



VILNIAUS UNIVERSITETAS
CHEMIJOS IR GEOMOKSLŲ FAKULTETAS
CHEMIJOS INSTITUTAS
NEORGANINĖS CHEMIJOS KATEDRA

Aleksej Mackevič

Chemija

Magistro baigiamasis darbas

EUROPIU LEGIRUOTO IR DISPROZIU KOLEGIRUOTO
VIENFAZIO SrAl_4O_7 LIUMINESCENCINIŲ SAVYBIŲ
TYRIMAS

Darbo vadovas:
doc. dr. Martynas Misevičius

Vilnius 2023

TURINYS

ĮVADAS	3
1. Literatūros apžvalga	4
1.1. Sintezės variantai	4
1.2. Stroncio aluminatų apžvalga.....	6
1.2.1. SrAl_2O_4	6
1.2.2. $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$	6
1.2.3. SrAl_4O_7	6
1.3. Išliekančiosios liuminescencijos mechanizmas	7
1.4. Įdomūs panaudojimai.....	8
2. Eksperimentinė dalis	13
2.1. Medžiagos ir aparatūra.....	13
2.2. Kietafazė sintezė	13
3. REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS	14
3.1. SrAl_4O_7 su skirtinga Eu^{2+} koncentracija	14
3.2. SrAl_4O_7 su 2 % Eu^{2+} ir skirtingomis Dy^{3+} koncentracijomis	16
3.3. Išliekančiosios liuminescencijos analizė.....	18
3.4. CIE 1931 spalvinės koordinatės	20
IŠVADOS.....	22
SANTRAUKA	23
SUMMARY	24
LITERATŪROS SĄRAŠAS.....	25
PADĖKA	28

IVADAS

Liuminescencija yra medžiagos savybė skleisti elektromagnetinę spinduliuotę tam tikromis sąlygomis, kurios lemia, kad medžiagos elektronai yra sužadintoje būsenoje ir grįždami į mažiausios energijos būvį išspinduliuoja šviesą. Priklausomai nuo sužadinimo būdo yra skiriamos įvairios liuminescencijos rūšys: fotoluminescencijos atveju emisija atsiranda dėl fotonų sugerties, chemiliuminescencijos atveju emisija vyksta dėl vykstančios cheminės reakcijos, radioluminescencijos atveju emisija atsiranda švitinant medžiagą jonizuojančiąją spinduliuotę. Egzistuoja dar daugiau liuminescencijos rūšių ir nemaža jų dalis yra skirstoma į dar didesnę kiekį kategorijų. Šiame darbe buvo tyrinėjama fotoluminescencija, o tiksliau vienas iš jos variantų – fosforescencija arba išliekančioji liuminescencija, tai yra medžiagos savybė emituoti elektromagnetinę spinduliuotę nutraukus jos sužadinimo šaltinį. Šiomis savybėmis pasižymi daug organinių ir neorganinių junginių, sintetinant pastarąsias yra populiaru legiruoti tam tikras matricas retųjų žemių arba kai kuriais pereinamaisiais elementais. Vienos iš populiarių matricų yra stroncio aluminatų šeima, turinti daug skirtingų fazių. Stroncio aluminatai labai išpopuliarėjo po Matsuzawa straipsnio 1996 metais, kuriame aprašoma $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ sistema, pasižyminti iki tol neregėtu pošvyčio intensyvumu ir trukme. Vienas iš mažiausiai tyrinėtų stroncio aluminatų fazių, dėl to sulaukianti nemažai dėmesio, yra SrAl_4O_7 . Dažniausiai stroncio aluminatų legiravimui yra naudojami retųjų žemių elementai, pavyzdžiui europis ir disprozis. Legiruojant skirtingais elementais, keičiant jų oksidacijos laipsnį ar kiekį galima gauti labai įvairiomis liuminescencinėmis savybėmis pasižyminčius junginius, todėl skirsis jų emisijos spektras ir intensyvumas, išliekančiosios liuminescencijos trukmė.

Liuminescencinės medžiagos turi labai platų panaudojimą šiuolaikiniame pasaulyje. Viena svarbiausių sričių yra apšvietimas, ypač augant šviesos diodų paplitimui. Tekant elektros srovei per šviesos diodą yra matoma regimosios šviesos emisija, todėl jie yra priskiriami prie dar vienos liuminescencijos rūšies – elektroliuminescencijos. Šis reiškinys yra panaudojamas ne tik apšvietimui, bet ir įvairių monitorių gamybai, taip pat liuminescencinės medžiagos, įskaitant ir stroncio aluminatus, yra naudojamos gaminant liuminescencinius dažus, avarinius ženklus, tamsoje šviečiančius žaislus ir kita.

Turint tokias naudingas savybes ir platų panaudojimą, naujų liuminescencinių medžiagų paieška ir jų sintezės būdai yra labai aktualūs besivystančiame pasaulyje. Iki šiol nėra nei vieno patvirtinto išliekančiosios liuminescencijos mechanizmo, kadangi nei vienas iš jų nesugeba pakankamai plačiai aprašyti visus išliekančiosios liuminescencijos atvejus, o tik gali paaiškinti tam tikrus konkrečius liuminescencijos atvejus. Todėl ši sritis taip pat išlieka labai aktuali moderniajam mokslui.

Šio darbo tikslas buvo ištirti Eu^{2+} ir Dy^{3+} jonais legiruoatų SrAl_4O_7 mėginių liuminescencines savybes.

Šiam tikslui pasiekti iškeltos užduotys:

1. Kietafazės reakcijos metodu susintetinti seriją SrAl_4O_7 mėginių legiruojant juos skirtingais Eu^{2+} kiekiais.
2. Kietafazės reakcijos metodu susintetinti seriją SrAl_4O_7 mėginių legiruojant juos Eu^{2+} ir skirtingais Dy^{3+} kiekiais.
3. Ištirti gautų mėginių fazinį grynumą XRD metodu.
4. Charakterizuoti gautų mėginių liuminescencines savybes spektrofotometru.

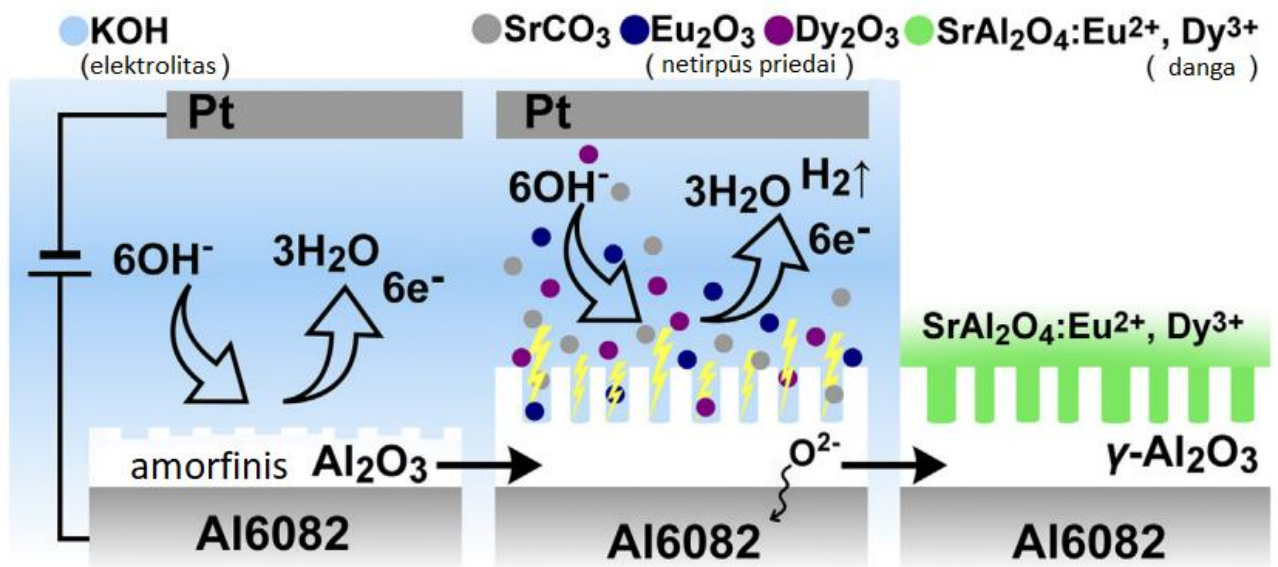
1. LITERATŪROS APŽVALGA

1.1. Sintezės variantai

Sintetinant įvairias medžiagas sintezės kelias yra labai svarbus parametras, kuris gali turėti įtaką gautam junginiui. Sintetinant skirtingais metodais galima gauti ta patį junginį su skirtingomis kristalografinėmis savybėmis, o kalbant apie liuminescencinius junginius tai gali skirtis ir jų liuminescencinės savybės. Vienas iš populiarių neorganinės sintezės metodų yra kietafazė sintezė. Šis metodas pasižymi paprastumu ir geru atsikartojamumu. Kitas populiarus metodas yra zolių gelių sintezė, kuris pasižymi ypač geru reagentu sumaišymu ir galimybe gauti nanodaleles. Kiti sintezės būdai yra optinė paslankioji lydimo zona [1], savaiminio užsiliepsnojimo metodas [2], Pechini metodas [3], liepsnos purškiamoji pirolizė [4], elektrolitinė oksidacija plazmoje [5]. Koen Van den Eeckhout gerai pabrėžia sintezės kelio svarba lygindamas dviejų mokslininkų grupių CaAl_2O_4 sintezę. Viena grupė sintetino zolių gelių metodu ir tikėjosi gauti monoklininės kristalinės struktūros junginį, o gavo heksagoninės, tuo metu kita mokslininkų grupė gavo ortorombinės struktūros junginį. Yra žinoma, kad stroncio aluminatų sintezėje yra svarbus boro rūgšties pridėjimas. Pirmiausiai ji veikia kaip flusas, bet taip pat prisijungia BO_4 pavidalu ir tokiu būdu sumažėja sistemos aktyvacijos energija nuo 0,79 eV iki 0,65 eV, kas smarkiai padidina išliekančiojo švytėjimo trukmę [6].

Viename iš straipsnių buvo tyrinėjami SrAl_2O_4 monokristalai, sintetinami optinės paslankiosios lydimo zonos metodu. Šiam metodui pradiniai reagentai buvo sumaišomi, malami ir kaitinami krosnyje argono ir vandenilio dujų mišinio atmosferoje, supresuoti į strypus izostatiniu presu 65 MPa slėgiu. Gauti polikristaliniai strypai buvo patalpinti į krosnį su keturiomis 3 kW ksenono lempomis, kurios fokusuojant šviesą gali pakelti temperatūra virš 3000 °C, kur ir buvo patalpinti strypų galiukai. Šie strypai sukantis buvo leidžiami žemyn ir lėtai aušinami, kad susidarytų monokristalas. Tolimesnei analizei visi strypai buvo supjaustyti į tam tikro dydžio diskus. Šie mėginiai turėjo emisijos maksimumą ties 516 nm ir sužadavimo maksimumą ties 417 nm. Autoriai pažymi, kad monokristalas pasižymi mažesniu Stokso poslinkiu nei milteliai ir tai rodo efektyvesnę sužadavimo energijos suvartojimą emisijai, tai yra mažesnė energijos dalis yra suvartojama vibracinėms konversijoms, ir vidinei konversijai kristale. Verta pažymėti, kad XPS analizė parodė, kad mėginiuose liko neredukuotų Eu^{3+} jonų [1].

Kai kuriais sintezės metodais galima gauti sintetinamo junginio dangą ant tam tikro paviršiaus. Kitame tyrime SrAl_2O_4 legiruotas Eu^{2+} ir Dy^{3+} jonais buvo sintetinamas ant pramonėje naudojamo Al6082 aliuminio lydinio elektrolitinės oksidacijos plazmoje metodu. Specialioje stiklinėje, turinčioje aušinimą vandeniu, buvo patalpintas aliuminio lydinio darbinis ir platinos pagalbinis elektrodai šarminiame elektrolite, kurio pH lygus 12,4. Į šį elektrolitą taip pat įdėti SrCO_3 , Eu_2O_3 ir Dy_2O_3 , kurie sudarė baltą suspensiją. Nustačius 700 V įtampa ir srovės tankį 0,18 A/cm² pradžiai vyko aliuminio anodizacija ir tai buvo aliuminio (III) oksido šaltinis toliau vykstančiai reakcijai. Prasidėjus elektros išlydžiams, kurie homogeniškai pasiskirstė po darbinio elektrodo paviršių, vyko reakcija tarp visų reagentų panašiai kaip ir kietafazėje sintezėje. Tokiu būdu ant aliuminio lydinio susiformavo SrAl_2O_4 : Eu, Dy danga. Išėmus elektrodą iš stiklinės jis buvo praplautas rūgštimi, o po to vandeniu, siekiant pašalinti nesureagavusias medžiagas, ir suformuotos dangos fazės grynumas buvo įvertintas XRD metodu. Pastebėta, kad gautas junginys galimai turi $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$ priemaišą. Gautos dangos liuminescencinių savybių tyrimai parodė, kad ji turi du emisijos maksimumus ties 455 ir 520 nm. 520 nm yra tipinė SrAl_2O_4 : Eu, Dy emisijos smailė, o 455 nm gali būti dėl europio buvimo kitoje stroncio pozicijoje, dėl Al_2O_3 emisijos arba dėl priemaišų mėginyje [5].



