

Współcześnie wiele procesów technologicznych wymaga do ich prawidłowego przebiegu obecności materiałów funkcjonalnych charakteryzujących się ściśle zdefiniowanymi właściwościami. Między innymi procesy oparte o zjawisko katalizy, technologie rozkładu wody (water splitting) oraz technologie oświetleniowe korzystają z układów złożonych z matrycy nieorganicznej oraz centrów aktywnych wprowadzonych do matrycy na różnych stopniach utlenienia. Ze względu na bezcenne właściwości układów zawierających centra aktywne na wielu różnych stopniach utlenienia, badanie i rozwój tego typu układów jest coraz bardziej pożądane. Na właściwości ww. układów oprócz samej obecności centrów aktywnych na różnych stopniach utlenienia, wpływ ma również ilościowa zależność pomiędzy stężeniem centrów aktywnych na danym stopniu utlenienia, dlatego procesy redox (utleniania i redukcji) prowadzące do otrzymania centrów aktywnych muszą być przeprowadzone w sposób subtelny. Niestety brak jest systematycznych badań, które odpowiedziałyby jakie warunki muszą być spełnione aby proces redukcji zachodzący w ciele stałym zachodził w sposób selektywny.

W technice oświetleniowej ww. układy pożądane są ze względu na zastosowanie w produkcji tanich źródeł światła opartych o diody emitujące światło białe (WLED). Generalnie otrzymanie białego źródła światła polega na fizycznym zmieszaniu w odpowiednim stosunku wagowym kilku luminoforów wykazujących emisję w kolorach niebieskim, zielonym i czerwonym. Takie postępowanie jest nieekonomiczne i może być zastąpione poprzez syntezę układu składającego się z matrycy aktywowanej jonami lantanowca na dwóch różnych stopniach utlenienia (np.  $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$ ). Z technicznego punktu widzenia otrzymywanie ww. układów wymaga ścisłej kontroli procesu redukcji i zazwyczaj polega na kontroli czasu tego procesu. Jednakże, kontrola czasu redukcji jest mało precyzyjna z punktu widzenia otrzymywania ściśle zdefiniowanego stosunku stężeń domieszki na dwóch stopniach utlenienia.

Ostatnie badania pokazują, że precyzyjna kontrola jest możliwa do osiągnięcia poprzez heterowalentne wprowadzenie do układu matryca – lantanowiec ko-domieszek, które mogą być rozpatrywane jako kompensatory ładunku pochodzącego od defektu  $\text{Ln}_{\text{Me}}^{\bullet}$ , a tym samym – jako stabilizatory  $\text{Eu}^{3+}$ . Niektóre wyniki dotyczące badań nad warunkami stabilizacji danego stopnia utlenienia lantanowców sugerują, że proces redukcji związany jest z eliminacją wcześniej wykreowanego kompensatora defektu  $\text{Ln}_{\text{Me}}^{\bullet}$ , np. wakansu po metalu, z bezpośredniego otoczenia zredukowanego jonu lantanowca. Oznacza to, że im bardziej stabilny jest kompensator tym bardziej stabilny jest jon  $\text{Eu}^{3+}$  w warunkach redukcji. Eliminacja zjawiska kompensacji ładunku związanego z defektem  $\text{Ln}_{\text{Me}}^{\bullet}$  może odbywać się na zasadzie wytworzenia w pobliżu pierwotnego kompensatora kolejnego defektu (kompensatora wtórnego) tym razem kompensującego pozostały po redukcji ładunek ujemny, lub fizycznego usunięcia kompensatora poprzez jego migrację w sieci krystalicznej od zredukowanego jonu lantanowca do powierzchni kryształu. Opis obu możliwości wymaga rozważenia wpływu procesu dyfuzji na eliminację pierwotnego kompensatora w trakcie redukcji lantanowca.

Systematyczne badania podjęte w proponowanym projekcie mają na celu wyjaśnienie wpływu procesu dyfuzji indywidualów chemicznych, w ciele stałym, na proces redukcji lantanowców wprowadzonych do matrycy nieorganicznej. W ramach projektu planuje się wykonać serię syntez układów składających się z matryc tlenkowych domieszkowanych jonami europu oraz heterowalentnymi podstawnikami. Dla danego układu przewiduje się wykonanie kilku syntez używając różnych metod aby zbadać wpływ metody syntezy na właściwości stabilizujące użytego heterowalentnego podstawnika. Wszystkie materiały otrzymane w ramach projektu zostaną scharakteryzowane za pomocą dyfrakcji rentgenowskiej XRD pod kątem określenia jakościowego i ilościowego składu fazowego produktów syntez.

Standardowe metody spektroskopii optycznej polegać będą na pomiarze widm emisji luminescencji, widm wzbudzenia luminescencji i kinetyki luminescencji. Metody zaawansowanej charakteryzacji spektralnej, mającej na celu zdefiniowanie położenia stanów energetycznych domieszki i podstawnika w badanym układzie oparte będą o pomiary z użyciem dodatkowych zmiennych parametrów (np. temperatury). Pomiary kinetyki luminescencji w różnych temperaturach przydatne będą przy określaniu energii aktywacji procesów transferu energii pomiędzy stanami energetycznymi jonów europu na obu stopniach utlenienia, a stanami kodomieszek oraz pasmem przewodnictwa. Ponadto pozwolą określić zasięg oddziaływania defektów kompensujących.

Ponieważ zjawisko redukcji w omawianych układach zwyczajowo opisywane jest tylko jako transfer ładunku elektrycznego z czynnika redukującego do jonu lantanowca oczekuje się, że wyniki projektu zweryfikują postawioną hipotezę o konieczności eliminacji defektu kompensującego w celu redukcji lantanowca. Jeśli w świetle otrzymanych wyników hipoteza zostanie utrzymana, to wnioski z przeprowadzonych badań odegrają znaczącą rolę w zrozumieniu mechanizmu procesu redukcji w ciele stałym i w dalszej perspektywie umożliwią projektowanie bardziej zaawansowanych układów luminescencyjnych.