x TL görbéinek alakja azonban hasonló volt, a relaxáció kinetikai rendje nem különbözött számottevően, a becsült csapdázó energiaszintjük az Al/Sr aránnyal csak minimálisan változott (44.e ábra), a különbség tehát látszólag a csapdázó pozíciók mennyiségének változásából adódott elsődlegesen. A H8x esetében (44.b ábra) a kapacitáskülönbség jóval kevésbé jelentősnek (1,8/2,0/2,2 : 2/1/2,4 arányúnak) mutatkozott. A H8x esetében szintén nem látható jelentősebb csapdázó energia-, vagy kinetikai rendbeli eltérés az Al/Sr arány módosulásával (44.e ábra). Az E4 ko-aktivátor mentes

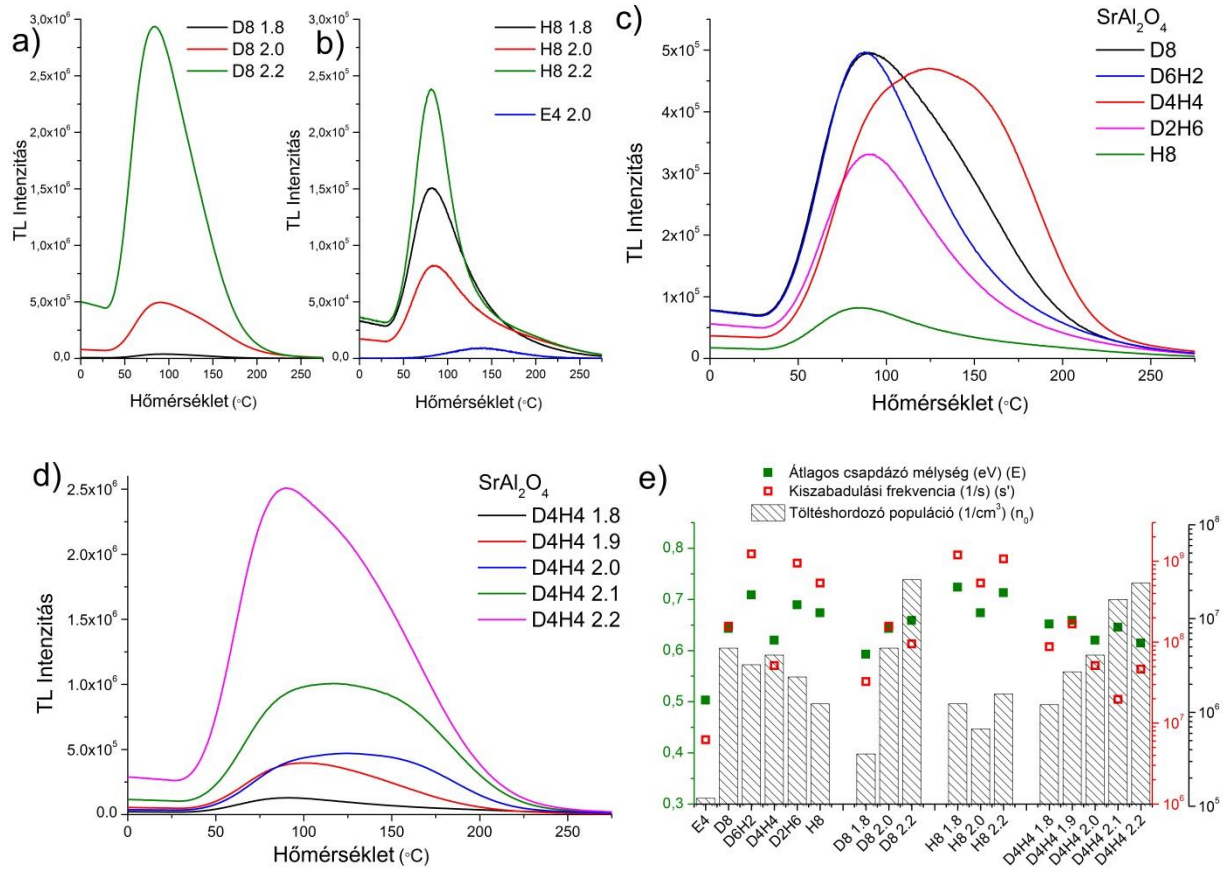


változat jelentősen kisebb töltéshordozó kapacitása mellett a ko-aktivált változatoknál sokkal sekélyebb csapdázó energiaszintet mutatott. A sztöchiometrikus (2,0) Al/Sr arány mellett az E4/H8/D8 változatok kapacitása 1/5,6/40 arányúnak adódott. A 44.c ábrán látható, hogy a vegyes ko-aktiváció mellett a sztöchiometrikus hatással ellentétben a foszforok TL görbéi jelentős alakbeli változást mutattak, így a töltéshordozók relaxációjának kinetikai rendjében is változás feltételezhető. A 44.c ábrán látható, hogy a D4H4 kivételével a  $\text{Ho}^{3+}$  arányának emelkedésével a TL görbék szűkülnek a magasabb hőmérsékletű tartományból relaxálódó töltéshordozók eltűnésével. A Chen módszerrel végzett számítások alapján a csapdázó energiaszintek a  $\text{Ho}^{3+}$  hatására mélyülnek, de a töltéshordozók relaxációja mégis gyorsult, a relaxáció alacsonyabb kinetikai renddel valósult meg. A  $\text{Dy}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$  vegyes adalékolással összefüggésben ezért két jelenség megvalósulása is feltételezhető:

1) Egyrészt az SA2 kristályszerkezetébe épült  $\text{Ho}^{3+}$  ionokról, amennyiben azok egy lumineszcencia centrum közelében helyezkednek el, nagyobb eséllyel valósul meg a vezetési sávot nem érintő, alagúthatás (QT) általi relaxáció. Ennek feltételezése megmagyarázza a PL spektrumokban látott másodlagos emissziót 545 nm körül, és arra is magyarázatot ad, hogy hogyan valósulhat meg gyakoribb töltéshordozó kilépés a  $\text{Ho}^{3+}$  ko-aktivátor esetében számított nagyobb energiájú, mélyebb csapdapozíciók esetén.

2) Másrészt a D4H4 kivételes esete azt mutatja, hogy a szennyező fázisok mennyisége közvetlenül befolyásolja a töltéshordozók csapdázási tulajdonságait is, így a magasabb szennyezőfázis-tartalom kapacitáscsökkenést és a relaxáció általános gyorsulását okozza. Ezt alátámasztja, hogy a D4H4x esetén a szennyező fázisoktól mentesebb magasabb (2,1-2,2) Al/Sr arányú minták hasonlóan magas töltéshordozó-kapacitást mutattak széles tartományú TL görbék mellett. Ezzel szemben az alacsonyabb (1,9-1,8) Al/Sr arányú D4H4 minták már a D2H6-hoz hasonló jellegű, alacsony hőmérsékletre tolódott, beszűkült TL görbéket mutattak. A 40.b ábrán látható, hogy ezek szennyezőfázis-tartalma már magasabb, mint a magas Al/Sr arányú mintáké.

Feltehetően mindkét említett hatás befolyása párhuzamosan érvényesül, ugyanakkor látható, hogy ezek kifejezetten a vegyes ko-aktiváció esetén fellépő hatások. Mivel az egyelemes ko-aktiváció során a szennyező fázis mennyisége nem csökkent a sztöchiometrikus módosítás hatására, így a TL görbék alakjára sem gyakorolt hatást, a nagyobb kapacitásért pedig feltehetően a több optimális energiaszintű aktív csapdapozíció felelős. A szennyező fázis arányának lecsökkenése a vegyes ko-aktiváció hatására azt eredményezte, hogy a D8/D4H4 2,0 és 2,2 foszforok is közel azonos kezdeti töltéshordozó-kapacitást értek el annak ellenére, hogy a  $\text{Ho}^{3+}$  önmagában láthatóan kevesebb aktív csapdapozíciót képes létrehozni az SA2 foszforban. A jelenség előrevetíti, hogy más, a  $\text{Ho}^{3+}$ -nál aktívabb elemek általi vegyes ko-aktiváció által akár tovább is növelhető lehet az SA2 foszfor kapacitása.



44. ábra SA2 a) D8x, b) H8x, Dy/Ho vegyesen dópolt, d) D4H4x foszforok TL görbéi. e) Az SA2 foszforok Chen-módszerrel számított csapdázó tulajdonságai

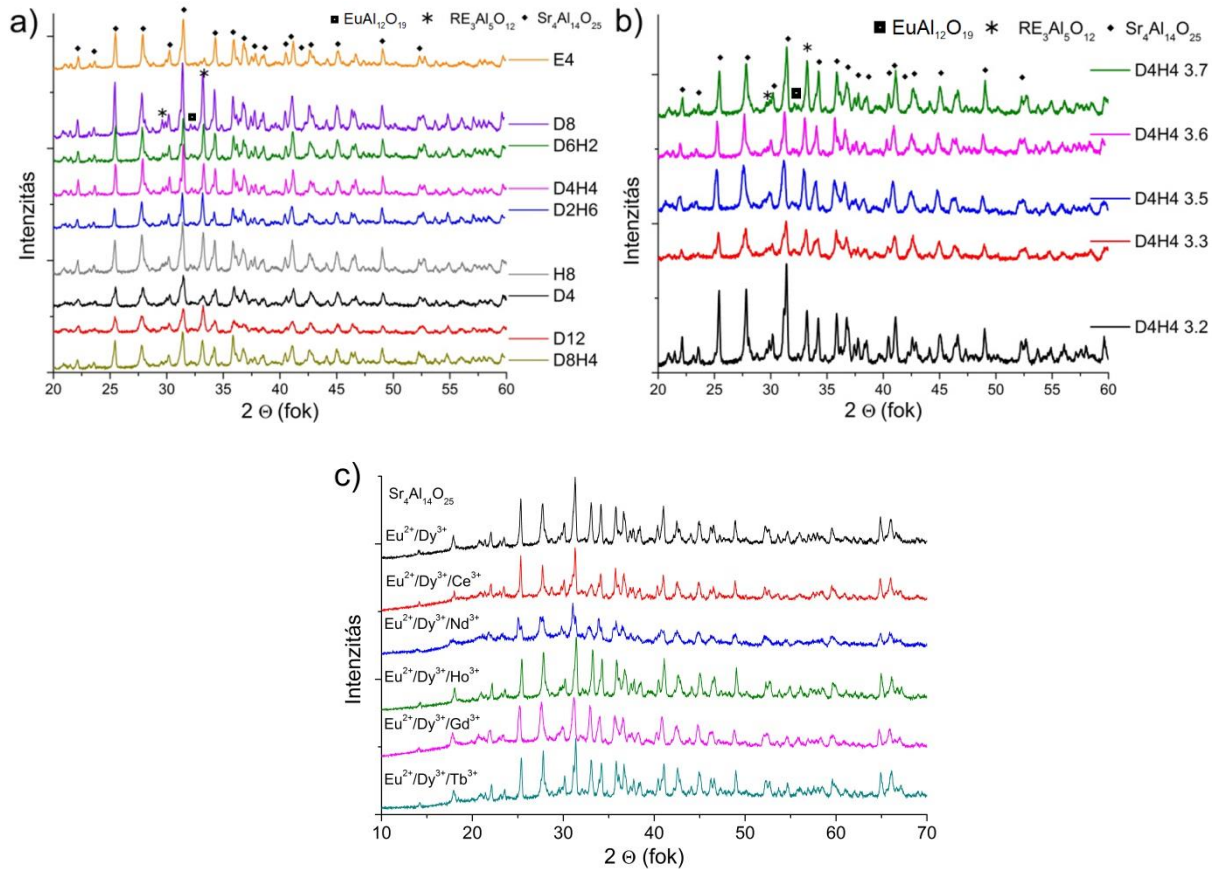
## 5.5. A $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}, \text{Ho}^{3+}$ vegyesen ko-aktivált foszfor optikai és szerkezeti tulajdonságainak vizsgálata

A  $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu},\text{Dy},\text{B}$  összegképletű foszfor felfedezése néhány évvel később történt meg[19], mint az úttörő  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu},\text{Dy},\text{B}$  foszforé. Emiatt az SA14 foszfort kisebb érdeklődés övezi, habár szinte minden tulajdonságában azonos vagy kedvezőbb paraméterekkel rendelkezik az SA2 foszfornál [3, 48]. Fejlesztési lehetőségeinek és működési mechanizmusának kutatása még napjainkban is tart, ezek terén is jelentős analógiákat mutat az SA2 foszforral. Adott összetétel mellett adott a színe, fotolumineszcens intenzitása és foszforeszcenciája. Kutatásom során a következő kapcsolódó kérdésekre kerestem a választ: 1) A foszfor színe hangolható-e valamilyen nem hagyományos (rácsállandó megváltoztatásán kívüli) módszerrel? 2) A foszfor lumineszcens intenzitása emelhető-e úgy, hogy a foszforeszcencia intenzitása ne szenvedjen károsodást, illetve fordított eset megvalósítható-e? 3) A többelemes ko-aktiváció és a nem sztöchiometrikus Al/Sr arány alkalmazása milyen módon befolyásolja a foszfor legfontosabb tulajdonságait? 4) Milyen mögöttes energetikai változásokra vezethetők vissza a tapasztalt paraméterváltozások? 5) Az összetétel módosítások eredménye mennyire analóg az SA2 foszforral?

Az SA14 irodalmi adatai alapján – az SA2 foszforhoz hasonlóan – az optimálisnál (1:2 aktivátor:ko-aktivátor) magasabb ko-aktivátor koncentráció csak minimálisan növeli a foszforeszcencia teljesítményt, azonban a fotolumineszcenciára kedvezőtlenül hat[131]. A befogadó rács rácsállandójának változtatásával módosítható a foszfor emissziós színe, de ez gyakran jelentős lumineszcenciavesztést okoz (pl. Sr/Ba csere[166]). Kivétel a Sr/Ca részleges cseréje, amely jobb eredményt mutatott[38, 167]. Kézenfekvőnek tűnhet egy második ko-aktivátor alkalmazása is, a szín vagy a lumineszcens tulajdonságok módosításához, az egyébként jól teljesítő Dy alkalmazása mellett. Ilyen próbálkozás történt már  $\text{Dy}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ [136] és  $\text{Dy}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ [168] alkalmazásával, amelyek csak a foszforeszcens teljesítményt emelték. Az SA14 esetében ismertek olyan emissziós színmódosító megoldások is, amelyek másodlagos lumineszcencia centrum ( $\text{Sm}^{3+}$ [34],  $\text{Mn}^{4+}$ [35],  $\text{Cr}^{3+}$ [36]) bevezetésén alapulnak. Ezekben a másodlagos centrum önállóan vagy töltéstranszferrel is működhet, de ezek foszforeszcens teljesítménye nem közelíti meg a hagyományos összetételét.

Az SA2 analógiájára a színhatás és megfelelő töltéscsapdázó kapacitás kialakítására kutatásaimban ko-aktivátorként a  $\text{Dy}^{3+}$ -al vegyesen adalékolva  $\text{Ho}^{3+}$ -t és egyéb lantanoidákat ( $\text{Ce}^{3+/4+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$ ) is teszteltem. A vizsgálatok fényt derítettek az így kialakított új tulajdonságok természetére, a foszfor teljesítményváltozására és a mögöttes effektusok jellegére, valamint az SA2 foszforral kapcsolatos analógiákra, illetve azok hiányára is.

### 5.5.1. A Dy/Ho, Dy/RE ko-aktiváció és Al/Sr módosítás hatása a foszfor kristályosságára



45. ábra a) A  $\text{Sr}_{4-4(x+y+z)}\text{Al}_{14}\text{O}_{25} : x\text{Eu}^{2+}, y\text{Dy}^{3+}, z\text{RE}^{3+}$  foszforok XRD reflexiós mintázata különböző ko-aktivátor arányok (RE = Ho, x,y = 0-12) mellett. b) Dy/Ho vegyesen ko-aktivált minták (x,y =4) különböző Al/Sr arányai mellett és c) különböző minőségű ko-aktivátor elemek mellett (RE = Ce, Nd, Ho, Gd, Tb; x,y = 4).

A 45.a ábra röntgen diffraktogramjain látható, hogy a korábban optimalizált összetétel mellett az egyelemes és vegyes ko-aktivációval is sikeresen létrejött a megfelelő kristályosságú termék[109]. Az SA14 foszfor reflexiós mintázatában a 31,5 2 $\Theta$  fokos reflexiót tekinthetjük az SA14 normál kristályossági állapotának referenciájaként. Az E4/D8/H8 minták relációjában látható, hogy 32,2 2 $\Theta$  foknál egységesen megjelenik az aktivátorhoz kötődő minimális  $\text{EuAl}_{12}\text{O}_{19}$  szennyező, azonban csak a D8 és H8 mintákban jelenik meg a ko-aktivátorhoz kapcsolható  $\text{RE}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  szennyező 29,8 és 33,3 2 $\Theta$  fokoknál. A D8 és H8 mintákban a szennyező azonos mértékben jelent meg, tehát egyik elemnek sincs kiemelkedő affinitása a szennyező LnAG létrehozására. Az SA2 foszfornál megfigyelttel ellentétben a vegyes ko-aktiváció csak kismértékben csökkentette a szennyező fázis mennyiségét a 8 rel.at% ko-aktivátor tartalom határon belül. A kontrollként létrehozott, csökkentett és megemelt 4 és 12 rel.at% (D4 és D12)  $\text{Dy}^{3+}$  tartalmú minták igazolták, hogy a szennyező mennyisége arányosan követi a ko-aktivátor mennyiségét egyelemes ko-aktiváció esetén. A vegyes ko-aktiváció esetén a D4H4/D8 és D12/D8H4 minták relációjában azonban látható, hogy a szennyező aránya kisebb a vegyes ko-

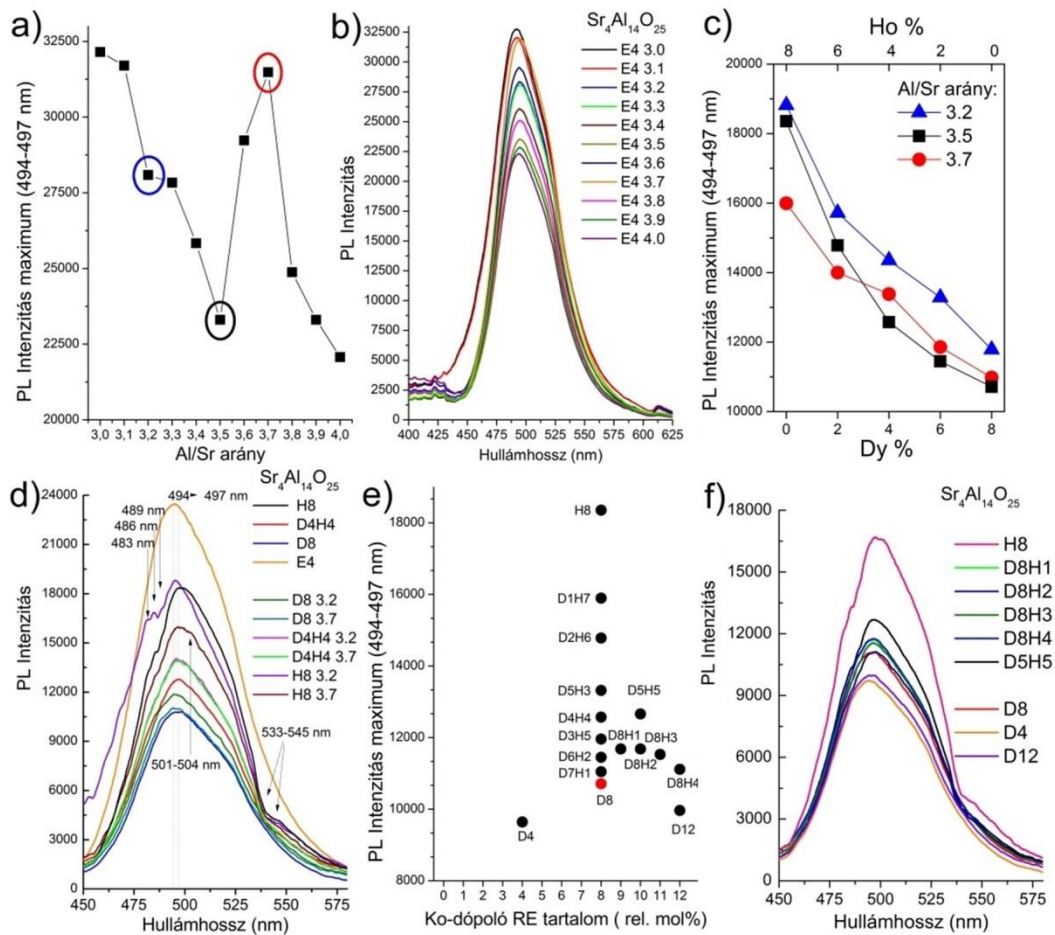
aktivációval, mint azonos mennyiségű egyelemes ko-aktiváció esetén. SA2 foszforhoz hasonlóan megfigyelhető, hogy a Dy/Ho vegyes ko-aktiváció alkalmazásával az átmeneti ( $\text{Dy}^{3+}:\text{Ho}^{3+}$  3:1, 1:1, 1:3) állapotokban az SA14 foszfor kristályossága szintén csökkent. Azonban az SA2-vel ellentétben nem volt csökkenő tendencia a  $\text{Dy}^{3+}:\text{Ho}^{3+}$  1:1 arány felé, és a csökkenés mértéke látványosan kisebb volt, mint az SA2 esetében. Így az SA14 esetében nem számolhatunk a szennyező fázis eliminálódásából származó jelentős teljesítménynövekedésre, de Luitel tanulmányai alapján feltételezhető, hogy magasabb hőmérsékletű (>1300 °C) szintézissel a szennyezők képződése hatásosan visszaszorítható[131].

A 45.b ábrán látható, hogy a D4H4 összetételű SA14 foszforok enyhén megnövekedett kristályosságot mutattak 3,2 és 3,7 Al/Sr arányok mellett a sztöchiometrikus 3,5 Al/Sr arányú mintához képest. A jelenség magyarázata jelenleg nem tisztázott. A 45.c ábrán látható, hogy a Dy és Ho elemeken kívül egyéb lantanoidák ( $\text{Ce}^{3+/4+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ ) alkalmazása szintén nem befolyásolta az SA14 foszfor kristályosodása során a szennyező LnAG képződést. Az alkalmazott második ko-aktivátorok a  $\text{Dy}^{3+}$ -hoz hasonlóan szintén nem indukáltak kimutatható eltérést az SA14 szerkezetében. Ez alól kivétel a  $\text{Nd}^{3+}$ , amely láthatóan kedvezőtlen hatással volt az SA14 kristályosodására.

### ***5.5.2. A Dy/Ho, Dy/RE ko-aktiváció és Al/Sr módosítások hatása a foszfor lumineszcens tulajdonságaira és színére***

A foszforok kristályhibái jelentős hatással vannak a foszfor lumineszcens teljesítményére. Ezek a hibák a ko-aktivátor elemek által és a kristallit saját elemeinek lokális vagy rendszerszintű sztöchiometrikus eltéréseiből is keletkeznek. Ez a két típusú hiba egymást erősítő vagy gyengítő hatást is kifejthet a foszfor lumineszcens teljesítményére, tehát ezen két módosítási lehetőséget érdemes külön-külön és együtt is vizsgálni.

Az SA14 E4 elővizsgálatai során kiderült, hogy a sztöchiometrikus (Al:Sr = 3,5) arányok módosításával hangolható a foszfor PL intenzitása (46.a ábra). A módosított sztöchiometriájú foszforok emissziós spektruma 3,2 és 4,0 Al/Sr arányok között azonos maradt, 3,2-es arány alatt azonban kék-eltolódást mutatott és kiszélesedett (46.b ábra), valószínűleg a kristályrács torzulása miatt. A 3,7-es arány felett egy szennyező fázis, a  $\text{SrAl}_4\text{O}_7$  megjelenése okozza a PL intenzitás csökkenését[28]. Az SA14 E4 foszforok PL intenzitása a sztöchiometrikus arányt mindkét irányba eltolva emelkedett 3,2 és 3,7 lokális maximumokig, így a ko-aktivátoros fejlesztési folyamatot ezekkel az arányokkal folytattam. Az optimális 4:8 rel.at.% aktivátor:ko-aktivátor arányt megtartva, a fejlesztés során a ko-aktivátor  $\text{Dy}^{3+}$ -t részben és egészben  $\text{Ho}^{3+}$ -ra és 1:1 arányban más lantanoidákra cseréltem. A 46.d ábrán látható, hogy az E4 mintákhoz képest a  $\text{Dy}^{3+}$  ko-aktivátor nem okozott spektrális eltolódást, de a PL intenzitást jelentősen csökkentette és módosult a sztöchiometrikus hatás is a foszfor PL intenzitásában E4: 3,7>3,2>3,5 → D8: 3,2>3,7>3,5 sorrendre (46.c ábra). A  $\text{Dy}^{3+}$  erőteljes hatását jelzi, hogy az E4 minták közt a sztöchiometriai módosítások ~50% intenzitás eltérést indukáltak, de a D8 minták esetében mindössze ~10%-ot.



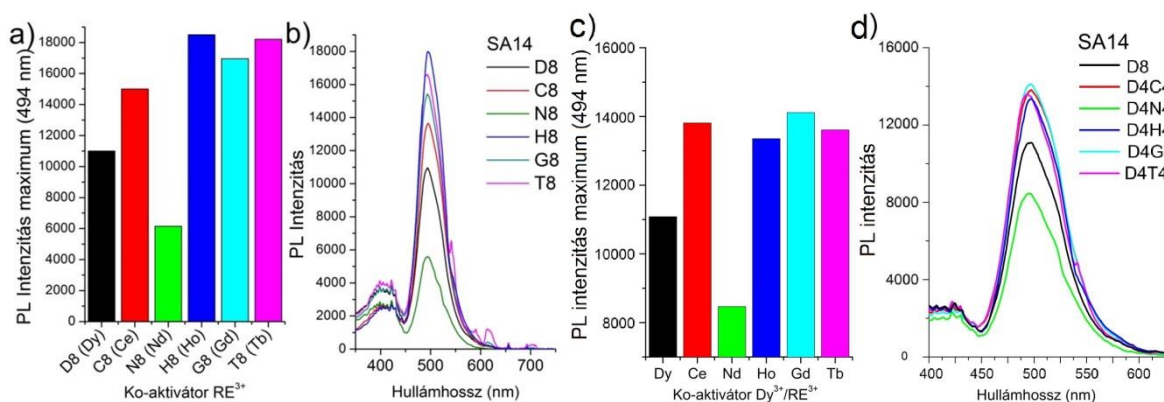
46. ábra Az SA 14 E4x a) PL intenzitásmaximumai 494 nm-en, és b) PL spektrumai. Az SA14 Dy<sup>3+</sup>/Ho<sup>3+</sup> vegyesen ko-aktivált foszforok c) PL intenzitásmaximumai 494 nm-en, és d) PL spektrumai. SA14 Dy<sup>3+</sup>/Ho<sup>3+</sup> vegyesen az optimális és attól eltérő arányban ko-aktivált foszforok e) PL intenzitásmaximumai 494 nm-en, és f) PL spektrumai

A Ho<sup>3+</sup> ko-aktivátor az SA2 foszfornál is tapasztalt, de annál kisebb mértékű spektrális elválást okozott bevágódások formájában a Ho<sup>3+</sup> elnyelő régióiban. A bevágódások a 483-490 nm és 533-545 nm sávokban jelentek meg. Emellett a Ho<sup>3+</sup> hatására az 501-504 nm sávban enyhe csúcs jelent meg, amely által a PL maximumok 497 nm-re csúsztak. A Ho<sup>3+</sup> spektrális hatásai egyenes arányban változtak annak koncentrációjával. A Ho<sup>3+</sup> spektrális módosító hatásai a magasabb Al/Sr (3,7) arány esetében gyengültek, míg alacsonyabb Al/Sr (3,2) arány esetén erősödtek, emellett a H8 3,2 minta spektruma enyhén kék-eltolódott és kiszélesedett. A Ho<sup>3+</sup> ko-aktivátor jelentősen növelte az SA14 foszforok PL intenzitását (H8x) a Dy<sup>3+</sup> ko-aktivátorral készült (D8x) változatokhoz képest, azonban ezek különböző mértékben, 20-50%-al elmaradtak a ko-aktivátor mentes (E4x) változataiktól. A Dy/Ho vegyes ko-aktivációval a sztöchiometrikus 3,5 és Al-szegény 3,2 Al/Sr arányok mellett a Ho<sup>3+</sup> koncentráció lineáris növekedése a PL intenzitás enyhén parabolikus jellegű növekedését eredményezte. A 3,2 Al/Sr arányú minták PL intenzitása emellett minden Dy/Ho arányban magasabb volt, mint sztöchiometrikus analógjuké, de fordított tendencia valósult meg a magasabb, 3,7 Al/Sr arányú mintákban (46.c ábra). Az eredmények arra utalnak, hogy a növekvő PL intenzitás egyértelműen a Ho<sup>3+</sup> hatására és nem a Dy<sup>3+</sup> hiánya miatt



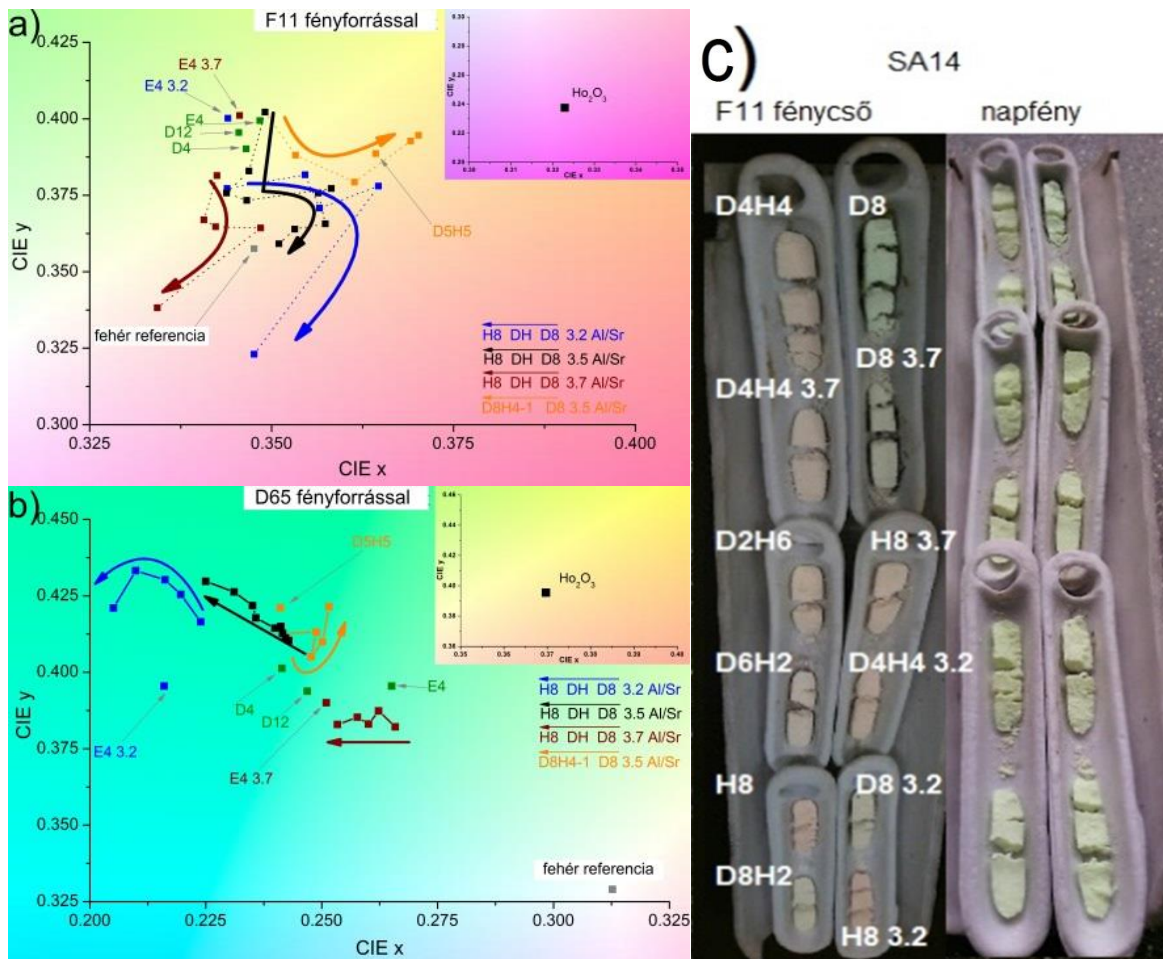
jelentkezik. Ezt bizonyítja a D4 minta, amelyben a csökkentett  $Dy^{3+}$  tartalom nem indukált intenzitásnövekedést, sőt PL intenzitása leromlott, ellentétben a D4H4 analógjával. Az aktivátor:ko-aktivátor 4:8 optimális arány kitüntetett szerepét vegyes ko-aktivátoros összetételekkel 4:12 arányig emelve teszteltem. A D12 minta egyértelműen jelzi, hogy az egyelemes, magasabb ko-aktivátor arány PL intenzitásromlást eredményez (46.e-f ábrák). Az 1:2 arányt  $Ho^{3+}$  hozzáadásával átlépve (D8H1-D8H4) azonban nem láttunk azonos mértékű romlást, sőt magasabb, a D6H2-vel egyenértékű intenzitást értünk el. Látható, hogy a kis mértékű  $Ho^{3+}$  hozzáadás (+2 rel.at.%) még kedvező, ennél magasabb arányú (+3-4 re. at.%)  $Ho^{3+}$  hozzáadás már kedvezőtlen hatást fejtett ki. A D5H5 minta a D4H4-el közel azonos PL intenzitást mutatott.

A jelenségek összességében arra mutatnak, hogy az SA14 esetében a  $Ho^{3+}$  hatása kevésbé erőteljes, mint az SA2 esetében. A  $Ho^{3+}$  tartalommal emelhető az SA14 foszfor intenzitása a  $Dy^{3+}$ -os ko-aktivációhoz viszonyítva. Ezen túl vegyes ko-aktivációval az egyelemes optimális aránytól eltérve is 4:10 rel.at.%-ig PL intenzitás emelkedést érünk el.



47. ábra Az SA 14 egyelemes RE<sup>3+</sup> koaktivált foszforok a) PL intenzitásmaximumai 494 nm-en, és b) PL spektrumai. Az SA14 Dy<sup>3+</sup>/RE<sup>3+</sup> vegyesen ko-aktivált foszforok c) PL intenzitásmaximumai 494 nm-en, és d) PL spektrumai.

A  $Dy^{3+}$  helyett más lantanoida ionok ( $Ce^{3+/4+}$ ,  $Nd^{3+}$ ,  $Gd^{3+}$ ,  $Tb^{3+}$ ) egyelemes ko-aktivációval a  $Ho^{3+}$ -hoz hasonlóan PL intenzitásemelkedést produkáltak, de a  $Ho^{3+}$ -nál kisebb mértékben, ami alól kivétel volt a jelentős romlást mutató  $Nd^{3+}$  (47.a-b ábrák). Vegyes 4:4 arányú ko-aktiváció esetén azonban a Dy<sup>3+</sup>/RE<sup>3+</sup> foszforok a Dy<sup>3+</sup>/Ho<sup>3+</sup>-os változattal közel azonos PL intenzitást mutattak, ez alól szintén kivétel volt a Dy<sup>3+</sup>/Nd<sup>3+</sup>, amely a többitől jelentősen elmaradó PL intenzitást mutatott. A vizsgált lantanoidák közül spektrális változás csak a Tb<sup>3+</sup> alkalmazása esetén volt megfigyelhető, amely esetben egy minimális intenzitású új csúcs jelent meg 541, 590 és 610 nm-nél.