1 pav. Elektrolitinės oksidacijos plazmoje vykstančių procesų schema [5].

Vykiant sintezę savaiminio užsiliepsnojimo metodu dažniausiai yra naudojami stroncio ir aliuminio nitratai kaip oksidatoriai, bet tai ne vienintelis būdas vykdyti šią reakciją. Grupė mokslininkų lygino tarpusavyje SrAl_2O_4 sintezę kietafazės reakcijos metodu ir savaiminio užsiliepsnojimo metodu, naudojant stroncio ir aliuminio perchloratus kaip oksidatorius, reduktorais buvo naudoti karbamidas ir glicinas. Autoriai teigia, kad tai yra pirmas atvejis naudojant perchloratus tokio tipo sintezei ir jiems ši idėja kilo po termodinaminių skaičiavimų. Buvo paskaičiuota, kad naudojant perchloratus standartinė tokios reakcijos entalpija yra -6093 kJ/mol ir adiabatinė temperatūra lygi $2807 \text{ }^\circ\text{C}$, kai tuo metu naudojant metalų nitratus šios vertės sumažėja iki -2748 kJ/mol ir $1930 \text{ }^\circ\text{C}$ adiabatinės temperatūros. Atsižvelgiant į jų skaičiavimus perchloratų naudojimas turi keletą privalumų, kaip geresnė difuzija, greita reakcija, geresnis kristalinės gardelės formavimasis. Tuo metu vykdamas kietafazę sintezę standartinė reakcijos entalpija yra 330 kJ/mol , atitinkamai procesas yra endoterminis, o savaiminio užsiliepsnojimo metu egzoterminis. Atliktų sintezių rezultatai sutapo su skaičiavimais, vykdamas sintezę su perchloratais realiu laiku stebimos temperatūros maksimumas siekė $1757 \text{ }^\circ\text{C}$, tai yra mažiau nei skaičiavimuose, kadangi reakcija nevyko adiabatinėmis sąlygomis. Termogravimetrinė analizė parodė, kad kietafazės reakcijos metu didžiausi masės pokyčiai yra stebimi ties $70 \text{ }^\circ\text{C}$, tai yra vandens garavimas, $177 \text{ }^\circ\text{C}$, tai yra $\text{Al}(\text{OH})_3$ skilimas, $917 \text{ }^\circ\text{C}$, tai yra SrCO_3 fazinis virsmas $\gamma \rightarrow \beta$ ir $935 \text{ }^\circ\text{C}$, tai yra SrCO_3 skilimas. Tuo metu savaiminio užsiliepsnojimo reakcijos metu termogravimetrinė analizė parodė didžiausius masės pokyčius prie $100 \text{ }^\circ\text{C}$, tai yra vandens pašalinimas ir keletą labai egzoterminių procesų intervale $150\text{-}450 \text{ }^\circ\text{C}$, kur vyko labai žymūs masės pokyčiai. Savaiminio užsiliepsnojimo reakcijos metodu gauti milteliai yra didesnio dydžio nei gauti kietafazės reakcijos metodu ir siekia $45 \text{ }\mu\text{m}$ dydį ir $0,7 \text{ m}^2/\text{g}$ santykinį paviršiaus plotą. Autoriai teigia, kad vieni iš pagrindinių šio sintezės metodo privalumai yra patogumas ir greitas reakcijos greitis, kurios pabaigoje iš karto susiformuoja galutinis produktas. Po sintezės mėginiai buvo tiriami XRD metodu, kuris patvirtino jų fazės grynumą [7].

1.2. Stroncio aluminatų apžvalga

1.2.1. SrAl₂O₄

Vienas iš žinomiausių ir daugiausiai tyrinėtų stroncio aluminatų yra SrAl₂O₄. Mineralogijoje jis yra aprašomas turintis struktūrą panašią į tridimito, vieną iš kvarco polimorfinių struktūrų. Sintetinant šį junginį jis buvo aprašomas turint panašią į bario aluminato struktūrą. Kambario temperatūroje SrAl₂O₄ yra monoklininės struktūros, P2₁ erdvinės struktūros ir su $a = 8,447$, $b = 8,816$, $c = 5,163$ Å, $\alpha = 90$, $\beta = 93.42$, $\gamma = 90^\circ$ gardelės parametrais. Kristalinė struktūra susideda iš AlO₄ tetraedrų susijungusių kampais, kur yra Sr²⁺ jonai a ir c kryptimis esančiuose tuneliuose. Vidutiniai Sr-O atstumai yra 2,695 ir 2,667 Å [8]. Legiruojant Eu²⁺ ir Dy³⁺ šis junginys pasižymi emisija su maksimumu apie 520 nm ir išliekančiąja liuminescencija, kuri gali tęstis keletą valandų. Šios sudėties stroncio aluminatas yra prieinamas komerciškai ir turi plačius panaudojimus šiuolaikiniame pasaulyje [9].

1.2.2. Sr₄Al₁₄O₂₅

Kitas įgijęs komercinę sėkmę stroncio aluminatas yra Sr₄Al₁₄O₂₅, turintis ortorombinę Pmma erdvinę struktūrą ir $a = 24,7451$, $b = 8,4735$, $c = 4,8808$ Å kristalinės gardelės parametrus. Gardelė susideda iš AlO₆ oktaedrų sujungtų per dvigubus AlO₄ tetraedrų sluoksnius [9], [10]. Legiruojant šį stroncio aluminatą Mn⁴⁺ jonu galima gauti raudonos spalvos emisiją pasižymintį fosforą su emisijos maksimumu ties 655 nm. Šiuo atveju Mn⁴⁺ jonai gali užimti aliuminio pozicijas, taip pat gali būti įvedami Na⁺ jonai krūvio kompensacijai, bei sumažinti nespindulinius krūvio nešėjų perėjimus [11]. Tuo metu legiruojant Sr₄Al₁₄O₂₅ Eu²⁺ ir Dy³⁺ jonais yra gaunama žalios spalvos emisija su maksimumu ties 490 nm, kas atitinka Eu²⁺ 4f⁶ 5d¹ → 4f⁷ perėjimą [12].

1.2.3. SrAl₄O₇

Lyginant su kitais mažiausiai tyrinėtus yra SrAl₄O₇, kuris yra monoklininės, grosito (CaAl₄O₇) struktūros ir C12/c erdvinės grupės su $a = 13,0389$, $b = 9,0113$, $c = 5,5358$ Å, $\beta = 106.12^\circ$ kristalinės gardelės parametrais. Gardelė yra sudaryta iš AlO₄ tetraedrų, kurie sudaro trimatę erdvę, kurios tuštumose susidaro neigiamas krūvis kur randami Sr²⁺ jonai, turintys septynis deguonies atomus aplink save. Vidutinis Sr-O atstumas lygus 2,6 Å [13]. Legiruojant šį stroncio aluminatą Eu³⁺ jonais yra gaunama raudonos spalvos liuminescencija su emisijos maksimumu ties 611,5 nm. Pastebėta, kad didinant legiranto koncentraciją atsiranda priemaišinė Sr₄Al₁₄O₂₅ fazė, dėl kurios atsiranda papildomos liuminescencijos emisijos smailės. Tačiau įvedant į šią sistemą Na⁺ krūvio kompensacijai, yra inhibuojamas priemaišinės fazės susidarymas ir emisijos smailės tampa siauresnės [14]. Legiruojant SrAl₄O₇ Eu²⁺ jonais yra gaunamas mėlynai-žalios spalvos fosforas su emisijos maksimumu ties 490 nm. Ši junginį kolegiruojant Dy³⁺ jonais yra padidinamas emisijos intensyvumas ir žymiai prailginama išliekančiosios liuminescencijos trukmė, tačiau pastebėta, kad tai gali lemti emisijos maksimumo poslinkį iki 475 nm. Išliekančiosios liuminescencijos trukmė pridedant Dy³⁺ jonus padidėja dėl didesnio kiekio atsirandančių spąstų [13]. Dar papildomai kolegiruojant SrAl₄O₇:Eu²⁺, Dy³⁺ Ce³⁺ jonais galima dar labiau prailginti išliekančiąją liuminescenciją. Manoma, kad taip vyksta dėl papildomų skylių sužadavimo metu, kurios atsiranda dėl disprozio ir cerio jonų įtakos [15].

1.3. Išliekančiosios liuminescencijos mechanizmas

Išliekančioji liuminescencija yra reiškinys, kai medžiaga emituoja šviesą po sužadavimo nutraukimo. Šio reiškinio veikimas yra gerai aprašytas, bet detalus mechanizmas iki šiol išlieka atviru klausimu. Išliekančiosios liuminescencijos mechanizmo pagrindas yra dviejų tipų aktyvavimo centrai: emisijos centrai ir spąstų centrai. Emisijos centrais gali būti lantanoidų jonai (pvz. Ce^{3+} , Eu^{2+} , Nd^{3+} , Er^{3+}) dėl $5d \rightarrow 4f$ arba $4f \rightarrow 4f$ perėjimų, pereinamųjų metalų jonai (pvz. Cr^{3+} , Mn^{2+} , Mn^{4+} , Ni^{2+}) dėl $d \rightarrow d$ perėjimų, pagrindinių grupių metalų jonai (pvz. Pb^{2+} , Bi^{3+}) dėl $p \rightarrow s$ perėjimų. Spąstų centrais gali būti kristalinės gardelės vidiniai defektai, priemaišos, kolegirantai. Emisijos ir spąstų centrai yra kristalinės matricos draustinėje juostoje, kur elektronų spąstų centrai paprastai yra mažiau nei 1 eV žemiau laidumo juostos apačios, o skylių spąstų centrai virš valentinės juostos viršaus. Mechanizmą galima suskirstyti į keturis etapus: pirma, tam tikro bangos ilgio sužadavimo spinduliuotė išlaisvina krūvio nešėjus, tai yra elektronus arba skyles. Antra, vietoj to, kad grįžtų į pagrindinę būseną spinduliuojant fotoną, krūvio nešėjai gali būti pagauti spąstų per valentinę arba laidumo juostas arba kvantinio tuneliavimo proceso. Tokiu būdu nevyksta elektromagnetinė emisija, tačiau sužadavimo energija yra išsaugoma, todėl toks procesas gali būti vadinamas „optine baterija“ [16]. Trečia, pašalinus sužadavimo šaltinį pagauti krūvio nešėjai gali būti dėl terminės stimuliacijos išlaisvinti (taip pat gali būti dėl optinės ar mechaninės stimuliacijos [17]). Ketvirta, išlaisvinti krūvio nešėjai grįžta į emisijos centrą ir rekombinuojasi vykstant fotonų emisijai. Išvada yra ta, kad emisijos bangos ilgis pagrįdė priklauso nuo emisijos centrų prigimties, kai tuo metu nuo spąstų prigimties, kaip spąstų gylis ir koncentracija, priklauso išliekančiosios liuminescencijos intensyvumas ir trukmė tam tikroje temperatūroje.

Po $SrAl_2O_4: Eu^{2+}, Dy^{3+}$ atradimo T. Matsuzawa pasiūlė išliekančiosios liuminescencijos mechanizmą, kur Eu^{2+} jonas yra sužadamas fotonu ir atsiradusi skylė patenka į valentinę juostą paliekant Eu^+ joną. Tada ta skylė yra pagaunama Dy^{3+} jono jam virstant į Dy^{4+} joną. Tada po kurio laiko Dy^{4+} išlaisvina skylę atgal į valentinę juostą kuria ji grįžta pas Eu^+ jam grįžtant į Eu^{2+} spinduliuojant fotoną [18]. Savo laiku šis mechanizmas buvo gan populiarus, kadangi ši sritis buvo labai mažai tyrinėta, tačiau iki šiol nėra įrodytas Eu^+ ir Dy^{4+} jonų egzistavimas, kadangi tam reikėtų labai daug energijos.

Tais pačiais metais (1996) S. Tanabe pasiūlė kitą mechanizmą, kur susidaro Eu^{3+} jonas paliekant elektroną laidumo juostoje, kuris yra pagaunamas Dy^{3+} susidarant Dy^{2+} jonui [19]. Šią hipotezę stiprina XANES metodo įrodymai apie Eu^{3+} jono egzistavimą [20], o fotosrovės sužadavimo tyrimai įrodė fotojonizacijos procesą sužadintiems Eu^{2+} elektronams iš $5d$ į laidumo juostą kambario temperatūroje [21]. Tačiau disprozio redukcija iš $3+$ į $2+$ nebuvo įrodyta ir išlieka atviru klausimu. Manoma, kad Dy^{3+} jonas gali būti atsakingas už naujus defektus arba stabilizuoti vidinius gardelės defektus [22], [23].

Aitasalo ir kiti, pasiūlė kitą mechanizmą tyrinėdami $CaAl_2O_4: Eu^{2+}, Nd^{3+}$. Paneigdami Matsuzawa modelį, jie teigia, kad elektronai yra tiesiogiai sužadami iš valentinės juostos į spąstus. Tokiu būdu generuota skylė keliauja link kalcio vakansijos, kur taip pat yra pagaunama. Tada dėl šiluminės energijos išlaisvintas iš spąstų elektronas patenka į deguonies vakansiją. Kadangi laidumo juosta yra žymiai aukščiau už deguonies vakansijos energijos lygį, tai rekombinacijos metu energija yra perduodama Eu^{2+} jonui, o kad tai vyktų kalcio ir deguonies vakansijos turi būti arti liuminescencijos centro. Ši perduota energija sužadina europio elektroną iki $5d$ orbitalės, iš kur grįžtant atgal vyksta fotono emisija ir tokiu būdu yra gaunama išliekančioji liuminescencija [24]. Vienas iš šio modelio pastebėjimų, yra kad čia krūvio nešėjai yra tik skylės.

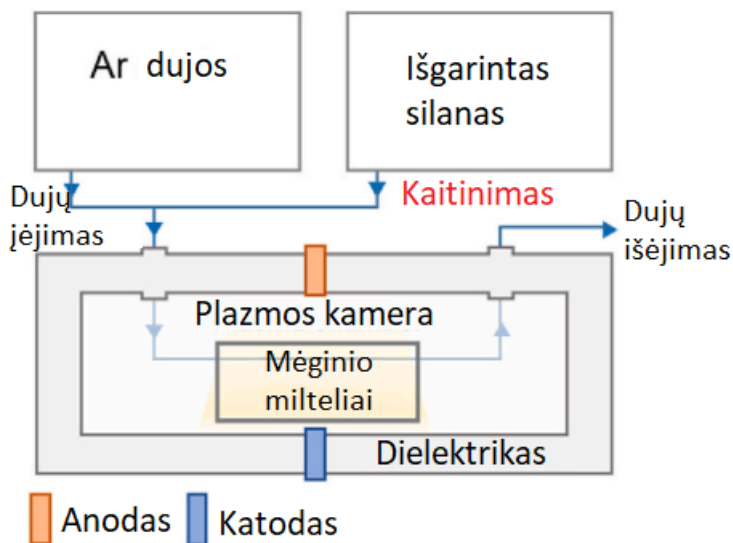
2005 metais Dorenbos papildė išliekančiosios liuminescencijos mechanizmą savo tyrimais. Jis taip pat paneigė Matsuzawa modelį, dėl Eu^+ ir Dy^{4+} susidarymo, ir teigė, kad skylės susidarymas Eu^{2+} pagrindiniame būvyje yra klaidingas manymas, kadangi lantanoidų energijos lygmenys yra lokalizuoti priešingai nei valentinės ir laidumo juostos energijos lygmenys. Tai reiškia, kad europio 4f būvis po sužadavimo negali būti interpretuotas kaip „realios skylės“ susidarymas, kuri galėtų priimti elektroną. Vietoj to jo modelis teigia, kad Eu^{2+} elektronai yra sužadinami ir gali lengvai patekti į laidumo juostą, kadangi Eu^{2+} 5d lygmuo yra labai arti laidumo juostos, ir gali būti pagauti trivalenčio retųjų žemių metalo jono susidarant divalenčiam. Tada dėl šiluminės energijos tie elektronai gali būti išlaisvinami ir gali rekombinuoti grįžę į liuminescencijos centrą [25]. Tačiau šis modelis nepaaiškina nekolegiruotų junginių išliekančiosios liuminescencijos.

Clabau pasiūlė dar viena modelį, kuris teigia, kad elektronų migracija per laidumo juostą nevyksta, tačiau vyksta tiesioginė elektrono pernaša tarp spąstų ir liuminescencijos centro, kas reikalauja mažo atstumo tarp europio jono ir gardelės defektų. Tokia išvada buvo padaryta remiantis fotolaidumo matavimais $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ naudojantis UV sužadavimo spinduliuote. Iki 250 K fotolaidumas didėja, kol pasiekia pastovią vertę iki 300 K, tai rodo, kad daugiau nesusidaro laisvų krūvio nešėjų prie šios temperatūros. Tačiau termoliuminescenciniuose matavimuose ties 300 K yra stebimas išlaisvinimas iš spąstų. Clabau iš to padarė išvadą, kad sąveika tarp liuminescencijos centrų ir spąstų negali vykti per laidumo juostą. Kita padaryta išvada yra ta, kad deguonies vakansijos veikia kaip spąstai. Ši išvada padaryta iš emisijos spektrų kolegiruotų ir nekolegiruotų mėginių, iš ko buvo pastebėta, kad smailės skiriasi dydžiu ir pozicija, bet jų forma yra panaši [26]. Lantanoidai, kuriais yra kolegiruojama, stabilizuoja deguonies vakansijas. Todėl nuo lantanoidų jonizacijos potencialo priklauso spąstų gylis, kuo jonizacijos potencialas žemesnis tuo stipriau bus traukiamos deguonies vakansijos didinant spąstų gylį. Tai tvirtina pastebėjimas, kad kolegiruojant $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{2+}$ lantanoidais su didesniu jonizacijos potencialu, išliekančiosios liuminescencijos trukmė mažėja [27].

1.4. Įdomūs panaudojimai

Liuminescencinės medžiagos gali būti taikomos kelio ženklams ir ženklinimui, siekiant padidinti jų matomumą vairuotojams ypač tamsiuoju paros metu. Tam tikslui kelias ir kelio ženklai gali būti padengiami SrAl_2O_4 legiruotu Eu^{2+} ir kolegiruotu Dy^{3+} milteliais. Tačiau tokios dangos nėra ilgalaikės, dėl savaiminio susidėvėjimo ir oro sąlygų. Ypatingai didelę įtaką turi vanduo, dėl kurio vyksta fazės degradacija, ko pasekoje prarandama liuminescencija. Šiai problemai išspręsti gali būti naudojama stiklo danga, kas pagerina transporto priemonės šviesos atsispindėjimą nuo ženklo tamsiuoju paros metu, bet jei kelio ženklas yra šlapias, matomumas žymiai pablogėja, dėl skirtingų stiklo ir vandens lašų lūžio rodiklių. Kitas variantas yra LED naudojimas, tačiau tai reikalauja didelės priežiūros ir yra gan brangu. Todėl naujai iškelta idėja yra liuminescencinių $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}, \text{Dy}$ miltelių padengimas organinėmis medžiagomis, kas gali pagerinti miltelių stabilumą ir dispersiškumą tokiose terpėse kaip dažai ar polimerinis rišiklis. Šiai idėjai įgyvendinti buvo išrinkta keleta organinių medžiagų: (3-aminopropil)trietoksisilanas (APTES), 3-(trimetoksisilil)propil metakrilatas (TMSPMA) ir heksadeciltrimetoksisilanas (HDTMS), kurios padengtų fosforo daleles silanizacijos reakcijos metu. Šiai reakcijai vykdyti buvo pasirinkti 2 keliai palyginimui. Vienu atveju reakcija vyko tirpale, kur SrAl_2O_4 milteliai buvo disperguoti su viena iš organinių medžiagų išvardintų anksčiau santykiu 1:10, tada paliekant kolba 10 min atvirame ore, kad drėgmė iš oro inicijuotų silanizacijos reakciją. Po to kolba sandariai uždaroma ir maišoma 48 val., o gauti padengti milteliai surenkami centrifuguojant. Kitu atveju reakcija buvo vykdyta plazmoje pagal 2 paveikslę pavaizduotą schemą. Šioje procedūroje buvo naudojama radijo dažnio argono plazma, kur argonas veikė kaip dujos

nešėjas, tai yra į pačią kamerą patenka argono ir silano dujų mišinys, kuris sąveikauja su mėginio paviršiumi padengiant jį.



2 pav. Miltelių padengimo plazmoje schema [28].

Kad patvirtintų sėkmingą sluoksnio susidarymą buvo atlikta keleta matavimų įskaitant: TEM, SEM, FTIR ir XPS. Taip pat buvo įrodyta, kad padengtų mėginių emisijos intensyvumas nesiskiria nuo nepadengtų, o uždėjus ant mėginio vandens lašą buvo pastebėti kontaktinio kampo žymus padidėjimai, kas įrodo, kad dengti mėginiai yra žymiai blogiau drėkinami vandeniu. Tačiau po mėginių drėkinimo vandeniu, visų mėginių emisija žymiai sumažėjo. Pastebėta, kad mėginiai dengti tirpale po drėkinimo vandeniu pasižymėjo netolygia, taškuotą liuminescencija, kas rodo, kad susidariusi danga yra labai netolygi, tuo metu mėginiai dengti plazmoje pasižymėjo tolygiu per visą plotą emisijos intensyvumo sumažėjimu. Tai įrodo, kad dengimo plazmoje metu susidarė labiau tolygi danga, kuri geriau apsaugo liuminescencinius miltelius nuo vandens poveikio. Atlikus XRD tyrimą po mėginio sąveikos su vandeniu paaiškėjo, kad mėginių fazė pasikeitė į $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ ir tik mėginio dengto HDTMS plazmoje fazė liko SrAl_2O_4 , bet su nedidelėmis $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ priemaišomis, taip pat šio mėginio emisijos intensyvumas sumažėjo mažiau nei 50 %, kai visų kitų intensyvumai sumažėjo apie 90 % [28].

Nuo pat $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ atradimo nemažai pastangų buvo sutelkta į naujų išliekančiąją liuminescencija pasižyminčių medžiagų atradimą, įskaitant išliekančiąją liuminescencija pasižyminčius stiklus. Tokie stiklai buvo gaminami į stiklo lydalą pridodant tam tikrą fosforą, tačiau buvo pastebėta, kad vyksta fosforo tirpimas ir dėl to pablogėja išliekančiosios liuminescencijos savybės. Nustatyta, kad tirpimas priklauso ne tik nuo temperatūros, bet ir nuo stiklo sudėties. Kai $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ yra dedamas į stiklo matricą, yra pastebima žalios spalvos emisija po sužadinimo UV, mėlyna ar balta šviesa. Bet jei $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ dalelės dedamos į $\text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$ kolegizuotą oksifluorofosfatinį stiklą, tai galima matyti žalios spalvos emisiją su 980 nm bangos ilgio sužadinimu. Tai yra pasiekama dėl apkonversijos proceso, naudojant Yb^{3+} ir Tm^{3+} jonų porą: Yb^{3+} absorbuoja 980 nm fotonus, kurie paskui užpildo Tm^{3+} energijos lygmenys per energijos perdavimo mechanizmą. Šis procesas lemia, kad išsiskiria UV/mėlyna šviesa, kuri gali būti panaudota $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ sužadinimui. Geriausiai apkonversija vyksta kristaluose su maža fononų energija, nes maža fononų energija mažina nespinduliuojančių daugiafononų atsipalaidavimą iš viršutinių lygmenų, todėl padidėja apkonversijos proceso efektyvumas. Todėl viename iš straipsnių yra pateikiama CaWO_4 :

Tm^{3+} , Yb^{3+} ir $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ sintezė fosfatiniuose natrio ir kalcio stikluose, kurių sudėtys yra NaPO_3 , NaF ir NaPO_3 , CaF_2 . Liuminescencinės medžiagos buvo sintetinės kietafazės reakcijos metodu ir skirtingi jų kiekiai pridedami į išlydytus fosfatinius stiklus. Gauti fosforai buvo tiriami XRD metodu ir toliau buvo tiriamos jų liuminescencinės savybės. $\text{CaWO}_4: \text{Tm}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ pasižymi mėlynos spalvos emisija sužadinant jį 980 nm spinduliuote. Tiriant šio junginio apkonversijos spektrą buvo pastebėtos 3 pagrindinės smailės ties 450, 475 ir 650 nm. 475 nm smailės intensyvumas yra didžiausias ir didėja didinant Yb kiekį mėginyje, kas patvirtina, kad jis veikia kaip sensitizeris. Tačiau pridedant Yb daugiau nei 25 mol%, dėl koncentracinio gesinimo, emisija smarkiai mažėja. Pridėjus sintetintas liuminescencines medžiagas į stiklus, pastebėta, kad stiklai dalinai praranda savo skaidrumą, ypač Ca stiklas. Yra aiškinama, kad taip galėjo atsitikti dėl stiklo kristalizacijos ar Ca stiklo terminių savybių. Ca stiklas taip pat pasižymi mažesniu išliekančiosios liuminescencijos intensyvumu nei Na stiklas, taip yra dėl mažesnio jo skaidrumo, bet taip pat tam galėjo turėti įtaką liuminescencinių medžiagų skilimas, dėl aukštos temperatūros, kuri lygi 950 °C. Taip pat pastebėta, kad didinant CaWO_4 masės dalį stikle nuo 1,25 iki 2,5 %, yra pastebimas nedidelis išliekančiosios liuminescencijos intensyvumo padidėjimas, bet didinant CaWO_4 masės dalį nuo 2,5 iki 7,5 % šis intensyvumas pradeda mažėti. Taip vyksta dėl didesnio stiklo skaidrumo mažėjimo, dėl kurio mažiau UV spindulių patenka į $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ daleles. Taip pat taip gali būti, dėl pačio stiklo dalelių absorbcijos, ypač Ca stikluose. Atspindėjimo analizė patvirtino hipotezę apie šviesos absorbcija stiklo dalelėmis, o būtent absorbcijos padidėjimą visame regimosios šviesos spektre. Taip pat pastebėta, kad didinant CaWO_4 kiekį stikluose išliekančiosios liuminescencijos trukmė mažėja, taip vyksta dėl 980 nm spinduliuotės išsklaidymo ir galimai dėl didesnio kelio kurį turi nuvykti mėlyna šviesa iki stroncio aluminato dėl išsklaidymo. Išliekančiosios liuminescencijos trukmė taip pat gali mažėti dėl temperatūros kylimo nuo 980 nm spinduliuotės, vykstant termoliuminescencijai, kuri skatina krūvio nešėjų išlaisvinimą iš spąstų ir dėl optiškai stimuliuojamos liuminescencijos. Taip pat nustatyta, kad didinant SrAl_2O_4 kiekį stikle, išliekančiosios liuminescencijos trukmė taip pat mažėja, dėl padidėjusios 980 nm sklaidos. Optimizavus abiejų liuminescencinių medžiagų kiekius stikluose buvo gauti stiklai pasižymintis santykinai stipria žalios spalvos emisija ir išliekančiosios liuminescencijos trukme apie 30 min, atitinkamai į Na stiklą buvo įdėta 2 % SrAl_2O_4 fosforo ir 1,25 % CaWO_4 . Svarbi išvada yra, kad sintetinant ir tiriant tokias sistemas yra labai svarbu atsižvelgti į stiklo skaidrumą ir paviršių, kad juos galima būtų palyginti tarpusavyje [29].