48. ábra Dy/Ho vegyesen ko-aktivált SA14 foszforok CIE xyz színkoordinátái a) F11 fényforrás alatt és b) D65 fényforrás alatt. c) A vegyesen ko-aktivált foszforok fényképe fénycső (balra) és napfény (jobbra) megvilágítással

Az SA14 foszforok vegyes ko-aktivációs kísérletekben kizárólag  $\text{Ho}^{3+}$  jelenlétében mutattak speciális színeffektust. A más elemekkel készült foszfor minták ( $\text{Ce}^{4+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ ) színe a D8 foszforral megegyezett, (Nd ko-aktivált esetében kevésbé élénk), ezért ezek nem kerültek bemutatásra. Az SA2 foszforhoz hasonlóan az SA14 foszforban is a  $\text{Ho}^{3+}$  koncentrációjával arányos erősségű szelektív elnyelési sávok voltak. Így a  $\text{Ho}^{3+}$  tartalmú SA14 foszforok speciális színeffektust mutattak: a fluoreszcens, vonalas spektrumú fényforrások és napfény vagy folytonos spektrumú fényforrások alatt eltérő színt (48.c ábra). A különbség oka kettős: a fényforrás vonalas spektrumával egybeeső elnyelési sávokkal és a napfény spektrumának gerjesztő hatásával is magyarázható, így a napfény és utánzó fényforrások alatt csak az  $\text{Eu}^{2+}$  emisszióját érzékeljük. Ezt bizonyítja, hogy az  $\text{Eu}^{2+}$  mentes SA14 alapszíne  $\text{Dy}^{3+}$  jelenlétében és nélküle is fehér, (M12. ábra),  $\text{Ho}^{3+}$  jelenlétében pedig a  $\text{Ho}_2\text{O}_3$ -al azonos, de annál halványabb árnyalatú rózsaszín és sárga. A D65 fényforrás alatt a  $\text{Ho}^{3+}$  hatására erősödő  $\text{Eu}^{2+}$  emisszió által a foszfor színe enyhe kék-eltolódást (48. ábra) és telítettebb színt (M12. ábra) mutatott. A  $\text{Ho}^{3+}$  színhatása fluoreszcens fényforrás alatt koncentrációjával arányosan erősödött, a foszfor alapszínét alacsonyabb  $\text{Ho}^{3+}$  koncentráció mellett a sárgás-narancsos tartományba tolta.

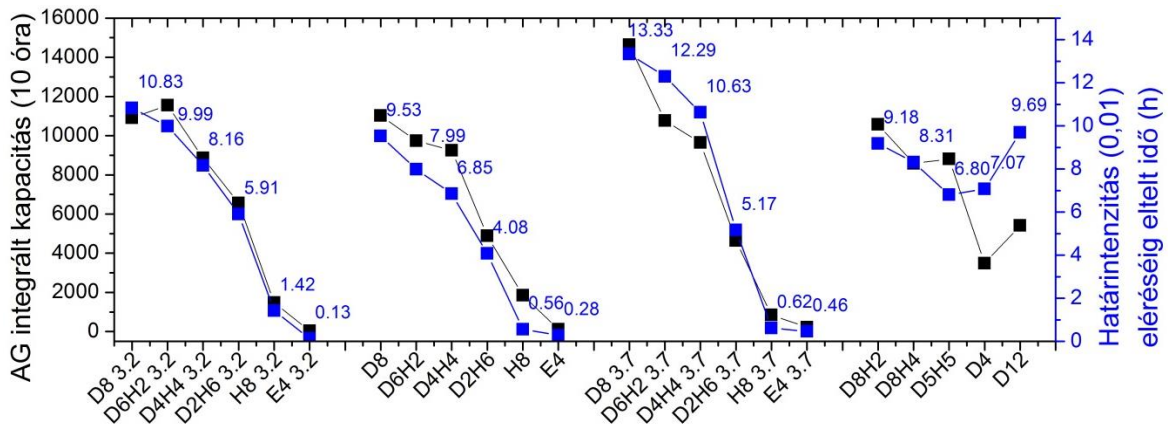


Magasabb  $\text{Ho}^{3+}$  (>4 rel. at.%) tartalomnál enyhe rózsaszín árnyalat jelent meg a narancs helyett. A megjelenő szín a minimálisan gerjesztett  $\text{Eu}^{2+}$  (zöld) és  $\text{Ho}^{3+}$  (rózsaszín) színeinek a keveréke. A foszforok színe függött a foszfor Al/Sr arányától is mindkét típusú fényforrás alatt (48.a ábra). A sztöchiometrikusnál magasabb Al/Sr arányú foszforok alapszíne halványabb, míg az alacsonyabb Al/Sr arányú foszforok alapszíne intenzívebb volt azonos ko-aktivátor kombinációikban. A  $\text{Ho}^{3+}$  színhatása sokkal jelentősebbnek bizonyult a 3,2 Al/Sr arányú sorozatban, ezekben megfigyelhető a rózsaszín árnyalat kialakulása (H8 3,2), míg a 3,7 Al/Sr arányú sorozat csak a sárga árnyalatig tolódik (H8 3,7). Minden esetben, amikor a  $\text{Ho}^{3+}$  a  $\text{Dy}^{3+}$ -t helyettesítette, a foszfor színe fluoreszcens fényforrás alatt halványodott, ugyanakkor a  $\text{Ho}^{3+}$ -t a  $\text{Dy}^{3+}$  mellé adagolva a foszfor színe telítettebbé vált és a rózsaszín helyett a narancs árnyalat felé tolódott. A  $\text{Dy}^{3+}$  túladagolás és szegényítés ezzel szemben halványította a foszfort mindkét fényforrás alatt. A jelenség megmutatta, hogy a foszfor kristályszerkezetét érintő minden tényező szerepet játszik a foszfor színének kialakulásakor. A bemutatott jelenség a normál UV-aktiválható emisszió mellett egy új, különleges tulajdonságot hozzáadva kifejezetten alkalmassá teszi az SA14 foszfort biztonsági festékként (pl. pénz nyomtatás) történő alkalmazásra is. Az általános biztonsági festékek esetében töbnyire 1-2 féle UV megvilágítás biztosítja a speciális megkülönböztethetőséget, ugyanakkor a  $\text{Ho}^{3+}$  adalékolt SA14 a látható, vonalas fluoreszcens, folytonos spektrumú és UV fényforrások alatt egyaránt eltérő szintet mutat. Ezáltal az UV fényes ellenőrizhetőségéből nem veszítve, már látható fényben is megkülönböztető színeffektust kaptunk, emellett a leírt módokon az SA14 különböző színárnyalatok felé hangolása is biztosítható [169].

### ***5.5.3. A Dy/Ho, és Dy/RE ko-aktiváció és Al/Sr módosítás hatása a foszforeszcenciára***

Az SA14 foszforeszcencia intenzitása a  $\text{Dy}^{3+}$  fokozatos  $\text{Ho}^{3+}$ -ra cseréje során (az SA2 foszforral ellentétben) a PL intenzitással végig fordítottan arányosan alakult, ahogyan az látható a 49. ábrán. A különböző minták AG karakterisztikái csak meredekségükben tértek el (M13. ábra). A D8 referenciához képest a D7H1 közel azonos teljesítményt nyújtott, a D6H2-D3H5 skálán fokozatos, de csak 10-20% romlás volt látható. A romlás a D2H6-H8 skálán már 50-90%-ossá vált. Az M13. ábra beépített ábráin látható, hogy a ko-aktivátor cserével a foszforeszcencia-intenzitás lefutása az első 30 percen D8-tól D4H4-ig lényegében nem különbözött, a jelentősebb intenzitás-differenciálódás ~1 óra után következett be, valamint egy másodlagos intenzitásromlási gyorsulás történt ~6 óra után a D6H2-nél és magasabb  $\text{Ho}^{3+}$  arányok mellett. Magasabb  $\text{Ho}^{3+}$  koncentrációk esetén (D3H5-H8) a differenciálódás a kezdő időponttól fogva látható volt. Így az SA14-ben a ko-aktivátor csere a foszforok esetében ismert általános trendet (nagyobb PL – kisebb AG intenzitás) követte a 8 rel. at.% ko-aktivátor arány megtartása esetén. A 79.b ábrán látható, hogy a H8 foszforeszcencia kapacitása gyenge, de így is tízszeres a ko-aktivátor mentes E4-hez képest. Az optimálisnak tekintett 8 rel. at.%-hoz képest túladagolt mintákban a D12 minta a D8-al közel egyenértékűnek mutatkozott. A  $\text{Ho}^{3+}$ -al túladagolt minták esetében a D8H1-H2 a megemelkedett PL intenzitásuk ellenére foszforeszcencia intenzitás

tekintetében a D8-al egyenértékű volt a teljes vizsgált időtartamban. Magasabb hozzáadott  $\text{Ho}^{3+}$  koncentráció esetén (D8H3-H4) már jelentősebb romlás mutatkozott, amellyel a D8H4 már a D4H4-el és a D5H5-el is megegyező karakterisztikát mutatta. A  $\text{Ho}^{3+}$  bizonyos mértékig pozitív hatását ugyanakkor jól szemlélteti, hogy a D4H4 minta összességében jóval erősebb foszforeszcenciát mutatott az első 6 órában, mint a kontrollként szolgáló D4 minta.

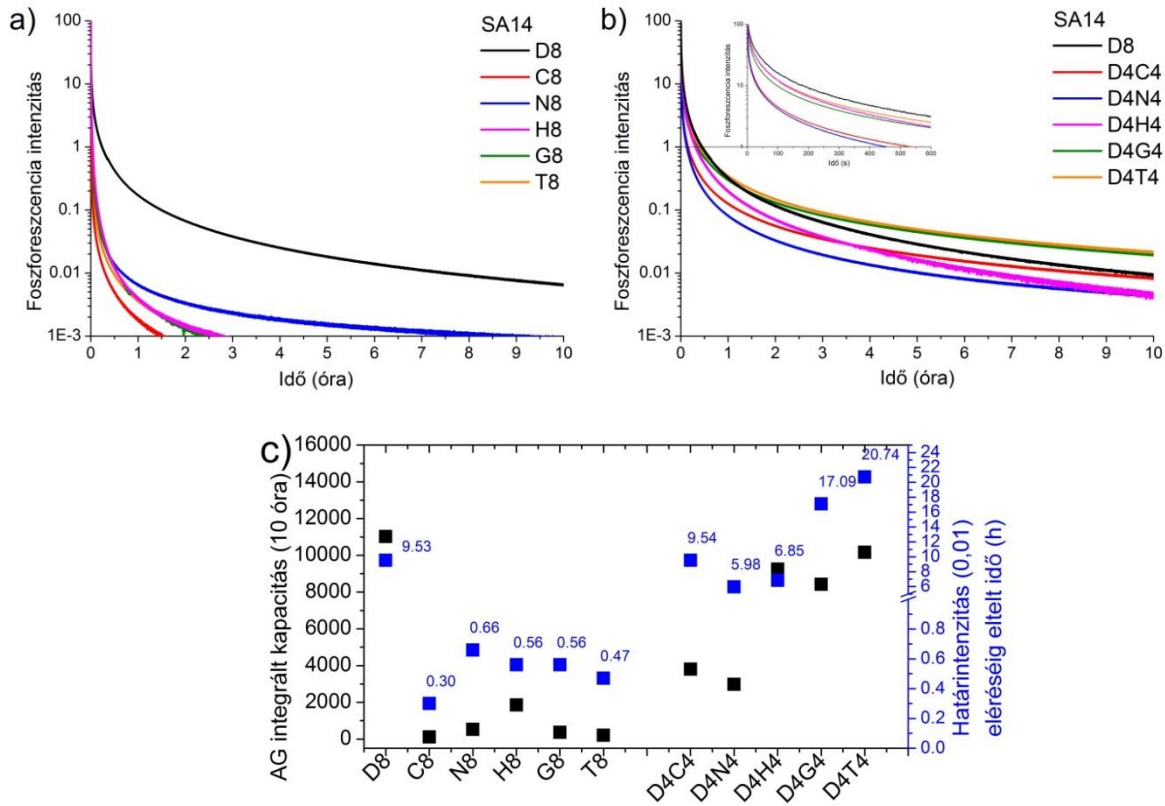


49. ábra A vegyes ko-aktivációval és módosított Al/Sr arányokkal készült SA14 változatok foszforeszcenciájának számszerűsített adatai

Az Al/Sr arányukban módosított foszforok hasonlóképpen reagáltak a Dy/Ho cserére, mint a sztöchiometrikus változatuk (49. ábra). Alacsonyabb (3,2) Al/Sr arány esetén a D8 3,2 a D8-al megközelítőleg azonos teljesítményt nyújtott, de a kijelölt határintenzitást 13%-al később érte el, míg magasabb (3,7) Al/Sr arány esetén végig jelentősen jobb, +30%-os teljesítményt tapasztalhattunk, a határintenzitás elérése szintén jóval később következett be (49.e ábra). A Ho/Dy arány emelkedésével mindkét Al/Sr arányában módosított változat kedvezőbb teljesítményt nyújtott a sztöchiometrikusnál. A  $\text{Ho}^{3+}$  egyelemes ko-aktiváció esetén azonban a foszforeszcens teljesítmény jelentősen különbözött a 3,2>3,5>3,7 sorrendben, ahol H8 3,2 a másik két változat kapacitásának duplájával rendelkezett. Az E4x változatok ezzel pontosan ellentétes sorrendben mutattak jobb teljesítményt, és a 3,5 és 3,7 Al/Sr arányok esetében az E4 és H8 változatok teljesítménye sokkal kevésbé különbözött.

A  $\text{Dy}^{3+}$  helyett más  $\text{RE}^{3+}$  ko-aktivátorokkal minden változat nagyságrendileg a H8 mintával megegyező kapacitással rendelkezett, köztük az eltérés szinte jelentéktelen. Ezek közt relatívan a  $\text{Ce}^{3+/4+}$  ko-aktiváció eredményezte a legrosszabb és a  $\text{Nd}^{3+}$  a legjobb foszforeszcencia teljesítményt (50.a,c ábra). Azonban egységesen alacsony kapacitásuk ellenére az AG intenzitásuk karakterisztikája, a gyors és lassú komponenseik arányai jelentősen eltértek. Egészen más helyzet adódott Dy/RE vegyes ko-aktivációk esetén. Ahogyan a Dy/Ho vegyesen ko-aktivált foszforok jelentősen megközelítették a D8 minta teljesítményét, a más elemekkel vegyesen ko-aktivált változatok is hasonló jelenséget mutattak. A vegyesen ko-aktivált minták közül a D4N4 mutatta a legrosszabb AG teljesítményt a teljes vizsgált időtartam alatt. A D4C4 az első 4 órában jelentősen alulmúlta a D4H4 teljesítményét, azonban a késői szakaszban már magasabb

foszforeszcencia intenzitást tartott. A D4G4 és D4T4 változatok nemvárt teljesítményt nyújtottak, ugyanis a D4H4-et végig felülmúlták. A referencia D8 mintához képest az első 2 órában alacsonyabb, azonban ezután és hosszabb távon magasabb intenzitással foszforeszkáltak. A kijelölt határintenzitást a D4G4 80%-al, a D4T4 117%-al később érte el, ezáltal a foszforeszcencia szempontjából a  $\text{Ho}^{3+}$ -nál jóval hatékonyabb vegyes adalékoló elemeknek bizonyultak, ha figyelembe vesszük a  $\text{Dy}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ -os változattal egyenértékű PL intenzitásukat is.

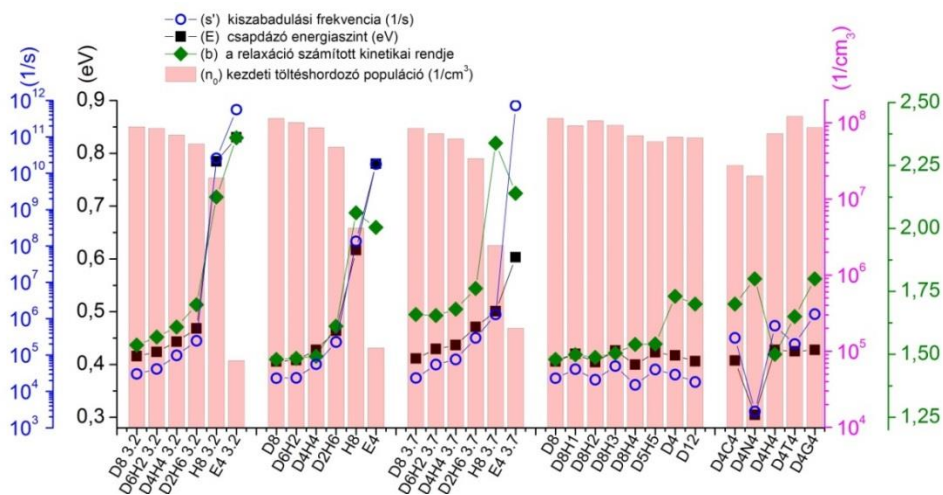


50. ábra SA14 foszfor foszforeszcencia intenzitása a)  $\text{RE}^{3+}$  egyelemes ko-aktivációval, b)  $\text{Dy}^{3+}/\text{RE}^{3+}$  vegyes ko-aktivációval. c) a  $\text{Dy}/\text{RE}$  vegyes ko-aktivációval készült SA14 változatok foszforeszcenciájának számszerűsített adatai

#### 5.5.4. A $\text{Dy}/\text{Ho}$ , $\text{Dy}/\text{RE}$ ko-aktiváció és az $\text{Al}/\text{Sr}$ módosítás hatása a töltéshordozó csapdázási tulajdonságokra

A tapasztalt lumineszcencia és foszforeszcencia teljesítményváltozások háttérben álló fizikai folyamatokat termolumineszcencia módszerrel derítettem fel, amiből a töltéshordozók rekombinációs tulajdonságait jellemző paraméterek számíthatóak. A TL görbéken látható, hogy  $\text{Dy}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$  csere hatására a foszforeszcencia-teljesítmény csökkenésével arányosan csökkentek a kezdeti töltéshordozó populációk is. A  $\text{Ho}^{3+}$  hatására nem jelentek meg elkülönülő csúcsok, de a csere hatására a TL görbék laposodtak és keskenyedtek. A  $\text{Dy}^{3+}$  ko-aktivált változatokhoz képest a tiszta  $\text{Ho}^{3+}$  ko-aktivációig 5-8 °C csúcseltolódás volt megfigyelhető az alacsonyabb hőmérséklet irányába, valamint 20-25 °C keskenyedés. A különböző  $\text{Al}/\text{Sr}$  arányú változatok

ebben azonos trendet mutattak (M14. ábra). A  $\text{Ho}^{3+}$  túldópolás nem eredményezte sem a görbék eltolódását, sem szűkülését, a töltéshordozók koncentrációja azonban kis mértékben csökkent D8H1-3-ig és erősen csökkent a D8H4 esetén. Ezzel szemben a D4 és D12 minták jelentős szélesedést és torzulást mutattak a magasabb hőmérséklet felé (M14. ábra). A töltéshordozó populáció a ko-aktivátor mentes E4x foszforok esetében az Al/Sr aránnyal nőtt, a TL válaszjelük egyértelműen két görbéből adódik össze minden esetben (M14. ábra). A ko-aktivátor mentes esetekben feltételezhető, hogy a TL válaszjel a foszfor intrinsic kristályhibáinak csapdapozícióit jellemzi, így a két görbe feltehetően az  $\text{Sr}_{1-2}$  pozíciókhoz kötődő szimmetriakülönbségekhez köthető. A  $\text{Dy}^{3+}/\text{RE}^{3+}$  vegyes koaktivációk esetén a  $\text{Ho}^{3+}$ -hoz hasonló minimális eltolódást mutatott a  $\text{Dy}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$  magasabb, a  $\text{Dy}^{3+}/\text{Gd}^{3+}$  és  $\text{Dy}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$  alacsonyabb csúcshőmérsékletekkel. A  $\text{Dy}^{3+}/\text{Nd}^{3+}$  jelentős eltolódást és szélesedést mutatott a magasabb hőmérsékletek irányába.



51. ábra A módosított SA14 foszforok számított csapdázási paramétereit

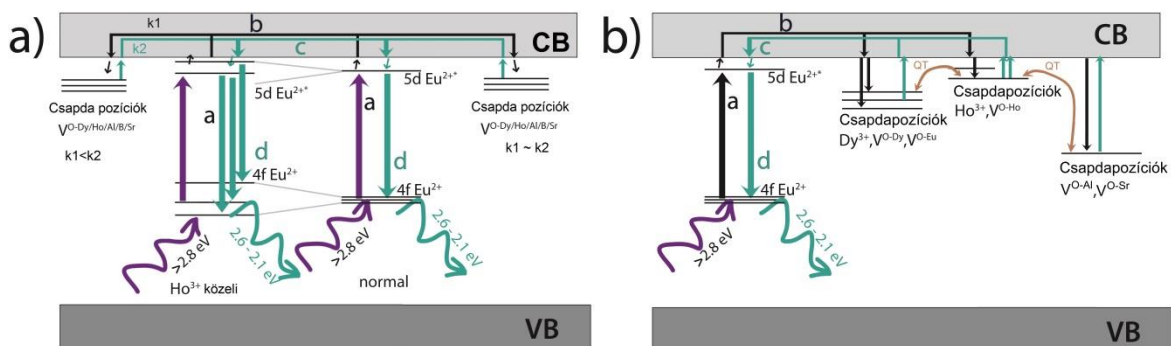
Az E4x minták kezdeti töltéshordozó populációja  $3,2 < 3,5 < 3,7$  Al/Sr arány szerint emelkedett, a módosított változatok magasabb kinetikus rendű relaxációt mutattak. TL válaszjelük alakjában nem volt jelentősebb eltérés: E4 3,0-4,0 közt jellegzetes, két lokális maximummal rendelkező válaszjelet mutattak (M14. ábra). A D8x minták esetében a kezdeti töltéshordozó populáció nem mutatkozott arányosnak a foszforeszcencia teljesítménnyel, hiszen a D8 3,7 a jobb foszforeszcencia teljesítménye ellenére nem mutatott magasabb kezdeti populációt (51. ábra). A jelenség arra utal, hogy a töltéshordozók hatékonyabb, vagy veszteségesebb rekombinációja áll a teljesítménykülönbség háttérében. Az átlagos csapdázó energiaszintek az Al/Sr módosítás hatására nem változtak (~0,42 eV), ugyanakkor a relaxáció kinetikai rendje azonos kilépési frekvencia mellett már különbözött (D8 ~ 1,5; D8 3,2 ~ 1,55; D8 3,7 ~ 1,7). A H8x esetében azonban az Al/Sr arány csökkenésével növekedett a töltéshordozó-sűrűség, ami ellentétes irányultság a D8x minták tendenciáival, de megegyezik a foszforeszcencia teljesítmény alakulásával. A jelenség arra utal, hogy a  $\text{Ho}^{3+}$  a  $\text{Dy}^{3+}$ -tól jelentősen különböző kölcsönhatásban van az SA14 foszfor intrinsic kristályhibáival. Összevetve a H8x és E4x minták TL görbéit látható, hogy a H8x görbéinek csúcsa egybeesik az E4x intenzívebb csúcsával, amely a D8x

mintákétól látványosan eltérő (M14. ábra). Az E4-hez képest azonos Al/Sr arányok mellett a  $\text{Ho}^{3+}$  ko-aktiváció 100-500x-os töltéshordozó koncentráció emelkedést indukált, azonban feltételezhető, hogy a töltéshordozók valójában a foszfor belső kristályhibáin csapdázódtak, a  $\text{Ho}^{3+}$  pedig csak közvetett hatást fejtett ki ezekre.

A töltéshordozó koncentrációkat és csapdázó energiákat tekintve is a  $\text{Dy}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$  vegyesen ko-aktivált foszforok minden esetben átmenetet képeztek az egy ko-aktivátoros végletek közt. A vegyes ko-aktiváció minden Al/Sr arány mellett a számított csapdázó szintek mélyülését, de a kilépési frekvencia és a kinetikai rend emelkedését mutatta a  $\text{Ho}^{3+}$  arányának emelkedésével, a tisztán  $\text{Ho}^{3+}$  ko-aktivátoros változatig arányos átmenetet mutatva. A  $\text{Ho}^{3+}$  sokkal mélyebb csapdázó energiaszinteket alkotott alacsonyabb Al/Sr arány mellett, míg sekélyebb energiaszintet magasabb Al/Sr arány mellett. A ko-aktivátor mentes E4x változatok a  $\text{Ho}^{3+}$  ko-aktivált változatokhoz hasonló tendenciával alkottak csapdázó energiaszinteket a különböző Al/Sr arányok mellett, a  $\text{Ho}^{3+}$ -os változatokhoz képest arányosan mélyebb energiaszintekkel, de mégis sokkal nagyobb kiszabadulási frekvencia és kinetikai rend mellett. Ez azért érdekes, mert az  $\text{Eu}^{2+}$  értelemszerűen nem alkothat közvetlen csapdázó pozíciókat lumineszcencia centrumként, hanem erre ekkor kizárólag a foszfor kristályszerkezetének hibái szolgálnak, Clabau feltételezései alapján[54]. Az  $\text{Eu}^{2+}$  jelenléte természetesen polarizációs hatást fejt ki ezekre a kristályhibákra, amelyek feltűnően azonos tendenciát mutatnak a  $\text{Ho}^{3+}$  ko-aktivált változatokkal. A Dorenbos skála szerint[170] a  $\text{Ho}^{3+}$ -nak némileg sekélyebb energiaszinteket kellene képeznie a  $\text{Dy}^{3+}$ -hoz képest. Azonban látszólag a  $\text{Ho}^{3+}$  nem alkotott az intrinsic hibahelyekhez képest jelentős mennyiségű (mindössze 100x mennyiség) aktív, közvetlen csapdázó pozíciót a kristályszerkezetben úgy, ahogyan a  $\text{Dy}^{3+}$  (10 000x mennyiség). Ugyanakkor nem képez nem-sugárzó átmenetet indukáló csapdázó energiaszintet (killer trap) sem, amely a PL és foszforeszcencia intenzitást egyaránt csökkentené.

A tapasztaltak alapján a következőket tételezhetjük fel: 1) A  $\text{Ho}^{3+}$  közvetlen csapdázóként instabil energiapozíciókat alkot, viszont a foszfor kristályrácsában töltéskompenzációs és szimmetriamódosító hatást fejt ki. Ezzel emeli a kristályszerkezetben egyébként is jelenlévő intrinsic  $V_B$ ,  $V_{Sr}$ ,  $V_O$  kristályhibák számát. Ebből adódóan a ko-aktivátor mentes változatokhoz hasonló, mélyebb pozíciók jönnek létre nagyobb számban. 2) Másrészt a  $\text{Ho}^{3+}$  által keltett hibahelyek nem csak a csapdázó pozíciókon, hanem a lumineszcencia centrumokon ( $V_{Eu}-V_O$  kötéseken) is kifejtik polarizáló hatásukat. Ebben az esetben a módosult szimmetriaviszonyok között a töltéshordozók rekombinációjának és csapdázódásának egyensúlya a gyorsabb rekombináció felé tolódik el, ami intenzívebb fotolumineszcenciát eredményez. A  $\text{Ho}^{3+}$  hatására az emisszió spektruma minimálisan módosul, feltehetően a  $\text{Ho}^{3+}$  polarizációs hatásának következményeként. A polarizáció hatására az  $\text{Eu}^{2+}$  centrumok 4f és 5d pályae energiái kis mértékben felhasadnak, ami a kibocsájtott fotonok energiájára közvetlen hatást gyakorol (52.a ábra). 3) A polarizációs hatás mellett feltételezhető, hogy az instabil  $\text{Ho}^{3+}$  csapdahelyek hajlamosak (QT) alagúthatás és IMTS (interactive multitraps system) megvalósítására. Ennek következtében egy térben közel elhelyezkedő másik hibahelyre a vezetési sávot nem érintő

töltéstranszferrel, vagyis QT effektussal kerülhet át töltés. Ha feltételezzük a QT megvalósulását az instabil  $\text{Ho}^{3+}$  csapdázó szintek és a nehezebben és nagyobb veszteséggel aktiválódó mélyebb energiaszintek között, az megmagyarázza a magas kinetikai renddel, mély energiaszintekről megvalósuló rekombináció megvalósulását (52.b ábra). A QT effektus már csak azért is feltételezhető a  $\text{Ho}^{3+}$  esetén, mivel más vizsgált elemek vegyes ko-aktiváció esetén nem mutattak hasonló tendenciát[169].



52. ábra Feltételezett töltéstranszfer mechanizmusok  $\text{Ho}^{3+}$  ko-aktiváció esetén

Más ritkaföldfémek Dy/RE vegyes ko-aktivációja mellett a  $\text{Nd}^{3+}$  helyettesítés jóval sekélyebb csapdázó energiaszintet mutatott, amiből erősebb PL és gyengébb foszforeszcencia következne. Ugyanakkor a jelentős lumineszcenciacsökkenés arra utal, hogy a  $\text{Nd}^{3+}$  részben stabil csapdapozíciókat, de ugyanakkor „killer trap” pozíciókat is alkotott az SA14 foszforban. A részlegesség feltételezhetően az  $\text{Sr}_{1-2}$  pozíciók helyettesítésekor eltérő szimmetriaviszonyokból következik. A Dy/Ce a Dy/Ho-hoz hasonló energiaszintet, de alacsonyabb töltéshordozó-sűrűséget és jóval magasabb kinetikai renddel megvalósuló rekombinációt mutatott. Az eltérések összeegyeztethetőek a minta foszforeszcencia teljesítményének alakulásával. Az alacsonyabb töltéshordozó koncentráció okai feltehetően a  $\text{Ce}^{3+/4+}$  töltéséből következően kialakuló kedvezőtlen töltésviszonyok lehetnek. A Dy/Ho-hoz szintén hasonló energiaszinteket alakítottak ki a Dy/Tb és Dy/Gd ko-aktivált minták. Azonban a Dy/Tb jóval magasabb töltéshordozó koncentráció kialakítására volt képes, míg a Dy/Gd a Dy/Ho-hoz hasonló koncentrációt ért el. A Dy/Tb emellett némileg magasabb, a Dy/Gd pedig sokkal magasabb kinetikai renddel megvalósuló rekombinációt mutatott. Az eredmények szintén összeegyeztethetőek a foszforeszcencia teljesítmény alakulásával. Azt mutatják, hogy a Clabau által felállított ionizációs potenciálon alapuló ko-aktivátor sorrend ebben az esetben nem helytálló érvényű a hatékony töltéshordozó csapdázó pozíciók kialakítására, hiszen ebben az esetben a  $\text{Nd}^{3+}$ -nak a  $\text{Dy}^{3+}$ -al azonos, a  $\text{Gd}^{3+}$ -nak pedig jelentősen rosszabb teljesítményt kellett volna eredményeznie. Az eredmények alapján azt a következtetést vonhatjuk le, hogy a lantanoidák ionizációs potenciáljának hatása a csapdázási folyamatokra befogadókristály- és aktivátorspecifikus (foszforspecifikus) tényező.



## 5.6. $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ feltöltődési és töltéshordozó tárolási mechanizmusai

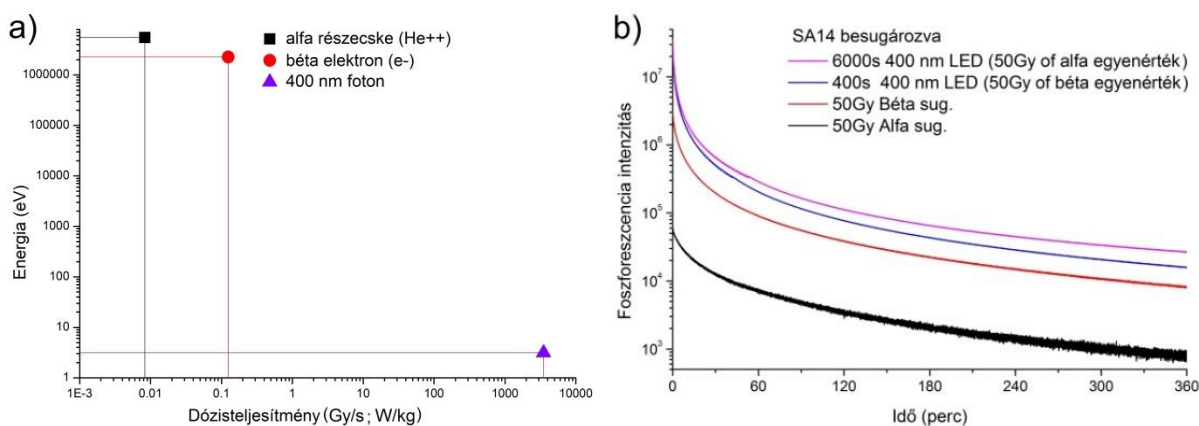
A foszforok működésében a besugárzási hullámhossz és a környezeti hőmérséklet fontossága egyaránt jól ismert[157]. Az eddigi elemzések azonban többnyire az UV-látható tartomány hatására (200-450 nm) korlátozódnak. Jóval kisebb figyelmet kapott a nagyságrendileg nagyobb energiájú fotonokkal és elektronokkal való gerjesztés lehetőségének vizsgálata. Az SA2 foszforról már ismert, hogy  $\beta$  sugárzással és röntgen fotonokkal is gerjeszthető[171], azonban eddig nem került tárgyalásra hasonló jelenség az SA14 foszforral kapcsolatban. Ezenkívül az irodalomban nincs utalás a különböző töltöttségi állapotok jelentőségére és a túltöltődés lehetőségére sem. Ehhez kapcsolódóan az alábbi kérdésekre kerestem a választ: 1) Hogyan töltődik az SA14 foszfor  $\alpha$  és  $\beta$  besugárzás, valamint fény hatására? 2) Létezik-e optimális töltöttségi szint és túltöltődési jelenség az SA14 foszforban? 3) Hogyan csapdázódnak és relaxálódnak az elektronok a foszforban a különböző  $\alpha$  és  $\beta$  besugárzás és fény hatására? 4) Hogyan jellemezhető a foszfor töltődése matematikai modellekkel?

### 5.6.1. *A $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ töltődése és túltöltődési effektusa $\alpha, \beta$ besugárzás és fény megvilágítás hatására*

A stroncium-aluminátok ismertek közel korlátlan feltölthetőségükről, ami fény feltöltés esetén mindenképpen igaz. Azonban az ionizáló sugárzás képes megrongálni egyes kristályok szerkezetét[172]. Pedroza-Montero béta besugárzás hatására az SA2 foszfor esetében degradációt mutatott ki[171]. Saját kísérleteimben a radioaktív sugárzásnak kitett SA14 AG teljesítménye nem romlott 25 feltöltés után, ugyanakkor TL vizsgálattal 350 °C-ig, néhány percre hősokknak kitéve már kimutatható romlást mutatott (M15. ábra). Az általam vizsgált időtartamon tehát az SA14 radioaktív sugárzással szemben megfelelően ellenállónak bizonyult, ugyanakkor egy minta TL vizsgálhatóságának ismételhetsége korlátozott.

Az általam választott gerjesztő források jelentősen különböznek egymástól. A különbségek a gerjesztő források természetében (részecske/foton), a gerjesztő források energiájában, töltésében és behatolási mélységében egyaránt jelentkeznek. Ahogyan az 53.a ábrán látható, az alfa részecske és béta elektron extrém energiával rendelkezik az UV/látható fotonokhoz képest, azonban a sugárzás intenzitása elnyelt dózisteljesítményre átszámolva ( $\text{Gy/s} = \text{J/kg}\cdot\text{s} = \text{W/kg}$ ) extrém módon kevesebb. További számottevő különbség, hogy a béta sugárzás által létrejött elektron egy negatív töltéssel és a foszfor részecskék méretéhez képest nagy behatolási mélységgel, míg az alfa részecske két pozitív töltéssel és minimális behatolási mélységgel rendelkezik, ugyanakkor becsapódásakor karakterisztikus röntgensugárzást is gerjeszt, ami már hatékony gerjesztést biztosíthat[173]. A 400 nm-es hullámhosszú foton viszont töltés nélküli, behatolási mélysége a foszfor törésmutatójától ( $n \sim 1,69-1,72$ [174]) és a beesési

szögtől függ. Az 53.b ábrán látható, hogy amennyiben az azonos dózisteljesítményt a különböző energiájú és fluxusú sugárzók közt a besugárzás idejével kompenzáljuk, a fény besugárzás messze hatékonyabbnak bizonyul. Ennek egyik magyarázata, hogy az extrém besugárzási energia esetében az energiátöbblet fonon formájában elveszik, nem fordítódik új töltéshordozók gerjesztésére[175]. A másik ok az idő, mint tényező. A radioaktív besugárzás esetében szignifikánsan több idő szükséges az adott dózisteljesítmény eléréséhez. Bármely gerjesztő besugárzás alatt azonban a foszfor fotonemissziója folyamatos, ami a felhalmozott töltések vesztésével jár. Kis dózisteljesítmény esetén az emisszió és az akkumuláció sebessége összemérhető is lehet.