Vienas komercinę sėkmę pasiekęs produktas yra stiklo pagrindo fosforas. Tai yra tam tikras fosforas, pavyzdžiui stroncio aluminatas, kuris yra įvestas į stiklo matricą. Jie yra gaminami sumaišant smulkias stiklo daleles su fosforo milteliais ir toks mišinys yra kaitinamas krosnyje, o vienas iš stroncio aluminatų trūkumų yra tai, kad jie nėra labai stabilūs aukštos temperatūrose. Kaitinant vyksta faziniai pakitimai, dėl kurių gali keistis jų liuminescencinės savybės. Todėl yra atliekami tyrimai apie stroncio aluminatų stabilumą skirtingose temperatūrose, bei ieškomi alternatyvūs būdai gaminant stiklo pagrindo fosforus. Viename iš tokių tyrimų buvo tiriamas $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ stabilumas skirtingose temperatūrose intervale nuo 700 iki 900 °C. Po kaitinimo buvo charakterizuojama fazinė mėginių sudėtis XRD metodu. SrAl_2O_4 yra monoklininės struktūros, tačiau turi fazės perėjimą į heksagoninę struktūrą ties 650 °C, abi jos turi labai mažus XRD smailių skirtumus ir todėl atskirti juos tarpusavyje nėra lengva. Pastebėta, kad didinant temperatūrą didėja dalelių dydis ir junginių kristališkumas, kol pasiekia maksimumą ties 750 °C. Nuo 800 °C yra pastebimos papildomos XRD smailės, kurios nėra priskiriamos SrAl_2O_4 fazei. Toliau didinant temperatūrą atsiranda vis daugiau papildomų smailių ir didėja jų intensyvumas. SEM analizė patvirtino dalelių dydžio pokytį didinant kaitinimo temperatūrą, bei buvo nustatyta, kad keičiasi dalelių forma į labiau netvarkingą su grubiu paviršiumi. Tiriant liuminescencines šių mėginių savybes

buvo pastebėta, kad prieš kaitinimą mėginiai pasižymi emisijos maksimumu ties 520 nm, kas atitinka $4f^6 5d^1 \rightarrow 4f^7$ Eu^{2+} perėjimą. Mėginuose po kaitinimo šio emisijos maksimumo intensyvumas didėja, kol pasiekia maksimalią vertę 750 °C temperatūroje. Po kaitinimo aukštesnėse temperatūrose emisijos intensyvumas mažėjo, dėl priemaišinės fazės ir dėl Eu^{2+} oksidacijos, o taip pat atsirado emisija su maksimumais ties 500 ir 524 nm. Europio (II) jono emisija stipriai priklauso nuo jo cheminės aplinkos, bei nuo Sr/Al santykio matricoje, didinant šį santykį galima gauti emisijos poslinkį link ilgesnių bangos ilgių. Vertinant mėginių išliekančiąją liuminescenciją pastebėta, kad mėginiai pasižymi žalios spalvos švytėjimu, kurios intensyvumas stipriai priklauso nuo kaitinimo temperatūros. Didžiausiu išliekančiosios liuminescencijos intensyvumu pasižymėjo mėginys kaitintas 750 °C temperatūroje, o ties 900 °C švytėjimas visiškai dingo, taip yra dėl stipraus emisijos intensyvumo sumažėjimo ir Eu^{2+} oksidacijos, kadangi Eu^{3+} nepasižymi išliekančiąją liuminescenciją. Tokiu būdu padaryta išvada, kad mišinį iš SrAl_2O_4 : Eu^{2+} , Dy^{3+} miltelių ir stiklo, yra geriausia kaitinti 750 °C temperatūroje [30].

Dažniausiai stroncio aliuminatai yra legiruojami retųjų žemių elementais, tačiau legiravimui gali būti naudojami ir kiti elementai. Įdomus pavyzdys yra legiravimas bismutu. SrAl_4O_7 legiruotas bismutu buvo sintetintas Pechini metodu naudojant citrinos rūgštį ir etilenglikolį. XRD matavimai parodė, kad gryna SrAl_4O_7 fazė gaunama pridedant Bi iki 1 %, o pridedant 2 % atsiranda didelė dalis $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ priemaišos. Tiriant liuminescencines savybes didžiausiu emisijos intensyvumu pasižymėjo mėginys su 0,8 % Bi. Pastebėta, kad emisijos maksimumai stipriai priklauso nuo sužadavimo bangos ilgio. Tyrinėjant emisiją buvo naudotas 270-360 nm sužadavimo intervalas ir pastebėti 3 pagrindiniai maksimumai ties 433 nm, 512 nm ir 710 nm, kur pirmieji du yra linę persikloti. Esant sužadavimo spinduliuotei nuo 320 iki 360 nm dominuoja 512 nm emisijos maksimumas, kai sužadavimo spinduliuotė yra 280-300 nm, emisijos maksimumas ties 433 nm atsiskiria ir yra gerai matomas. 710 nm emisijos maksimumas tampa intensyviausiu ties 280 nm sužadavimo spinduliuote. Įdomu tai, kad šiame mėginyje emisija atsiranda dėl Bi^{3+} bei Bi^{2+} jonų. Pastarasis yra atsakingas už 710 nm, raudonos spalvos emisiją, o likę du emisijos maksimumai atsiranda dėl Bi^{3+} . Bi^{2+} jonas nėra stabilus lyginant su Bi^{3+} , tačiau gali būti stabilizuotas šarminių žemių fluoridais, sulfatais, boratais, fosfatais ar aliuminatais. Šiame tyrime taip pat pavyko patvirtinti, kad Bi^{2+} jonai gali būti sužadunami rentgeno spinduliuotė ir kaitinant rodė emisiją su maksimumu ties 710 nm [3]. Šis tyrimas yra labai geras skirtingų liuminescencijos tipų pavyzdys.

Šiuolaikiniame pasaulyje yra labai plačiai naudojamos LED lemputės, tačiau jų gamyba turi savo problemų, o ypač baltų LED gamyba. Yra keletas būdų gauti baltą šviesą ir vienas iš jų yra RGB sistema, kur yra naudojamos 3 lemputės, raudona, žalia ir mėlyna. Problemos esmė yra raudonos šviesos fosforų gamyboje, kadangi daugumos junginių raudonos spalvos emisijos intensyvumas yra žymiai mažesnis už kitų spalvų emisijas. Taip pat žmogaus akies jautrumas įvairioms spalvoms yra skirtingas ir deja raudonai spalvai jis toli ne pats didžiausias. Būtent todėl naujų medžiagų pasižymi raudonos spalvos liuminescencija paieškos yra labai aktualios. Norėdami išspręsti šią problemą, viena grupė mokslininkų atliko tyrimą legiruojant SrAl_4O_7 trivalenčiu chromu ir keturvalenčiu manganu, kurie kaip tik pasižymi raudonos spalvos liuminescencija. Mėginiai buvo sintetinti zolių gelių savaiminio užsiliepsnojimo metodu, o po šios reakcijos kaitinami krosnyje. Buvo atlikti keli kaitinimai šiose temperatūrose: 900, 1000, 1100, 1200, 1300 ir 1400 °C, siekiant rasti geriausias SrAl_4O_7 fazės formavimosi sąlygas. Vertinant mėginių fazės grynumą XRD metodu tik kaitinti prie 1100 °C mėginiai pasižymėjo gryna faze [31]. Tiksliai tokio tipo mėginių struktūra yra ginčytinas klausimas, kadangi yra teiginių, kad raudonos spalvos liuminescencija CaAl_4O_7 : Mn yra gaunama, dėl iškreiptų oktaedrinų Mn^{4+} vietų pakeičiant Ca vietas [32]. Kiti teigia, kad Mn^{4+} jono dydis yra panašus į Al^{3+} , todėl užims jo vietas, o ne gerokai didesnio Ca^{2+} jono vietas [33]. Tačiau

matuojant atstumus tarp atomų buvo pastebėta, kad manganui yra daug palankiau užimti stroncio vietą, kadangi aplink stroncio atomą yra 7 deguonies atomai, todėl užėmus manganui stroncio vietą, jis gali koordinuotis su deguonies atomais sudarant oktaedrinę struktūrą, tas pats galioja ir Cr^{3+} jonui. Tuo metu aliuminio pozicija turi tetraedrinę struktūrą, kuri chromui ir manganui nėra palankios, o kiti deguonies atomai yra per toli 3,38-3,44 Å atstumu. Tiriant $\text{SrAl}_4\text{O}_7:0,0005\text{Cr}^{3+}$ liuminescencines savybes buvo gautos 3 sužadavimo smailės ties 330, 420 ir 560 nm, iš kurių paskutinė pasižymi didžiausiu intensyvumu. Šio mėginio emisijos maksimumas yra ties 693 nm, bet egzistuoja dar pora plačiajuosčių, mažo intensyvumo emisijos smailių. Verta paminėti, kad tokios sužadavimo ir emisijos juostos yra tipinės Cr^{3+} jonams stipriuose kristaliniuose laukuose skirtingiems oksidų junginiams. Tuo metu $\text{SrAl}_4\text{O}_7:0,0005\text{Mn}^{4+}$ mėginys turėjo dvi sužadavimo smailes ties 313 ir 455 nm, iš kurių pirmoji yra intensyviausia. Analogiškai šis mėginys turėjo dvi emisijos smailes ties 653 ir 670 nm, iš kurių pirmoji yra intensyviausia. Nepaisant šių duomenų buvo pastebėta, kad abiejų mėginių emisija smarkiai padidėja pakaitinus mėginius iki 1400 °C, nors dėl to ir didėja SrAl_2O_4 priemaiša [31].

Šiais laikais populiarėja nauji informacijos saugojimo būdai todėl yra nemažai tyrimų šioje srityje. Viename iš tyrimų buvo tyrinėjama galimybė optiškai saugoti informaciją naudojant boro stiklą legiruotą Pb^{2+} su $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$. Sintezė vyko kietafazės reakcijos metodu, kur visi pradiniai reagentai buvo sumaišomi ir pastatomi į krosnį su anglimi, kad susidarytų redukcinė atmosfera. Gautas stiklas buvo išlietas ant pakaitinto plieno ir vėliau poliruotas. Geriausiomis fotoluminescencijos savybėmis pasižymėjo mėginys be švino. Pastebėta, kad Pb^{2+} pridėjimas padėjo sukurti daugiau gilių spąstų kristaluose, kurių energija pakito nuo 0,77 iki 1,07 eV ir 0,97-1,47 eV. Tačiau išliekančiosios liuminescencijos trukmė legiruojant švinu smarkiai sumažėjo nuo 1500 min, mėginiui be švino, iki 30 s mėginiui su 1 % Pb^{2+} ir 1000 min mėginiui su 0,001 % Pb^{2+} . Tai galėjo atsitikti dėl smarkių kristalinės gardelės pokyčio ir atlikus XPS analizę buvo pastebėta, kad Pb^{2+} jonai pakeitė Al^{3+} jonus SrAl_2O_4 struktūroje. Pb^{2+} jono spindulys yra 119 pm, o Al^{3+} yra 54 pm. Dėl tokio pakeitimo atsirado didesnė deguonies vakansijų koncentracija, dėl ko mėginių reakcija į fotostimuliuojama liuminescenciją smarkiai padidėjo. Pastebėta, kad sužadinant mėginių elektronus UV spinduliuote, jie gali patekti į gilius spąstus iš kurių nebegali išeiti kambario temperatūroje, o gali būti išlaisvinti tik pakaitinus mėginius arba apšvitinus juos 980 nm lazeriu. Tokiu būdu informacija fotonu pavidalu gali būti įrašoma į šį stiklą ir nuskaitoma su 980 nm lazeriu arba kaitinant. Nustatyta, kad ši įrašyta informacija išlieka daugiau nei 24h laikant mėginius visiškoje tamsoje ir pradeda švytėti apšvitinus mėginius 980 nm lazeriu [34]. Tokią savybę be informacijos saugojimo galima būtų naudoti apsaugai nuo padirbimo.