53. ábra Az alfa részecske, béta elektron és UV foton számított dózisteljesítmény/energia aránya, b) Az SA14 foszforeszcenciája 50 Gy dózisegyenértéknek megfelelő alfa, béta és 400 nm fény besugárzások után

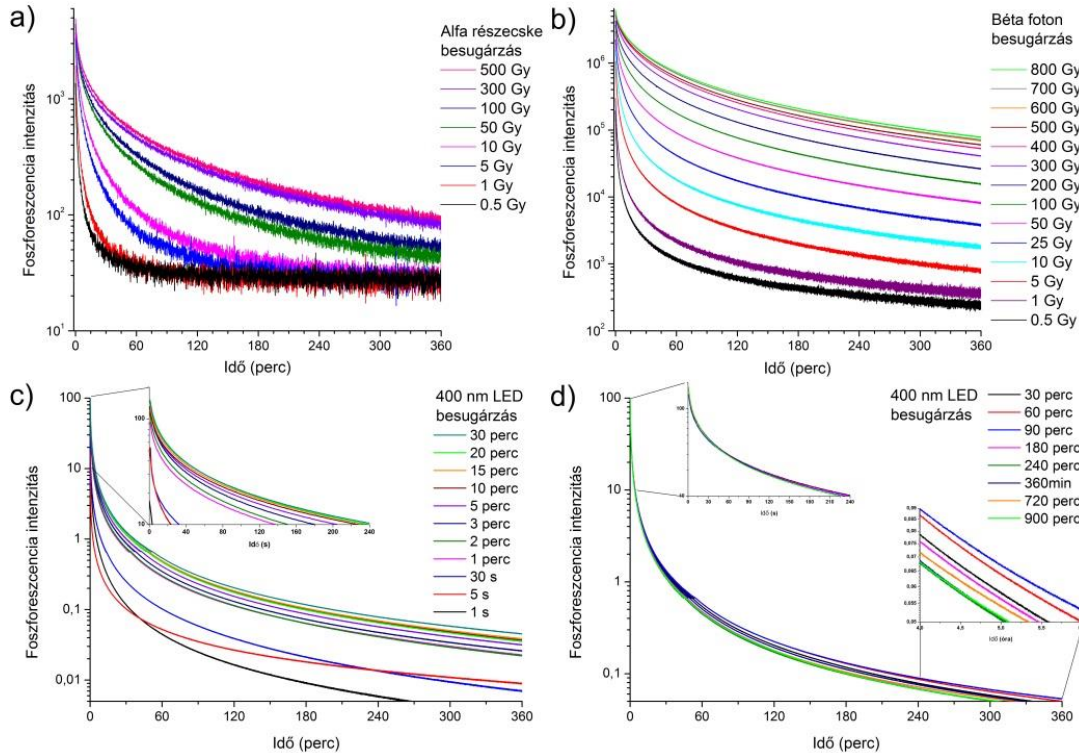
Az 54.a ábrán látható, hogy az alfa besugárzás hatására csak jelentős dóziskülönbségekkel mutatkozott teljesítménynövekedés. Alacsony dózis mellett a töltődés szinte egyáltalán nem valósult meg. Nagyobb dózisok esetén a töltődés egyértelműen megvalósult, azonban a foszfor az elérhető teljesítményének csak töredékét mutatta. Alfa besugárzással az 500 Gy dózis telítődési értéknek tekinthető, habár 300 Gy szinte azonos teljesítményt indukált. A kezdeti teljesítmény – ahogyan az 55.a ábrán látható – 50 Gy után telítődött, amiből arra következtethetünk, hogy a foszfor ekkor már maximális radiolumineszcenciát mutatott.

Az 54.b ábrán látható, hogy a béta besugárzással a foszforeszcencia teljesítmény kezdetben (0-100 Gy) lineárisan, a telítődési érték elérése előtt (100-700 Gy) pedig lassulva javuló teljesítményt mutatott. Az 55.b ábrán látható, hogy a kezdeti (10 s késleltetett) foszforeszcencia intenzitás 700 Gy besugárzás esetén maximális, de a hosszútávú foszforeszcencia teljesítmény egészen 800 Gy besugárzásáig még mérhetően javult. Korábban Pedroza-Montero csak kis dózisú besugárzás esetén (<6 Gy) mutatott ki lineáris teljesítménynövekedést béta besugárzás hatására SA2 foszforon[176]. A béta besugárzás az alfához képest mintegy 4 nagyságrenddel magasabb intenzitású foszforeszcenciát eredményezett. A jelentős különbségért az alfa besugárzáshoz képest feltehetően a 15x-ös fluxus, a béta sugárzás negatív töltése és jelentős behatolási mélysége együttesen felelősek. Ezzel szemben az alfa



részecskék gerjesztő hatása csak közvetlenül a részecskék felszínének közelében valósul meg, pozitív töltése pedig feltételezhetően kedvezőtlenül befolyásolja a gerjesztési folyamatokat.

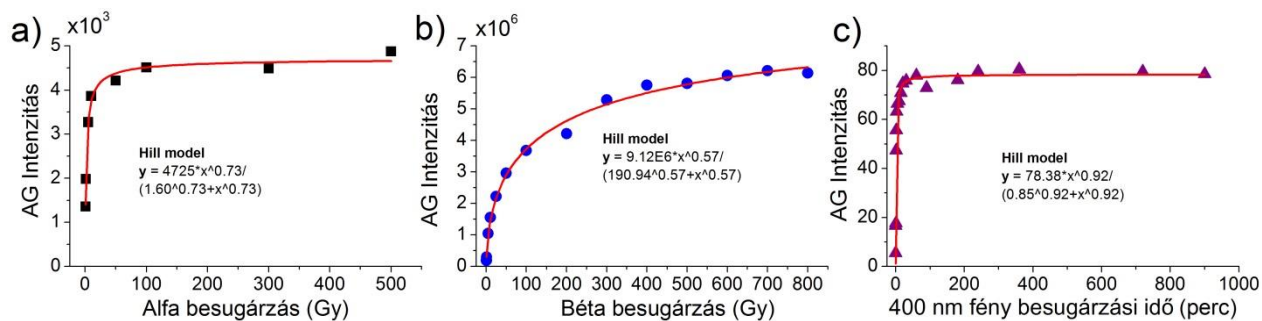
Az 54.c ábrán látható, hogy a 400 nm-es hullámhosszú fényel gerjesztve az első 1 percben jelentős teljesítménynövekedés észlelhető a besugárzási idő függvényében. A növekedés 1-30 perc között lassult. A foszforeszcencia teljesítmény növekedése 60-90 perc besugárzási ideig megfigyelhető. A 90 perces korlát felett a foszforeszcencia teljesítmény már nem emelkedett, hanem csökkent (54.d ábra). A csökkenés a foszforeszcencia kezdeti intenzitásában nem mutatkozott meg (55.c ábra), de az 1-6 órás szakaszon már megfigyelhető, hogy a 90 percnél hosszabb besugárzás esetén a foszforeszcencia teljesítmény a 30 perces besugárzás teljesítményére esett vissza (54.d belső ábra). A fényel gerjesztett foszforeszcencia mindössze 1-1,5 nagyságrenddel volt magasabb a béta sugárzással elért teljesítménynél. Az összemérhető gerjesztési teljesítményt a jelentős fluxuskülönbség mellett feltehetően az okozza, hogy a béta elektron a teljes foszfor részecskében több töltéshordozót is képes gerjeszteni [177].



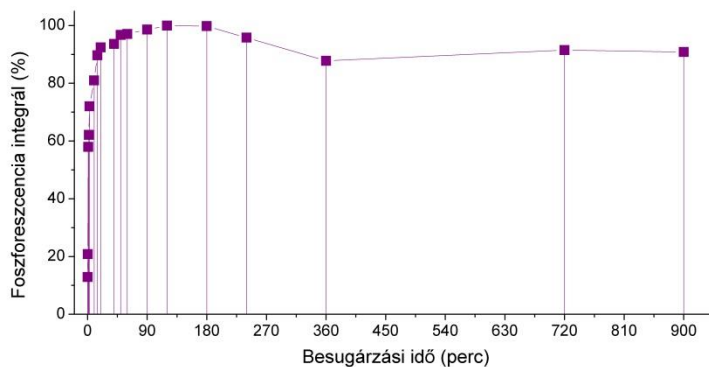
54. ábra Az SA14 foszfor foszforeszcenciája a) 0,5-500 Gy (60-60000 s) alfa részecske, b) 0,5-800 Gy (4-6400 s) béta elektron és c) (~2500 W/kg) 0,016-900 perc 400 nm LED fényforrásból

Az 56.a ábrán az SA14 foszfor különböző idejű fény besugárzás hatására megjelenő foszforeszcenciájának integrált értékét láthatjuk százalékban megadva. Látható, hogy 90 perces besugárzás után romló intenzitás, „túltöltődés” jelenik meg. A túltöltődéses esetekben a foszforeszcencia kezdeti (első 1 órás) szakaszában nem történt intenzitásromlás, hanem a hosszútávú teljesítmény romlott (54.d ábra). A foszforok 180-300 perc besugárzással a maximális teljesítményük 95%-ára, 300-900 perces besugárzás után 90%-ra estek vissza. A túltöltődés

hosszabb besugárzás esetén már nem erősödött, csak korlátozott teljesítenycsökkenést indukált. Hasonló, korlátozott visszaesést figyelt meg Pedroza-Montero az SA2 foszfornál[171]. A túltöltődés oka lehet a töltéshordozók magas koncentrációjából adódó polarizációs hatás. Ugyanakkor Tydgat elmélete szerint egy feltöltődött foszfor további gerjesztő besugárzás hatására a csapdázott töltéshordozók kényszerrelaxációját okozhatja, ezzel a foszfor kapacitásának látszólagos romlását előidézve[178].



55. ábra A foszforeszcencia kezdeti intenzitásának értékei (technikai okból 10 s késleltetéssel) a) alfa, b) béta, c) fény besugárzással

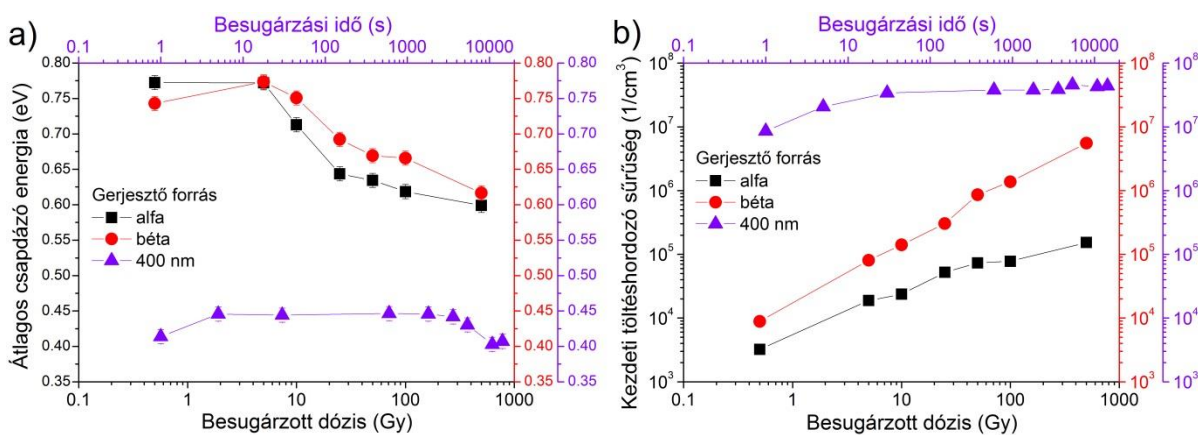


56. ábra a) Az SA14 foszfor különböző besugárzási időekkel feltöltött integrált foszforeszcencia teljesítményeinek aránya. b) Az SA14 foszfor fotolumineszcencia intenzitásának alakulása töltődése közben.

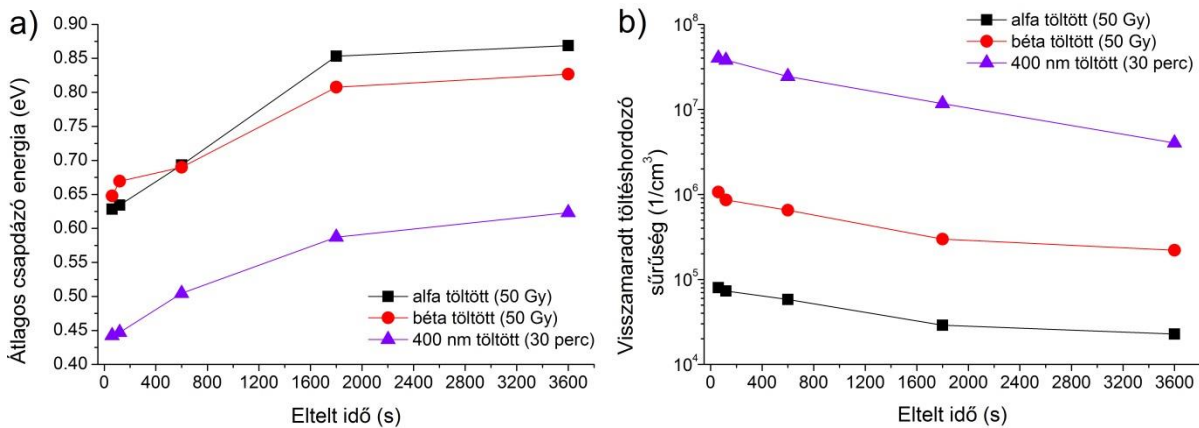
Az SA14 különböző töltöttségi állapotai számszerűen is összehasonlíthatóak a foszforeszcenciaintenzitás görbéikre illesztett exponenciális függvények összegeivel[179, 180] a 25-26. egyenletek szerint. Az illesztett exponenciális modellek az általuk fedett időtartamon összefüggésbe hozhatóak egy-egy domináns töltéshordozó-relaxációs folyamat lezajlásával a 4.4.11.1. fejezetben leírtak szerint. Kísérleteimben empirikus úton állapítottam meg, hogy az SA14 foszforra a töltöttségi állapotától függetlenül egy 10 órás időtartamon 4 exponenciális függvény összege illeszkedik a legmegfelelőbbben (M6. táblázat). A számszerűsített paraméterek (exponenciális egyenletek) (A) és ( $\tau$ ) paramétereinek változásai arra utalnak, hogy a két radioaktív sugárzás típus egy bizonyos módon, hasonlóképpen tölti a foszfort (gyors komponens dominanciájának visszaszorulása). Ez a fényvel való töltésre nem jellemző, magyarázata a töltéshordozók csapdázódási mechanizmusában keresendő[177].

### 5.6.2. Az SA14 foszforban csapdázott töltéshordozók aktiválási energia szintjeinek meghatározása a foszfor különbözően telített állapotaiban

A foszforok egy adott időben felvett termolumineszcens válaszjeléből számíthatóak a foszforban csapdázott töltéshordozók jellemző paraméterei. Mivel az (s') és (b) paraméterek mindig függenek (E)-től, ezért itt csak (E) alakulását mutatom be. Az eredeti TL görbéket az M16. ábra tartalmazza. Az 57.a ábrán látható, hogy mindkét radioaktív besugárzásos gerjesztés után a foszforban a jóval mélyebb csapdázó energiaszintekből történő relaxáció dominált, mint fénybesugárzás után. Tehát a két radioaktív besugárzás egymáshoz hasonló, de a fénytől eltérő töltődést indukált. Továbbá az alfa és béta sugárzásos gerjesztés során a nagyobb dózisok hatására a relaxáció fokozatosan egyre sekélyebb energiaszintekről történt. A fényrel történt gerjesztés során azonban stagnáló energiaszinteket láthatunk, amik mindössze a túltöltődés fázisában tolódtak a sekélyebb energiszintek felé. Fénybesugárzással a vizsgált 1-54000 s gerjesztési idő alatt a töltéshordozók kezdeti koncentrációja mindössze egy nagyságrendet változott (57.b ábra). A töltéshordozók koncentrációja alfa besugárzás alatt a 0,5-500 Gy intervallumon 1,5, a béta besugárzás alatt a 0,5-500 Gy intervallumon viszont közel 3 nagyságrendet emelkedett. Az 500 Gy béta sugárzással és a néhány másodperc fény megvilágítással történt feltöltés azonos töltéshordozó-koncentrációt eredményezett a foszforban, ugyanakkor ezek összehasonlítva mind a foszforeszcencia profiljukban, mind a kimutatott csapdázott energiaszintjeik szempontjából különböztek egymástól. Emellett a radioaktív sugárzások hatására azonos energiaszintek mutatkoztak nagyságrendileg különböző töltöttségi szintek mellett is. A megfigyelt jelenségek együttesen arra utalnak, hogy az energiaszint, amelyen a töltéshordozók csapdázódtak, azonos gerjesztési módszerrel kiváltva a töltöttség arányával összefügg. Különböző gerjesztési módszerek esetén azonban a gerjesztő hatás típusától erősebben függ az eredmény, mint az aktuális koncentrációtól. Ennek oka szükségszerűen a töltéshordozók csapdázási mechanizmusában való eltérés az extrém nagy és a gerjesztéshez még éppen elegendő energiájú gerjesztőforrás esetében. Hasonló, de kisebb mértékű különbség a feltöltődésben már a látható-UV fényrel való töltéskor is megfigyelhető[157].

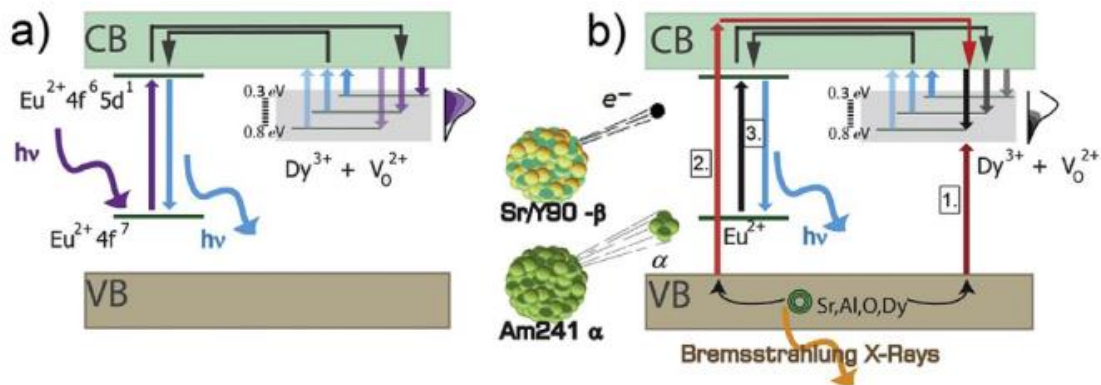


57. ábra A töltéshordozók a) csapdázott energiaszintjeinek b) töltéshordozó koncentrációjának alakulása a töltődés hatására a foszforban



58. ábra A foszforban a csapdázott töltéshordozók a) jellemző energiaszintjének, b) koncentrációjának időbeli alakulása a gerjesztő forrás megszűnése után

A foszforokban a csapdázott töltéshordozókat magukra hagyva a „sekélyebb energiaszintről hamarabb relaxálódik” szabály érvényesül[181]. A TSC relaxáció esetén előbb a sekélyebb, majd lassuló ütemben az egyre nagyobb aktiválási energiájú elektronok kerülnek a vezetési sávba. Ez történhet részben közvetlen TSC, részben IMTS - QT folyamattal a sekélyebb pozíciókon keresztül, magasabb kinetikai renddel megvalósulva. Munkám során készített vizsgálatokkal megállapítottam, hogy a gerjesztés módjától függetlenül ez a szabály érvényesül, ahogyan az 58.a ábrán is látható. Az 57.a ábrán bemutatott energiaszintekről indulva a kezdeti töltöttségi állapotnak megfelelő domináns energiaszintekről az idő előrehaladtával mindhárom esetben egyre mélyebb energiaszintek váltak dominánssá, függetlenül a foszforban visszamaradt aktuális töltéshordozó-koncentrációtól (58.b ábra). A jelenség szintén arra utal, hogy a töltéshordozók más mechanizmussal csapdázódtak a jelentősen különböző energiájú gerjesztések hatására és később nem történt spontán átrendeződés más energiaszintekre[177].



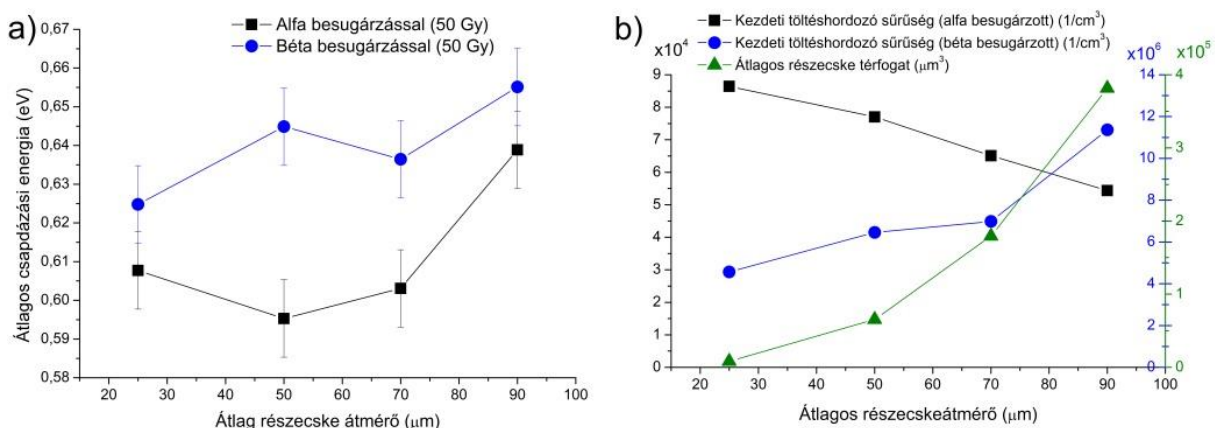
59. ábra Csapdázási és relaxálódási folyamatok a) fény besugárzás b) nagy energiájú radioaktív gerjesztő források esetén

A 59.a-b ábrákon a tapasztalt eltérések okaként feltételezhető csapdázási mechanizmusok láthatóak. Van den Eeckhout elmélete szerint a csapdázó pozíciók energiaszintjei normális eloszláshoz hasonló, folytonos eloszlást mutatnak, amely összefüggést mutat a foszfor TL válaszjelének alakjával[182]. Le kell szögeznünk azonban, hogy csak az adott körülmények



között aktiválható csapdapozíciók eloszlásáról kapunk képet. A pontos eloszlástól függetlenül egy foszforban az optimálisnál jóval mélyebb és sekélyebb energiaszintek előfordulási esélye egyaránt jóval csekélyebb a közepes (domináns) szintekhez képest. Egyes foszforokra határozott eloszlási energiasáv is meghatározható[183]. A fény feltöltés esetében feltételezhető, hogy a lumineszcenciacentrumon történt gerjesztés után a vezetési sávból energiaszintjük szerint egyforma, de gyakoriságuk szerint különböző eséllyel töltődnek a csapdázó pozíciók. Az 57.a-b ábrák alapján feltételezhető, hogy fény feltöltés esetén végig a normál szint töltődése látható, annak előfordulási gyakorisága miatt.

A radioaktív besugárzás esetén szintén feltételezhető lenne azonos feltöltési mechanizmus, ez nem szükségszerűen így valósul meg. Ez az ok az extrém gerjesztési energia, amely által a folyamat első lépése, vagyis egy elektron gerjesztése a vezetési sávba nem szükségszerűen egy lumineszcencia centrumon valósul meg. A besugárzás itt bármely atomról képes elektront gerjeszteni, amelyet a legközelebbi csapdapozíció akár közvetlenül is csapdázhat. Tehát megvalósulhat a csapdázódás a fénnel azonos mechanizmussal és egy eltérő, közvetlenül a csapdapozícióra történő gerjesztés által is, amely látszólag a mélyebb energiaszintek töltődését preferálja. Az energiafüggés megmagyarázza a kétféle sugárzás által eltérő koncentrációk mellett gerjesztett hasonló energiaszinteket. Az 58.a és 58.b ábrák (visszamaradt energiaszintek és koncentrációk) összehasonlításából feltételezhető, hogy az SA14 foszforban az összes csapdapozíció energiaeloszlásában a 0,4-0,5 eV aktiválási energiájú csapdapozíciók a leggyakoribbak. Az energiaszint/koncentráció relációk alapján feltételezhető továbbá, hogy 0,4-0,45 eV csapdázó pozíciókból 1-2 nagyságrenddel több található a foszforban, mint a 0,6-0,7 eV közötti, 2-3 nagyságrenddel több, mint a 0,7-0,85 eV közötti, vagy mélyebb pozíciókból. Az eloszlás figyelembevétele megmagyarázhatja, hogy azonos töltéshordozó koncentrációk mellett hogyan lehetséges többféle átlagos aktiválási energiaszint megvalósulása. Ugyanakkor az eloszlás és a potenciális IMTS folyamatok létezése miatt nem tudjuk meg pontosan, milyen felső és alsó aktiválási határeneergiákkal csapdázódnak a töltéshordozók ahhoz, hogy részt vehessenek a foszforeszcenciában.



60. ábra Alfa és béta sugárzásos feltöltésekor létrejött a) csapdázó energiaszintek és b) kezdeti töltéshordozó koncentrációk az SA14 foszfor különböző szemcseméretű frakcióiban

Az alfa (részecske) és béta (elektron) sugárzás behatolási mélysége egy anyagba jelentősen különbözik. Az alfa részecske behatolási mélysége kicsi (néhány  $\mu\text{m}$ , eltekintve a járulékosan minimális gamma és gerjesztett röntgen sugárzásoktól), a béta elektron behatolási mélysége viszont jóval nagyobb (több cm). Fénygerjesztéssel általában az SA14 foszfor részecskék méretének csökkenésével a foszforeszcencia kapacitás csökken (25. ábra), a csapdapozíciók sekélyednek (39. ábra). A különböző részecskeméretű frakciók radioaktív besugárzásai után a 20-100  $\mu\text{m}$  átlagos részecskeátmérő határok közt a csapdapozíciók átlagos energia mélysége alig változott, de minimálisan csökkent a kisebb részecskeméreték irányában (60.a ábra). A 60.b ábrán látható, hogy a csapdázott töltéshordozók koncentrációja tendenciális viselkedést mutatott mindkét sugárzás esetén, de azok egymással ellentétesek voltak. A béta sugárzás esetén a töltéshordozók koncentrációja csökkent a részecskemérettel, míg az alfa besugárzás esetén nőtt. Az ellentétes viselkedés a változó részecskeméret mellett a behatolási mélységgel és a sugárzásnak kitett felülettel hozható összefüggésbe. A tendenciális viselkedésből levonható az a következtetés, hogy a kis behatolási mélységű alfa részecskék a finomabb szemcsemérettel megnövekedett besugárzott felületen egyre hatékonyabban töltötték fel a foszfort. Mivel az alfa sugárzással csak a foszfor kapacitásának töredéke érhető el, ezért a felület az elsődleges meghatározó tényező a hatékonyságban. Ugyanakkor a nagy behatolási mélységű béta sugárzás a foszfor részecskeméretére volt érzékeny a felülettel szemben. A különbség alapján feltételezhető, hogy az alfa részecske főleg a becsapódásának közvetlen közelében gerjeszt elektronokat és a töltéshordozók nem csapdázódnak a teljes kristallitban, csak a felszín (gerjesztési pont) közelében. Ugyanakkor a nagy behatolási mélységű béta elektron a foszfor kristallitjainak egészében indukált gerjesztést és csapdázódást, amely belsőbb pozíciókból a töltéshordozók szintén a felszín közeli lumineszcencia centrumokon fotonkibocsájtással relaxálódhatnak[177].

## 5.7. A $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ foszfor alkalmazási lehetőségeinek vizsgálata fotokatalitikus reakciókban

A foszforok általános felhasználási lehetőségei energiátároló és/vagy -átalakító képességükre alapulnak, amelyre alkalmazási lehetőségeket láthattunk a 2.5. fejezetben. Ezek közül egy kézenfekvőnek tűnő, de jelenleg csak szegényesen kiaknázott lehetőség a fotokatalitikus reakciók segítése. Az irodalomban eddig foszforral csak hatékonyságnövelő alkalmazásokat láthattunk[94, 97, 184]. Jelenleg az érdeklődés a napenergia felhasználására irányul leginkább fotokatalitikus célokra. Ez önmagában mindenképpen helytálló, azonban egyes esetekben mesterséges, zárt, kontrollált rendszerek alkalmazására is szükség lehet[185]. Ezekben a fényforrásoknak elektromos energia szükséglete van, ezért újszerű megközelítéssel munkám során a foszforok alkalmazásával elérhető energiamegtakarítást is figyelembe vettem. A fotokatalitikus reakciók hatékony foszforos támogatásához a látható fény spektrumban aktív katalizátorra van szükség[186]. A katalizátornak a besugárzás és a foszfor emissziójának hullámhosszán egyaránt „működnie” kell, ezt a feltételt az ismert fotokatalizátoroknak csak a töredéke teljesíti. Munkám során olyan megoldások után kutattam, amelyek a foszforok hatékonyabb alkalmazását teszik lehetővé fotokatalitikus rendszerek támogatására. A támogatott rendszer megvalósításhoz látható fényre aktív, komplex kompozit katalizátort fejlesztettem. Ezen túl pedig az egyes megoldások eredményességének elméleti alapjaira tettem javaslatot. A katalitikus aktivitást klasszikus modellreakcióval, vízben oldott metilnarancs (MO) festék bontásával kísértem figyelemmel. A katalitikus reakciók megvalósításával az alábbi kérdésekre kerestem választ: 1) Hogyan érzékenyíthető a ZnO megfelelően a látható fény tartományra úgy, hogy alkalmassá váljon az SA14 foszforral való támogatásra? 2) Milyen elrendezésekben alkalmazható hatékonyan a katalizátor és a foszfor együttesen fotokatalitikus reakció megvalósítására? 3) Milyen gátló és támogató effektusok jöhetnek létre a különböző elrendezésekben? 4) Hogyan valószínűsíthető meg energiatakarékosabb fotokatalitikus rendszer a foszforos támogatással?

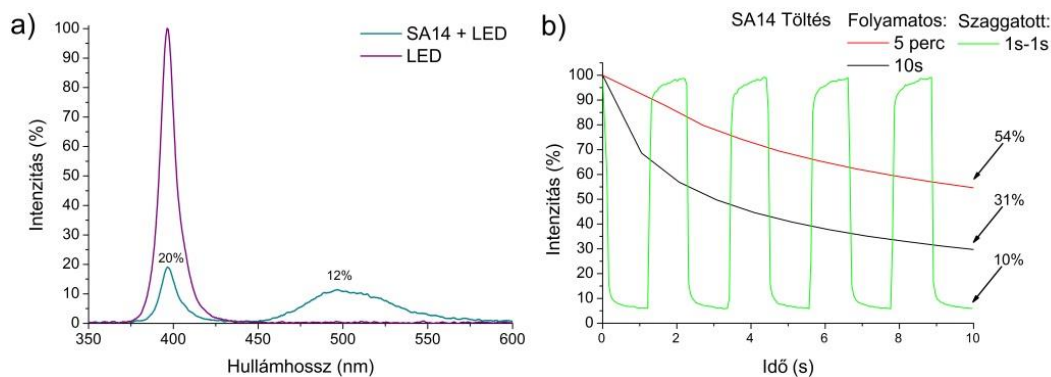
### 5.7.1. A $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ elméleti teljesítőképességének és a hatékony alkalmazhatóság elveinek meghatározása

Ahhoz, hogy az alkalmazott foszfor valóban támogassa a katalizátoron létrejövő reakciót, a két anyag rendszerének várhatóan az alábbi feltételnek kell megfelelnie:

- a) A foszfort és a katalizátort is eléri a gerjesztő fény (egyéb esetben hatása nem érvényesül).
- b) A foszfor és a katalizátor is szerkezetileg stabil marad a reakciók során.
- c) A foszfor emittált fotonjainak energiája elegendő a fotokatalizátor gerjesztéséhez.
- d) A foszfor fotolumineszcens fényintenzitása elegendően nagy ahhoz, hogy érdemi hatást fejtsen ki megvilágítás közben.

e) A foszforeszcencia intenzitása elegendően erős és hosszú ahhoz, hogy érdemben befolyásolja a katalizátor aktivitását.

Ezek közül az a-b) feltételek minden foszforra, illetve a katalizátorra nézve is érvényesek és a megfelelő elrendezéstől függenek. A c) feltétel párosítás kérdése, amelyben az SA14 foszfor 450-550 nm-es effektív emittált hullámhosszára kell optimális katalizátort keresnünk. A d-e) feltételekhez az SA14 foszfor kifejezetten helytálló választás a jelenleg elérhető foszforok között[122]. A 61.a ábrán látható, hogy a gerjesztő fényforrás (LED) fénye természetesen jóval erősebb egy abszolút fehér, a foszfor porával közel azonos topológiájú felületről visszaverődve. Ehhez képest az SA14 foszfor emittált fényének intenzitása mindössze 12%, azonban a gerjesztő forrás fényének 80%-át elnyeli. Ez az arány azt mutatja meg, hogy a foszfor alkalmazásával a fotokatalizátorra jutó fény mennyiségét nem érdemes korlátozni. Ugyanakkor áteső és szóródott fényt nagymértékben képes hasznosítani és a fotokatalizátor felé saját fényét emittálni, ezáltal veszteségcsökkentő hatása van. A 61.b ábrán látható, hogy a foszfor saját fényét az aktív besugárzás megszűnése után a feltöltési időtől függő intenzitással emittálja. Ez alapján rövid, 1 s impulzusokkal 1 s szünettel a feltöltődés csak korlátozottan érhető el, de fényemisszió ekkor is jól mérhető ~10%-ig csökken 1 s alatt, és ~1%-ra 10 s alatt. Ugyanakkor 10 s töltő impulzussal a foszfor 10 s elteltével már a kezdeti fényerejének 31%-t produkálja, 5 perces töltés után 54%-át. Azonban több perces töltés idővel és néhány másodperces szünetekkel már nem lehetne lényeges energia megtakarítást elérni, így ez csak elvi határértéknek tekinthető, valójában a gazdaságossági határként a 10 s töltésidő jelölhető meg.



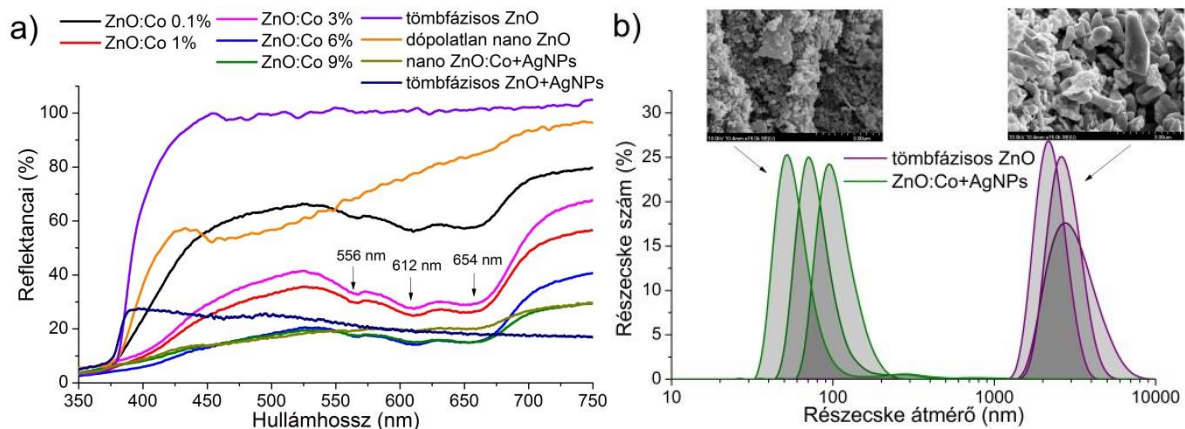
61. ábra a) Az SA14 foszfor fényemissziója aktív LED-es besugárzás alatt, és b) fényemissziója rövid feltöltési idők után

### 5.7.2. ZnO alapú, látható fényre érzékenyített fotokatalizátor fejlesztése és vizsgálata

A ZnO egy n-típusú félvezető fotokatalizátor, amely alkalmas szerves szennyeződések lebontására[187]. A ZnO könnyen előállítható változatos nanostruktúrákban, könnyen dópolható, kedvező Bohr exciton sugárral (~60 meV) és széles, direkt (3.2-3.4 eV) tiltott sávval rendelkezik[188]. Ugyanezen okokból következnek hátrányai is: a szűk pH stabilitás, és hogy a



széles tiltott sávjából adódóan dópolásmentesen csak UV fényvel (<385 nm) gerjeszhető. Ugyanakkor a gyakorlatban a ZnO jelentős számú intrinsic hibahellyel rendelkezik, amelyek által gerjeszhetősége kisebb energiájú fotonokkal is lehetséges. Dópolással[189, 190] és egyéb szerkezeti módosításokkal további tiltott sáv szűkítés is elérhető[191, 192]. Az átmeneti fémek általában szűkítik a ZnO tiltott sáv szélességét, ezek közt a Co egy ismert, látható fényre érzékenyítő elem[193, 194]. Sajnos ez még önmagában kevésnek bizonyul, mivel tapasztalati tény, hogy az átmeneti fémekkel dópolt ZnO katalizátorok csak gyenge fotokatalitikus aktivitást mutatnak a gerjesztési hullámhossztól függetlenül. Ennek okai a dópolók által kialakított mély energiaszintek a tiltott sávban és a megjelenő új fázisok [195, 196]. Ezek jelenléte rendkívüli módon felgyorsítja a gerjesztett lyuk-elektron párok rekombinációját[188]. A katalitikus aktivitás feltétele, hogy a lyuk-elektron pár megfelelő számban létrejöjjön és megfelelő ideig stabil maradjon, így bizonyos eséllyel a kristallit felszínére jutva a reakcióközeggel kapcsolatba lépve rekombinálódjon. Mivel a ZnO félvezető, az elektron kilépési munkája (4.3 eV[197]) kisebb, mint a legtöbb nemesfémé. Az aktuális munkafunkció-különbség két anyag kontaktusában erősen függ az anyagok természetétől és a kontaktfelülettől (ZnO esetében pl. az aktuális kristálylap polarizációjától is). A ZnO felületén a nemesfém kontaktusok elektron-elszívó hatást fejtenek ki. A ZnO esetében erre már az ezüst nanorészecskék (AgNPs, 4,26-5,35 eV[198, 199]) is képesek, ezáltal a fotokatalitikus aktivitást jelentős mértékben javítva[200-202]. Ez alapján feltételezhető, hogy az ezüst nanorészecskék alkalmazása ellensúlyozhatja az érzékenyítő dópoló elemek által okozott rekombináció gyorsulást, tehát egy újszerű megoldást, egy dópolt kompozit alkalmazását irányozza elő. A kompozitokat a 4.3 fejezetben leírtak szerint hoztam létre.

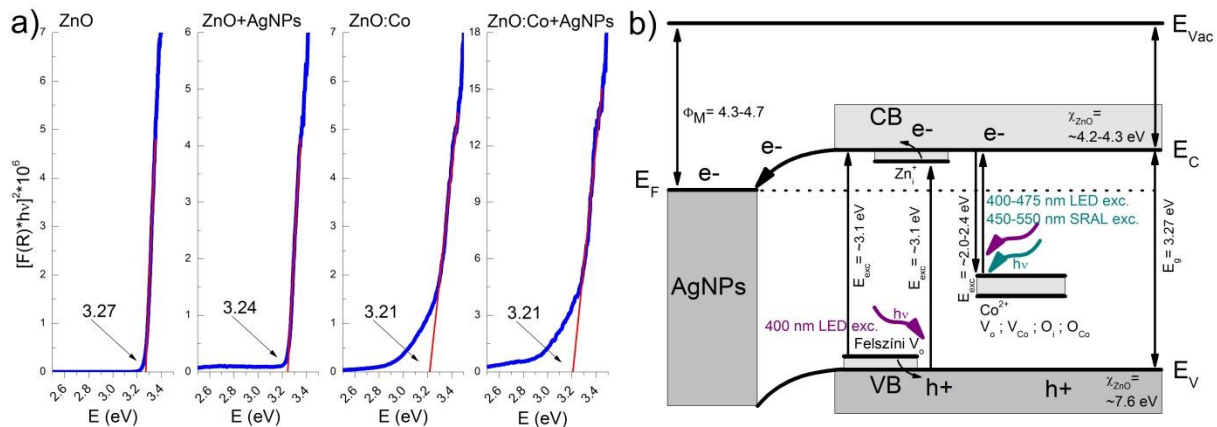


62. ábra a) Tiszta és különböző mértékben Co adalékolt ZnO reflektancia spektrumai. b) Égetéses szintézissel készült ZnO+AgNPs kompozit és tömbfázisos ZnO részecskék mért méreteloszlás diagrammjai

A 62.a és M19.a ábrákon látható, hogy az égetéses módszerrel készült, hőkezelt ZnO a referencia ZnO-hoz képest jóval kisebb reflektanciát és piszkossárga színt mutatott. Ennek oka a szintéziskor keletkezett és a nagyobb felülettel megnövekedett kristályhibák magas száma[203]. Ugyanakkor a kétféle ZnO fényelnyelése nem különbözött, egyaránt a 385 nm alatti tartományban maradt. A dópolt ZnO:Co (hőkezelt) katalizátorok esetében már minimális (0,1%) Co koncentráció is jelentős fényelnyelés-változást indukált. A koncentráció további

emelkedésével a maximális elnyelés 9 rel. at.% Co:Zn telítődési jellegű aránynál mutatkozott. A Co koncentráció emelkedésével a ZnO:Co fényelnyelése eltolódott, valamint színe halványzöldből a sötét sárgászöld felé tolódott. A Co arány emelkedésével egy karakterisztikus, 3 sávós (566 nm, 612 nm, 654 nm) elnyelési mintázat is megjelent. Ez a Co által elfoglalt Zn rácspozíciókban a d-d pályaátmenetek[204] és sp-d pálya-hibridizációk[205] létrejöttével magyarázható, miközben a Co mély energiaszinteket hozott létre a ZnO tiltott sávjában[188]. A nagyszámú hibahellyel a tiltott sávhoz közeli (near edge) energiaszintek is létrejöttek, amelyek közvetlenül szűkítették a ZnO saját tiltott sávját is (62.a ábra), de hasonló hibahelyek a ZnO-ban kisebb mértékben intrinsic módon természetes körülmények között is léteznek[203].

A 62.b ábrán látható, hogy a létrehozott ZnO:Co+AgNPs kompozitok részecskeméret-eloszlása a 30-300 nm-es tartományba esett. A kialakult részecskeméret-eloszlás kellően nagy felületet biztosíthat a hatékony fényelnyeléshez és egy heterogén fázisos fotokatalitikus reakció lejátszódásához egyaránt. A széles részecskeméret-eloszlás kialakulása jellemző eredménye a kémiai égetéses szintézismódszernek. Az utólagos hőkezelés során sem történt jelentősebb aggregáció. A kontrollként alkalmazott tömbfázisos ZnO részecskeméret-eloszlása az 1-10  $\mu\text{m}$  tartományba esett, tehát az összehasonlítás során jelentős felületkülönbséggel számolhatunk.



63. ábra a) A dópolt és dekorált ZnO Kubelka-Munk intenzitásfüggvényei a számított tiltottsáv szélességeikkel és b) a tiszta, dópolt és kompozit katalizátorok sematikus sávszerkezete és mechanizmusa

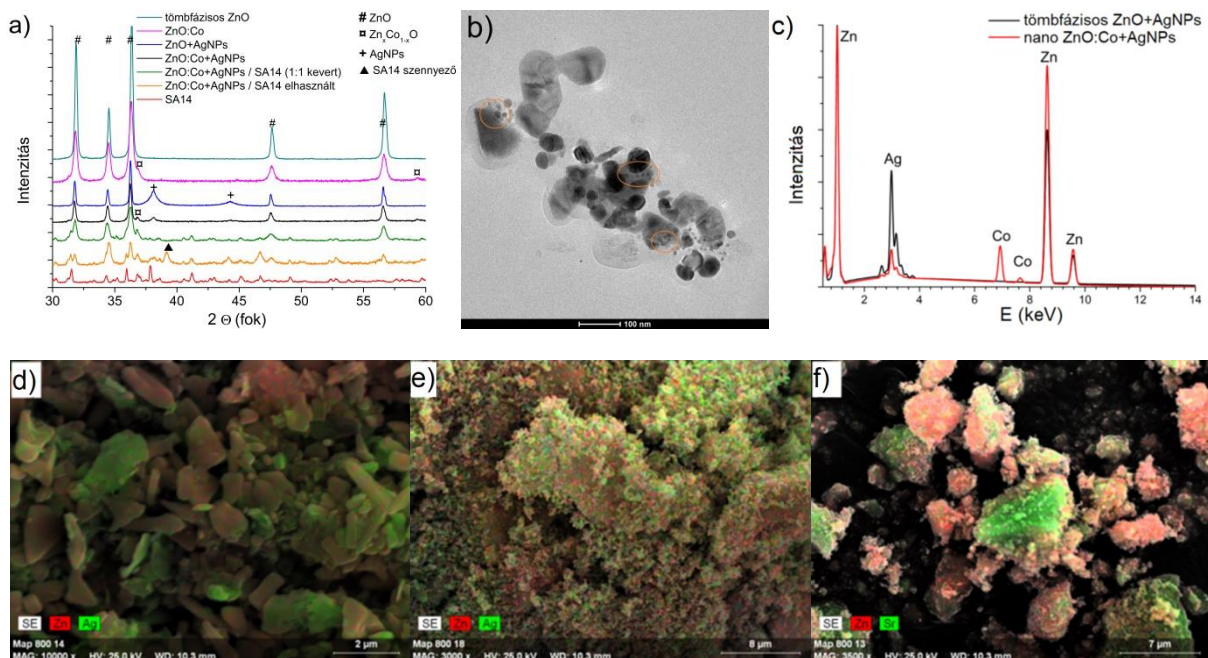
Az AgNP dekoráció lényeges sötétedést és plazmonikus színváltozást[206] okozott a referencia ZnO-n, amely az ezüst nanorészecskékkel együtt kékesszürke árnyalatú lett, valamint a ZnO:Co-n is, amely egy sötétebb sárgászöld árnyalatot vett fel. A 63.b ábrán a különböző katalizátorok Kubelka-Munk intenzitásfüggvényeinek alakulásából látható, hogy az AgNP dekoráció a tömbfázisos ZnO tiltottsáv szélességére elhanyagolható mértékű (0,03 eV) hatással volt. A Co dópolás eredménye szintén csak minimális (0,06 eV) szűkülést mutatott a referencia ZnO katalizátorhoz képest, és a ZnO:Co tiltottsáv szélességén az AgNP dekoráció szintén nem módosított. Ez alapján feltételezhető, hogy a gerjesztési folyamatok a látható fény energiatarományában dominánsan a Co által létrehozott energiszintekhez kötődnek[207], az AgNP dekoráció pedig csak polarizáló, elektronelszívó (draining) hatást érvényesít[208]. A fejlesztett katalizátor elvi működését és sávszerkezetét a 63.b ábra szemlélteti. A

mechanizmusban látható, hogy az intrinsic hibák jelenléte miatt a dópolatlan és dópolt ZnO egyaránt részben gerjeszthető már 400 nm-es fényforrással is, valamint az elektron kilépési munkafüggvény különbségük miatt az ezüst nanorészecskék elektron elszívó hatást érvényesítenek a félvezető katalizátorokon[93].

### **5.7.3. A kompozit katalizátorok jellemzése**

Az ezüst nanorészecskékkel dekorált és kobalttal dópolt cink-oxid katalizátor (ZnO:Co+AgNPs) részletesebb jellemzésekor bebizonyosodott, hogy valóban minden szempontból az elvárt termék jött létre. Emellett magyarázatot kaptunk egyes megfigyelt kísérő jelenségek kiváltó okaira is. A 64.a ábrán látható, hogy az égetéses módszerrel létrehozott ZnO (JCPDS No. 36-1451) kristallitjai a referencia ZnO-nál jóval kisebbek, és a 31-37 2 $\theta$  fok közti triplet csúcs alapján irányultsággal a tömbfázisos referenciához hasonlóan nem rendelkezik. A ZnO tripletjének legmagasabb fokszerű reflexiójának kiszélesedése egy Zn<sub>x</sub>Co<sub>1-x</sub>O vegyes oxid fázis megjelenéséhez köthető. A jelenség arra utal, hogy a magas arányú kobalt adagolás egy új (a ZnO és Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> közti vegyes) fázist kezd létrehozni[209]. Ez a telítődésbe futó spektrumváltozást is megmagyarázza. A fém ezüsthöz (JCPDS No.04-0783) kapcsolódó reflexió ~38 2 $\theta$  foknál azt mutatja, hogy az égetett nano ZnO:Co-hoz képest jóval több ezüst vált le a tömbfázisos referencia ZnO felületén azonos körülmények között. A hasonló reflexiószélességből arra következtethetünk, hogy az ezüst részecskék kristallitmérete azonos a különböző katalizátorok felszínén. A jobb szemléltethetőség kedvéért az ehhez tartozó, késsel jelölt mintázat utólagos összenyomással kerül bemutatásra (64.a ábra). A jelenség megmagyarázza, hogy miért sötétedett sokkal jelentősebb mértékben a referencia ZnO. A 64.a ábrán látható továbbá, hogy a ZnO:Co+AgNPs és SA14 összekeverése során egyik anyag kristályossága sem csökkent számottevően, funkciójuk ellátásában nem sérültek. Ugyanakkor a keveréket a katalitikus reakciók után vizsgálva egy szennyező reflexió jelent meg, amely feltehetően az SA14 enyhe hidrolízisének terméke. A szennyező jelenléte felveti a lehetőséget, hogy vizes fázisú reakciók esetén a foszfor elszeparálása biztonságosabb és célravezetőbb lehet. A 64.b ábrán látható, hogy a fejlesztett ZnO:Co+AgNPs katalizátorban a ZnO:Co hordozón 10-20 nm átmérőjű ezüst nanorészecskék keletkeztek. A felvett EDS spektrum alapján (64.c ábra) kvalitatívan megerősíthető az XRD vizsgálat eredménye, amely szerint a referencia ZnO-ra jóval több ezüst vált le a ZnO:Co-hoz képest azonos fotodepozíciós körülmények között. A 64.d-e ábrákon láthatjuk a referencia ZnO és ZnO:Co részecskék felületére levált ezüst eloszlását. A jóval kisebb ZnO:Co részecskéken a leválás természetesen sokkal egyenletesebb, ezzel szemben a nagyobb ZnO részecskéken egyenetlen, egyes pontokon aggregáció is megfigyelhető. A fotodepozíció mennyiségi különbségének magyarázata a két hordozó fényelnyelési karakterében keresendő. A különbség alapján a fotodepozíció alkalmazott hullámhossz tartományán a ZnO jóval aktívabb volt, mint a ZnO:Co. Ennek magyarázata, hogy a Co dópoló jelenlétében a gerjesztett elektronok felszínére jutása gátolt, ezáltal a fotodepozíciós folyamat is részben gátolt a ZnO:Co részecskéken. Ez a gátlás egyúttal szabályozó folyamatként működött és az alkalmazott

depozíciós idővel garantálta az ezüst részecskék nano méretét és véletlenszerű eloszlását. Ez a fotodepozíció idejének módosításával a ZnO esetében is elérhető lett volna, ez azonban nem volt cél. A 64.f ábrán látható, hogy az SA14 foszforral kevert katalizátor a jóval nagyobb foszfor részecskéket beborítja, a két anyag nem szeparálódik el. A katalizátor a foszfor felületére ülve részben gátolja a foszfor gerjesztését, de az emittált fényt közvetlenül hasznosíthatja és a kontaktus révén polarizációs hatást is gyakorolhatnak egymásra[97].



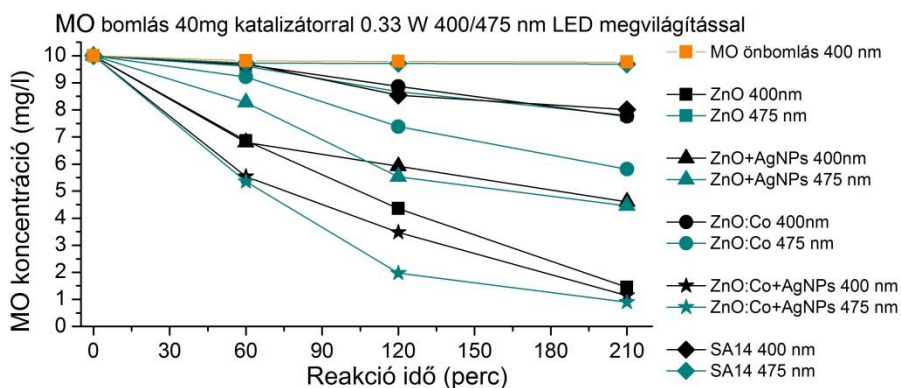
64. ábra a) A katalizátorok XRD reflexiók mintázatai. b) ZnO:Co+AgNPs TEM felvétele és c) TEM-EDS mintázata. d) A ZnO+AgNPs és ZnO:Co+AgNPs EDS spektrumai, e) ZnO+AgNPs és f) ZnO:Co+AgNPs SEM-EDS felvételei

#### 5.7.4. A kompozit katalizátorok aktivitása

A fotokatalitikus aktivitást összehasonlító reakciókat a 4.3.3 fejezetben leírtak szerint valósítottam meg (M19.c,d ábrák). A 65. ábrán látható, hogy az adott körülmények közt a MO fotolízise elhanyagolható volt, a különböző katalizátorok viszont mérhető aktivitást és jelentős aktivitásbeli eltéréseket mutattak (M18 ábra). A referencia ZnO szokatlan aktivitást mutatott 400 nm-es besugárzás alatt, amely a 63.b ábrán látható mechanizmussal magyarázható. Ennél meglepőbb, hogy a referencia ZnO esetében a 475 nm-es megvilágítás alatt is – bár az előzőnél jóval gyengébb, de mérhető – aktivitás volt tapasztalható. Mindkét esetben a beeső fotonok energiája elmarad a ZnO elméleti tiltottsáv-energia leküzdéséhez szükséges energiától, ennek ellenére az aktivitás azt mutatja, hogy a cink-oxidban kisebb energiájú fotonnal is gerjeszthető donor energiaszintek léteznek. 400 nm-es besugárzás alatt az AgNP-vel dekorált ZnO aktivitása elmaradt a referencia ZnO aktivitásától, ugyanakkor 475 nm-es besugárzás esetén a referenciához képest jóval magasabb aktivitást mutatott. A 400 nm-es megvilágítás alatti romlás az ezüst nanorészecskék árnyékoló, így aktivitáskorlátozó hatásának tulajdonítható, ugyanakkor a 475



nm-es megvilágítás alatt mutatott aktivitás – amely a 400 nm-es besugárzással közel megegyező volt – feltehetően az AgNP plazmonikus aktivitásához köthető. Optimális borítottság esetén a ZnO aktivitása a referenciánál magasabbá válik[202]. Az AgNP-dekorált ZnO katalizátorhoz képest mindkét megvilágítással besugározva rosszabb aktivitást mutatott a ZnO:Co katalizátor, amiért a Co rekombinációs centrum negatív hatása a felelős[210]. A ZnO:Co esetében azonban az aktivitás a 475 nm-es besugárzás esetében magasabb volt, mint a 400 nm-es besugárzás hatására. Hasonló tendencia mutatkozott meg a ZnO:Co+AgNPs kompozit esetében is, azonban ennek aktivitása már felülmúlta a referencia ZnO és minden más változat aktivitását is, a 400 és 475 nm-es megvilágítások alatt egyaránt. Az aktivitás jelentős emelkedése azt mutatja, hogy az ezüst nanorészecskék elektron elszívó hatást fejtenek ki és megfelelő borítottságban vannak jelen. Emellett a ZnO:Co sajátos érzékenyedése a 475 nm-es hullámhosszra és az AgNP plazmonikus hatásának eredője felelős lehet a nagyobb aktivitásért. Az SA14 foszfor önmagában is mutatott fotokatalitikus aktivitást a gerjesztő 400 nm-es hullámhosszú besugárzás hatására, de a foszfor saját fényét modellező besugárzás alatt már nem. Ez a komplex, a vezetési sávot is érintő elektrontranszfer folyamatok jelenlétével magyarázható, amelyben a gerjesztett elektronok részben a foszfor felszínén katalitikus folyamatokat is indukálhatnak[211].

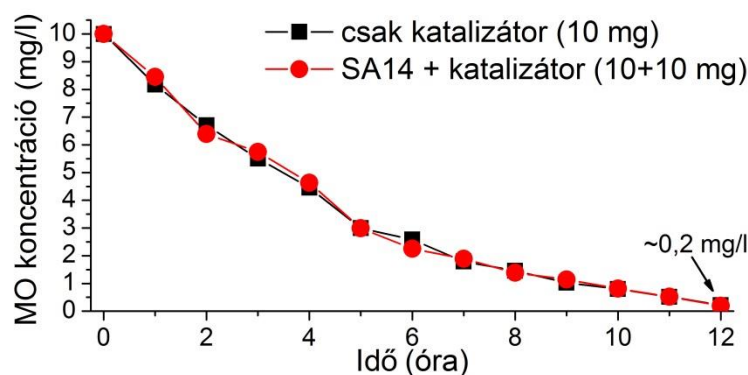


65. ábra A különböző fotokatalizátorok MO bontási aktivitása 400 nm és 475 nm LED-es folytonos megvilágítással

### 5.7.5. A foszforral segített fotokatalitikus rendszer elrendezési hatékonyságának vizsgálata

Egy folyadék/szilárd heterogén fázisú fotokatalitikus reakció megvalósítására közkedvelt elrendezés a rendszer kevertetése, amelyben a katalizátor a reakcióközegben szuszpendálva van (M19.b ábra). Az elrendezés előnye, hogy nem kell számolni a közeg fényelnyelésével, hiszen a katalizátor szemcsék egy része mindig a folyadékfelszín közelében tartózkodik. Ezen kívül a reakciót nem lassítják diffúziós folyamatok sem a szilárd/folyadék közegethatáron, sem a gázok beoldódásakor. A módszer hátránya ugyanakkor, hogy sosincs az összes katalizátor szemcse fény alatt, valamint a reakció után a katalizátort szűrni kell, a katalizátor sűrűlódik és rongálódik, ami anyagvesztéssel jár. A kevertetett reakciót 3 cm átmérőjű edényben, 350 rpm keverési sebesség mellett valósítottam meg, minden más tekintetben az állóágas reakcióval azonos

paraméterekkel. A kevertetett módszer tesztelése során a ZnO:Co+AgNPs katalizátor folyamatos megvilágításának hatására az első 5 órában MO 70%-a bomlott el, egyenletes,  $\sim 1,34 \text{ mg/l}\cdot\text{h}$  sebességgel, ezután a bomlás sebessége  $2 \text{ mg/l}$  koncentráció alatt  $\sim 0,32 \text{ mg/l}\cdot\text{h}$ -ra lassult. A MO lebomlása 12 óra alatt közel teljesen megtörtént, a katalizátor tehát bizonyíthatóan aktív. Az SA14 hozzáadása a katalizátorhoz nem okozott mérhető hatásfoknövekedést annak ellenére sem, hogy az SA14 foszfornak is tulajdonítható minimális aktivitás, ezért a foszforos támogatás lehetőségét a továbbiakban csak állóágyas kísérletekben vizsgáltam.

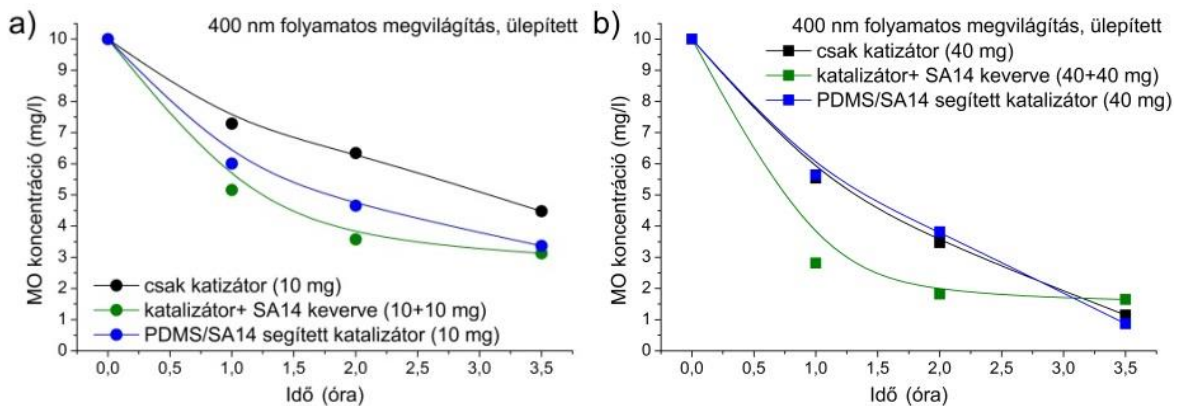


66. ábra a) MO koncentrációváltozása kevertetett fotokatalitikus bontási reakcióban.

Az állóágyas elrendezésben a katalizátor az edény alján helyezkedett el. Az SA14-el kevert és nem kevert katalizátorok esetében is a katalizátor (és foszfor) szemcséket előzetesen 30 másodperces vizes szonikálással szuszpendáltam, majd a megfelelő homogenitás elérése után a szuszpenziót Petri-csészékbe öntöttem, ahol az leülepedett. Száradás után a Petri-csészével erős kohéziós hatás érvényesült, a kísérletek során alkalmazott folyadékáramok mellett nem szakadtak fel a katalizátor rétegek. Ebben az elrendezésben 10 és 40 mg ZnO:Co+Ag (keverésnél +10 és +40 mg foszfor) katalizátort alkalmaztam, minden egyéb paraméter az előzőekben ismertetett paraméterekkel megegyező volt. A katalizátort önmagában, 1:1 arányban SA14 foszforral keverve és a katalizátor réteg alá helyezett PDMS/SA14 kompozittal is teszteltem, amelyek a 4.3.2. fejezetben leírt módon készültek[93].

A 67.a ábrán látható, hogy 10 mg ZnO:Co+Ag katalizátorral az állóágyas elrendezésben a kevertetettel azonos, 4x-es katalizátor mennyiséggel nagyobb ( $\sim 1,6x$ -os) MO bomlási sebesség volt elérhető. A kevertetett módszerhez képest a ZnO:Co+Ag/SA14 keverék katalizátorral a reakciósebesség számottevően emelkedett 10+10 mg és 40+40 mg keverékek esetén is. Hasonlóképpen, a katalizátorréteg alá helyezett PDMS/SA14 foszforréteg is mérhető reakciósebesség-emelkedést biztosított a 10 mg-os ZnO:Co+Ag réteg alatt, de a 40 mg-os réteg alatt már nem érvényesült a gyorsító hatása. Ennek magyarázata feltehetően az, hogy a 10 mg-os katalizátor réteg egy félig átteresztő réteget alkotott, amelyen a foszfor számára az áteső „hulladékfény” gerjesztő fényt biztosíthatott. Az áteső fény a foszfor réteg nélkül kárba veszik, a foszfor réteggel azonban a katalizátor felé visszasugározva extra gerjesztés valósulhatott meg. A 40 mg-os réteg esetében, azonban az áteső fény elhanyagolható, illetve a fényforrás fényéhez

képezt a foszfor fénye is elhanyagolható. A ZnO:Co+Ag/SA14 keverék esetében a reakció kezdetben jelentősen gyorsabb, majd 1 óra után lelassul. A jelenség mindkét mennyiség esetén megmutatkozott különböző mértékben. A kezdeti szakaszban a gyors koncentráció esés oka a MO molekulák gyors adszorpciója a katalizátor felszínére. Az adszorpció, ahogyan azt a 68.c ábra is mutatja, a katalizátor felszínére megtörténik akár megvilágítás nélkül is, és a vizsgált 3,5 óra időtartamon 1,5 mg/l koncentráció esésért felelős. Az adszorpció mértékét a kompozit elrendezés feltehetően erősíti a foszfor katalizátorra gyakorolt polarizációs hatása által[97]. Az adszorpció hatás miatt a reakció kezdeti szakaszában tehát a MO molekulák a katalizátor/foszfor szemcsékhez kötődnek, amelyek elbomlásukig árnyékoló hatást fejthetnek ki a katalizátor/foszfor szemcséken, mivel 400 nm-es fotonok elnyelésére képesek. Ezáltal lassítják a reakció későbbi szakaszát. Az elmélet bizonyítása további vizsgálatokat igényelne a katalizátor részecskék felszínének állapotáról, ugyanakkor a foszfor polarizációs hatását alátámasztja, hogy foszfor nélkül, kisebb mennyiségű keverék és keverékes elrendezésben a hatás nem érvényesül.



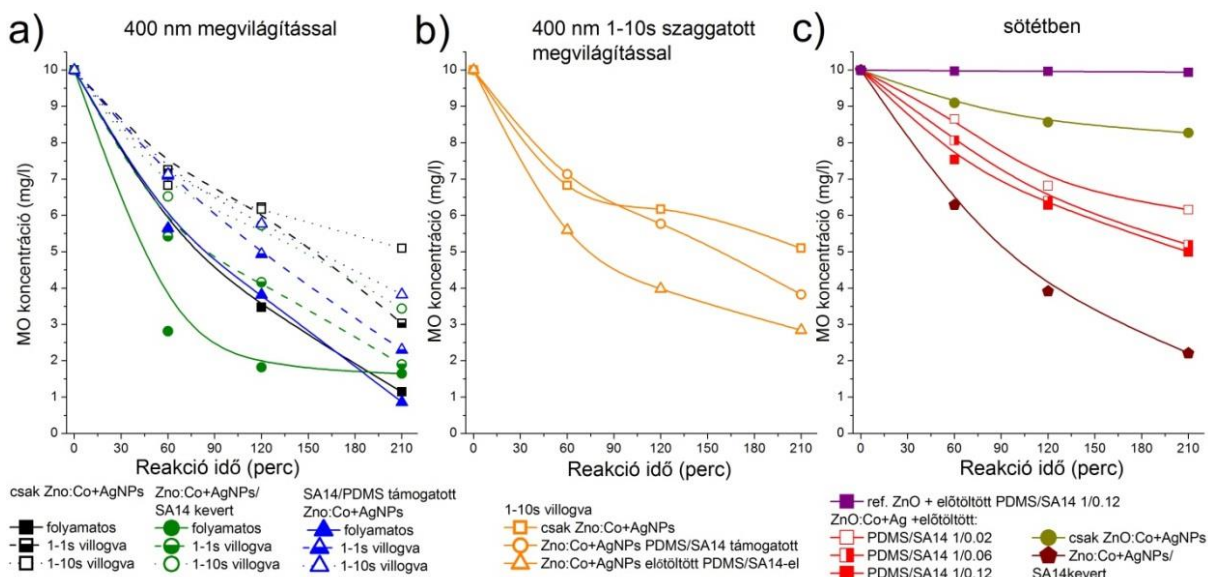
67. ábra MO koncentrációváltozása állógyas fotokatalitikus bontási reakcióban a) 10 mg és b) 40 mg katalizátorral.

### 5.7.6. A foszforral segített fotokatalitikus bontási reakciók hatékonysági vizsgálata, energiatakarékos megvilágítási körülmények között

A hasonló reakciókban szokásosan alkalmazott nagyenergiájú (10-600 W) UV fényforrásokhoz képest[97] a LED megvilágítás eleve energiatakarékosnak tekinthető. A LED fényforrások további előnye, hogy kevésbé melegszenek és késleltetés nélkül ki-be kapcsolhatóak. Míg egy hagyományos fényforrás esetében takarékoságot csak kisebb névleges teljesítményű, vagy jobb hatásfokú fényforrás biztosíthat, LED esetében széles határok között módosítható a teljesítmény és a világítás ideje egyaránt. A foszforral támogatott elrendezések képességei éppen a fényforrás időtakarékosági lehetőségét rejtik magukban. Az elrendezések ezen képességének bemutatására a LED megvilágítás áramforrásának időzített szaggatásával hoztam létre villogó fényt 1:1 és 1:10 másodperces villanás:szünet periódusokkal. Ezáltal a fényforrás összes elfogyasztott energiája azonos idő alatt 50%-ra és 9,1%-ra redukálódik. Amennyiben tehát a bomlási reakció sebessége ennél kisebb mértékben csökken, úgy jobb relatív



hatásfokkal, azaz energiatakarékosabb módon valósítjuk meg a reakciót. A 68. ábra látható, hogy a katalizátort önmagában alkalmazva is, a bomlás hatékonysága meghaladta a befektetett energia nyereségével arányos értéket. A vizsgált 3,5 óra alatt a folyamatos (100%) megvilágítással a MO koncentrációja 88,6%-al, 1:1 arányú (50%) villogással 69%-al, 1:10 villogással (9%) pedig 50%-al csökkent. Ugyanezen idő alatt a ZnO:Co+AgNPs megvilágítás nélküli adszorpciós aktivitása 13,7%, a referencia ZnO-é 0,6% (68.c ábra). Az adszorpcióból adódó koncentrációcsökkenés feltételezhetően minden megvilágítási módban jelen van, ugyanakkor a katalízis miatt jelenleg nem felderíthető az adszorpciós aktivitás változása gerjesztés alatt, a katalizátor foszforral való közvetlen keverésének befolyása azonban egyértelmű.



68. ábra a) A különböző elrendezésekben alkalmazott katalizátor MO bontási görbéi villogó megvilágítás hatására. b) A katalizátor előtöltött foszforral támogatott MO bontási görbéi villogó megvilágítás hatására. c) A katalizátor MO bontási görbéi megvilágítás nélkül, előtöltött foszforokkal.

A ZnO:Co+AgNPs/SA14 keverék villogó megvilágítás alatt a katalizátorhoz képest jelentősen nagyobb aktivitást mutatott. A keveréket 1:1 villogással (50%) gerjesztve közel azonos hatásfokú, 81% bomlás volt elérhető, mint folyamatos (100%) megvilágítás alatt (83,6%). A MO bontásának hatékonysága az 1:10 villogás (9%) alatt is mindössze 65,6%-ig esett vissza. Ugyanakkor villogó gerjesztés alatt a keverék folyamatos megvilágítás alatt tapasztalt kezdeti gyors, majd lassuló karakterisztikája nem volt megfigyelhető. A megfigyelhető bomlási karakterisztika módosulás arra utal, hogy a gerjesztő megvilágítás erősíti a katalizátor/foszfor polarizáltságát, ezáltal gyorsítja a MO molekulák megkötődését a katalizátor/foszfor szemcse felületén. A villogó megvilágításokkal ez a hatás gyengült. Ezzel együtt a keverék alkalmazásakor a katalizátor teljesítményéhez képest +11%-al és +15%-al több MO bomlott az 1:1 és 1:10 arányú villogó gerjesztéssel a katalizátorhoz képest.