2. EKSPERIMENTINĖ DALIS

2.1. Medžiagos ir aparatūra

Sintezei naudotos šios medžiagos: Al_2O_3 (NanoDur) 99,5 % AlfaAesar, $\text{SrCO}_3 \geq 99,9$ % Sigma-Aldrich, H_3BO_3 99,8 % CarlRoth, Eu_2O_3 99,99 % Tailorlux, Dy_2O_3 99,99 % Tailorlux.

Produktų struktūrai analizuoti buvo naudojamas Rigaku MiniFlex II difraktometras, naudojant $\text{Cu K}\alpha$ spinduliuotę, matavimo greitis $10^\circ/\text{min}$ (žingsnio dydis $0,01^\circ$), duomenys renkami 2θ intervale nuo 10° iki 70° .

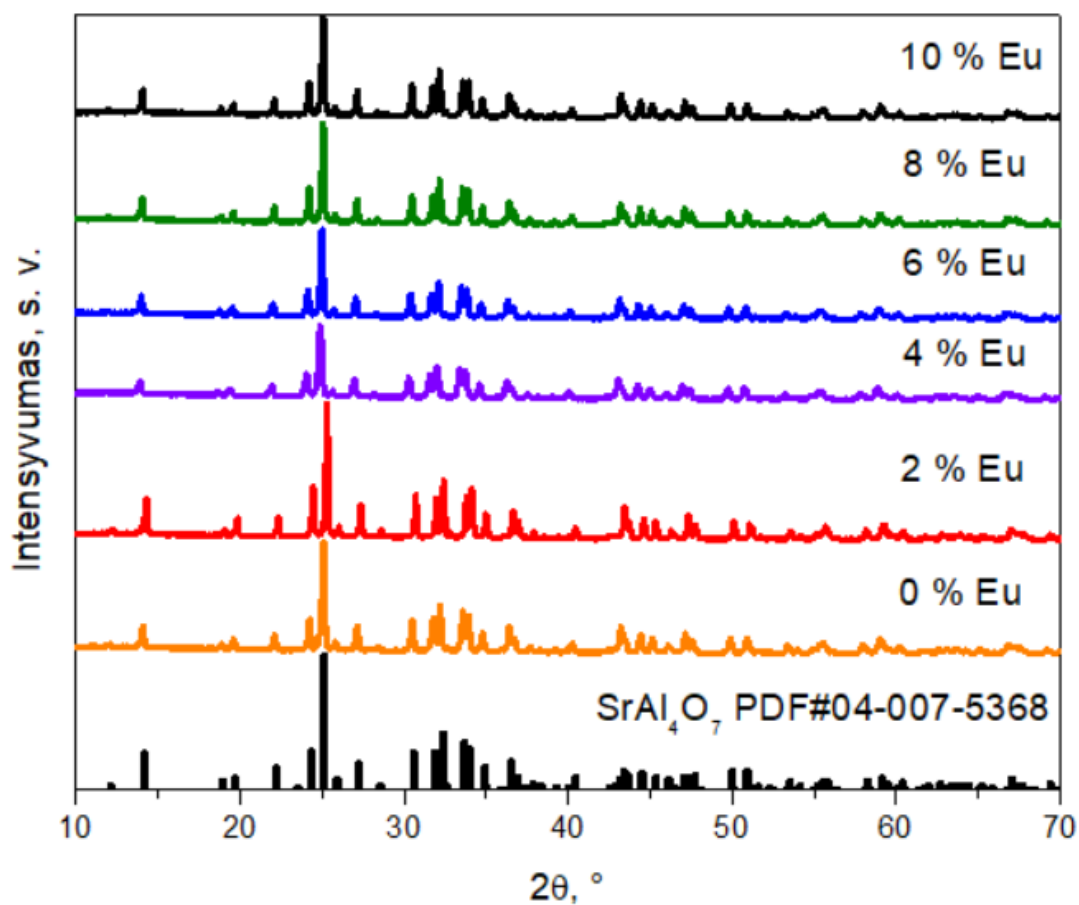
Produktų liuminescencinėms savybėms, o tai yra emisijos, sužadavimo spektrams ir išliekančiosios liuminescencijos trukmei, tirti buvo naudojamas Edinburgh Instruments FLS980 spektrofotometras su 450 W galios ksenono (Xe) išlydžio lempa ir fotodaugintuvu Hamamatsu R928P.

2.2. Kietfazė sintezė

Kiekviena iš serijų yra sudaryta iš 5 arba 6 mėginių su skirtingomis Eu^{2+} ir Dy^{3+} koncentracijomis. Ruošiant mėginius pradžiai visi pradiniai reagentai, kurie yra stroncio karbonatas, aliuminio oksidas, boro rūgštis, europio (III) oksidas ir disprozio (III) oksidas, buvo pasverti analizinėmis svarstyklėmis ir įdėti į agatinę grustūvę, kurioje buvo smulkinami ir trinami pridėjus keletą lašų acetono sudarant dispersinę sistemą geresniam sumaišymui. Acetonui išgaravus mišiniai yra perdedami į tiglius ir statomi į kvarcinio vamzdžio krosnį, kurioje yra palaiptai kaitinami pagal nustatytą programą iki 950°C , leidžiant per krosnį azoto 95 % ir 5 % vandenilio mišinio srautą. Pasibaigus krosnies programai ir jai atvėsus, visi mėginiai buvo dar kartą smulkinami agatinėje grustūvėje. Tada buvo tikrinama mėginių fazinė sudėtis rentgeno spinduliu difraktometru ir patvirtinus gryną SrAl_4O_7 fazę pereinama prie liuminescencijos analizės spektrofotometru.

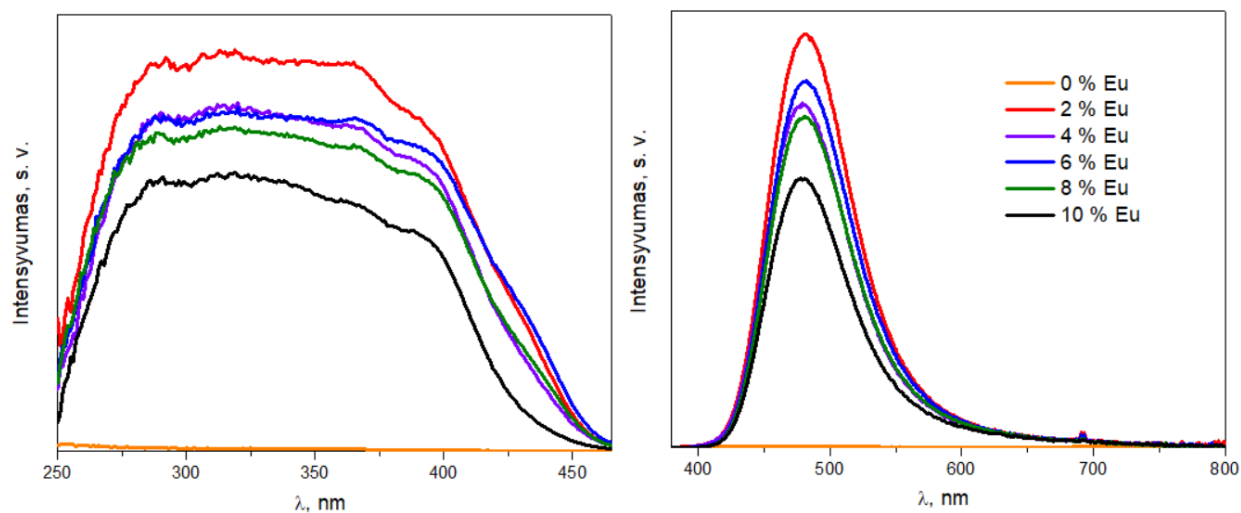
3. REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS

3.1. SrAl_4O_7 su skirtinga Eu^{2+} koncentracija



3 pav. SrAl_4O_7 legiruoto skirtingomis Eu^{2+} koncentracijomis difraktogramos.

3 paveiksle yra pavaizduotos SrAl_4O_7 su skirtingomis europio koncentracijomis difraktogramos, kuriose galime matyti, kad visų mėginių fazės gavosi grynos ir net 10 % Eu pridėjimas neturėjo įtakos fazės formavimuisi. Kadangi legiruojant yra mažinamas Sr kiekis mėginyje, yra nustatyta, kad sumažinus stroncio kiekį daugiau nei 15 % atsiranda fazinės priemaišos [13].



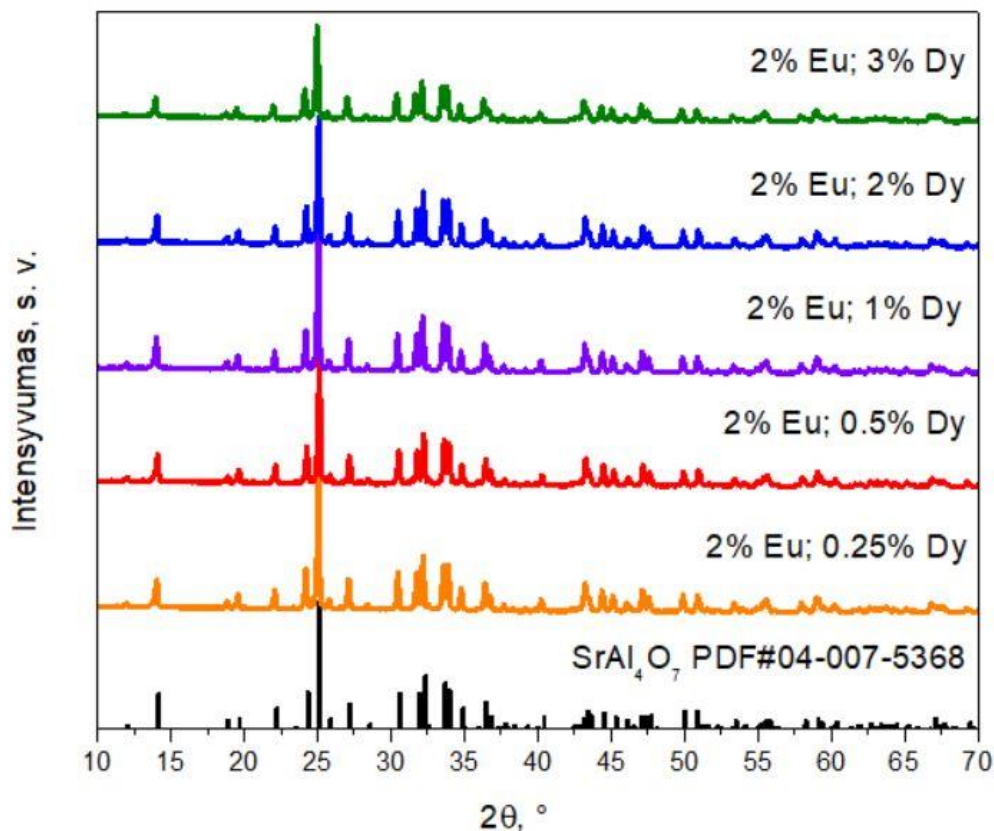
4 pav. SrAl₄O₇ legiruoto skirtingomis Eu²⁺ koncentracijomis sužadavimo ($\lambda_{em}=330$ nm) ir emisijos ($\lambda_{ex}=480$ nm) spektrai.

4 paveiksle yra pavaizduoti, mėginių su skirtinga europio koncentracija, sužadavimo ir emisijos spektrai. Emisijos spektruose stebima viena plati smailė nuo 420 iki 600 nm, kurios maksimumas ties 480 nm. Tokia emisija būdinga Eu²⁺ jonams, kur vyksta f-d elektronų šuoliai. Ištirtoje serijoje didžiausiu intensyvumu pasižymėjo 2 % europio legiruotas mėginys, o toliau didinant legiravimo koncentraciją emisijos intensyvumas palaipsniui mažėja, dėl pasireiškiančio koncentracinio gesinimo. Analogiška situacija stebima ir sužadavimo spektruose – čia taip pat matoma plati spektro juosta su maksimumu ties 330 nm. Didžiausiu sužadavimo intensyvumu pasižymi mėginys su 2 % europio, o didinant legiravimo koncentraciją intensyvumai mažėja. Tuo metu literatūroje yra stebimas emisijos maksimumas ties 490 nm [13, 15].