A PDMS/SA14 támogatás a katalizátor mellett folyamatos megvilágítás alatt nem, de szaggatott megvilágítás alatt már kifejtette erősítő hatását (68. ábra). A villogó fényben a PDMS/SA14 támogatott változat, az 1:1 villogás alatt +8%, az 1:10 villogás alatt +12% MO koncentrációfogyást eredményezett a nem támogatott katalizátor eredményéhez képest, a réteg hatása tehát érvényesült gyenge megvilágítás esetén. Látható, hogy a támogató foszfor réteget előtöltve jelentős, 10%-os MO koncentráció csökkenés történt a nem előtöltött támogatott változathoz képest. A 68. c ábrán látható, hogy sötétben, előtöltött PDMS/SA14 foszforrétegeket alkalmazva a MO fogyása kimutathatóan gyorsabb, mint a katalizátor sötét adszorpciós hatása. A fogyás függött az alkalmazott foszfor mennyiségétől, amelyek között a legtöbb foszfort alkalmazó változat volt a leghatékonyabb. A sötétben támogatott ZnO:Co+AgNPs katalizátoron a MO koncentrációja 40-50%-al csökkent, amelyből mintegy 14%-ra tehető a MO adszorpciója. Hasonlóképpen, az előtöltött ZnO:Co+AgNPs/SA14 keverék is jelentős, a megvilágításos elrendezésekkel összehasonlítható mértékű MO koncentráció csökkenést mutatott. Ez látszólag a legenergiatakarékosabb módszer a felsoroltak közül, ugyanakkor figyelembe véve a gyenge megvilágítást és a nagyobb adszorpciós hatást a keverék esetén feltehetően az adszorpciós hatás jelentősebb, mint a katalizátoron.

Az elvégzett kísérletekben az energiamérleg (M5. táblázat) azt mutatja, hogy a foszforos támogatással lehetséges volt kedvezőbb energiafelhasználás mellett megfelelő sebességű katalitikus reakciót előidézni, habár erős és folyamatos megvilágítás mellett a foszforos támogatás csak elhanyagolható szerephez jut. Összességében a kétféle támogatás megvalósításakor a PDMS/SA14 réteges támogatása esetén a foszfor fénye befolyásolta a MO fogyásáért felelős folyamatot, míg a ZnO:Co+AgNPs/SA14 keverék esetén a foszfor fénye mellett a foszfor/katalizátor kontakt polarizációs hatása befolyásolja azt. A folyamatos megvilágításos eredményekből azonban látható, hogy gerjesztés hatására a bomlás valóban végbemegy. A ZnO:Co+AgNPs/SA14 keverék esetében érdemes figyelembe vennünk, hogy bár az SA14 kémiaiilag viszonylag stabil és nehezen oldható, kismértékű részleges hidrolizációs hajlama van, amelyre az 64.a ábrán látott elváltozás is utal. Ez a vizes közegű alkalmazását korlátozhatja: veszélyes kioldódásra, illetve hatásfok-romlásra is számíthatunk kapszulátlan foszfor esetében, ugyanakkor előrevetíti, hogy az elbontandó termék katalizátoron való megkötődése ilyen módon gyorsítható. Biztonságossági szempontból a beágyazott, vagy más módon inert SA14 alkalmazása kedvezőbb megoldásnak tűnik annak ismeretében, hogy javulás a foszfor reakcióközegen kívüli alkalmazásával is elérhető volt energiatakarékos körülmények között[93].

## 6. Összefoglalás

A lumineszcens anyagok előállításának, fejlesztésének és megértésének folyamata az első, véletlenül felfedezett anyagoktól napjainkig húzódik. Manapság a lumineszcens anyagok fejlesztése már felhasználói igényekre szabottan történhet, így szükség lehet a lumineszcencia hosszának, spektrumának, gerjeszthetőségének, vagy az anyag színének, állagának, szemcseméretének manipulációjára. A zöld szemlélet előretörésével a lumineszcens anyagokkal szemben olyan új igények jelennek meg, mint az újrafelhasználhatóság, az extrém kémiai és fizikai stabilitás, a biztonságosabb felhasználhatóság vagy egyszerűen csak az olcsó és nagy volumenű előállíthatóság. Ezen igényeket és lehetőségeket szem előtt tartva dolgozatomban a stroncium-aluminát foszforok előállítási, fejlesztési és alkalmazási lehetőségeit mutattam be.

A foszforokat általános teljesítménytényezőikkel jellemezve megállapítottuk az optimális szintéziskörülményeket mindkét stroncium-alumináthoz, ideértve az optimális bór flux tartalmat, aktivátor-koaktivátor arányokat, és szintézis időt. Kutatásunk során a legnépszerűbb prekursor homogenizációs módszerek hatását és megbízhatóságát is elemeztük, a tapasztalt különbségekre pedig egyszerű magyarázattal szolgáltunk.

Az előállított kétféle stroncium-aluminát fizikai behatásokkal szemben mutatott ellenállását és utólagos részecskeméret-csökkentési lehetőségeit vizsgáltuk. Kimutattuk, hogy mindkét stroncium-aluminát egy kritikus befektetett energiamennyiség ( $\sim 10$  J/g) felett kristályosságában jelentősen degradálódik. Fotolumineszcens és foszforeszcens teljesítményük egymással arányosan csökkent. A degradáció megvalósulása a két foszfornál jelentős különbséget mutatott, ami visszavezethető a foszforok kristályos részecskéinek keménységére és a fluxban gazdagabb amorf komponensek közti aggregálódási tényezőre. Szintén kimutattuk, hogy a stroncium-aluminátok szennyező komponensei ellenállóbbak a mechanikai behatásokkal szemben, mint a fő fázisok. A kísérletek eredményeképpen egyrészt megállapítható, hogy a részecskeméret utólagos csökkentése esetén a kritikus befektetett energia felett komoly teljesítményromlással kell számolnunk, de azonos szemcseméret-eloszlás elérhető a kritikus energiahatár alatt is. Másrészt kiderült, hogy a részecskék átlagos szemcsemérete örléssel nem csökkenthető  $0,5 \mu\text{m}$  alá.

A kristályos szerkezetében leromlott, oxidált lumineszcencia centrumos kétféle stroncium-aluminátot az eredeti szintéziskörülményekkel azonos, illetve azokhoz hasonló körülmények közt regenerálási céllal újrateztük. A foszforok rendkívüli érzékenységet mutattak a szennyező elemek jelenlétére. A regeneráció során mindkét foszfor esetében részleges újrakristályosodás történt, amely nagymértékben függött a kiindulási anyag kristályossági állapotától. A vizsgálatok során bebizonyosodott, hogy a lumineszcencia centrumok újraredukálása sikeresen végrehajtható ( $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{2+}$ ). Ugyanakkor részleges újrakristályosodás mellett sem regenerálható a kedvező energetikai pozícióban lévő csapdázó kristályhibák száma, ellenben a kristályban jelentős mértékű kedvezőtlen jellegű kristályhiba maradhat, ami miatt a

regenerált mintákban a fotolumineszcens és foszforeszcens teljesítménytényezők különváltak egymástól.

A közismert  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$  és  $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$  foszforokban megmutattuk, hogy a  $\text{Dy}^{3+}$  ko-aktivátor az elhúzódó foszforeszcenciáért cserébe jelentős fotolumineszcencia intenzitáscsökkenést okoz mindkét foszfor esetében. Kísérleteink során megállapítottuk, hogy  $\text{Ho}^{3+}$  ko-aktivátor alkalmazásával intenzívebb fotolumineszcencia, de kevésbé hatékony foszforeszcencia érhető el. Megállapítottuk, hogy két ko-aktivátor elem alkalmazásával átmeneti tulajdonságokkal rendelkező stroncium-aluminátok hozhatóak létre mindkét foszfor esetében. A vegyes ko-aktivációval a fotolumineszcens teljesítmény átmenete nem lineáris tendenciát mutatott  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$ ,  $\text{Ho}^{3+}$  esetében, de a  $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$ ,  $\text{Ho}^{3+}$  esetében az átmenet közel lineárisnak adódott. Megállapítottuk, hogy a különbséget a  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$  befogadó kristály mellékfázisaként megjelenő Ln-gránátok képződése befolyásolta. A  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$ ,  $\text{Ho}^{3+}$  foszforban a vegyes ko-aktiváció által elért kiemelkedő tulajdonságok a Ln-gránátok képződésének visszaszorulásával magyarázhatók, amit az Al/Sr arány is befolyásolt. A szennyezőképződés a  $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$  esetében elhanyagolható volt, ezért hasonló jelenség ott nem volt megfigyelhető. Vizsgálataink során a stroncium-aluminátok befogadó kristályainak sztöchiometriai arányainak módosítása jelentősen befolyásolta a ko-aktivátor-mentes, egy elemmel és vegyesen ko-aktivált változatok fotolumineszcens és foszforeszcens teljesítményét egyaránt, ami jelentős függést mutatott a ko-aktivátorok elemi minőségétől is. A jelenség a lumineszcenciacentrumok és ko-aktivátorok a befogadó kristály intrinszc hibáival történő interakcióihoz köthető, amelyek mennyisége és minősége az Al/Sr aránnyal befolyásolható. Feltételezésünk szerint a hibahelyek közti interakciók a foszforeszcencia egyes részfolyamatainak sebességváltozását eredményezik, amelyeket a ko-aktivátor ionozációs potenciálja, polarizációs hatások és alternatív relaxációs utak megjelenése is befolyásolhat.

A  $\text{Ho}^{3+}$  ko-aktivátor alkalmazásakor mindkét foszfor egyedi, a  $\text{Ho}_2\text{O}_3$ -hoz hasonló színjelenséget mutatott. A foszforok alapszíne fluoreszcens fényforrások alatt az általános zöldes árnyalatból a  $\text{Ho}^{3+}$  tartalomtól függően sárga-narancs-rózsaszínes tartományba tolódott, azonban folytonos spektrumú fényforrás alatt azonosan zöld színűek voltak. A jelenség a  $\text{Ho}^{3+}$  egyedi elnyelési sávjainak jelenlétéhez és az  $\text{Eu}^{2+}$  gerjeszthetőségéhez is köthető. Munkánk során így megvilágításfüggően színváltoztató és lumineszcens stroncium-aluminátokat hoztunk sikeresen létre, amelyek így alkalmasak lehetnek fejlettebb biztonsági célú pigmentként történő hasznosításra.

Felderítettük a  $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$  telítődési tendenciáit különböző besugárzások hatására. Megállapítottuk, hogy a besugárzó foton, illetve részecske energiája elhanyagolható mértékben befolyásolja a feltöltődést, amennyiben ez az energia jelentősen magasabb a  $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$  befogadó kristály tiltottsáv szélességénél. Ugyanakkor a besugárzott fotonok/részecskék fluxusa jelentősen befolyásolta a töltődést. Termolumineszcens módszerekkel megállapítottuk, hogy a  $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$  tiltottsáv szélességénél jóval nagyobb energiájú gerjesztés hatására a foszforeszcenciát biztosító csapdapozíciók töltődése más mechanizmussal zajlik, mint

foton besugárzás esetén. Eredményeink alapján feltételezzük, hogy ennek oka a közvetlen gerjesztéssel megvalósult töltődés, míg a  $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$  tiltotsávjánál kisebb energiájú gerjesztőforrás által kizárólag a lumineszcenciacentrumon keresztül történhet gerjesztés. A lumineszcenciacentrumon keresztüli gerjesztés esetében elsőként a sekélyebb csapdázó pozíciók töltődését, közvetlen csapdapozíció töltődés esetén viszont a mélyebb csapdázó pozíciók töltődését tapasztaltuk. Kimutattuk, hogy a foszforok részecskemérete jelentősen befolyásolja a feltöltődést a gerjesztőforrás behatolási mélységétől függően. Vizsgálataink során a kis behatolási mélységű alfa részecskék hatékonyabban töltötték a kisebb átlagos részecskeméretű foszfor részecskéket a rendelkezésre álló nagyobb felületen. A nagy behatolási mélységű béta és UV besugárzás esetén a kisebb részecskék hamarabb telítődtek és kisebb kapacitással rendelkeztek. A különbség oka egyértelműen az, hogy nagy behatolási mélység esetén a teljes részecske kiterjedten részt vesz a foszforeszcencia jelenségben, míg kis behatolási mélységű sugárzás hatására csak lokális töltődésre számíthatunk. A különbség megmutatja, hogy a gerjesztett elektronok csapdázásának és rekombinációjának térbeli kiterjedési korlátai vannak a részecskéken belül.

A foszforeszcenciát, mint alternatív energiatarolási lehetőséget vizsgáltuk és alkalmaztuk fotokatalitikus modellrendszerben. Kimutattuk, hogy a stroncium-aluminát többféle módon is alkalmazható fotokatalitikus rendszerek segítésére. Eredményeink azt mutatták, hogy a foszforeszcencia legkedvezőbben úgy használható ki, ha a fotokatalizátort gerjesztő fényforrást szaggatva, energiatakarékos módon alkalmazzuk. Kísérletünkhöz egy új, kompozit katalizátort fejlesztettünk ki, amely a ZnO alapú katalizátorok hátrányait hivatott kiküszöbölni. Az ismert UV érzékeny ZnO katalizátort kobalttal dópolva a foszfor által kisugárzott fényre érzékenyített ZnO:Co katalizátort kaptuk. A ZnO kristályban a Co kedvezőtlen töltéshatásait ezüst nanorészecskék (AgNP) hozzáadásával kompenzáltuk. Hatékonysági kísérleteinkben és az irodalmi háttéradatok segítségével felderítettük és igazoltuk a kompozit egyes elemeinek szerepét a látható fényre történő érzékenyítésben. Munkánk során hatékonysági és energiatakarékosági összehasonlításokat végeztünk a foszfor műanyagba ágyazott és a katalizátorral kevert elrendezéseivel. Kimutattuk, hogy a biztonságosabb, műanyagba ágyazott elrendezés ugyanúgy alkalmas a fotokatalízis segítésére, mint az irodalomban elterjedtebb katalizátorhoz keveréses módszer. Az eredményeink egyúttal arra utaltak, hogy a katalizátor és foszfor részecskék árnyékoló hatása kölcsönösen korlátozhatja a katalízis összetett hatékonyságát.

## 7. Summary

The synthesis, development and understanding of luminescent materials spans from the first, accidentally discovered specimens to the present day. Today, luminescent materials are developed to match specific user needs, therefore, it became necessary to tune the duration, spectrum and excitation properties of luminescence as well as to control the color, appearance, and particle size distribution of the phosphor material. As the green attitude became more pronounced recently, additional expectations concerning physical and chemical stability, safe use and cheap, scalable manufacturing have emerged. The goal of my doctoral thesis is to discuss the synthesis, development and selected applications of strontium aluminate phosphors.

We optimized the synthesis conditions of two selected strontium-aluminate phosphors with respect to ideal boron flux content, activator to co-activator ratio, and synthesis time using well-accepted quantitative performance indicators. We also analyzed the effects and reliability of the most popular precursor homogenization methods and offered a simple explanation to explain the observed differences.

We studied the physical stability and post-synthetic particle size reduction possibilities of the synthesized strontium-aluminates. We demonstrated that both phosphors suffer serious degradation above a critical energy threshold ( $\sim 10$  J/g) and lose photoluminescent and phosphorescent performance proportionally. The considerable differences observed in the degradation process could be observed by the different hardness of the phosphor particles and the agglomeration of the flux-rich amorphous components. Contaminants were found to be mechanically tougher than the primary phosphor phases. We concluded that post-synthetic particle size reduction can result in major performance loss above the critical energy threshold. Fortunately, comparable particle size distributions are achievable without exceeding the threshold. Our experiments revealed that the average phosphor particle diameter can not be reduced below 0.5 micrometer by ball milling.

The degraded crystallinity strontium aluminates containing oxidized luminescence centers were regenerated under conditions identical or similar to the original synthesis. The phosphors have proven to be extremely sensitive to contaminants. Both phosphors underwent partial recrystallization that was influenced by the crystallinity of the starting material. Our studies revealed that although luminescence centers can be re-reduced ( $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{2+}$ ), the number of energetically favorable trap defects can not be reproduced. Moreover, a significant amount of energetically unfavorable trap defects can remain in the crystal that results in the separation of photoluminescent and phosphorescent performance factors.

We have demonstrated that while the  $\text{Dy}^{3+}$  co-activator prolongs phosphorescence, it reduces photoluminescent intensity in both  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$  and  $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$  phosphors. Using  $\text{Ho}^{3+}$  as co-activator results in more intensive photoluminescence but less

efficient phosphorescence. The simultaneous usage of both co-activators yields phosphors exhibiting intermediate properties. The photoluminescent power transition was nonlinear in  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$ ,  $\text{Ho}^{3+}$  but quasi linear in  $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$ ,  $\text{Ho}^{3+}$ . The outstanding properties of  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$ ,  $\text{Ho}^{3+}$  were explained by the repressed Ln-garnet formation that was also affected by the Al/Sr ratio. Since contaminant formation was negligible in the case of  $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ , no similar phenomenon was observed there. Modifying the stoichiometry of the strontium-aluminate host crystals had a major effect on the photoluminescence and phosphorescence performance of co-activator free, single element co-activated and mixed co-activation phosphors. These properties were also affected by the choice of co-activator element. This phenomenon is related to the interactions of the intrinsic defects of the host crystal with the luminescence centers and co-activators. Defect quantity and quality can be both influenced by the Al/Sr ratio. We hypothesize that interactions between the defect sites affect the speed of some phosphorescence subprocesses that are also affected by the ionization potential of the co-activator, polarization effects and the alternative relaxation pathways.

Both phosphors exhibited unique colors similar to that of  $\text{Ho}_2\text{O}_3$  upon  $\text{Ho}^{3+}$  co-activation. Their base color shifted from general green to yellowish-pinkish orange under fluorescent illumination, while under continuous illumination they remained green. This is due to the unique absorption band of  $\text{Ho}^{3+}$  and the excitation of  $\text{Eu}^{2+}$ . Thus, we developed the synthesis strategy for luminescent strontium-aluminates featuring illumination-dependent color. These materials may find applications as advanced safety pigments.

We uncovered the irradiation-dependent saturation tendencies of  $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$ . The energy of the incoming photon or particle has a negligible effect on charging as long as this energy exceeds the band gap of the host  $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$  lattice significantly. On the other hand, the photon/particle flux affected phosphor charging to a large extent. Our thermoluminescent studies revealed that some phosphorescence-related trap positions are charged by a different mechanism when the excitation energy exceeds the band gap of  $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$  then upon photon irradiation. We attribute this to direct excitation-induced charging in the former case. If the excitation energy is below the band gap  $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$  then excitation can only happen via luminescence centers. In this latter case, shallow trap positions are charged first, whereas in direct excitation the charging of the deeper trap positions is preferred. We demonstrated that the particle size of the phosphor has a major effect on the charging, depending on the penetration depth of the irradiation. Alpha particles (small penetration depth) charged small diameter phosphor particles very efficiently due to the high surface area of the particles, whereas the same particles featured inferior charging characteristics upon beta and UV excitation (larger penetration depth). When the excitation can penetrate the whole volume, phosphorescence is determined by the whole particle. On the other hand, small penetration depth can result in local charging only. This confirms that the trapping and recombination of excited electrons are subjects to volume constraints within the particle.

We investigated the applicability of phosphorescence as an alternative energy storage means in a model photocatalytic system and devised multiple ways how strontium-aluminates



can assist photocatalysis. The best alternative is to save energy by chopping the photocatalyst excitation light source. We developed a new composite catalyst for these experiments that can circumvent the limitations of ZnO based conventional photocatalysts. Doping UV-sensitive ZnO by cobalt yielded a ZnO:Co catalyst sensitized for the light emitted by the phosphor. The unfavorable charge effects of Co in the ZnO crystal were compensated by silver nanoparticles. Our experimental results could be combined favorably with available literature data to uncover and verify the role of each component of the composite system in visible light sensitization. Polymer-embedded versions of the phosphor were compared with phosphor–catalyst mixtures with respect to photocatalytic and energetic efficiency. We demonstrated that the polymer-embedded phosphor (which is intrinsically safer to use than any other form) can assist photocatalysis just like the more widespread powder mixture version. However, our results indicate that the mutual shading effect of catalyst and phosphor particles can limit the overall efficiency of the composite photocatalyst.

## 8. Köszönetnyilvánítás

Elsősorban köszönettel tartozom témavezetőmnek, *Dr. Kukovecz Ákos* egyetemi docensnek, a publikációim megírásához adott tanácsaiért, tevékeny segítségéért és hogy útmutatást nyújtott a doktori fokozat megszerzéséig vezető úton. Munkájával nagymértékben hozzájárult prezentációs és publikációs készségem fejlesztéséhez.

Szeretném továbbá megköszönni *Dr. Kónya Zoltán* tanszékvezetőnek, hogy lehetőséget és megfelelő feltételeket biztosított számomra az Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszéken folytatott munkámhoz.

Köszönettel tartozom egykori témavezetőmnek, Győri Zoltánnak, hogy bevezetést nyújtott a lumineszcens anyagok világába, és segített elsajátítani a kapcsolódó alapvető kiértékelési módszereket.

Köszönöm *Dr. Sipos Györgynek* segítőkészségét és bizalmát, a TL/OSL laboratórium eszközeinek rendelkezésemre bocsájtásáért, amely rendkívüli módon elősegítette eredményeim többoldalú értékelését és alátámasztását.

Köszönöm Dr. Tátrai Dávidnak a foszforeszcencia méréshez elengedhetetlen mérőrendszer felépítését, szoftveres és hardveres oktatását és segítségnyújtását egyaránt.

Köszönöm Dr. Varga Erikának a foszforok lumineszcencia centrum oxidációjának követéséhez az XPS mérések elvégzéséért és az eredmények elemzésében nyújtott segítségéért.

Köszönöm Nagy Lászlónak a magas hőmérsékletű szintézisekben és a problémák elhárításában nyújtott segítségét és szakértelmét.

Köszönöm Vödrédi Baláznak, hogy építő ötleteivel és szorgalmas, megbízható munkájával segítette közös kísérleteink megvalósulását, ezáltal ezen dolgozat létrejöttét is.

Végül, de nem utolsó sorban szeretnék nagy köszönetet mondani *szüleimnek*, *testvéremnek* és az egész *családomnak*, hogy hittek bennem, támogattak és biztattak még a legnehezebb időszakokban is.

## 9. Irodalomjegyzék

1. G.K. Gillmore, R. Crockett, T. Denman, A. Flowers, and R. Harris, *Radium dial watches, a potentially hazardous legacy?* Environ Int, 2012. 45: p. 91-8.
2. B. Valeur and M.N. Berberan-Santos, *A Brief History of Fluorescence and Phosphorescence before the Emergence of Quantum Theory*. Journal of Chemical Education, 2011. 88(6): p. 731-738.
3. R.E. Rojas-Hernandez, F. Rubio-Marcos, M.Á. Rodríguez, and J.F. Fernández, *Long lasting phosphors: SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu, Dy as the most studied material*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2018. 81: p. 2759-2770.
4. S. Shionoya, W.M. Yen, and H. Yamamoto, *Phosphor Handbook*. 2006: CRC Press.
5. J. Xu, D. Murata, J. Ueda, B. Viana, and S. Tanabe, *Toward Rechargeable Persistent Luminescence for the First and Third Biological Windows via Persistent Energy Transfer and Electron Trap Redistribution*. Inorg Chem, 2018.
6. J. Ueda, A. Meijerink, P. Dorenbos, A.J.J. Bos, and S. Tanabe, *Thermal ionization and thermally activated crossover quenching processes for 5d-4f luminescence in Y<sub>3</sub>Al<sub>5-x</sub>Ga<sub>x</sub>O<sub>12</sub>:Pr<sup>3+</sup>*. Physical Review B, 2017. 95(1).
7. J. Wan, Y. Zhang, Y. Wang, R. Ma, Y. Wu, X. Qiao, and X. Fan, *Facile synthesis of monodisperse SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu<sup>2+</sup> cage-like microspheres with an excellent luminescence quantum yield*. Journal of Materials Chemistry C, 2018. 6(13): p. 3346-3351.
8. Y.Q.L. Rong-Jun Xie, Naoto Hirosaki, Hajime Yamamoto, in *Nitride Phosphors and Solid-State Lighting*. 2011, Taylor & Francis.
9. B. Valeur, *Introduction: On the Origin of the Terms Fluorescence, Phosphorescence, and Luminescence*, in *New Trends in Fluorescence Spectroscopy: Applications to Chemical and Life Sciences*, B. Valeur and J.-C. Brochon, Editors. 2001, Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg. p. 3-6.
10. W.M. Yen, S. Shionoya, and H. Yamamoto, *Practical Applications of Phosphors*. 2006: CRC Press.
11. F. Perrin, *La fluorescence des solutions*. Ann. Phys., 1929. 10(12): p. 169-275.
12. A. Jablonski, *Efficiency of Anti-Stokes Fluorescence in Dyes*. Nature, 1933. 131: p. 839.
13. D.R. Vij, *Luminescence of Solids*. 1998: Springer.
14. P.F. Smet, I. Moreels, Z. Hens, and D. Poelman, *Luminescence in Sulfides: A Rich History and a Bright Future*. Materials, 2010. 3(4): p. 2834-2883.
15. W. Lehmann, *Activators and co-activators in calcium sulfide phosphors*. Journal of Luminescence, 1972. 5(2): p. 87-107.
16. V. Abbruscato, *Optical and Electrical Properties of SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu<sup>2+</sup>*. Journal of The Electrochemical Society, 1971. 118(6): p. 930-933.
17. H. Yamamoto and T. Matsuzawa, *Mechanism of long phosphorescence of SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu<sup>2+</sup>, Dy<sup>3+</sup> and CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu<sup>2+</sup>, Nd<sup>3+</sup>*. Journal of Luminescence, 1997. 72-74: p. 287-289.
18. T. Matsuzawa, *A New Long Phosphorescent Phosphor with High Brightness, SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu<sup>2+</sup>, Dy<sup>3+</sup>*. Journal of The Electrochemical Society, 1996. 143(8): p. 2670.
19. Y. Lin, Z. Tang, and Z. Zhang, *Preparation of long-afterglow Sr<sub>4</sub>Al<sub>14</sub>O<sub>25</sub>-based luminescent material and its optical properties*. Materials Letters, 2001. 51(1): p. 14-18.

20. J. Xu, J. Ueda, and S. Tanabe, *Novel persistent phosphors of lanthanide–chromium co-doped yttrium aluminum gallium garnet: design concept with vacuum referred binding energy diagram*. *Journal of Materials Chemistry C*, 2016. 4(20): p. 4380-4386.
21. C.R. Ronda, *Luminescence. From Theory to Applications*, ed. C. Ronda. 2007: Wiley-VCH.
22. K. Sándor, S.K. Imre, and G. Gyula, *Ásványtan*. 1994, Budapest: Nemzeti Tankönyvkiadó.
23. I. Norrbo, P. Gluchowski, I. Hyppanen, T. Laihinen, P. Laukkanen, J. Makela, F. Mamedov, H.S. Santos, J. Sinkkonen, M. Tuomisto, A. Viinikanoja, and M. Lastusaari, *Mechanisms of Tenebrescence and Persistent Luminescence in Synthetic Hackmanite  $\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}(\text{Cl},\text{S})_2$* . *ACS Appl Mater Interfaces*, 2016. 8(18): p. 11592-602.
24. W.D. de Boer, C. McGonigle, T. Gregorkiewicz, Y. Fujiwara, S. Tanabe, and P. Stallinga, *Optical excitation and external photoluminescence quantum efficiency of  $\text{Eu}^{3+}$  in GaN*. *Sci Rep*, 2014. 4: p. 5235.
25. P. Dorenbos, *Thermal quenching of  $\text{Eu}^{2+}5d-4f$  luminescence in inorganic compounds*. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2005. 17(50): p. 8103-8111.
26. C.M. Sunta, *Unraveling Thermoluminescence*. Springer Series in Materials Science. 2015: Springer.
27. H. Seo, Y. Ping, and G. Galli, *Role of Point Defects in Enhancing the Conductivity of  $\text{BiVO}_4$* . *Chemistry of Materials*, 2018. 30(21): p. 7793-7802.
28. D. Dutczak, T. Justel, C. Ronda, and A. Meijerink,  *$\text{Eu}^{2+}$  luminescence in Strontium Aluminates*. *Phys Chem Chem Phys*, 2015. 17(23): p. 15236-49.
29. A. Nag and T.R.N. Kutty, *Role of  $\text{B}_2\text{O}_3$  on the phase stability and long phosphorescence of  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}, \text{Dy}$* . *Journal of Alloys and Compounds*, 2003. 354(1-2): p. 221-231.
30. M.J. Mees, G. Pourtois, F. Rosciano, B. Put, P.M. Vereecken, and A. Stesmans, *First-principles material modeling of solid-state electrolytes with the spinel structure*. *Phys Chem Chem Phys*, 2014. 16(11): p. 5399-406.
31. H. Zhang, H. Yamada, N. Terasaki, and C.-N. Xu, *Ultraviolet mechanoluminescence from  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Ce}$  and  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Ce},\text{Ho}$* . *Applied Physics Letters*, 2007. 91(8): p. 081905.
32. M. Ayvacikli, Z. Kotan, E. Ekdal, Y. Karabulut, A. Canimoglu, J. Garcia Guinea, A. Khatab, M. Henini, and N. Can, *Solid state synthesis of  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Mn}^{2+}$  co-doped with  $\text{Nd}^{3+}$  phosphor and its optical properties*. *Journal of Luminescence*, 2013. 144: p. 128-132.
33. M. Peng, X. Yin, P.A. Tanner, C. Liang, P. Li, Q. Zhang, J. Qiu, and A. Srivastava, *Orderly-Layered Tetravalent Manganese-Doped Strontium Aluminate  $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Mn}^{4+}$ : An Efficient Red Phosphor for Warm White Light Emitting Diodes*. *Journal of the American Ceramic Society*, 2013. 96(9): p. 2870-2876.
34. H.N. Luitel, T. Watari, R. Chand, T. Torikai, and M. Yada, *Photoluminescence properties of a novel orange red emitting  $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Sm}^{3+}$  phosphor and PL enhancement by  $\text{Bi}^{3+}$  co-doping*. *Optical Materials*, 2012. 34(8): p. 1375-1380.
35. Z. Wang, X. Hou, Y. Liu, Z. Hui, Z. Huang, M. Fang, and X. Wu, *Luminescence properties and energy transfer behavior of colour-tunable white-emitting  $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$  phosphors with co-doping of  $\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$  and  $\text{Mn}^{4+}$* . *RSC Advances*, 2017. 7(83): p. 52995-53001.
36. H.N. Luitel, T. Watari, T. Torikai, and M. Yada, *Luminescent properties of  $\text{Cr}^{3+}$  doped  $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}/\text{Dy}$  blue–green and red phosphor*. *Optical Materials*, 2009. 31(8): p. 1200-1204.

37. M.V.d.S. Rezende, A.B. Andrade, M.E.G. Valerio, and P.J.R. Montes, *The effect of the host composition on the lifetime decay properties of barium/strontium aluminates compounds*. Journal of Applied Physics, 2014. 115(10): p. 103510.
38. H.N. Luitel, T. Watari, R. Chand, T. Torikai, M. Yada, and H. Mizukami, *Tuning the luminescence color and enhancement of afterglow properties of  $Sr_{(4-x-y)}Ca_xBa_yAl_{14}O_{25}:Eu_{2+},Dy_{3+}$  phosphor by adjusting the composition*. Materials Science and Engineering: B, 2013. 178(12): p. 834-842.
39. Q. Xie, B. Li, X. He, M. Zhang, Y. Chen, and Q. Zeng, *Correlation of Structure, Tunable Colors, and Lifetimes of  $(Sr, Ca, Ba)Al_2O_4:Eu^{2+}, Dy^{3+}$  Phosphors*. Materials, 2017. 10(10).
40. Y. Lin, Z. Zhang, Z. Tang, J. Zhang, Z. Zheng, and X. Lu, *The characterization and mechanism of long afterglow in alkaline earth aluminates phosphors co-doped by  $Eu_2O_3$  and  $Dy_2O_3$* . Materials Chemistry and Physics, 2001. 70(2): p. 156-159.
41. M. Nazarov, M.G. Brik, D. Spassky, and B. Tsukerblat, *Crystal field splitting of 5d states and luminescence mechanism in  $SrAl_2O_4:Eu^{2+}$  phosphor*. Journal of Luminescence, 2017. 182: p. 79-86.
42. H. Akasaka, H. Tada, T. Ooki, A. Nakamura, K. Komatsu, S. Tsuchida, S. Ohshio, N. Nambu, and H. Saitoh, *New Violet Phosphor  $Sr_7Al_{12}O_{25}:Eu^{2+}$  Synthesized from Sr-Al-O:Eu Powder Mounted on Polycrystalline Alumina*. Japanese Journal of Applied Physics, 2010. 49(12): p. 122601.
43. V. Liepina, D. Millers, and K. Smits, *Tunneling luminescence in long lasting afterglow of  $SrAl_2O_4:Eu,Dy$* . Journal of Luminescence, 2017. 185: p. 151-154.
44. S. Hirata, Y. Sakai, K. Masui, H. Tanaka, S.Y. Lee, H. Nomura, N. Nakamura, M. Yasumatsu, H. Nakanotani, Q. Zhang, K. Shizu, H. Miyazaki, and C. Adachi, *Highly efficient blue electroluminescence based on thermally activated delayed fluorescence*. Nature Materials, 2014. 14: p. 330.
45. F. Cao, Z. Qiu, H. Li, and P. Lai, *Photoacoustic Imaging in Oxygen Detection*. Applied Sciences, 2017. 7(12): p. 1262.
46. M. Ethirajan, Y. Chen, P. Joshi, and R.K. Pandey, *The role of porphyrin chemistry in tumor imaging and photodynamic therapy*. Chem Soc Rev, 2011. 40(1): p. 340-62.
47. D. Hait, T. Zhu, D.P. McMahan, and T. Van Voorhis, *Prediction of Excited-State Energies and Singlet-Triplet Gaps of Charge-Transfer States Using a Restricted Open-Shell Kohn-Sham Approach*. J Chem Theory Comput, 2016. 12(7): p. 3353-9.
48. K. Van den Eeckhout, P.F. Smet, and D. Poelman, *Persistent Luminescence in  $Eu^{2+}$ -Doped Compounds: A Review*. Materials, 2010. 3(4): p. 2536-2566.
49. P. Dorenbos, *The  $4f^n \leftrightarrow 4f^{n-1}5d$  transitions of the trivalent lanthanides in halogenides and chalcogenides*. Journal of Luminescence, 2000. 91(1): p. 91-106.
50. J. Ueda, T. Nakanishi, Y. Katayama, and S. Tanabe, *Optical and optoelectronic analysis of persistent luminescence in  $Eu^{2+}$ - $Dy^{3+}$  codoped  $SrAl_2O_4$  ceramic phosphor*. physica status solidi (c), 2012. 9(12): p. 2322-2325.
51. P. Dorenbos, *Locating lanthanide impurity levels in the forbidden band of host crystals*. Journal of Luminescence, 2004. 108(1-4): p. 301-305.
52. P. Dorenbos, *The  $Eu^{3+}$  charge transfer energy and the relation with the band gap of compounds*. Journal of Luminescence, 2005. 111(1-2): p. 89-104.
53. F. Clabau, X. Rocquefelte, S. Jobic, P. Deniard, M.H. Whangbo, A. Garcia, and T. Le Mercier, *Mechanism of Phosphorescence Appropriate for the Long-Lasting Phosphors*

- Eu<sup>2+</sup>-Doped SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> with Codopants Dy<sup>3+</sup> and B<sup>3+</sup>*. Chemistry of Materials, 2005. 17(15): p. 3904-3912.
54. F. Clabau, X. Rocquefelte, S. Jobic, P. Deniard, M.-H. Whangbo, A. Garcia, and T. Le Mercier, *On the phosphorescence mechanism in SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu<sup>2+</sup> and its codoped derivatives*. Solid State Sciences, 2007. 9(7): p. 608-612.
  55. P. Ptáček, F. Šoukal, T. Opravil, E. Bartoníčková, M. Zmrzlý, and R. Novotný, *Synthesis, hydration and thermal stability of hydrates in strontium-aluminate cement*. Ceramics International, 2014. 40(7): p. 9971-9979.
  56. V. Kahlenberg, R.X. Fischer, and C.S.J. Shaw, *Polymorphism of Strontium Monogallate: The Framework Structures of  $\beta$ -SrGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and ABW-Type  $\gamma$ -SrGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>*. Journal of Solid State Chemistry, 2000. 153(2): p. 294-300.
  57. X. Du, L. Li, W. Zhang, W. Chen, and Y. Cui, *Morphology and structure features of ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel nanoparticles prepared by matrix-isolation-assisted calcination*. Materials Research Bulletin, 2015. 61: p. 64-69.
  58. M. Gaudon, A. Apeceixborde, M. Ménétrier, A. Le Nestour, and A. Demourgues, *Synthesis Temperature Effect on the Structural Features and Optical Absorption of Zn<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Oxides*. Inorganic Chemistry, 2009. 48(19): p. 9085-9091.
  59. M.-H. Lee and W.-S. Jung, *Synthesis and luminescence spectra of two europium(II) aluminates, EuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and EuAl<sub>12</sub>O<sub>19</sub>*. Ceramics International, 2016. 42(2, Part B): p. 3113-3120.
  60. T.R.N. Kutty, R. Jagannathan, and R.P. Rao, *Luminescence of Eu<sup>2+</sup> in strontium aluminates prepared by the hydrothermal method*. Materials Research Bulletin, 1990. 25(11): p. 1355-1362.
  61. T. Sasaki, J. Fukushima, Y. Hayashi, and H. Takizawa, *Synthesis and photoluminescence properties of a novel Sr<sub>2</sub>Al<sub>6</sub>O<sub>11</sub>:Mn<sup>4+</sup> red phosphor prepared with a B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> flux*. Journal of Luminescence, 2018. 194: p. 446-451.
  62. Y.-L. Chang, H.-I. Hsiang, and M.-T. Liang, *Characterizations of Eu, Dy co-doped SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> phosphors prepared by the solid-state reaction with B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> addition*. Journal of Alloys and Compounds, 2008. 461(1-2): p. 598-603.
  63. R.E. Rojas-Hernandez, M.A. Rodriguez, and J.F. Fernandez, *Role of the oxidizing agent to complete the synthesis of strontium aluminate based phosphors by the combustion method*. RSC Advances, 2015. 5(4): p. 3104-3112.
  64. Y. Xu, W. Peng, S. Wang, X. Xiang, and P. Lu, *Synthesis of SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and SrAl<sub>12</sub>O<sub>19</sub> via ethylenediaminetetraacetic acid precursor*. Materials Chemistry and Physics, 2006. 98(1): p. 51-54.
  65. C. Chang, Z. Yuan, and D. Mao, *Eu<sup>2+</sup> activated long persistent strontium aluminate nano scaled phosphor prepared by precipitation method*. Journal of Alloys and Compounds, 2006. 415(1-2): p. 220-224.
  66. H.N. Luitel, T. Watari, T. Torikai, and M. Yada, *Effects of Particle Size and Type of Alumina on the Morphology and Photoluminescence Properties of : Phosphor*. Research Letters in Materials Science, 2009. 2009: p. 1-4.
  67. Y.-L. Chang, H.-I. Hsiang, and M.-T. Liang, *Characterization of strontium aluminate phosphors prepared from milled SrCO<sub>3</sub>*. Ceramics International, 2009. 35(3): p. 1027-1032.
  68. S.Y. Kaya, E. Karacaoglu, and B. Karasu, *Particle size influence of starting batches on phosphorescence behaviour of Sr<sub>4</sub>Al<sub>14</sub>O<sub>25</sub>based bluish green phosphors*. Advances in Applied Ceramics, 2013. 111(7): p. 393-397.