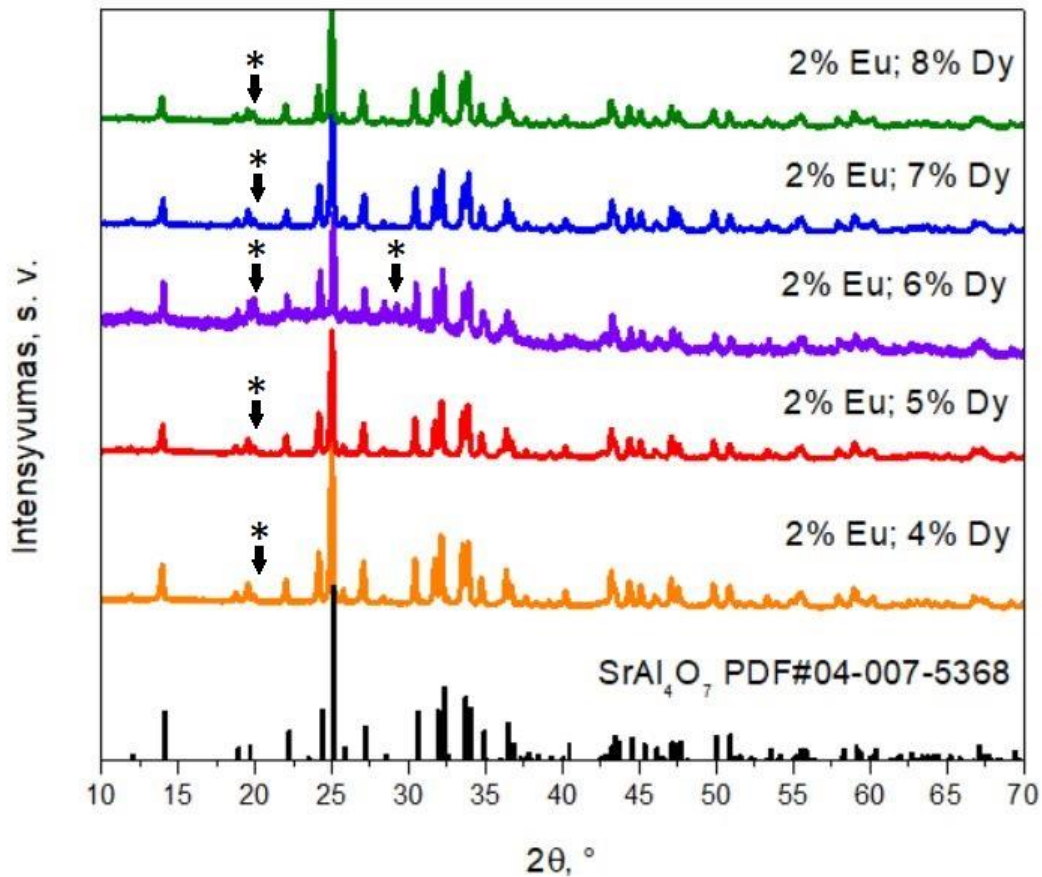
Kadangi mėginys su 2 % europio pasižymėjo geriausiu sužadavimu ir emisija, visos sekančios sintezės ir tyrimai kolegijuojant SrAl₄O₇: Eu disproziu buvo atliktos naudojant 2 % europio koncentraciją.

3.2. SrAl_4O_7 su 2 % Eu^{2+} ir skirtingomis Dy^{3+} koncentracijomis

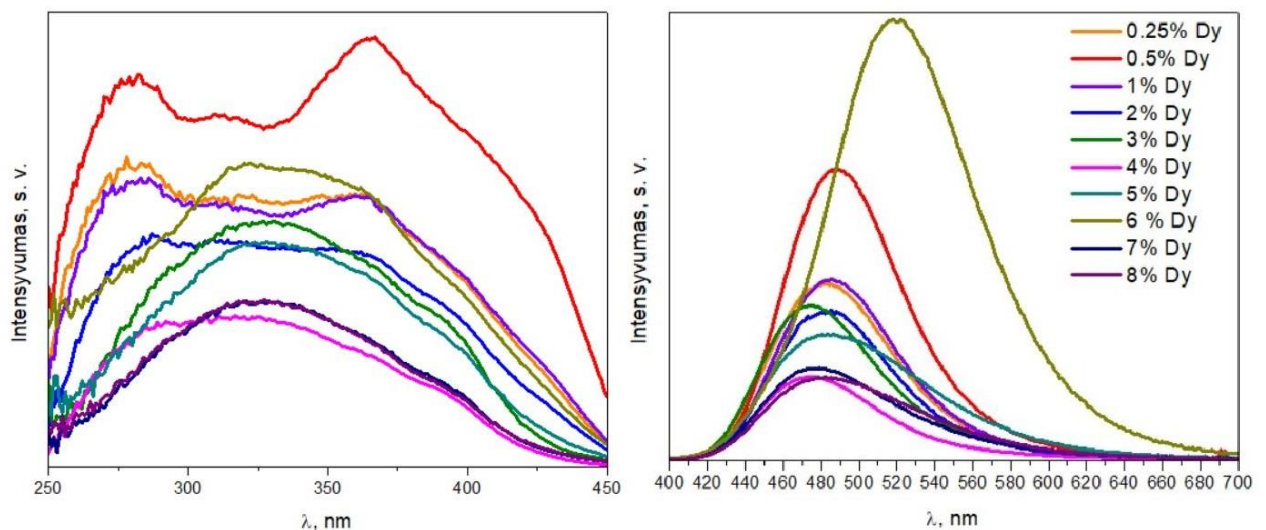
5 ir 6 paveiksluose matome sintetintų mėginių difraktogramas su vienoda europio koncentracija, kuri yra lygi 2 %, ir skirtingomis disprozio koncentracijomis. Mėginių su disprozio koncentracijomis iki 3 % fazė yra gryna, o visuose likusiuose, pradedant nuo 4 %, atsiranda papildomos smailės, kurios rodo priemaišų atsiradimą. Priemaišinės SrAl_2O_4 fazės smailės yra pažymėtos žvaigždute.



5 pav. SrAl_4O_7 su 2 % Eu^{2+} ir skirtinga Dy^{3+} koncentracija difraktograma.



6 pav. SrAl_4O_7 su 2 % Eu^{2+} ir skirtinga Dy^{3+} koncentracija difraktograma, žvaigždute pažymėta priemaišinė SrAl_2O_4 fazė.

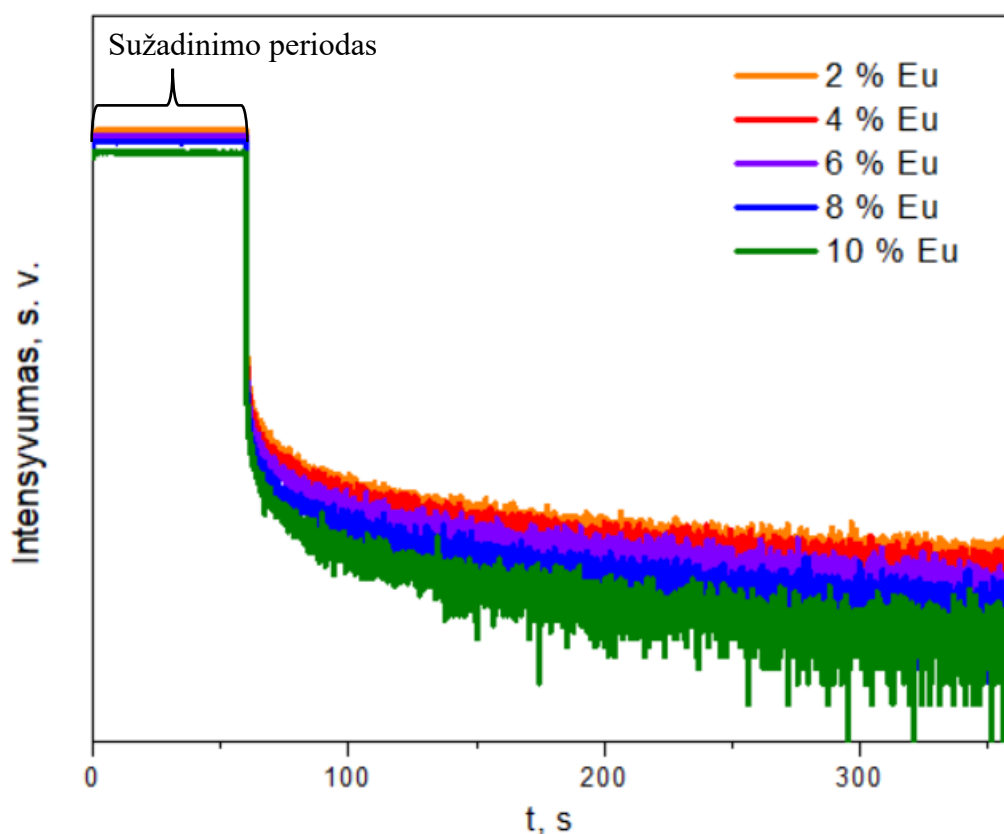


7 pav. SrAl_4O_7 legiruoto 2 % Eu^{2+} ir skirtingomis Dy^{3+} koncentracijomis sužadavimo ($\lambda_{\text{em}}=480$ nm) ir emisijos ($\lambda_{\text{ex}}=330$ nm) spektrai.

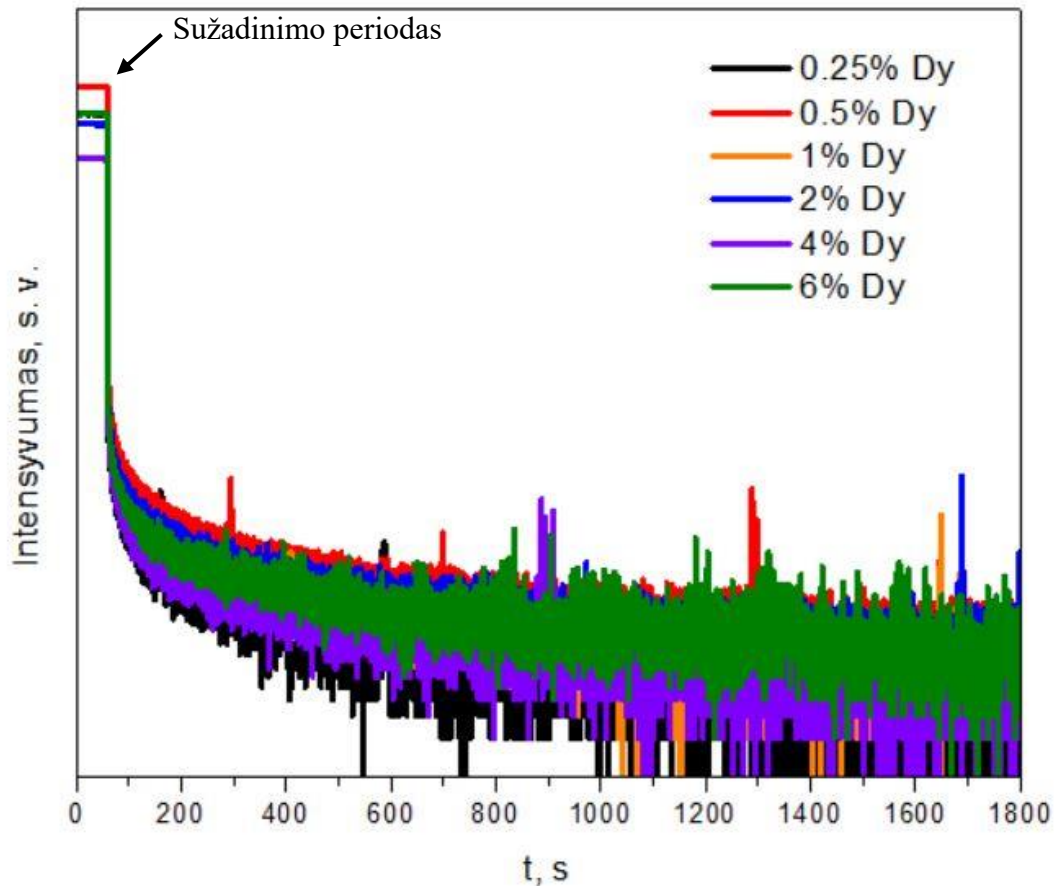
7 paveiksle matome mėginių su 2 % europio ir skirtingomis disprozio koncentracijomis sužadavimo ir emisijos spektrus. Mėginys su 0,5 % disprozio pasižymi didžiausiu sužadavimo intensyvumu, turint 2 pagrindinius maksimumus ties 280 ir 365 nm, tuo metu kitų mėginių intensyvumai yra išsidėstę chaotiškai be tam tikro nuoseklaus dėsningumo. 0,25 % ir 1 % Dy mėginių pagrindiniai maksimumai yra ties 280 ir 360 nm, o visų kitų mėginių smailės yra labai išplatėjusios,

ir jų maksimumai yra vidutiniškai ties 320 nm. Žiūrėdami į emisijos spektrą galime pastebėti, kad visų mėginių, išskyrus 3 ir 6 % disprozio, emisijos maksimumai yra ties 488 nm. Mėginys su 6 % Dy pasižymi didžiausiu emisijos intensyvumu ir turi emisijos poslinkį ties 520 nm. Literatūros šaltiniuose emisija ties 520 nm yra pastebima $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ mėginiuose [5, 30, 35-38], o atlikti 6 % Dy mėginio XRD matavimai parodė, kad jame yra SrAl_2O_4 priemaiša. 0,5 % Dy mėginys yra didžiausią emisijos intensyvumą turintis grynos SrAl_4O_7 fazės mėginys. Literatūroje yra teigiama, kad kolegiruojant $\text{SrAl}_4\text{O}_7: \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ jonais, emisijos maksimumas pasislenka, tačiau skirtingi šaltiniai gauna poslinkį link skirtingų bangos ilgių, pavyzdžiui 475 nm [13] ir 495 nm [15]. Įdomus reiškinys, kad mėginys su 3 % disprozio taip pat turi emisijos spektro poslinkį ties 475 nm, kas sutampa su literatūroje pateiktu emisijos maksimumu [13]. Deja šių poslinkių priežastys nėra aiškios ir reikalauja papildomų tyrimų.