69. C.d.S. Bezerra, A.B. Andrade, P.J.R. Montes, M.V.d.S. Rezende, and M.E.G. Valerio, *The effects of cooling rate on the structure and luminescent properties of undoped and doped SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> phosphors*. *Optical Materials*, 2017. 72: p. 71-77.
70. T. Peng, H. Yang, X. Pu, B. Hu, Z. Jiang, and C. Yan, *Combustion synthesis and photoluminescence of SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu,Dy phosphor nanoparticles*. *Materials Letters*, 2004. 58(3): p. 352-356.
71. D. Zitoun, L. Bernaud, A. Manteghetti, and J.-S. Filhol, *Microwave Synthesis of a Long-Lasting Phosphor*. *Journal of Chemical Education*, 2009. 86(1): p. 72.
72. W. Xie, Y.-H. Wang, C.-W. Zou, F. Liang, J. Quan, J. Zhang, and L.-X. Shao, *Effect of H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> on the phase stability and long persistence properties of Sr<sub>3.96</sub>Al<sub>14</sub>O<sub>25</sub>:Eu<sup>2+</sup> 0.01, Dy<sup>3+</sup> 0.02 phosphor*. *Chinese Physics B*, 2013. 22(5): p. 056101.
73. I.P. Sahu, D.P. Bisen, N. Brahme, and R.K. Tamrakar, *Luminescence behavior of europium activated strontium aluminate phosphors by solid state reaction method*. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2015. 27(4): p. 3443-3455.
74. Y.-L. Chang, H.-I. Hsiang, and M.-T. Liang, *Phase Evolution During Formation of SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> from SrCO<sub>3</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/AlOOH*. *Journal of the American Ceramic Society*, 2007. 90(9): p. 2759-2765.
75. T.-T. Lai, C.-C. Chang, C.-Y. Yang, S. Das, and C.-H. Lu, *Influence of Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> flux in the structural and photoluminescence properties of SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu<sup>2+</sup> phosphors*. *Ceramics International*, 2013. 39(1): p. 159-163.
76. R.E. Rojas-Hernandez, F. Rubio-Marcos, R.H. Goncalves, M.A. Rodriguez, E. Veron, M. Allix, C. Bessada, and J.F. Fernandez, *Original Synthetic Route To Obtain a SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Phosphor by the Molten Salt Method: Insights into the Reaction Mechanism and Enhancement of the Persistent Luminescence*. *Inorg Chem*, 2015. 54(20): p. 9896-907.
77. V. Liepina, K. Smits, D. Millers, L. Grigorjeva, and C. Monty, *The luminescent properties of persistent strontium aluminate phosphor prepared by solar induced solid state synthesis*. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2012. 38(1): p. 012045.
78. T. Katsumata, K. Sasajima, T. Nabae, S. Komuro, and T. Morikawa, *Characteristics of Strontium Aluminate Crystals Used for Long-Duration Phosphors*. *Journal of the American Ceramic Society*, 2005. 81(2): p. 413-416.
79. M.P. Anesh, S.K.H. Gulrez, A. Anis, H. Shaikh, M.E. Ali Mohsin, and S.M. Al-Zahrani, *Developments in Eu<sup>2+</sup>-Doped Strontium Aluminate and Polymer/Strontium Aluminate Composite*. *Advances in Polymer Technology*, 2014. 33(S1): p. n/a-n/a.
80. X. Lü, M. Zhong, W. Shu, Q. Yu, X. Xiong, and R. Wang, *Alumina encapsulated SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu<sup>2+</sup>, Dy<sup>3+</sup> phosphors*. *Powder Technology*, 2007. 177(2): p. 83-86.
81. X. Lü, *Silica encapsulation study on SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu<sup>2+</sup>, Dy<sup>3+</sup> phosphors*. *Materials Chemistry and Physics*, 2005. 93(2): p. 526-530.
82. Y. Zhu, M. Zheng, J. Zeng, Y. Xiao, and Y. Liu, *Luminescence enhancing encapsulation for strontium aluminate phosphors with phosphate*. *Materials Chemistry and Physics*, 2009. 113(2-3): p. 721-726.
83. K. Kim, K.S. Kim, E.-S. Chung, S.H. Son, D.-W. Kang, K. Kim, and K.-S. An, *Manufacturing process of self-luminous glass tube utilizing tritium gas: Optimization of phosphor coating conditions*. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2005. 22(6): p. 899-904.



84. C. Yen-Chi, H. Woan-Yu, and C. Teng-Ming, *Enhancing the performance of photovoltaic cells by using down-converting  $KCaGd(PO_4)_2:Eu^{3+}$  phosphors*. Journal of Rare Earths, 2011. 29(9): p. 907-910.
85. A. Puntambekar and V. Chakrapani, *Excitation energy transfer from long-persistent phosphors for enhancing power conversion of dye-sensitized solar cells*. Physical Review B, 2016. 93(24): p. 245301.
86. W. He, A.S. Timur, H.-K. Kim, and Y.-H. Hwang, *Energy harvesting of dye-sensitized solar cells assisted with Ti-mesh and phosphor materials*. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 2014. 54: p. 012025.
87. I. Fujieda, S. Itaya, M. Ohta, Y. Hirai, and T. Kohmoto, *Energy-harvesting laser phosphor display and its design considerations*. Journal of Photonics for Energy, 2017. 7(2): p. 028001.
88. W. He, T.S. Atabaev, H.K. Kim, and Y.-H. Hwang, *Enhanced Sunlight Harvesting of Dye-Sensitized Solar Cells Assisted with Long Persistent Phosphor Materials*. The Journal of Physical Chemistry C, 2013. 117(35): p. 17894-17900.
89. C. Wang, T. Xuan, J. Liu, H. Li, and Z. Sun, *Long Afterglow  $SrAl_2O_4:Eu^{2+}, Dy^{3+}$  Phosphors as Luminescent Down-Shifting Layer for Crystalline Silicon Solar Cells*. International Journal of Applied Ceramic Technology, 2015. 12(4): p. 722-727.
90. S.K. Singh, *Red and near infrared persistent luminescence nano-probes for bioimaging and targeting applications*. RSC Adv., 2014. 4(102): p. 58674-58698.
91. B. Can-Uc, J.B. Montes-Frausto, K. Juarez-Moreno, J. Licea-Rodriguez, I. Rocha-Mendoza, and G.A. Hirata, *Light sheet microscopy and  $SrAl_2O_4$  nanoparticles codoped with  $Eu^{2+}/Dy^{3+}$  ions for cancer cell tagging*. J Biophotonics, 2018.
92. J.B. Montes-Frausto, K. Juarez-Moreno, B. Can-Uc, and G.A. Hirata-Flores, *Synthesis and cytotoxic effects of  $SrAl_2O_4$  persistent luminescence nanoparticles co-doped with  $Eu^{2+}/Dy^{3+}$  ions*. Optical Materials Express, 2016. 6(5): p. 1488.
93. V. Havasi, B. Vödrédi, and Á. Kukovecz, *Photocatalytic performance of  $Sr_4Al_{14}O_{25}:Eu,Dy$  phosphor assisted  $ZnO:Co+Ag$  nanocomposite under continuous and pulsed illumination*. Catalysis Today, 2017. 284: p. 107-113.
94. H. Li, S. Yin, Y. Wang, and T. Sato, *Effect of phase structures of  $TiO_{2-x}N_y$  on the photocatalytic activity of  $CaAl_2O_4:(Eu, Nd)$ -coupled  $TiO_{2-x}N_y$* . Journal of Catalysis, 2012. 286: p. 273-278.
95. P. Feng, Y. Wei, Y. Wang, J. Zhang, H. Li, Z. Ci, and R.J. Xie, *Long Persistent Phosphor  $CdSiO_3:Gd^{3+}, Bi^{3+}$  and Potential Photocatalytic Application of  $CdSiO_3:Gd^{3+}, Bi^{3+} @TiO_2$  in Dark*. Journal of the American Ceramic Society, 2016. 99(7): p. 2368-2375.
96. Y. Lu, X. Zhang, Y. Chu, H. Yu, M. Huo, J. Qu, J.C. Crittenden, H. Huo, and X. Yuan,  *$Cu_2O$  nanocrystals/ $TiO_2$  microspheres film on a rotating disk containing long-afterglow phosphor for enhanced round-the-clock photocatalysis*. Applied Catalysis B: Environmental, 2018. 224: p. 239-248.
97. H. Li, S. Yin, Y. Wang, T. Sekino, S.W. Lee, and T. Sato, *Green phosphorescence-assisted degradation of rhodamine B dyes by  $Ag_3PO_4$* . J. Mater. Chem. A, 2013. 1(4): p. 1123-1126.
98. H. Wu, Z.-M. Wang, K. Koike, N. Negishi, and Y. Jin, *Hybridization of silver orthophosphate with a melilite-type phosphor for enhanced energy-harvesting photocatalysis*. Catalysis Science & Technology, 2017. 7(17): p. 3736-3746.

99. H. Sun, L. Pan, X. Piao, and Z. Sun, *Enhanced performance of cadmium selenide quantum dot-sensitized solar cells by incorporating long afterglow europium, dysprosium co-doped strontium aluminate phosphors*. *J Colloid Interface Sci*, 2014. 416: p. 81-5.
100. N. Terasaki, H. Yamada, and C.-N. Xu, *Ultrasonic wave induced mechanoluminescence and its application for photocatalysis as ubiquitous light source*. *Catalysis Today*, 2013. 201: p. 203-208.
101. X. Fu, H. Zhang, L. Fang, and H. Fu, *Preparation and mechanoluminescent properties of SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu film grown on silicon substrate using double buffer layers*. *Thin Solid Films*, 2013. 540: p. 41-45.
102. B.P. Chandra, V.K. Chandra, S.K. Mahobia, P. Jha, R. Tiwari, and B. Halder, *Real-time mechanoluminescence sensing of the amplitude and duration of impact stress*. *Sensors and Actuators A: Physical*, 2012. 173(1): p. 9-16.
103. I.P. Sahu, D.P. Bisen, N. Brahme, R.K. Tamrakar, and R. Shrivastava, *Luminescence studies of dysprosium doped strontium aluminate white light emitting phosphor by combustion route*. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2015. 26(11): p. 8824-8839.
104. X. Tang, X. Li, Z. Zou, Z. Ma, J. Zhang, Z. Wang, Z. Ci, D. Wang, S. Peng, H. Li, and Y. Wang, *A thermal-sensitizing and thermochromic phosphor*. *J. Mater. Chem. C*, 2017. 5(39): p. 10369-10374.
105. E. Martín Rodríguez, G. López-Peña, E. Montes, G. Lifante, J. García Solé, D. Jaque, L.A. Diaz-Torres, and P. Salas, *Persistent luminescence nanothermometers*. *Applied Physics Letters*, 2017. 111(8): p. 081901.
106. T. Katsumata, R. Sakai, S. Komuro, and T. Morikawa, *Thermally Stimulated and Photostimulated Luminescence from Long Duration Phosphorescent SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu, Dy Crystals*. *Journal of The Electrochemical Society*, 2003. 150(5): p. H111.
107. R.N. Perumal, G. Subalakshmi, and C.K. Jayasankar, *Synthesis and photoluminescence properties of Sr<sub>0.95</sub>Ba<sub>0.05</sub>La<sub>2-x</sub>O<sub>4</sub>:xRE<sup>3+</sup> (RE=Eu,Er,Ce and Ho) for WLEDs application*. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018. 732: p. 1-8.
108. J. Han, F. Pan, W. Zhou, Z. Qiu, M. Tang, J. Wang, and S. Lian, *Dual energy transfer controlled photoluminescence evolution in Eu and Mn co-activated β-Ca<sub>2.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> phosphors for solid-state lighting*. *RSC Advances*, 2015. 5(119): p. 98026-98032.
109. J. Long, X. Yuan, C. Ma, M. Du, X. Ma, Z. Wen, R. Ma, Y. Wang, and Y. Cao, *Strongly enhanced luminescence of Sr<sub>4</sub>Al<sub>14</sub>O<sub>25</sub>:Mn<sup>4+</sup> phosphor by co-doping B<sup>3+</sup> and Na<sup>+</sup> ions with red emission for plant growth LEDs*. *RSC Advances*, 2018. 8(3): p. 1469-1476.
110. L. Chen, Y. Zhang, F. Liu, A. Luo, Z. Chen, Y. Jiang, S. Chen, and R.-S. Liu, *A new green phosphor of SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu<sup>2+</sup>,Ce<sup>3+</sup>,Li<sup>+</sup> for alternating current driven light-emitting diodes*. *Materials Research Bulletin*, 2012. 47(12): p. 4071-4075.
111. J.Y. Woo, K. Kim, S. Jeong, and C.-S. Han, *Enhanced Photoluminance of Layered Quantum Dot-Phosphor Nanocomposites as Converting Materials for Light Emitting Diodes*. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2011. 115(43): p. 20945-20952.
112. H. Hagemann, D. Lovy, S. Yoon, S. Pokrant, N. Gartmann, B. Walfort, and J. Bierwagen, *Wavelength dependent loading of traps in the persistent phosphor SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu<sup>2+</sup>, Dy<sup>3+</sup>*. *Journal of Luminescence*, 2016. 170: p. 299-304.
113. M.A.M. Lucena, C. Ordóñez, I.T. Weber, M. Torre, C. Garcia-Ruiz, and M. Lopez-Lopez, *Investigation of the use of luminescent markers as gunshot residue indicators*. *Forensic Sci Int*, 2017. 280: p. 95-102.

114. I.T. Weber, A.J. Melo, M.A. Lucena, E.F. Consoli, M.O. Rodrigues, G.F. de Sa, A.O. Maldaner, M. Talhavini, and S. Alves, Jr., *Use of luminescent gunshot residues markers in forensic context*. *Forensic Sci Int*, 2014. 244: p. 276-84.
115. M.A.M. Lucena, G.F. de Sá, M.O. Rodrigues, S. Alves, M. Talhavini, and I.T. Weber, *ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-based luminescent marker for gunshot residue identification and ammunition traceability*. *Anal. Methods*, 2013. 5(3): p. 705-709.
116. L. Liu, Z. Zhang, L. Zhang, and Y. Zhai, *The effectiveness of strong afterglow phosphor powder in the detection of fingerprints*. *Forensic Sci Int*, 2009. 183(1-3): p. 45-9.
117. V. Sharma, A. Das, and V. Kumar, *Eu<sup>2+</sup>, Dy<sup>3+</sup> codoped SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanocrystalline phosphor for latent fingerprint detection in forensic applications*. *Materials Research Express*, 2016. 3(1): p. 015004.
118. J. Zhang and M. Ge, *Effecting factors of the emission spectral characteristics of rare-earth strontium aluminate for anti-counterfeiting application*. *Journal of Luminescence*, 2011. 131(8): p. 1765-1769.
119. S. Cotton, *Electronic and Magnetic Properties of the Lanthanides*, in *Lanthanide and Actinide Chemistry*. 2006, John Wiley & Sons, Ltd.
120. L. Wang, R.J. Xie, T. Suehiro, T. Takeda, and N. Hirosaki, *Down-Conversion Nitride Materials for Solid State Lighting: Recent Advances and Perspectives*. *Chem Rev*, 2018. 118(4): p. 1951-2009.
121. D. Atchison and G. Smith, *Optics of the Human Eye*. 1st ed. 2000: Butterworth-Heinemann. 269.
122. T. Jiang, H. Wang, M. Xing, Y. Fu, Y. Peng, and X. Luo, *Luminescence decay evaluation of long-afterglow phosphors*. *Physica B: Condensed Matter*, 2014. 450: p. 94-98.
123. P.P. Chattopadhyay, I. Manna, S. Talapatra, and S.K. Pabi, *A mathematical analysis of milling mechanics in a planetary ball mill*. *Materials Chemistry and Physics*, 2001. 68(1-3): p. 85-94.
124. N. Burgio, A. Iasonna, M. Magini, S. Martelli, and F. Padella, *Mechanical alloying of the Fe-Zr system. Correlation between input energy and end products*. *Il Nuovo Cimento D*, 1991. 13(4): p. 459-476.
125. V. Pagonis, S.M. Mian, M.L. Chithambo, E. Christensen, and C. Barnold, *Experimental and modelling study of pulsed optically stimulated luminescence in quartz, marble and beta irradiated salt*. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2009. 42(5): p. 055407.
126. S.L. James, C.J. Adams, C. Bolm, D. Braga, P. Collier, T. Friscic, F. Grepioni, K.D. Harris, G. Hyett, W. Jones, A. Krebs, J. Mack, L. Maini, A.G. Orpen, I.P. Parkin, W.C. Shearouse, J.W. Steed, and D.C. Waddell, *Mechanochemistry: opportunities for new and cleaner synthesis*. *Chem Soc Rev*, 2012. 41(1): p. 413-47.
127. G. Inan Akmehmet, S. Šturm, L. Bocher, M. Kociak, B. Ambrožič, C.W. Ow-Yang, and C.W. Ow-Yang, *Structure and Luminescence in Long Persistence Eu, Dy, and B Codoped Strontium Aluminate Phosphors: The Boron Effect*. *Journal of the American Ceramic Society*, 2016. 99(6): p. 2175-2180.
128. M. Capron, F. Fayon, D. Massiot, and A. Douy, *Sr<sub>4</sub>Al<sub>14</sub>O<sub>25</sub>: Formation, Stability, and <sup>27</sup>Al High-Resolution NMR Characterization*. *Chemistry of Materials*, 2003. 15(2): p. 575-579.
129. J. Niittykoski, T. Aitasalo, J. Hölsä, H. Jungner, M. Lastusaari, M. Parkkinen, and M. Tukia, *Effect of boron substitution on the preparation and luminescence of Eu<sup>2+</sup> doped strontium aluminates*. *Journal of Alloys and Compounds*, 2004. 374(1-2): p. 108-111.

130. A. Nag and T.R.N. Kutty, *The mechanism of long phosphorescence of SrAl<sub>2-x</sub>B<sub>x</sub>O<sub>4</sub> (0<x<0.2) and Sr<sub>4</sub>Al<sub>14-x</sub>B<sub>x</sub>O<sub>25</sub> (0.1<x<0.4) co-doped with Eu<sup>2+</sup> and Dy<sup>3+</sup>*. Materials Research Bulletin, 2004. 39(3): p. 331-342.
131. H.N. Luitel, T. Watari, R. Chand, T. Torikai, and M. Yada, *Giant Improvement on the Afterglow of Sr<sub>4</sub>Al<sub>14</sub>O<sub>25</sub>:Eu<sup>2+</sup>,Dy<sup>3+</sup> Phosphor by Systematic Investigation on Various Parameters*. Journal of Materials, 2013. 2013: p. 1-10.
132. Z. Xue, S. Deng, Y. Liu, B. Lei, Y. Xiao, and M. Zheng, *Synthesis and luminescence properties of SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu<sup>2+</sup>,Dy<sup>3+</sup> hollow microspheres via a solvothermal co-precipitation method*. Journal of Rare Earths, 2013. 31(3): p. 241-246.
133. T. Qiu, Z.-G. Ji, Z. Kong, H.-X. Li, and E.-P. Zhang, *Preparation and Optimization of Long Persistent Luminescent Sr<sub>4</sub>Al<sub>14</sub>O<sub>25</sub>:(Eu,Dy) Phosphor Materials*. Journal of Inorganic Materials, 2012.
134. C.-H. Lu, S.-Y. Chen, and C.-H. Hsu, *Nanosized strontium aluminate phosphors prepared via a reverse microemulsion route*. Materials Science and Engineering: B, 2007. 140(3): p. 218-221.
135. X. LÜ, S. Meng, Z. Junying, and W. Tianmin, *Effect of mixing process on the luminescent properties of SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu<sup>2+</sup>, Dy<sup>3+</sup> long afterglow phosphors*. Journal of Rare Earths, 2010. 28(1): p. 150-152.
136. H. Song and D. Chen, *Combustion synthesis and luminescence properties of SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu<sup>2+</sup>, Dy<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup> phosphor*. Luminescence, 2007. 22(6): p. 554-8.
137. C. Zhao, D. Chen, Y. Yuan, and M. Wu, *Synthesis of Sr<sub>4</sub>Al<sub>14</sub>O<sub>25</sub>:Eu<sup>2+</sup>,Dy<sup>3+</sup> phosphor nanometer powders by combustion processes and its optical properties*. Materials Science and Engineering: B, 2006. 133(1-3): p. 200-204.
138. M. Misevicius, M. Kilmanas, S. Culunlu, S. Sakirzanovas, A.U. Morkan, A. Beganskiene, and A. Kareiva, *On the sol-gel fabrication and characterization of undoped and cerium-doped Sr<sub>4</sub>Al<sub>14</sub>O<sub>25</sub>*. Journal of Alloys and Compounds, 2014. 614: p. 44-48.
139. R.E. Rojas-Hernandez, M.A. Rodriguez, F. Rubio-Marcos, A. Serrano, and J.F. Fernandez, *Designing nanostructured strontium aluminate particles with high luminescence properties*. J. Mater. Chem. C, 2015. 3(6): p. 1268-1276.
140. E. Shafia, M. Bodaghi, and M. Tahriri, *The influence of some processing conditions on host crystal structure and phosphorescence properties of SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu<sup>2+</sup>, Dy<sup>3+</sup> nanoparticle pigments synthesized by combustion technique*. Current Applied Physics, 2010. 10(2): p. 596-600.
141. Z. Györi, V. Havasi, D. Madarász, D. Tátrai, T. Brigancz, G. Szabó, Z. Kónya, and Á. Kukovecz, *Luminescence properties of Ho<sup>3+</sup> co-doped SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu<sup>2+</sup>, Dy<sup>3+</sup> long-persistent phosphors synthesized with a solid-state method*. Journal of Molecular Structure, 2013. 1044(0): p. 87-93.
142. S.-D. Han, K.C. Singh, T.-Y. Cho, H.-S. Lee, D. Jakhar, J.P. Hulme, C.-H. Han, J.-D. Kim, I.-S. Chun, and J. Gwak, *Preparation and characterization of long persistence strontium aluminate phosphor*. Journal of Luminescence, 2008. 128(3): p. 301-305.
143. H.F. Brito, J. Hölsä, T. Laamanen, M. Lastusaari, M. Malkamäki, and L.C.V. Rodrigues, *Persistent luminescence mechanisms: human imagination at work*. Optical Materials Express, 2012. 2(4): p. 371-381.
144. P. Dorenbos, *Electronic structure engineering of lanthanide activated materials*. Journal of Materials Chemistry, 2012. 22(42): p. 22344.

145. D. Si, B. Geng, and S. Wang, *One-step synthesis and morphology evolution of luminescent  $\text{Eu}^{2+}$  doped strontium aluminate nanostructures*. CrystEngComm, 2010. 12(10): p. 2722-2727.
146. R.E. Rojas-Hernandez, F. Rubio-Marcos, E. Enríquez, M.A. De La Rubia, and J.F. Fernandez, *A low-energy milling approach to reduce particle size maintains the luminescence of strontium aluminates*. RSC Adv., 2015. 5(53): p. 42559-42567.
147. V. Havasi, D. Tátrai, G. Szabó, E. Varga, A. Erdöhelyi, G. Sipos, Z. Kónya, and Á. Kukovecz, *On the effects of milling and thermal regeneration on the luminescence properties of  $\text{Eu}^{2+}$  and  $\text{Dy}^{3+}$  doped strontium aluminate phosphors*. Journal of Luminescence, 2020. 219: p. 116917.
148. R.K. Goyal, *Nanomaterials and Nanocomposites*. 2018, Boca Raton: CRC Press.
149. Z.H. Loh, A.K. Samanta, and P.W. Sia Heng, *Overview of milling techniques for improving the solubility of poorly water-soluble drugs*. Asian Journal of Pharmaceutical Sciences, 2015. 10(4): p. 255-274.
150. S.K. Kandpal, B. Goundie, J. Wright, R.A. Pollock, M.D. Mason, and R.W. Meulenberg, *Investigation of the emission mechanism in milled  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ ,  $\text{Dy}$  using optical and synchrotron X-ray spectroscopy*. ACS Appl Mater Interfaces, 2011. 3(9): p. 3482-6.
151. J.X. Liu, N. Lu, G. He, X.Y. Li, J.Q. Li, and J.T. Li, *Crystallization and Optical Properties of  $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6\text{-SrAl}_2\text{O}_4$  Eutectic Glass*. Solid State Phenomena, 2018. 281: p. 163-168.
152. G.E.T. Kiyoshi Funatani, *Heat Treating*. 2000: ASM International. 1195.
153. I. Tanakaa, F. Oba, T. Sekine, E. Ito, A. Kubo, K. Tatsumi, H. Adachi, and T. Yamamoto, *Hardness of cubic silicon nitride*. Journal of Materials Research, 2011. 17(4): p. 731-733.
154. M. Fasoli, A. Vedda, E. Mihóková, and M. Nikl, *Optical methods for the evaluation of the thermal ionization barrier of lanthanide excited states in luminescent materials*. Physical Review B, 2012. 85(8).
155. E. Karacaoglu and B. Karasu, *The effects of re-firing process under oxidizing atmosphere and temperatures on the properties of strontium aluminate phosphors*. Materials Research Bulletin, 2013. 48(10): p. 3702-3706.
156. F.M. Emen, R. Altinkaya, V.E. Kafadar, G. Avsar, T. Yeşilkaynak, and N. Kulcu, *Luminescence and thermoluminescence properties of a red emitting phosphor,  $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{3+}$* . Journal of Alloys and Compounds, 2016. 681: p. 260-267.
157. J. Botterman, J.J. Joos, and P.F. Smet, *Trapping and detrapping in  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu,Dy}$  persistent phosphors: Influence of excitation wavelength and temperature*. Physical Review B, 2014. 90(8).
158. K. Korthout, K. Van den Eeckhout, J. Botterman, S. Nikitenko, D. Poelman, and P.F. Smet, *Luminescence and x-ray absorption measurements of persistent  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu,Dy}$  powders: Evidence for valence state changes*. Physical Review B, 2011. 84(8).
159. H. Zhang, Z. Xue, B. Lei, H. Dong, H. Zhang, S. Deng, M. Zheng, Y. Liu, and Y. Xiao, *A top-down method to fabricate  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$  nanosheets from commercial blocky phosphors*. Optical Materials, 2014. 36(11): p. 1802-1807.
160. R. Zhao, R. Pang, H. Li, Y. Jia, L. Jiang, W. Sun, and C. Li, *Luminescent properties of blue long-lasting phosphorescence phosphors  $\text{Sr}_6\text{Al}_{18}\text{Si}_2\text{O}_{37}:\text{Eu}^{2+},\text{RE}^{3+}$* . Journal of Rare Earths, 2014. 32(9): p. 797-801.
161. L.J. Luo, Y.W. Zhu, and P. Chen, *Luminescent Properties of  $\text{Eu}^{2+}$ -Activated  $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  as an Potential Blue Phosphor for near UV LED Chips*. Advanced Materials Research, 2013. 750-752: p. 956-960.

162. A.J.J. Bos, *Theory of thermoluminescence*. Radiation Measurements, 2006. 41: p. S45-S56.
163. W.Z. Sun, Y.H. Chen, L. Jiang, and F. Han, *Effects of Dy<sup>3+</sup>/Eu<sup>2+</sup> Molar Ratio on SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu<sup>2+</sup>, Dy<sup>3+</sup> Long Persistence Phosphors by Microwave Plasma Synthesis Method*. Advanced Materials Research, 2011. 197-198: p. 298-301.
164. S. Yeşilay Kaya, E. Karacaoglu, and B. Karasu, *Effect of Al/Sr ratio on the luminescence properties of SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu<sup>2+</sup>, Dy<sup>3+</sup> phosphors*. Ceramics International, 2012. 38(5): p. 3701-3706.
165. Y. Teng, J. Zhou, S. Nasir Khisro, S. Zhou, and J. Qiu, *Persistent luminescence of SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: Eu<sup>2+</sup>, Dy<sup>3+</sup>, Cr<sup>3+</sup> phosphors in the tissue transparency window*. Materials Chemistry and Physics, 2014. 147(3): p. 772-776.
166. N. Suriyamurthy and B.S. Panigrahi, *Effects of non-stoichiometry and substitution on photoluminescence and afterglow luminescence of Sr<sub>4</sub>Al<sub>14</sub>O<sub>25</sub>:Eu<sub>2+</sub>, Dy<sub>3+</sub> phosphor*. Journal of Luminescence, 2008. 128(11): p. 1809-1814.
167. D. Dacyl, D. Uhlich, and T. Jüstel, *The effect of calcium substitution on the afterglow of Eu<sup>2+</sup>/Dy<sup>3+</sup> doped Sr<sub>4</sub>Al<sub>14</sub>O<sub>25</sub>*. Open Chemistry, 2009. 7(2).
168. F. Li, Z. Li, X. Wang, M. Zhang, Y. Shen, P. Cai, and X. He, *Crystal structure and luminescent property of flaky-shaped Sr<sub>4</sub>Al<sub>14</sub>O<sub>25</sub>:Eu<sup>2+</sup>, Dy<sup>3+</sup> phosphor doped with Er<sup>3+</sup> ions*. Journal of Alloys and Compounds, 2017. 692: p. 10-21.
169. V. Havasi, G. Sipos, Z. Kónya, and Á. Kukovecz, *Luminescence and color properties of Ho<sup>3+</sup> co-activated Sr<sub>4</sub>Al<sub>14</sub>O<sub>25</sub>: Eu<sup>2+</sup>, Dy<sup>3+</sup> phosphors*. Journal of Luminescence, 2020. 220: p. 116980.
170. P. Dorenbos, *Mechanism of Persistent Luminescence in Eu<sup>2+</sup> and Dy<sup>3+</sup> Codoped Aluminate and Silicate Compounds*. Journal of The Electrochemical Society, 2005. 152(7): p. 107-110.
171. M. Pedroza-Montero, B. Castañeda, M.I. Gil-Tolano, O. Arellano-Tánori, R. Meléndrez, and M. Barboza-Flores, *Dose effects on the long persistent luminescence properties of beta irradiated SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu<sup>2+</sup>, Dy<sup>3+</sup> phosphor*. Radiation Measurements, 2010. 45(3-6): p. 311-313.
172. R. Chen and S.W.S. McKeever, *Theory of Thermoluminescence and Related Phenomena*. 1997: WORLD SCIENTIFIC. 576.
173. M. Shanmugam, S.V.S. Murty, Y.B. Acharya, S.K. Goyal, A.R. Patel, B. Shah, A.K. Hait, A. Patinge, and D. Subrahmanyam, *Alpha Particle X-Ray Spectrometer (APXS) on-board Chandrayaan-2 rover*. Advances in Space Research, 2014. 54(10): p. 1974-1984.
174. M.M.S. Sanad and M.M. Rashad, *Tuning the structural, optical, photoluminescence and dielectric properties of Eu<sup>2+</sup>-activated mixed strontium aluminate phosphors with different rare earth co-activators*. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2016. 27(9): p. 9034-9043.
175. Q.Y. Zhang and X.Y. Huang, *Recent progress in quantum cutting phosphors*. Progress in Materials Science, 2010. 55(5): p. 353-427.
176. N.J. Zúñiga-Rivera, R. García, R. Rodríguez-Mijangos, V. Chernov, R. Meléndrez, M. Pedroza-Montero, and M. Barboza-Flores, *Persistent luminescence, TL and OSL characterization of beta irradiated SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu<sup>2+</sup>, Dy<sup>3+</sup> combustion synthesized phosphor*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 2014. 326: p. 99-102.
177. V. Havasi, D. Tátrai, G. Szabó, G. Sipos, Z. Kónya, and Á. Kukovecz, *Systematic comparison of saturation effects and afterglow properties of Sr<sub>4</sub>Al<sub>14</sub>O<sub>25</sub>:Eu, Dy phosphor*

- excited by alpha and beta ionizing sources and UV light.* Journal of Molecular Structure, 2017. 1140: p. 89-98.
178. C. Tydtgat, K.W. Meert, D. Poelman, and P.F. Smet, *Optically stimulated detrapping during charging of persistent phosphors.* Optical Materials Express, 2016. 6(3): p. 844.
  179. M.N. Berberan-Santos, E.N. Bodunov, and B. Valeur, *Mathematical functions for the analysis of luminescence decays with underlying distributions 1. Kohlrausch decay function (stretched exponential).* Chemical Physics, 2005. 315(1–2): p. 171-182.
  180. M.N. Berberan-Santos, E.N. Bodunov, and B. Valeur, *Mathematical functions for the analysis of luminescence decays with underlying distributions: 2. Becquerel (compressed hyperbola) and related decay functions.* Chemical Physics, 2005. 317(1): p. 57-62.
  181. A.J.J. Bos, *Thermoluminescence as a Research Tool to Investigate Luminescence Mechanisms.* Materials, 2017. 10(12).
  182. K. Van den Eeckhout, A.J.J. Bos, D. Poelman, and P.F. Smet, *Revealing trap depth distributions in persistent phosphors.* Physical Review B, 2013. 87(4).
  183. W. Wang, J. Yang, Z. Zou, J. Zhang, H. Li, and Y. Wang, *An isolated deep-trap phosphor for optical data storage.* Ceramics International, 2018. 44(8): p. 10010-10014.
  184. H. Li, S. Yin, and T. Sato, *Novel luminescent photocatalytic deNO<sub>x</sub> activity of CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:(Eu,Nd)/TiO<sub>2-x</sub>N<sub>y</sub> composite.* Applied Catalysis B: Environmental, 2011. 106(3-4): p. 586-591.
  185. F.F. Karam, F.H. Hussein, S.J. Baqir, A.F. Halbus, R. Dillert, and D. Bahnemann, *Photocatalytic Degradation of Anthracene in Closed System Reactor.* International Journal of Photoenergy, 2014. 2014: p. 1-6.
  186. S. Gunti, A. Kumar, and M.K. Ram, *Nanostructured photocatalysis in the visible spectrum for the decontamination of air and water.* International Materials Reviews, 2018. 63(4): p. 257-282.
  187. J.R. Darwent and A. Lepre, *Photo-oxidation of Methyl Orange sensitised by zinc oxide. Part 1.-Mechanism.* Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics, 1986. 82(9): p. 1457-1468.
  188. B.M. Rajbongshi and S.K. Samdarshi, *ZnO and Co-ZnO nanorods—Complementary role of oxygen vacancy in photocatalytic activity of under UV and visible radiation flux.* Materials Science and Engineering: B, 2014. 182: p. 21-28.
  189. S.V. Bhat and F.L. Deepak, *Tuning the bandgap of ZnO by substitution with Mn<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup> and Ni<sup>2+</sup>.* Solid State Communications, 2005. 135(6): p. 345-347.
  190. S.C. Das, R.J. Green, J. Podder, T.Z. Regier, G.S. Chang, and A. Moewes, *Band Gap Tuning in ZnO Through Ni Doping via Spray Pyrolysis.* The Journal of Physical Chemistry C, 2013. 117(24): p. 12745-12753.
  191. F. Meng, N. Hou, Z. Jin, B. Sun, Z. Guo, L. Kong, X. Xiao, H. Wu, M. Li, and J. Liu, *Ag-decorated ultra-thin porous single-crystalline ZnO nanosheets prepared by sunlight induced solvent reduction and their highly sensitive detection of ethanol.* Sensors and Actuators B: Chemical, 2015. 209: p. 975-982.
  192. X. Wan, X. Liang, C. Zhang, X. Li, W. Liang, H. Xu, S. Lan, and S. Tie, *Morphology controlled syntheses of Cu-doped ZnO, tubular Zn(Cu)O and Ag decorated tubular Zn(Cu)O microcrystals for photocatalysis.* Chemical Engineering Journal, 2015. 272: p. 58-68.
  193. I.Y.Y. Bu, *Sol-gel production of ZnO:CO: Effect of post-annealing temperature on its optoelectronic properties.* Materials Science in Semiconductor Processing, 2016. 41: p. 240-245.



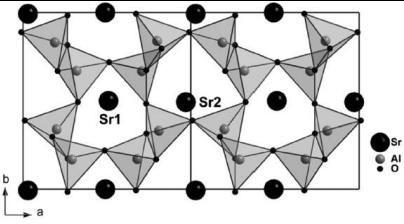
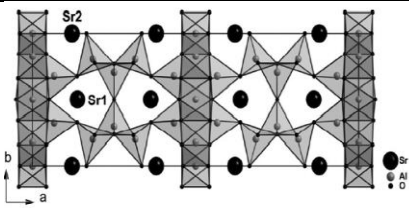
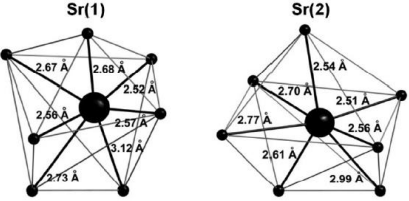
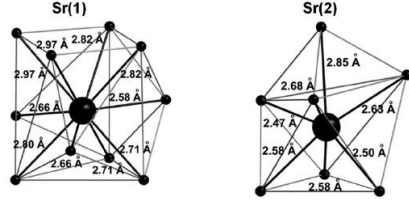
194. E. Gungor, T. Gungor, D. Caliskan, A. Ceylan, and E. Ozbay, *Co doping induced structural and optical properties of sol-gel prepared ZnO thin films*. Applied Surface Science, 2014. 318: p. 309-313.
195. H. Ren, G. Xiang, G. Gu, and X. Zhang, *Enhancement of ferromagnetism of ZnO:Co nanocrystals by post-annealing treatment: The role of oxygen interstitials and zinc vacancies*. Materials Letters, 2014. 122: p. 256-260.
196. Y. Juang, S.-Y. Chu, H.-C. Weng, and S.-L. Tyan, *Phase transition of Co-doped ZnO*. Solid State Communications, 2007. 143(11-12): p. 558-561.
197. I. Lange, S. Reiter, M. Pätzelt, A. Zykov, A. Nefedov, J. Hildebrandt, S. Hecht, S. Kowarik, C. Wöll, G. Heimel, and D. Neher, *Tuning the Work Function of Polar Zinc Oxide Surfaces using Modified Phosphonic Acid Self-Assembled Monolayers*. Advanced Functional Materials, 2014. 24(44): p. 7014-7024.
198. M. Schnippering, M. Carrara, A. Foelske, R. Kötz, and D.J. Fermín, *Electronic properties of Ag nanoparticle arrays. A Kelvin probe and high resolution XPS study*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2007. 9(6): p. 725-730.
199. L. Zhou and M.R. Zachariah, *Size resolved particle work function measurement of free nanoparticles: Aggregates vs. spheres*. Chemical Physics Letters, 2012. 525-526: p. 77-81.
200. Y. Cai, H. Fan, M. Xu, and Q. Li, *Rapid photocatalytic activity and honeycomb Ag/ZnO heterostructures via solution combustion synthesis*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2013. 436: p. 787-795.
201. J. Kaur, K. Gupta, V. Kumar, S. Bansal, and S. Singhal, *Synergic effect of Ag decoration onto ZnO nanoparticles for the remediation of synthetic dye wastewater*. Ceramics International, 2016. 42(2): p. 2378-2385.
202. B. Chai, X. Wang, S. Cheng, H. Zhou, and F. Zhang, *One-pot triethanolamine-assisted hydrothermal synthesis of Ag/ZnO heterostructure microspheres with enhanced photocatalytic activity*. Ceramics International, 2014. 40(1): p. 429-435.
203. M. Lackner, *Combustion Synthesis: Novel Routes to Novel Materials* 2010: Bentham Science Publishers Ltd. .
204. G.K. Mani and J.B.B. Rayappan, *A highly selective and wide range ammonia sensor— Nanostructured ZnO:Co thin film*. Materials Science and Engineering: B, 2015. 191: p. 41-50.
205. N. Tahir, A. Karim, K.A. Persson, S.T. Hussain, A.G. Cruz, M. Usman, M. Naeem, R. Qiao, W. Yang, Y.-D. Chuang, and Z. Hussain, *Surface Defects: Possible Source of Room Temperature Ferromagnetism in Co-Doped ZnO Nanorods*. The Journal of Physical Chemistry C, 2013. 117(17): p. 8968-8973.
206. K. Awazu, M. Fujimaki, C. Rockstuhl, J. Tominaga, H. Murakami, Y. Ohki, N. Yoshida, and T. Watanabe, *A Plasmonic Photocatalyst Consisting of Silver Nanoparticles Embedded in Titanium Dioxide*. Journal of the American Chemical Society, 2008. 130(5): p. 1676-1680.
207. S. Kuriakose, B. Satpati, and S. Mohapatra, *Enhanced photocatalytic activity of Co doped ZnO nanodisks and nanorods prepared by a facile wet chemical method*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2014. 16(25): p. 12741-12749.
208. X. Zhao, B. Zhang, K. Ai, G. Zhang, L. Cao, X. Liu, H. Sun, H. Wang, and L. Lu, *Monitoring catalytic degradation of dye molecules on silver-coated ZnO nanowire arrays by surface-enhanced Raman spectroscopy*. Journal of Materials Chemistry, 2009. 19(31): p. 5547.

209. M.A. García, F. Jiménez-Villacorta, A. Quesada, J. de la Venta, N. Carmona, I. Lorite, J. Llopis, and J.F. Fernández, *Surface magnetism in ZnO/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> mixtures*. Journal of Applied Physics, 2010. 107(4): p. 043906.
210. J. Kaur and S. Singhal, *Facile synthesis of ZnO and transition metal doped ZnO nanoparticles for the photocatalytic degradation of Methyl Orange*. Ceramics International, 2014. 40(5): p. 7417-7424.
211. C.R. García, L.A. Diaz-Torres, J. Oliva, M.T. Romero, and P. Salas, *Photocatalytic Activity and Optical Properties of Blue Persistent Phosphors under UV and Solar Irradiation*. International Journal of Photoenergy, 2016. 2016: p. 1-8.
212. K.V. Zakharchuk, A.A. Yaremchenko, and D.P. Fagg, *Electrical properties and thermal expansion of strontium aluminates*. Journal of Alloys and Compounds, 2014. 613: p. 232-237.
213. J. Hölsä, T. Laamanen, M. Lastusaari, J. Niittykoski, and P. Novák, *Electronic structure of the SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu<sup>2+</sup> persistent luminescence material*. Journal of Rare Earths, 2009. 27(4): p. 550-554.
214. X. Li, J.D. Budai, F. Liu, Y.-S. Chen, J.Y. Howe, C. Sun, J.Z. Tischler, R.S. Meltzer, and Z. Pan, *Crystal structures and optical properties of new quaternary strontium europium aluminate luminescent nanoribbons*. Journal of Materials Chemistry C, 2015. 3(4): p. 778-788.
215. J. Lin, Y. Huang, J. Zhang, F. Shi, S. Wei, J. Gao, Z. Huang, X. Ding, and C. Tang, *Fabrication of BN nanosheets-coated SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu<sup>2+</sup> as a new water-resistant phosphor by a one-pot method*. Materials Chemistry and Physics, 2008. 108(2-3): p. 440-444.
216. C. Guo, L. Luan, D. Huang, Q. Su, and Y. Lv, *Study on the stability of phosphor SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu<sup>2+</sup>, Dy<sup>3+</sup> in water and method to improve its moisture resistance*. Materials Chemistry and Physics, 2007. 106(2-3): p. 268-272.
217. C. Long, J. Zhu, G.J. Yun, and M.R. Rahimi, *Color-fading reaction mechanisms of TiO<sub>2</sub>-coated photoluminescent materials*. Materials Express, 2018. 8(2): p. 165-172.
218. H.N. Luitel, T. Watari, T. Torikai, M. Yada, R. Chand, C.-N. Xu, and K. Nanoka, *Highly water resistant surface coating by fluoride on long persistent Sr<sub>4</sub>Al<sub>14</sub>O<sub>25</sub>:Eu<sup>2+</sup>/Dy<sup>3+</sup> phosphor*. Applied Surface Science, 2010. 256(8): p. 2347-2352.
219. S. Yoon, J. Bierwagen, M. Trottmann, B. Walfort, N. Gartmann, A. Weidenkaff, H. Hagemann, and S. Pokrant, *The influence of boric acid on improved persistent luminescence and thermal oxidation resistance of SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu<sup>2+</sup>*. Journal of Luminescence, 2015. 167: p. 126-131.
220. T. Takeda, K. Takahashi, K. Uheda, H. Takizawa, and T. Endo, *Crystal structure and Luminescence Properties of Sr<sub>2</sub>Al<sub>6</sub>O<sub>11</sub>:Eu<sup>2+</sup>*. Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy, 2002. 49(12): p. 1128-1133.
221. S.J. Kim, H.I. Won, N. Hayk, C.W. Won, D.Y. Jeon, and A.G. Kirakosyan, *Preparation and characterization of Sr<sub>4</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>7</sub>:Eu<sup>3+</sup>, Eu<sup>2+</sup> phosphors*. Materials Science and Engineering: B, 2011. 176(18): p. 1521-1525.

# 10. Melléklet

## 10.1. Táblázatok

M1. táblázat Stroncium-aluminátok fizikai tulajdonságai

Képlet	$Sr_{1-x}Al_{2-b}O_4 \cdot xEu^{2+}, yDy^{3+}, bB^{3+}$	$Sr_{4-4x-4y}Al_{14-14b}O_{25} \cdot xEu^{2+}, yDy^{3+}, bB^{3+}$
Szisztematikus megnevezés (IUPAC nevük nincs)	Monostroncium-aluminát $SrO \cdot Al_2O_3$	Tetrastroncium-heptaluminát $4SrO \cdot 7Al_2O_3$
CAS szám	12004-37-4	282118-14-3
JCPDS szám	74-0794, 31-1336 (mono+hex)	74-1810 (orto)
Moltömeg (g/mol)	209.11	1139.55
Sűrűség (g/cm <sup>3</sup> )[212]	3.35 - 3.56	3.36 - 4.20
Kristályrendszer, szimmetriacsoport, fázisok	$\alpha$ - Monoklin, P2 <sub>1</sub> $\beta$ - Hexagonális, P6 <sub>3</sub>	Ortorombos, pmma
Atomi pozíciók	AlO <sub>4</sub> gyűrűk a Sr <sub>1-2</sub> körül Sr <sub>1-2</sub> koord. szám: 7	AlO <sub>6</sub> dupla réteg Sr <sub>1-2</sub> körül AlO <sub>4</sub> kettősréteg (elválasztó) Sr <sub>1</sub> koord. szám: 10 Sr <sub>2</sub> koord. szám: 7
Elemi cella modellje[28]		
Kötéstávolságok[28]		
Elsődleges emissziós spektrum (Sr <sub>2</sub> , Eu <sup>2+</sup> aktivátor, RT)	$\lambda_{em. max.} \sim 520$ nm $\lambda_{em.} \sim 470-620$ nm	$\lambda_{em. max.} \sim 495$ nm $\lambda_{em.} \sim 450-550$ nm
Másodlagos emissziós [28] spektrum (Sr <sub>1</sub> +Sr <sub>2</sub> , Eu <sup>2+</sup> aktivátor 4K)	Sr <sub>2</sub> $\lambda_{em max.} \sim 445$ nm RT: Sr <sub>2</sub> → Sr <sub>1</sub> energiatranszfer	Sr <sub>1</sub> $\lambda_{em max.} \sim 425$ nm RT: Sr <sub>1</sub> → Sr <sub>2</sub> energiatranszfer
Emissziós spektrum thermal quenching[28]	Elsődleges <sub>(520 nm)</sub> : 440 K Másodlagos <sub>(445 nm)</sub> : 230 K	Elsődleges <sub>(495 nm)</sub> : 410 K Másodlagos <sub>(425 nm)</sub> : 300 K
Legkisebb és maximális elnyelési hullámhossz	$\lambda_{abs. max.} \sim 340$ nm $\lambda_{abs.} < 400$ nm	$\lambda_{abs. max.} \sim 370$ nm $\lambda_{abs.} < 457$ nm

Optikai tiltott sáv szélesség	~6.6 eV[213]	~6.3 eV[28]
Megjelenés (makro)	Por, fehér	Por, fehér
Megjelenés (mikro)	Amorf részecskék 5-100 $\mu\text{m}$ Nanorészecskék: $\delta$ v[214], pehely[139]	Amorf részecskék 5-100 $\mu\text{m}$ Nanorészecskék, pehely[168]
Termális expanziós koeff. ( $\alpha$ ), 1/K, 333–1373 K [212]	9.2-11.3*10 <sup>6</sup>	7.6-9.1*10 <sup>6</sup>
Oldódás, dekompozíció bomlástermék	Hidrolízis[55, 82, 215-217] (néhány óra/nap) SrAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> + xH <sub>2</sub> O → Sr <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> (OH) <sub>12</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (részleges) → Sr <sup>2+</sup> + 2OH <sup>-</sup> + 2Al(OH) <sub>3</sub> (teljes)	Hidrolízis[218] (néhány hónap/év) Sr <sub>4</sub> Al <sub>14</sub> O <sub>25</sub> + xH <sub>2</sub> O → SrAl <sub>4</sub> O <sub>7</sub> + SrAl <sub>12</sub> O <sub>19</sub> + Al(OH) <sub>3</sub> + Sr <sup>2+</sup> + OH <sup>-</sup> (részleges hidrolízis)
Aktivált változatok károsodása hő hatására oxidatív környezetben [155, 219]	Maradandó károsodás: >400 °C Spektrális változás: >750 °C	Nincs adat

M2. táblázat A stroncium-aluminátok rokonvegyületei

Képlet	Szisztematikus név (SrO*Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> egységek alapján)	Emissziós hullámhossz max. (RT / Eu <sup>2+</sup> )	Különböző Sr pozíciók száma	Kristályrendszer, szimmetria csoport, fő/mellékfázis	Tiltott sáv szélesség (eV)
SrAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	monostroncium-aluminát	$\lambda_{em} \sim 520 \text{ nm}$	2 2	Monoklin, P2 <sub>1</sub> Hexagonális, P6 <sub>3</sub>	6.6
SrAl <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	stroncium-dialuminát	$\lambda_{em} \sim 470 \text{ nm}$	1 1	Monoklin, C1 <sub>2</sub> /c1 ( $\beta$ ) Ortorombos, Cmme	6.3
SrAl <sub>12</sub> O <sub>19</sub>	stroncium-hexaluminát	$\lambda_{em} \sim 397 \text{ nm}$	1	Hexagonális, P6 <sub>3</sub> /mmc	7.8
SrAl <sub>6</sub> O <sub>10</sub> [214]	Stroncium-trialuminát	$\lambda_{em} \sim 420 \text{ nm}$	-	Tetragonális	-
Sr <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	tristroncium-aluminát	-	6	Köbös, Pa3	6.2
Sr <sub>2</sub> Al <sub>6</sub> O <sub>11</sub> [61, 220]	distroncium-trialuminát	( $\lambda_{em} \sim 460 \text{ nm}$ )	2	Ortorombos, Pnnm	4.1
Sr <sub>7</sub> Al <sub>12</sub> O <sub>25</sub> [42]	heptastroncium-hexaluminát	( $\lambda_{em} \sim 410 \text{ nm}$ )	6	Trigonális, P3	-
Sr <sub>12</sub> Al <sub>14</sub> O <sub>33</sub>	dodekastroncium-heptaluminát	-	1	Köbös, I43d	-
Sr <sub>10</sub> Al <sub>6</sub> O <sub>19</sub>	Dekastroncium-trialuminát	-	11	Monoklin, C1 <sub>2</sub> /c1	3.69
Sr <sub>4</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>7</sub> [221]	Tetrastroncium-aluminát	( $\lambda_{em} \sim 607 \text{ nm}$ )	-	Amorf, szilárd oldat	-
Sr <sub>4</sub> Al <sub>14</sub> O <sub>25</sub>	tetrastroncium-heptaaaluminát	( $\lambda_{em} \sim 495 \text{ nm}$ )	2	Ortorombos, pmma	6.3

M3. táblázat A jó közelítéssel illeszthető exponenciálisok száma (tapasztalati érték) a foszforeszcencia követett idejének függvényében a stroncium-aluminátok esetében

követett idő	n
<60 s	1-2
1-30 min	2-3
10-60 min	3-4
1-15 h	4-6
15-50 h	5-6

M4. táblázat Az SA14-D8 összetételű foszforok röntgen diffrakciójuk alapján számított kristallitmérete a hőkezelés idejének függvényében

Minta	Sigma-Aldrich referencia.	D8 2h	D8 3h	D8 4h	D8 6h
Scherrer módszerrel számított kristallit méret (nm)	125±5	80±5	82±5	123±5	81±5

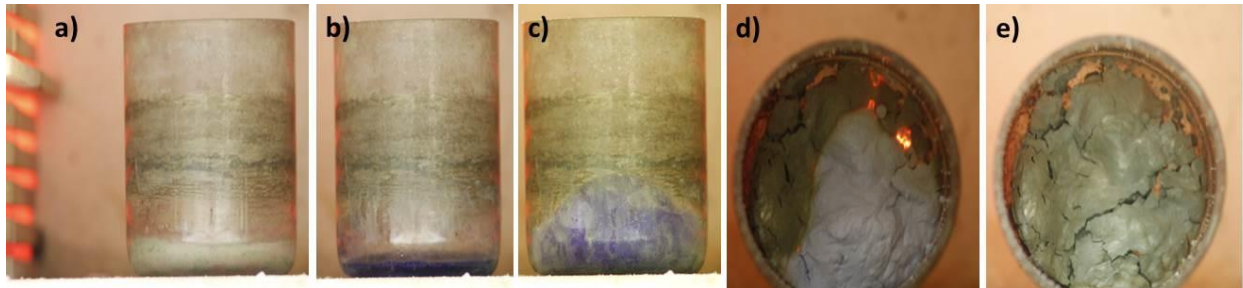
M5. táblázat A MO fotokatalitikus lebontásához befektetett energia és a MO koncentráció csökkenésének mértéke a különböző foszforral támogatott elrendezésekben

Elrendezés/ Besugárzás (400 nm)	Előtöltés idő (perc)	Előtöltés teljesítmény (W)	Megvilágítási idő (perc)	Teljesítmény (W)	Fogyasztás (Wh)	Bontási hatékonyság 3.5h alatt (%)			
						ZnO:Co+Ag (csak katalizátor)	ZnO:Co+Ag/S A14 kevert	ZnO:Co+Ag +SA14/PDMS (0.12/1)	referencia ZnO
Folytonos	0	0	210	0,33	1,155	88,6	83,6	91,4	85,6
Villogva 1/1	0	0	105	0,33	0,577	69,1	81,0	77,0	43,7
Villogva 1/10	0	0	21	0,33	0,101	49,9	65,6	61,8	19,9
Villogva 1/10 előtöltött foszforral	5	0,33	21	0,33	0,128	-	-	71,6	-
Csak előtöltött foszforral	5	0,33	0	0	0,027	-	77,9	50,1	-
Sötétben	0	0	0	0	0	13,7	-	-	0,6

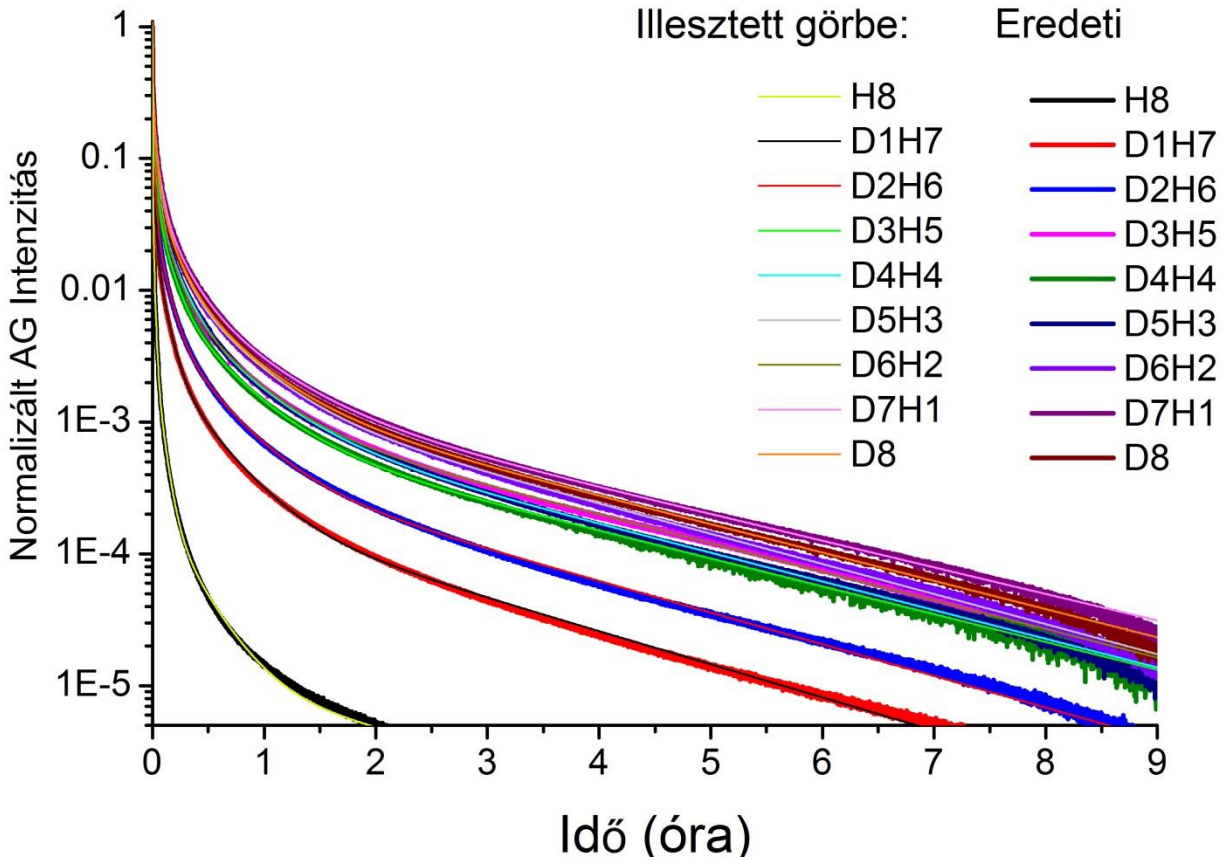
M6. táblázat A különböző gerjesztő forrásokkal feltöltött SA14 foszfor foszforeszcencia görbéinek matematikai modelljei (a színezett nyilak az adott pre-exponenciális tényezők és idők esetén is a változást szemléltetik: narancs – csökkenő, kék – növekvő, zöld – stagnáló tendencia)

Gerjesztés/ Paraméter	A <sub>1</sub>	τ <sub>1</sub> (s)	A <sub>2</sub>	τ <sub>2</sub> (s)	A <sub>3</sub>	τ <sub>3</sub> (s)	A <sub>4</sub>	τ <sub>4</sub> (s)	Foszf. Integrál (%)
<b>Alfa (Gy)</b>									
0.5	0.6500	49.38	0.2559	240.97	0.0431	1296.57	0.0106	40779.70	4.3059
1	0.6491	61.70	0.2587	309.83	0.0406	1606.74	0.0068	46578.60	6.04172
5	0.5753	94.93	0.2965	484.22	0.0619	2158.37	0.0068	28100.98	17.8609
10	0.5049	87.99	0.3331	465.22	0.0995	1943.22	0.0117	11429.57	25.8220
50	0.3910	76.21	0.3232	386.61	0.1909	1515.92	0.0711	5823.90	54.5038
100	0.3643	68.01	0.3273	346.97	0.2012	1382.29	0.0967	5598.75	65.1336
300	0.2855	51.48	0.3385	270.54	0.2317	1242.13	0.1408	5973.83	89.2282
500	0.2809	50.53	0.3379	262.86	0.2339	1199.72	0.1444	5800.32	100
<b>Béta (Gy)</b>									
0.5	0.6766	35.68	0.2125	213.68	0.0314	1340.87	0.0048	14875.51	0.30159
1	0.6611	41.96	0.2248	248.99	0.0377	1480.69	0.0053	13557.21	0.55872
5	0.6353	52.79	0.2513	277.83	0.0444	1461.03	0.0056	10115.59	2.20907
10	0.5977	64.42	0.2791	325.21	0.0566	1614.53	0.0081	10490.03	4.44986
25	0.5389	78.72	0.3158	386.65	0.0773	1782.39	0.0126	10411.82	9.00594
50	0.4802	91.95	0.3440	455.53	0.1047	1976.44	0.0196	10643.88	16.9877
100	0.4202	104.37	0.3618	533.29	0.1415	2183.36	0.0297	10827.53	29.5433
200	0.3646	115.35	0.3686	611.05	0.1833	2382.56	0.0418	11137.72	45.2678
300	0.3339	124.38	0.3700	665.44	0.2076	2511.88	0.0499	11386.05	66.5893
400	0.3148	128.91	0.3689	695.93	0.2241	2599.07	0.0559	11726.71	80.3729
500	0.3093	135.32	0.3687	737.63	0.2285	2759.53	0.0560	12563.78	86.1851
600	0.2932	135.28	0.3626	740.47	0.2430	2728.61	0.0664	12160.95	95.1263
700	0.3022	128.68	0.3591	712.60	0.2370	2691.25	0.0643	12298.51	96.1922
800	0.2966	131.18	0.3567	726.90	0.2424	2748.76	0.0683	12641.43	100
<b>400 nm (s &amp; perc)</b>									
1 s	0.5892	22.86	0.2654	141.26	0.0730	727.54	0.0158	4649.76	12.22
5s	0.6658	29.43	0.2065	192.01	0.0307	1072.00	0.0026	7574.20	12.89
30 s	0.6272	38.66	0.2291	236.74	0.0466	1246.68	0.0053	7839.25	20.83
1 perc	0.6152	37.64	0.2474	229.29	0.0479	1310.96	0.0051	8704.12	57.97
2 perc	0.6243	35.88	0.2369	220.58	0.0438	1279.40	0.0046	8337.18	62.15
3 perc	0.6221	36.74	0.2386	225.38	0.0444	1299.29	0.0044	8578.19	72.05
5 perc	0.6115	38.80	0.2408	239.06	0.0456	1370.50	0.0047	8969.19	81.02
10 perc	0.6045	41.07	0.2450	253.58	0.0480	1439.66	0.0052	9090.78	89.75
15 perc	0.6158	40.75	0.2427	252.10	0.0473	1430.21	0.0050	9296.37	92.49
20 perc	0.6172	37.45	0.2376	235.50	0.0453	1351.55	0.0046	8864.21	93.66
30 perc	0.6134	39.76	0.2378	252.44	0.0460	1459.34	0.0050	9714.65	98.64
60 perc	0.6096	39.64	0.2341	257.25	0.0454	1499.14	0.0054	9816.47	100.00
90 perc	0.6097	40.68	0.2366	262.17	0.0465	1535.11	0.0053	10424.46	99.84
180 perc	0.6264	37.80	0.2272	243.34	0.0415	1419.32	0.0042	9616.22	93.18
240 perc	0.6238	36.14	0.2276	231.48	0.0421	1356.27	0.0041	9694.39	90.89
360 perc	0.6339	34.23	0.2279	218.49	0.0414	1276.59	0.0039	9011.31	87.82
720 perc	0.6251	36.03	0.2294	233.18	0.0418	1397.72	0.0041	10113.30	91.54
900 perc	0.6228	36.97	0.2264	238.66	0.0415	1405.95	0.0042	9744.21	90.86

## 10.2. Ábrák

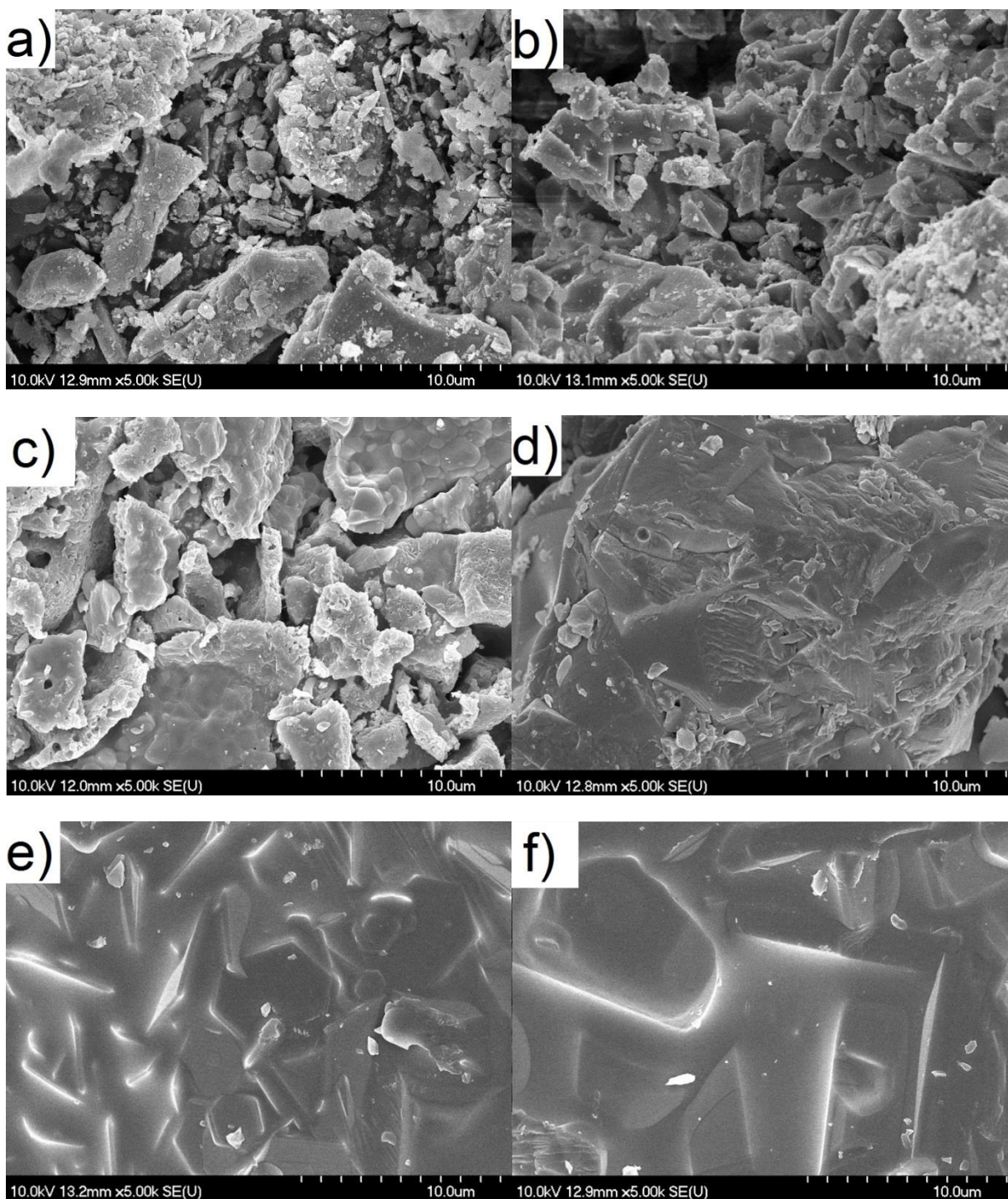


M1. ábra a) Az égetéses reakció előtt a  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 / \text{Co}(\text{NO}_3)_2 / \text{CO}(\text{NH}_2)_2$  oldat felhabzik b) az oldat besűrűsödik c) az égetéses reakcióban képződött nyers fém-oxid hab d) a nyers fém-oxid hab átégése e) a hőkezelt ZnO:Co

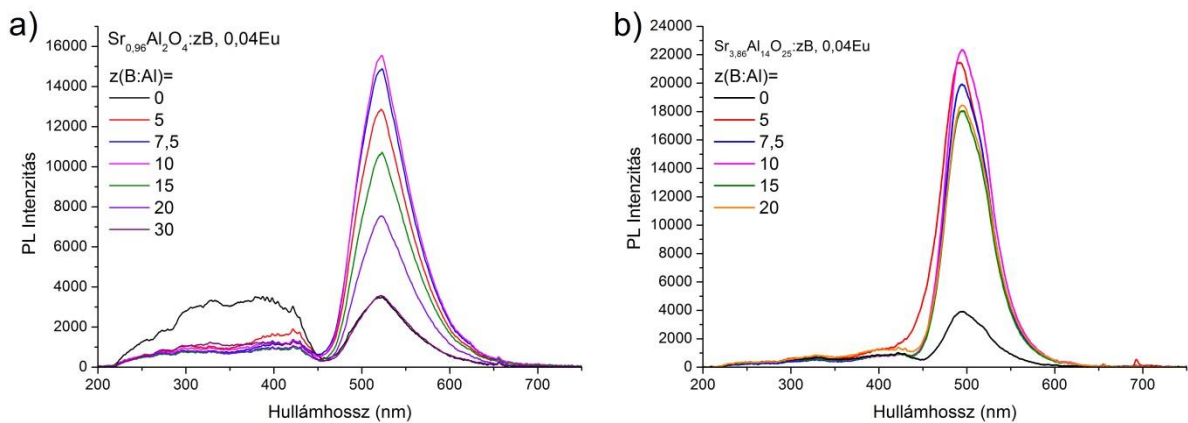


M2. ábra A nyers foszforeszcencia görbék és illesztett (több exponenciális összege) egyenleteikből visszafejtett görbék illeszkedése

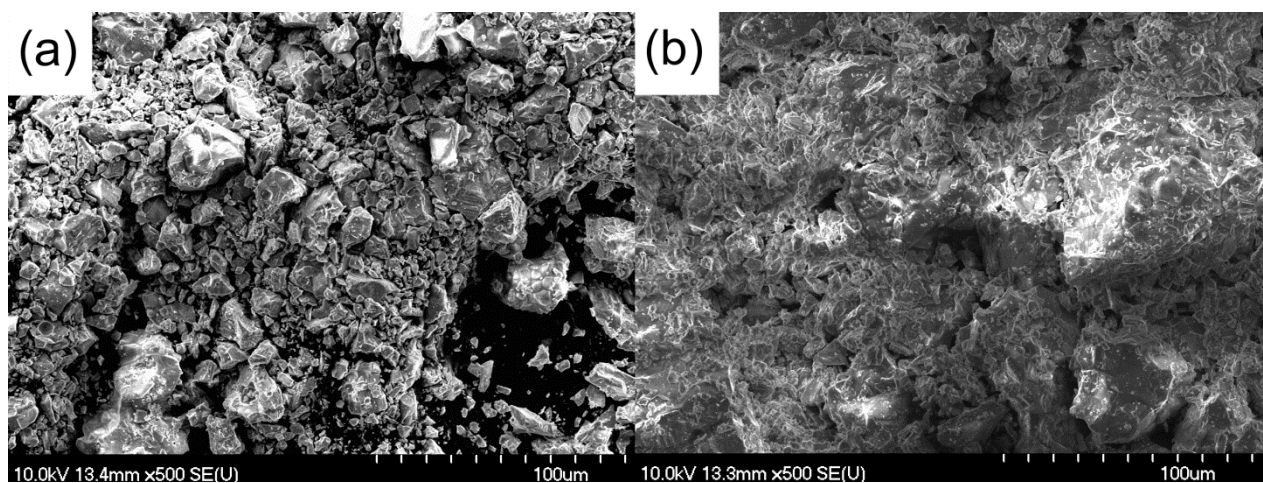




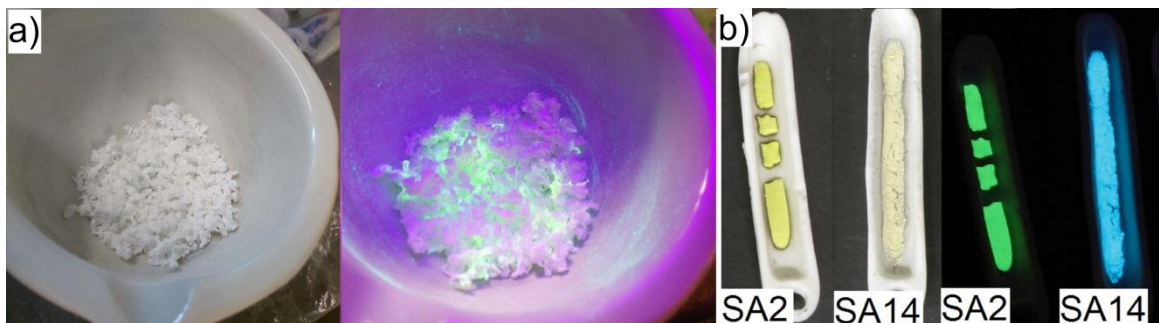
M3. ábra SEM felvételek a bór flux részecskeméretre gyakorolt hatásáról az SA2 foszforon a) 0%, b) 5%, c) 10%, d) 15%, e) 20%, f) 30% bór flux tartalommal.