3.3. Išliekančiosios liuminescencijos analizė



8 pav. SrAl_4O_7 legiruoto skirtingomis Eu^{2+} koncentracijomis išliekančiosios liuminescencijos trukmės.



9 pav. SrAl₄O₇ legiruoto 2 % Eu²⁺ ir skirtingomis Dy³⁺ koncentracijomis išliekančiosios liuminescencijos trukmės.

8 ir 9 paveiksluose yra sintetintų mėginių išliekančiosios liuminescencijos trukmės grafikai, kuriose yra pažymėtas 60 s sužadavimo periodas. Taikant šiems grafikams eksponentinę žemiau nurodytą lygtį buvo apskaičiuotos pusėjimo trukmės kiekvienam iš mėginių, kurios yra pavaizduotos 1 lentelėje.

$$y = y_0 + Ae^{-x/t}$$

- Čia:
- y – intensyvumas laiko momentu t
 - y₀ – pradinis intensyvumas
 - A – amplitudė
 - x – gesimo laiko konstanta
 - t – gesimo laikas

Atsižvelgiant į 1 lentelėje pavaizduotas mėginių pusėjimo trukmes buvo nustatyta, kad mėginiuose be disprozio, didinant europio kiekį didėja išliekančiosios liuminescencijos trukmė. Nepaisant to, kad mėginio su 10 % Eu emisijos intensyvumas yra žemiausias, tačiau jo išliekančiosios liuminescencijos trukmė yra ilgiausia tarp mėginių legiruotu tik europiu. Toks reiškinys yra stebimas, nes 10 % europio mėginio pradinio intensyvumo vertė yra mažiausia, todėl jo emisija išliekančiosios liuminescencijos metu lėčiau pasiekia pusės jo pradinės intensyvumo vertės. Tuo metu mėginiuose, kurie buvo kolegiuoti disproziumu matome išliekančiosios liuminescencijos trukmės didėjimą iki 0,5 % koncentracijos, o toliau išliekančiosios liuminescencijos trukmė mažėja. Tai vyksta dėl

koncentracinio gesinimo, tai yra toliau mėginiai yra per daug legiruoti. Atitinkamai mėginys su 2 % Eu ir 0,5 % Dy pasižymėjo ilgiausia išliekančiosios liuminescencijos trukmę.

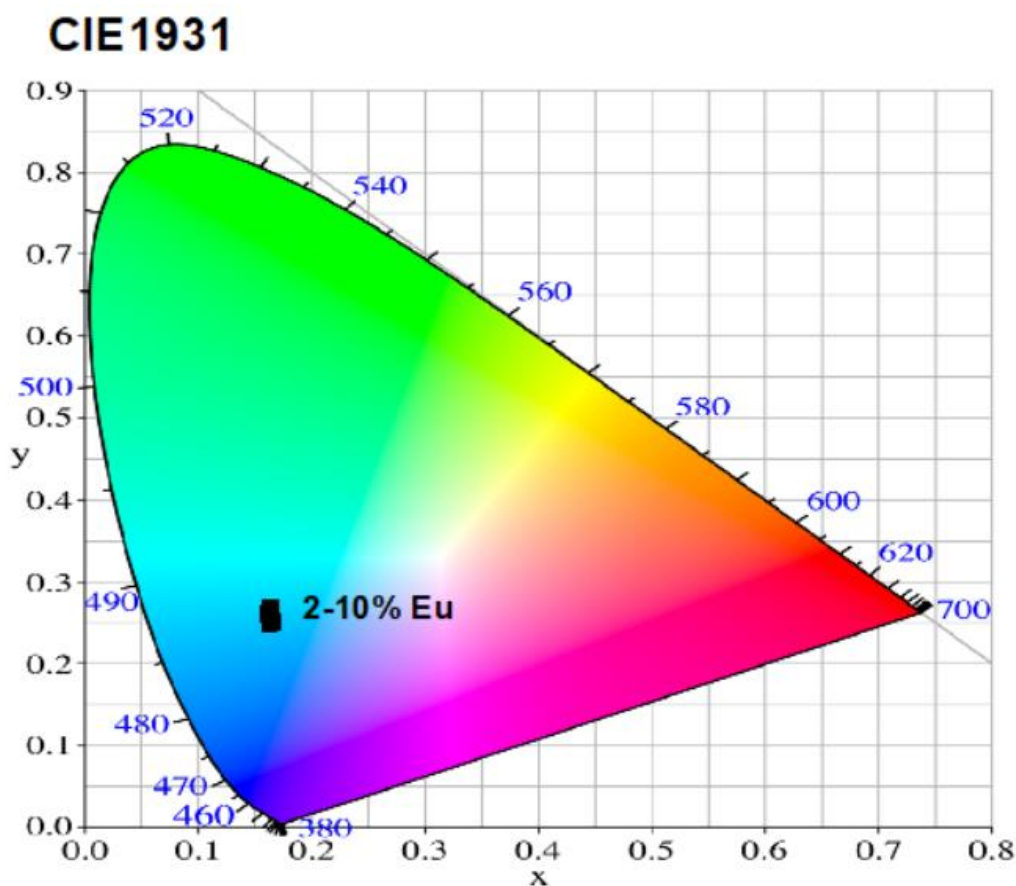
1 lentelė

SrAl₄O₇: Eu ir SrAl₄O₇: Eu, Dy mėginių išliekančiosios liuminescencijos pusėjimo trukmės

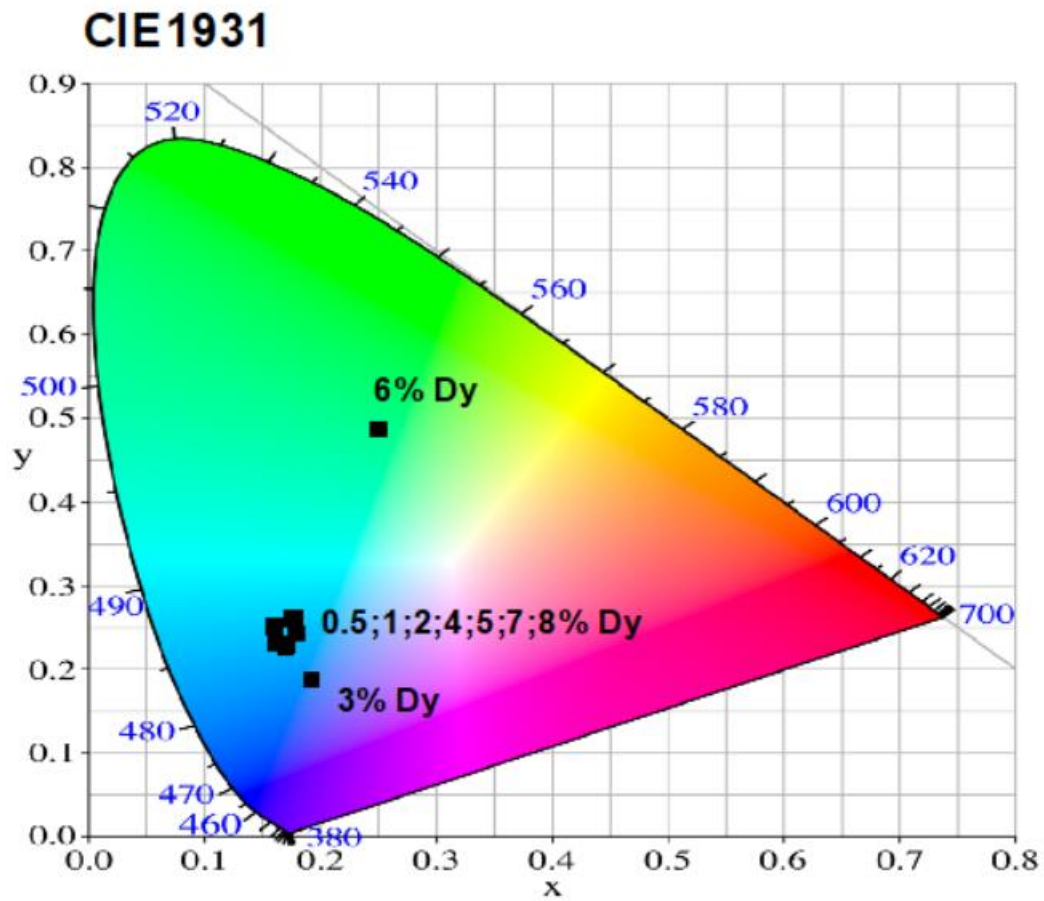
Eu konc., %	$t_{1/2}$, s	Dy konc., %	$t_{1/2}$, s
2	47.27063	0,25	64.25922
4	47.76265	0,5	65.8147
6	47.81401	1	64.61718
8	48.05659	2	64.37528
10	48.75808	4	62.07479
		6	58.14448

3.4. CIE 1931 spalvinės koordinatės

Iš gautų emisijos spektrų buvo apskaičiuotos spalvinės koordinatės pažymėtos 10 ir 11 paveikslėliuose, CIE 1931 spalvinėse diagramose. 10 paveikslėlyje galime matyti mėginių su skirtinga europio koncentracija ir jų spalvinės koordinatės yra labai panašios, išsidėsčiusios žaliai mėlynoje spalvos srityje. 11 paveikslėlyje matome mėginių su 2 % Eu ir skirtingomis Dy koncentracijomis. Mėginys su 6 % Dy yra žaliajoje spalvos srityje, o visi kiti yra labai panašūs ir išsidėstę, kaip ir mėginiai tik su europiu, žaliai mėlynoje spalvos srityje.



10 pav. Sintetintų stroncio aluminatų su skirtingomis Eu koncentracijomis spalvinė diagrama CIE1931.



11 pav. Sintetintų stroncio aluminatų su 2 % Eu ir skirtingomis Dy koncentracijomis spalvinė diagrama CIE1931.

IŠVADOS

1. Sėkmingai pavyko sintetinti grynafazius SrAl_4O_7 legiruotus europiu ir kolegiruotus disproziu mėginius kietafazės reakcijos metodu. Fazinis grynumas buvo patvirtintas XRD metodu.
2. Nustatyta europio koncentracija pasižyminti geriausiu sužadinimo ir emisijos intensyvumu yra 2 %, kurių maksimumai yra atitinkamai 330 nm ir 480 nm. Tolimesniems tyrimams kolegiruojant mėginius disproziu buvo naudota 2 % europio koncentracija.
3. Tiriant mėginių su disproziu liuminescencines savybes, didžiausiu emisijos intensyvumu pasižymėjo mėginys su 6 % Dy, kurio sužadinimo ir emisijos maksimumai yra atitinkamai ties 330 nm ir 520 nm, tačiau jo išliekančiosios liuminescencijos trukmė yra mažiausia, o tuo metu ilgiausia išliekančiosios liuminescencijos trukmė ir didžiausiu sužadinimo intensyvumu pasižymėjo mėginys su 0,5 % Dy, turintys du pagrindinius sužadinimo maksimumus ties 280 ir 365 nm ir emisijos maksimumą ties 488 nm, taip pat šio mėginio emisijos intensyvumas yra antroje vietoje po mėginio su 6 % Dy.
4. Pagal gautus emisijos spektrus buvo apskaičiuotos spalvinės koordinatės ir pavaizduotos CIE 1931 diagramoje. Visi mėginiai yra žaliai mėlynoje srityje, išskyrus mėginius su 3 ir 6 % disprozio, kurie yra atitinkamai mėlynoje ir žalioje srityje.

SANTRAUKA

VILNIAUS UNIVERSITETAS CHEMIJOS IR GEOMOKSLŲ FAKULTETAS

Aleksej Mackevič

Europiu ir disprozių kolegiuoto vienfazio SrAl₄O₇ liuminescencinių savybių tyrimas

Sėkmingai susintetintos kelios serijos grynafazių SrAl₄O₇ mėginių legiruotų skirtingais Eu²⁺ ir Dy³⁺ jonų kiekiais kietafazės reakcijos metodu pastoviam azoto ir vandenilio dujų sraute, vamzdinėje kvarco krosnyje. Fazės grynumas buvo nustatytas XRD metodu, o liuminescencines savybės tyrinėtos spektrofotometru. Visi europiu legiruoti mėginiai turi emisijos maksimumą ties 480 nm, 10 % Eu koncentracijos mėginys pasižymėjo ilgiausia išliekančiosios liuminescencijos trukmę lyginant su kitais legiruotais europiu mėginiais, tačiau 2 % europio koncentracija pasižymėjo geriausiu emisijos intensyvumu, todėl buvo pasirinkta visiems kolegiuotiems disprozių mėginiams. Mėginys su 2 % Eu ir 6 % Dy turėjo emisijos poslinkį, bei pasižymėjo didžiausiu emisijos intensyvumu ir maksimumu ties 520 nm, tačiau jo išliekančiosios liuminescencijos trukmė yra mažiausia, o mėginys su 2 % Eu ir 0,5 % Dy pasižymėjo ilgiausia išliekančiosios liuminescencijos trukme ir emisija, kurios maksimumas yra ties 480 nm. Pagal gautus duomenis buvo paskaičiuotos ir pavaizduotos spalvinės koordinatės CIE 1931 spalvinėje diagramoje.