M4. ábra a) Az SA2 E4Bx és b) SA14 E4Bx foszforok PL spektrumai

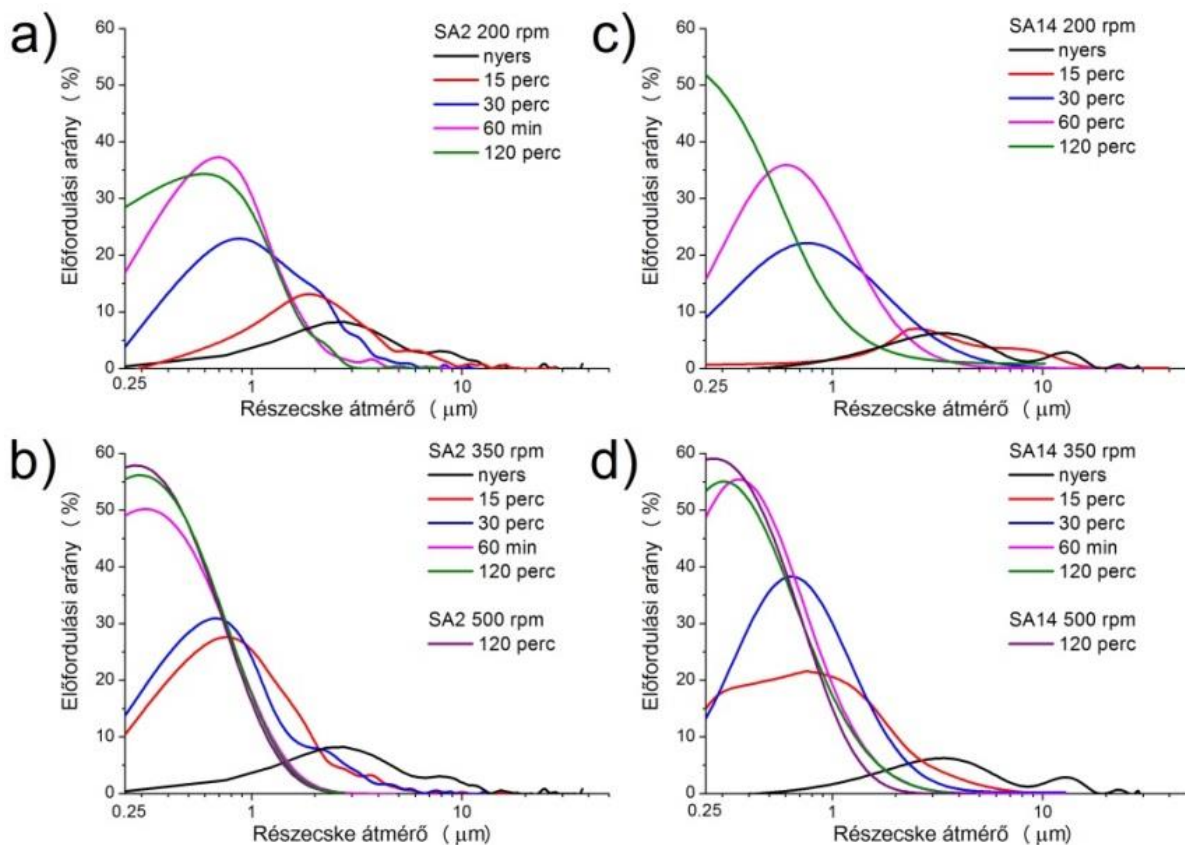


M5. ábra a) Kémiai égetéses és b) őrléses módszerrel homogenizált SA2 foszforok részecskéi a hőkezelés után

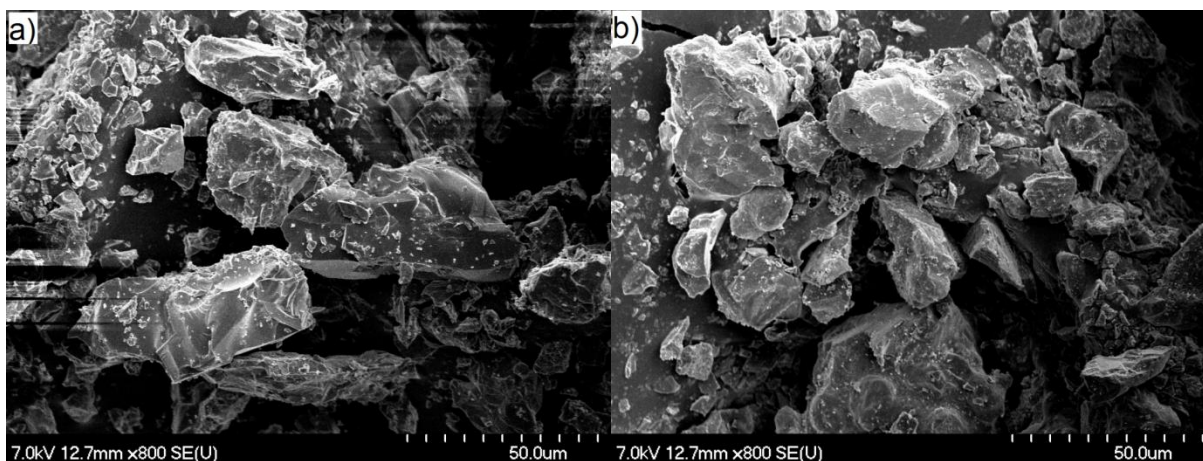


M6. ábra a) A nyers SA14 foszfor az égetéses homogenizációja után és b) Az SA2 és SA14 foszforok magashőmérsékletű hőkezelésük után világosban (balra) és gerjesztett állapotokban, sötétben (jobbra)

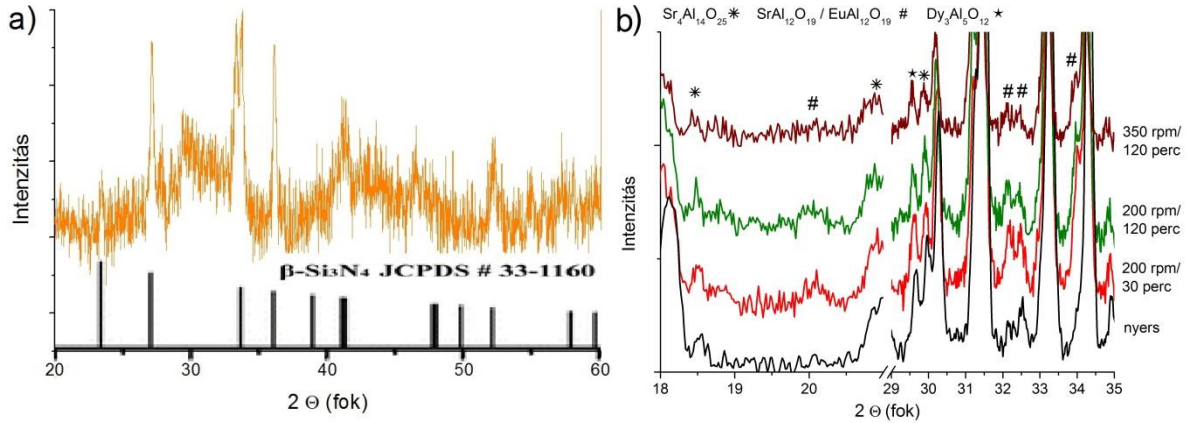




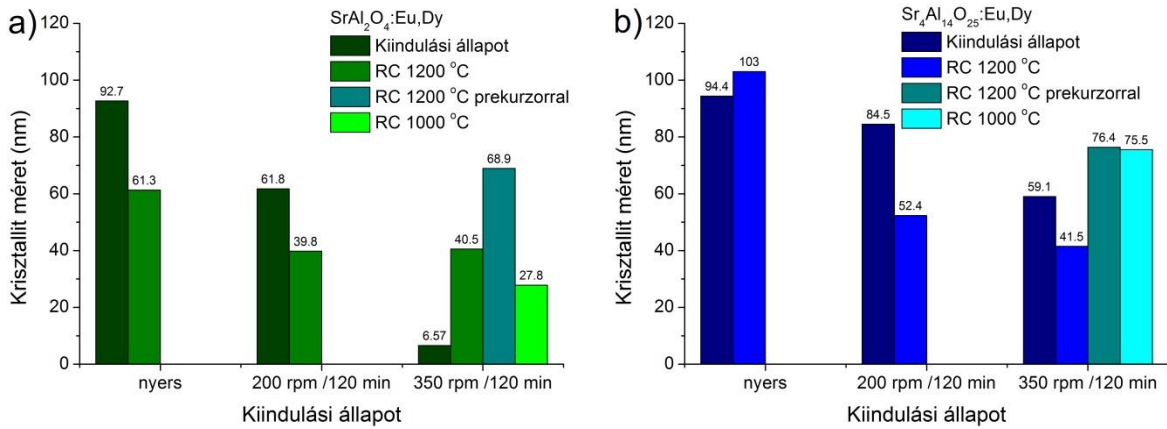
M7. ábra a-b) Az SA2 és c-d) SA14 foszforok részecske átmérőinek hisztogramos eloszlása az őrlés során



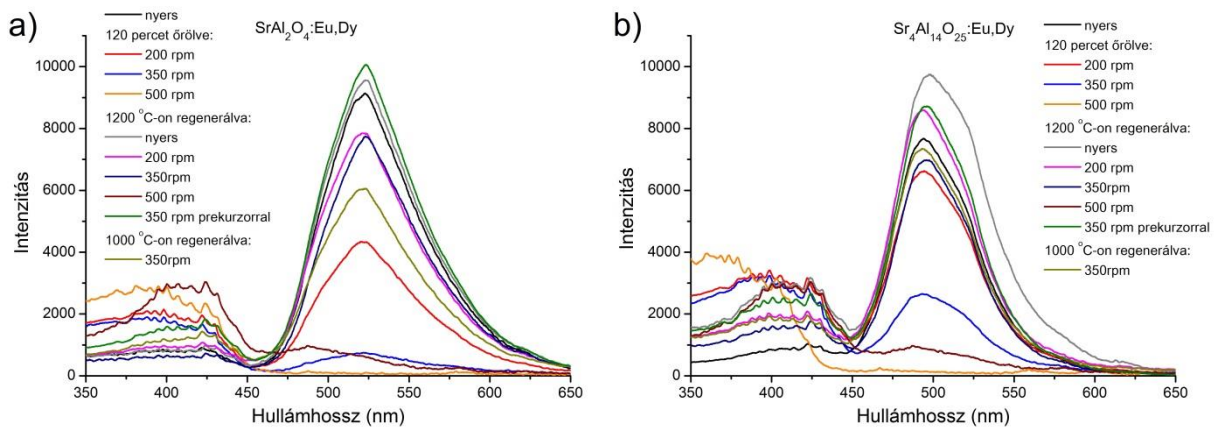
M8. ábra Az a) SA2 és b) SA14 foszforok részecskéi őrlés előtti állapotukban



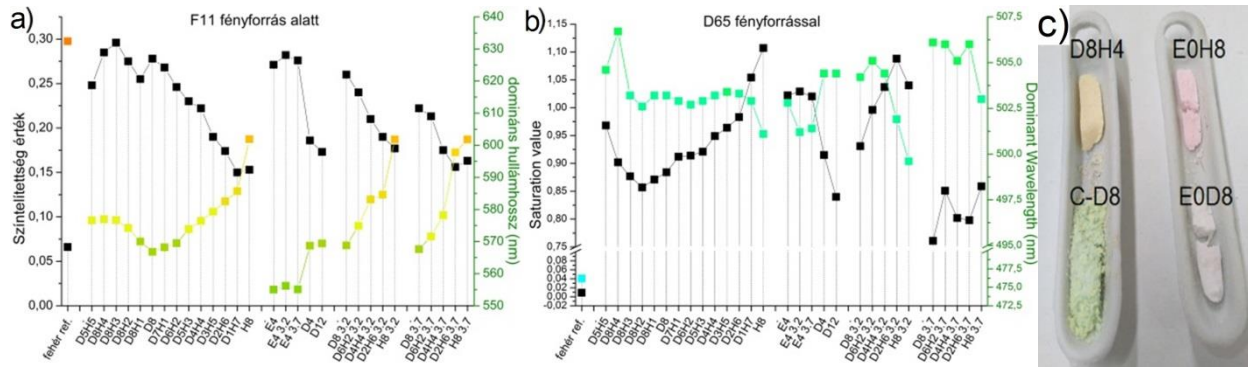
M9. ábra a) Az azonosított szennyeződések kinagyított reflexiók mintázata referenciával és b) az SA14-ben azonosított szennyeződések főbb reflexiói



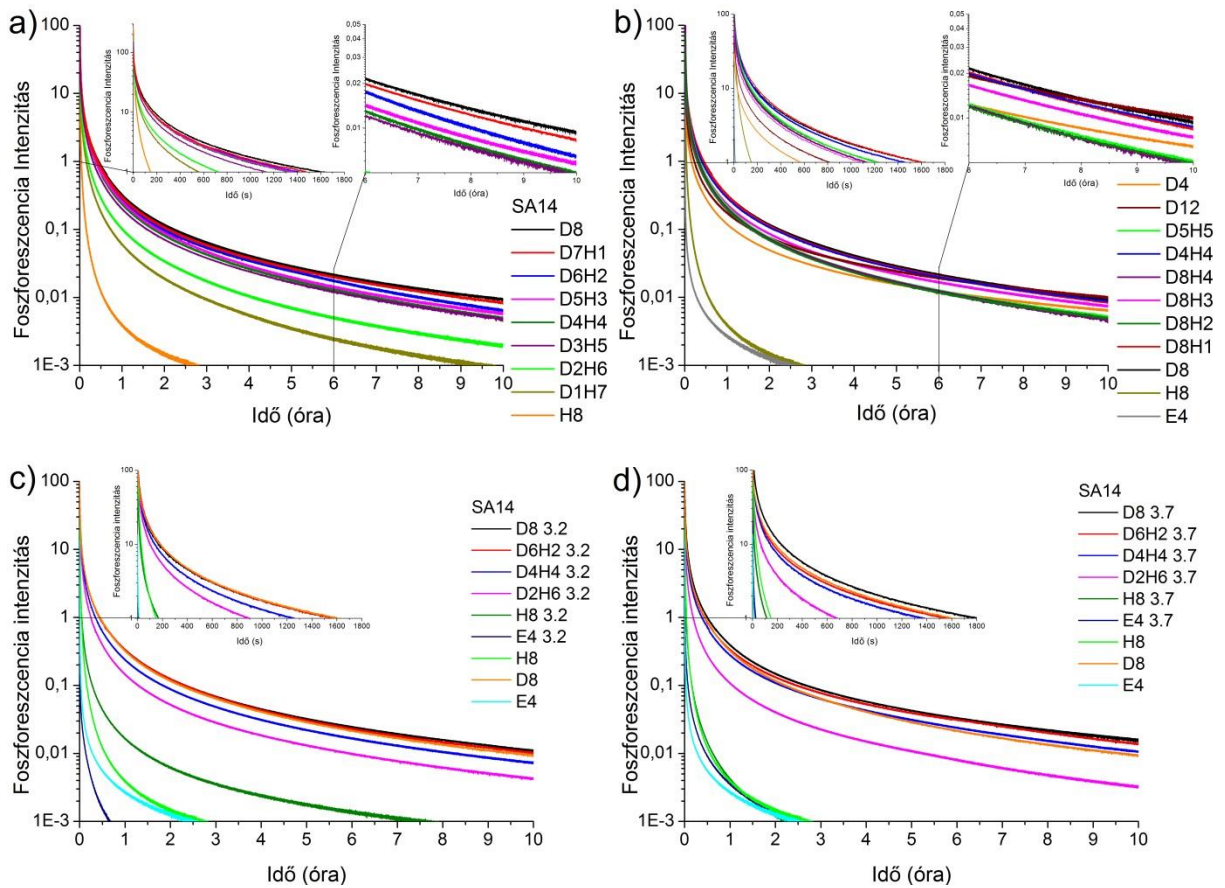
M10. ábra a) SA2 és b) SA14 foszforok számított kristallitméretei a regeneráló kezelés előtt és után



M11. ábra a) SA2 és b) SA14 őrlött és regenerált foszforok PL spektrumai

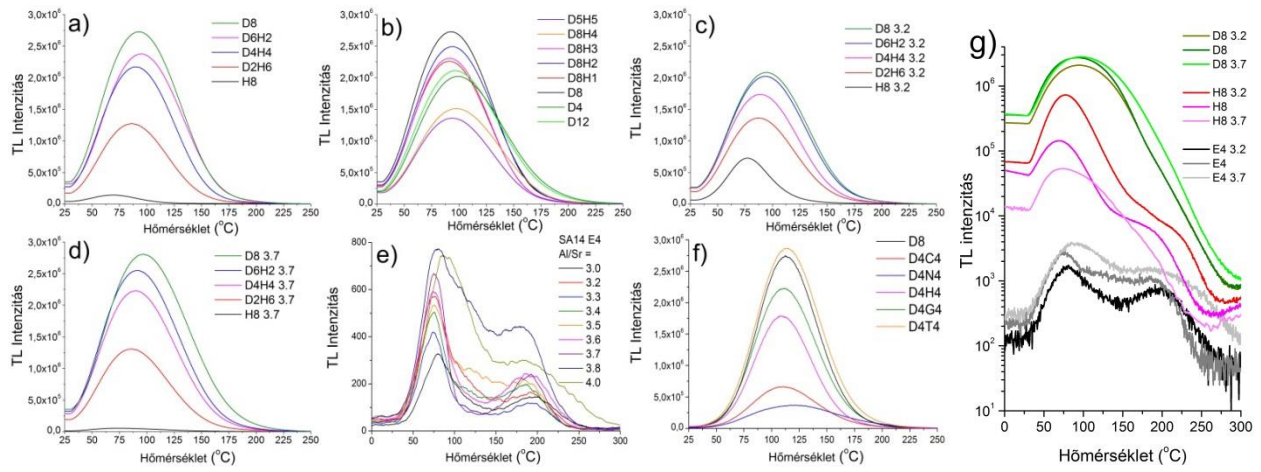


M12. ábra A foszforok CIE LUV telítettség és hullámhossz értékei a) F11 fényforrás alatt és b) D65 fényforrás alatt. c) Határminták csak fénycső megvilágítás alatt.

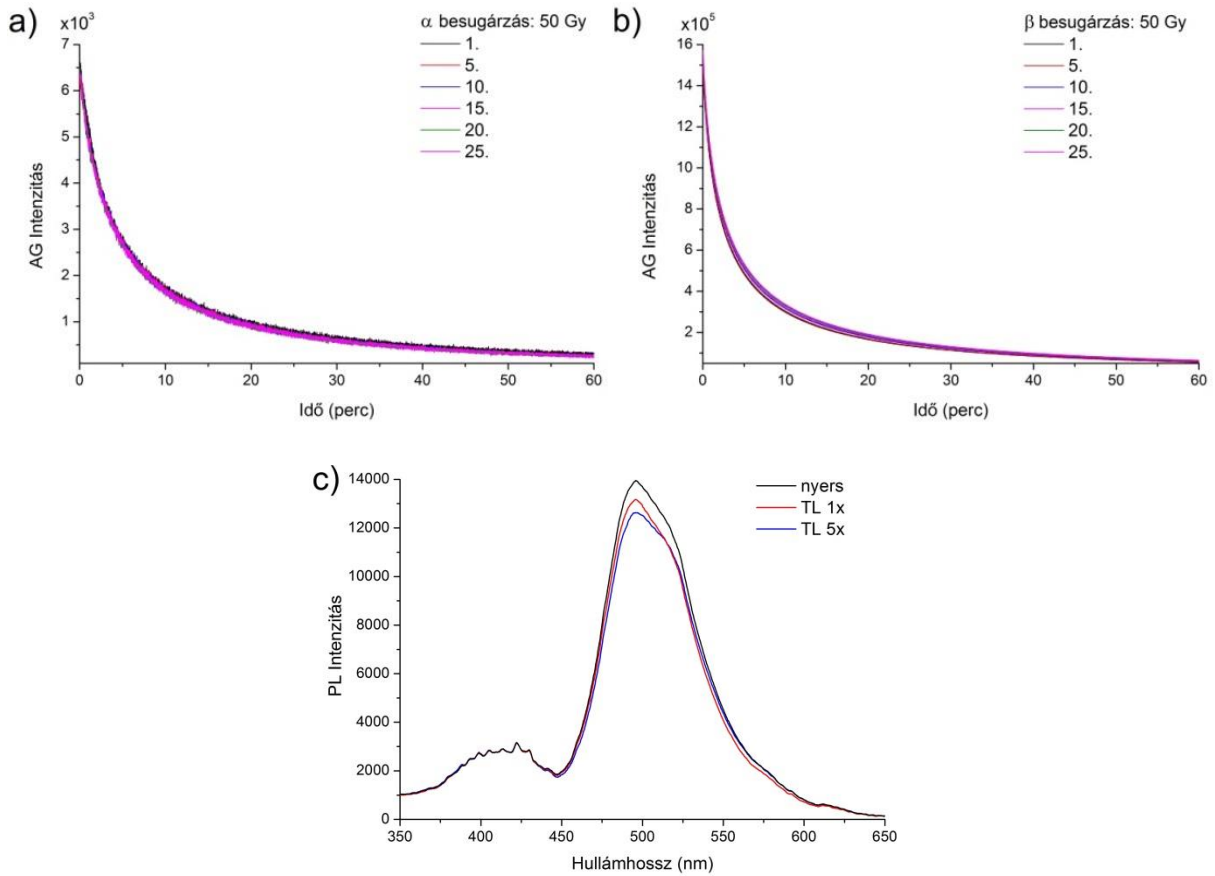


M13. ábra Az SA14 foszfor a) a 8 rel.at.%-ban Dy/Ho vegyesen ko-aktíválva és b) egyéb arányokban Dy és Dy/Ho ko-aktíválva. Az SA14 foszfor 8 rel.at.%-ban Dy/Ho vegyesen ko-aktíválva c) Al szegény és d) Al gazdag sztöchiometriával.

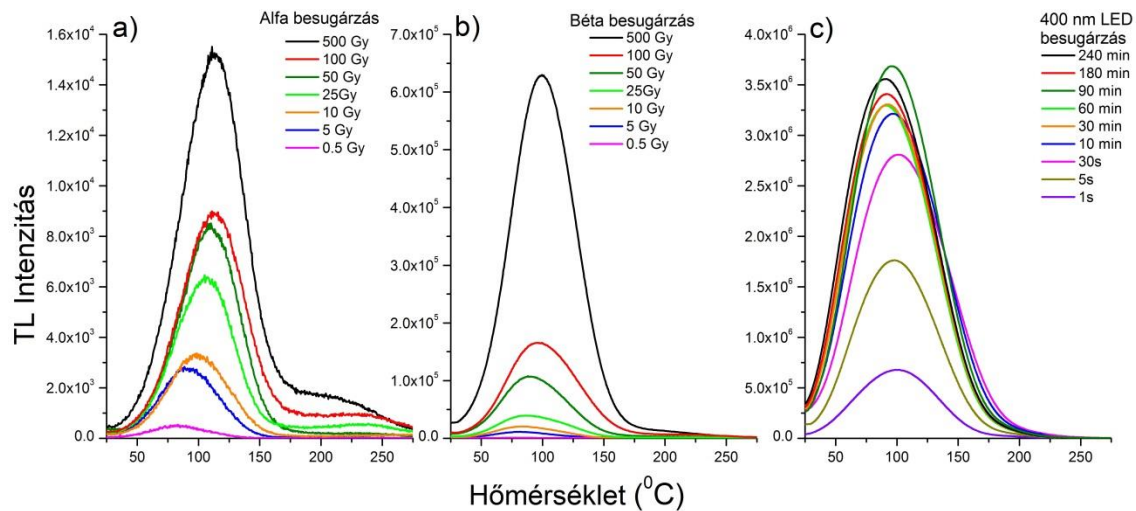




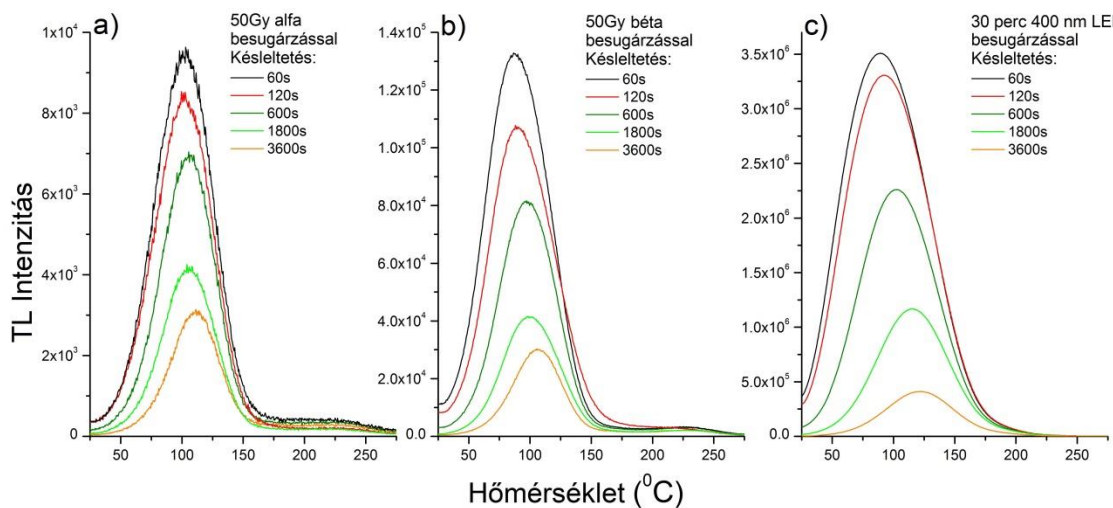
M14. ábra A módosított SA14 foszforok nyers TL görbéi



M15. ábra Az SA14 foszfor AG intenzitása többször ismételt a) alfa besugárzás, b) béta besugárzás után. c) Az SA14 foszfor PL intenzitása ismételt hősokok után.

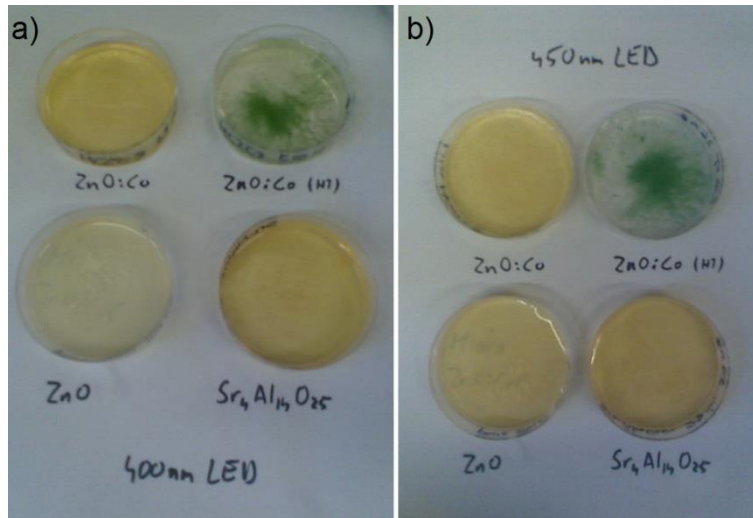


M16. ábra Az SA14 foszfor TL válaszgörbéi különböző dózisu a) alfa besugárzás, b) béta besugárzás és különböző idejű fény besugárzások után

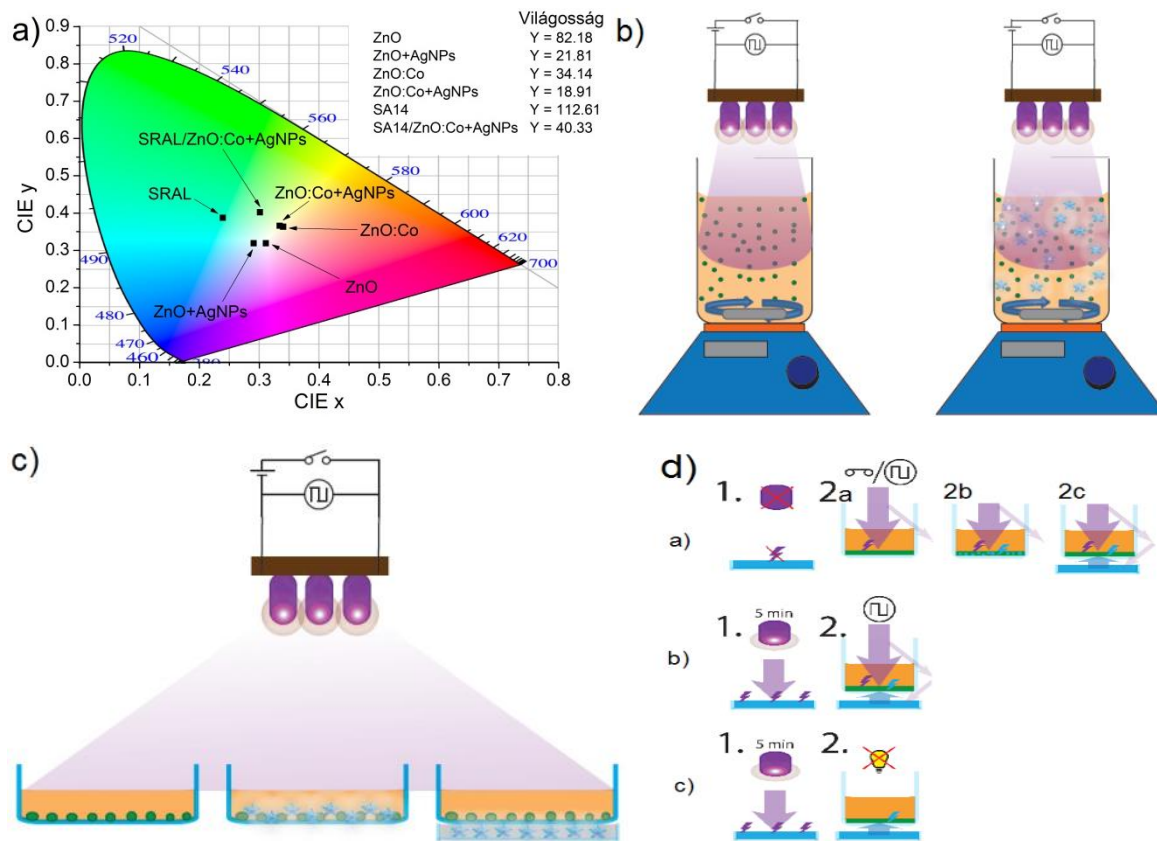


M17. ábra A feltöltés után késleltetve mért TL válaszgörbék a) alfa besugárzással, b) béta besugárzással, c) fény besugárzással töltés után





M18. ábra Előkísérletek MO állógyas katalizátoros bontásához a) 400 nm és b) 450 nm LED megvilágításokkal



M19. ábra a) A katalizátorok színe és világossága CIE skálán, b) a keveréses reakció sematikus bemutatása c) a különböző állógyas elrendezések sematikus bemutatása, d) a különböző előtöltéses elrendezések sematikus ábrázolása