SUMMARY

VILNIUS UNIVERSITY FACULTY OF CHEMISTRY AND GEOSCIENCES

Aleksej Mackevič

Investigation of luminescent properties of monophasic SrAl₄O₇ doped with europium and codoped with dysprosium

Synthesis of monophasic SrAl₄O₇ doped with varying Eu²⁺ and codoped with Dy³⁺ ions was successful by solid state reaction method in a constant flow of nitrogen and hydrogen gas mixture in a quartz tube furnace. Purity of phase was estimated by XRD method and their luminescence properties were investigated using a spectrophotometer. All europium doped samples have an emission peak at 480 nm. 10 % Eu sample has the longest persistent luminescence duration comparing to other Eu doped samples but 2 % europium sample has the highest emission intensity so that was the chosen europium concentration for all dysprosium codoped samples. Sample codoped with 6 % of dysprosium has the highest emission intensity and an emission shift to 520 nm but the shortest persistent luminescence duration. While sample with 0.5 % Dy has the longest persistent luminescence duration and an emission peak at 480 nm. Using the acquired data colour coordinates for the sample were calculated and displayed on CIE 1931 colour diagram.

LITERATŪROS ŠARAŠAS

- [1] Y. Lu, L. Chen, Q. Zhang, B.A. Goodman, W. Deng, D. Xiong, S. Xu, Luminescence and microstructural characteristics of Eu₂O₃-doped SrAl₂O₄ single crystals, *Journal of Luminescence*, 253 (2023), <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2022.119472>.
- [2] P. Kumar Litoriya, S. Kurmi, A. Verma, Structural, optical, morphological and photoluminescence properties of SrAl₂O₄: Dy by using urea fuel combustion method, *Materials Today: Proceedings*, 66 (2022) 2044-2049, <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.05.487>.
- [3] M. Puchalska, P. Bolek, K. Kot, E. Zych, Luminescence of Bi³⁺ and Bi²⁺ ions in novel Bi-doped SrAl₄O₇ phosphor, *Optical Materials*, 107 (2020), <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2020.109999>.
- [4] S. Gültekin, S. Yıldırım, O. Yılmaz, İ.Ç. Keskin, M.İ. Katı, E. Çelik, Structural and optical properties of SrAl₂O₄: Eu²⁺/Dy³⁺ phosphors synthesized by flame spray pyrolysis technique, *Journal of Luminescence*, 206 (2019) 59-69, <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2018.10.011>.
- [5] I. Bite, G. Krieke, A. Zolotarjovs, K. Laganovska, V. Liepina, K. Smits, K. Auzins, L. Grigorjeva, D. Millers, L. Skuja, Novel method of phosphorescent strontium aluminate coating preparation on aluminum, *Materials & Design*, 160 (2018) 794-802, <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2018.10.021>.
- [6] K. Van den Eeckhout, P.F. Smet, D. Poelman, Persistent Luminescence in Eu²⁺-Doped Compounds: A Review, *Materials*, 3 (2010) 2536-2566, <https://doi.org/10.3390/ma3042536>.
- [7] R. Lazău, R. Ianoș, C. Păcurariu, A. Căpraru, Comparative study on SrAl₂O₄ formation using different approaches, *Ceramics International*, 48 (2022) 13271-13276, <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.01.205>.
- [8] X.R. F. Clabau, S. Jobic, P. Deniard, M.H. Whangbo, A. Garcia, and, T.L. Mercier, Mechanism of Phosphorescence Appropriate for the Long-Lasting Phosphors Eu²⁺-Doped SrAl₂O₄ with Codopants Dy³⁺ and B³⁺, *Chem. Mater*, 17 (2005) 3904-3912, <https://doi.org/10.1021/cm050763r>.
- [9] M. Misevicius, Synthesis, Structural Characterization and Optical Properties of Selected Strontium Aluminates, *Daktaro disertacija*, (2016),
- [10] F.F. Mickae'l Capron, Dominique Massiot, and Andre' Douy, Sr₄Al₁₄O₂₅: Formation, Stability, and ²⁷Al High-Resolution NMR Characterization, *Chem. Mater*, 15 (2003) 575-579, <https://doi.org/10.1021/cm0213265>.
- [11] X. Wang, Z. Wang, B. Song, Q. Jiang, H. Hou, L. Long, L. Xu, L. Xia, Performance improvement of Sr₄Al₁₄O₂₅:Mn⁴⁺ red emission phosphor via Na⁺ doping, *Journal of Alloys and Compounds*, 937 (2023), <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.168346>.
- [12] S. Kadyan, S. Singh, S. Sheoran, A. Samantilleke, B. Mari, D. Singh, Synthesis, luminescent and structural characteristics of Sr₄Al₁₄O₂₅:Eu²⁺ and Sr₄Al₁₄O₂₅:Eu²⁺, RE³⁺ (RE = Nd, Dy) long persistent nanophosphors for solid state lighting, *Optik*, 204 (2020), <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2019.164159>.
- [13] M. Misevicius, J. Pinkas, V. Balevicius, Solid-state synthesis and luminescence of europium doped and co-doped with dysprosium SrAl₄O₇, *Journal of Alloys and Compounds*, 820 (2020), <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.153110>.
- [14] M. Puchalska, High enhancement of Eu³⁺ luminescence in SrAl₄O₇ phosphor by means of charge compensation with Na⁺ ions, *Optical Materials*, 72 (2017) 452-458, <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2017.05.045>.
- [15] A.N. Yerpude, S.J. Dhoble, Combustion synthesis of rare earth activated and co-activated SrAl₄O₇ green long lasting phosphors, *Optik*, 127 (2016) 4217-4221, <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2016.01.040>.
- [16] L. Hu, P. Wang, M. Zhao, L. Liu, L. Zhou, B. Li, F.H. Albaqami, A.M. El-Toni, X. Li, Y. Xie, X. Sun, F. Zhang, Near-infrared rechargeable "optical battery" implant for irradiation-free photodynamic therapy, *Biomaterials*, 163 (2018) 154-162, <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2018.02.029>.
- [17] D.C. Rodríguez Burbano, E.M. Rodríguez, P. Dorenbos, M. Bettinelli, J.A. Capobianco, The near-IR photo-stimulated luminescence of CaS:Eu²⁺/Dy³⁺-nanophosphors, *J. Mater. Chem. C*, 2 (2014) 228-231, <https://doi.org/10.1039/c3tc31909a>.

- [18] Y.A. T. Matsuzawa, N. Takeuchi, Y. Murayama, A New Long Phosphorescent Phosphor with High Brightness, $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$, *Journal of The Electrochemical Society*, 143 (1996), <https://doi.org/10.1149/1.1837067>.
- [19] S.T. H. Takasaki, T. Hanada, Long-lasting afterglow characteristics of Eu, Dy codoped $\text{SrO-Al}_2\text{O}_3$ phosphor, *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 322 (1996),
- [20] K. Korthout, K. Van den Eeckhout, J. Botterman, S. Nikitenko, D. Poelman, 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*, 84 (2011), <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.84.085140>.
- [21] J. Ueda, T. Nakanishi, Y. Katayama, S. Tanabe, Optical and optoelectronic analysis of persistent luminescence in Eu^{2+} - Dy^{3+} codoped SrAl_2O_4 ceramic phosphor, *physica status solidi c*, 9 (2012) 2322-2325, <https://doi.org/10.1002/pssc.201200299>.
- [22] V. Vitola, D. Millers, K. Smits, I. Bite, A. Zolotarjovs, The search for defects in undoped SrAl_2O_4 material, *Optical Materials*, 87 (2019) 48-52, <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2018.06.004>.
- [23] J. Xu, S. Tanabe, Persistent luminescence instead of phosphorescence: History, mechanism, and perspective, *Journal of Luminescence*, 205 (2019) 581-620, <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2018.09.047>.
- [24] J.H. H.J. Aitasalo T., Lastusaari M., Niittykoski J., Mechanisms of persistent luminescence in Eu^{2+} , RE^{3+} doped alkaline earth aluminates, *Journal of Luminescence*, 94-95 (2001) 59-63,
- [25] P. Dorenbos, Mechanism of Persistent Luminescence in Eu^{2+} and Dy^{3+} Codoped Aluminate and Silicate Compounds, *Journal of The Electrochemical Society*, 152 (2005), <https://doi.org/10.1149/1.1926652>.
- [26] F. Clabau, X. Rocquefelte, S. Jobic, P. Deniard, M.-H. Whangbo, A. Garcia, T. Le Mercier, On the phosphorescence mechanism in $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{2+}$ and its codoped derivatives, *Solid State Sciences*, 9 (2007) 608-612, <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2007.03.020>.
- [27] X.R. F. Clabau, T. Le Mercier, P. Deniard, S. Jobic, and, M.H. Whangbo, Formulation of phosphorescence Mechanisms in Inorganic Solids Based on a New Model of Defect Conglomeration, *Chem. Mater*, 18 (2006) 3212-3220, <https://doi.org/10.1021/cm052728q>.
- [28] X. An, Z. Liu, Y. Hu, Amphiphobic surface modification of electrospun nanofibrous membranes for anti-wetting performance in membrane distillation, *Desalination*, 432 (2018) 23-31, <https://doi.org/10.1016/j.desal.2017.12.063>.
- [29] E. Santos Magalhães, A. Sedda, B. Bondzior, S. Vuori, D. Van der Heggen, P.F. Smet, M. Lastusaari, L. Petit, Glass-based composites comprised of $\text{CaWO}_4 : \text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$ crystals and $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ phosphors for green afterglow after NIR charging, *Ceramics International*, (2023), <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.01.155>.
- [30] J.K. V. Loryuenyong, W. Nakhong, W. Klinjan, A. Buasri, The temperature-dependent structural and optical properties of SrAl_2O_4 -based phosphor, *Materials Science and Engineering*, 965 (2020), <https://doi.org/10.1088/1757-899X/965/1/012028>.
- [31] V. Stadnik, V. Hreb, A. Luchechko, Y. Zhydachevskyy, A. Suchocki, L. Vasylechko, Sol-Gel Combustion Synthesis, Crystal Structure and Luminescence of Cr^{3+} and Mn^{4+} Ions in Nanocrystalline SrAl_4O_7 , *Inorganics*, 9 (2021), <https://doi.org/10.3390/inorganics9120089>.
- [32] P. Li, M. Peng, X. Yin, Z. Ma, G. Dong, Q. Zhang, J. Qiu, Temperature dependent red luminescence from a distorted Mn^{4+} site in $\text{CaAl}_4\text{O}_7 : \text{Mn}^{4+}$, *Opt Express*, 21 (2013) 18943-18948, <https://doi.org/10.1364/OE.21.018943>.
- [33] S.X. Liu, F.B. Xiong, H.F. Lin, X.G. Meng, S.Y. Lian, W.Z. Zhu, A deep red-light-emitting phosphor $\text{Mn}^{4+} : \text{CaAl}_4\text{O}_7$ for warm white LEDs, *Optik*, 170 (2018) 178-184, <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2018.05.127>.
- [34] P. Li, Y. Tian, F. Huang, L. Lei, M. Cai, S. Xu, J. Zhang, Highly efficient photostimulated luminescence of Pb^{2+} doped $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ borate glass for long-term stable optical information storage, *Journal of the European Ceramic Society*, 42 (2022) 5065-5073, <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2022.05.033>.

- [35] Z. Chen, Y. Zhu, M. Ge, Effect of red emitting fluorescent pigment on fluorescent color of SrAl₂O₄:Eu²⁺,Dy³⁺ phosphors, *Journal of Rare Earths*, 35 (2017) 247-253, [https://doi.org/10.1016/s1002-0721\(17\)60907-4](https://doi.org/10.1016/s1002-0721(17)60907-4).
- [36] J. Li, J. Wang, Y. Yu, Y. Zhu, M. Ge, Preparation and luminescence properties of rare-earth doped fiber with spectral blue-shift: SrAl₂O₄:Eu²⁺,Dy³⁺ phosphors/triarylsulfonium hexafluoroantimonate based on polypropylene substrate, *Journal of Rare Earths*, 35 (2017) 530-535, [https://doi.org/10.1016/s1002-0721\(17\)60944-x](https://doi.org/10.1016/s1002-0721(17)60944-x).
- [37] J. Nance, T.D. Sparks, Comparison of coatings for SrAl₂O₄:Eu²⁺,Dy³⁺ powder in waterborne road striping paint under wet conditions, *Progress in Organic Coatings*, 144 (2020), <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2020.105637>.
- [38] B. Walfort, N. Gartmann, J. Afshani, A. Rosspointner, H. Hagemann, Effect of excitation wavelength (blue vs near UV) and dopant concentrations on afterglow and fast decay of persistent phosphor SrAl₂O₄:Eu²⁺,Dy³⁺, *Journal of Rare Earths*, 40 (2022) 1022-1028, <https://doi.org/10.1016/j.jre.2021.07.014>.

PADĖKA

Baigiamojo darbo autorius norėtų nuoširdžiai padėkoti visiems, prie tyrimo įgyvendinimo prisidėjusiems: ypatingai šio darbo vadovui doc. dr. Martynui Misevičiui už visapusišką pagalbą atliekant tyrimus ir rengiant baigiamąjį darbą, prof. dr. Artūriui Katelnikovui už pagalbą atliekant tyrimus su spektrofotometru, magistrantui Danieliui Garifulinui už didelį palaikymą, diskusijas ir patarimus atliekant baigiamąjį darbą.