



**VILNIAUS UNIVERSITETAS
CHEMIJOS IR GEOMOKSLŲ FAKULTETAS
CHEMIJOS / GEOMOKSLŲ INSTITUTAS
NEORGANINĖS CHEMIJOS KATEDRA**

**Artūras Harnik
Chemija
Magistro baigiamasis darbas**

**LiAlGeO₄ ir LiYGeO₄ sintezė kietų fazių metodu ir
liuminescencijos tyrimas**

Darbo vadovas
dr. Martynas Misevičius

Vilnius 2022



**VILNIUS UNIVERSITY
FACULTY OF CHEMISTRY AND GEOSCIENCES
INSTITUTE OF CHEMISTRY / GEOSCIENCES
INORGANIC CHEMISTRY DEPARTMENT**

**Artūras Harnik
Chemistry
Master's thesis**

**Solid-State Synthesis and Luminescence Study of LiAlGeO_4
and LiYGeO_4**

Scientific adviser
dr. Martynas Misevičius

Vilnius 2022

TURINYS

ĮVADAS.....	4
1. LITERATŪROS APŽVALGA.....	5
1.1 Liuminescencija ir liuminescencinės medžiagos.....	5
1.2 Fotoliuminescencija ir jos panaudojimas praktikoje	7
1.3 Matricos ir aktyvatoriai	8
1.4 Europio liuminescencijos panaudojimas praktikoje	11
1.5 LiYGeO_4 ir LiAlGeO_4 struktūra.....	11
1.6 LiYGeO_4 ir LiAlGeO_4 sintezės metodai.....	12
1.7 Bismuto liuminescencija.....	12
2. DARBO METODIKA	13
2.1 Medžiagos ir tirpalai.....	13
2.2 LiYGeO_4 kietafazė sintezė	13
2.2 LiAlGeO_4 kietafazė sintezė	13
2.3 LiYGeO_4 ir LiAlGeO_4 struktūros ir liuminescencijos tyrimai	14
3. REZULTATAI.....	14
3.1 Susintetintų LiYGeO_4 miltelių struktūros tyrimas	14
3.2 Susintetintų LiAlGeO_4 miltelių struktūros tyrimas	17
3.3 Susintetintų LiAlGeO_4 dalelių SEM tyrimas.....	18
3.4 Susintetintų $\text{LiYGeO}_4:\text{Bi}$ ir $\text{LiAlGeO}_4:\text{Bi}$ miltelių liuminescencinių savybių tyrimai.....	21
3.5 Susintetintų $\text{LiAlGeO}_4:\text{Eu}$ miltelių liuminescencinių savybių tyrimai	22
IŠVADOS.....	26
LITERATŪROS SĄRAŠAS.....	27
SANTRAUKA	29
SUMMARY	30

ĮVADAS

Per visą žmonijos istoriją buvo ištirta labai daug cheminių junginių, daugelis iš kurių rado savo panaudojimą įvairiose srityse. Viena iš gana seniai atrastų ir ištirtų junginių klasių – liuminescenciniai junginiai, įgauna vis daugiau populiarumo ir šie junginiai yra vis dažniau naudojami: šviestuvuose, termometruose, lempose, televizoriuose, ir t.t. Liuminescencinės medžiagos yra įdomios tuo, kad išspinduliuoja šviesą. Liuminescencija įvyksta dėl įvairių priežasčių, pvz.: cheminės reakcijos, elektrinės energijos, atominių judesių arba kristalinės struktūros įtempimo, todėl skiriama įvairių tipų liuminescencija: chemiliuminescencija, elektroliuminescencija, radioluminescencija ir t.t., bet svarbiausia iš jų yra fotoluminescencija, nes yra perspektyviausia ir turi daugiausia panaudojimų. Fotoluminescencija – tai medžiagos absorbuotų fotonų emisija. Kai medžiaga yra sužadinama tam tikro bangos ilgio spinduliuote, ji yra konvertuojama ir išspinduliuojama kaip kito bangos ilgio šviesa. Kokio bangos ilgio šviesa bus išspinduliuota (mažesnio ar didesnio už naudojama sužadinimui) priklausys nuo tuo ar junginys yra aukštyvertis ar žemynvertis.

Tam, kad vyktų liuminescencija junginio sudėtyje turi būti aktyvatoriaus. Aktyvatoriumi dažnai yra naudojami kai kurių pereinamosios grupės metalų arba lantanoidų jonai. Didelį susidomėjimą moksle kelia būtent lantanoidai, nes jie pasižymi gana unikaliomis savybėmis: siauros ir ryškios emisijos smailės, gali ilgai išlikti sužadintoje būsenoje ir priklausomai nuo lantanoido galima lengvai keisti emisijos smailių bangos ilgį. Siekiant susintetinti fosforą pigiau ir padidinti jo liuminescencijos intensyvumą yra naudojamos matricos, kurios legiruojamos arba į kurias įterpiama aktyvatoriaus jonų.

Liuminescencinės medžiagas galima sintetinti įvairiais metodais, bet norint gauti didesnės reakcijų išeigas, sumažinti sintezės trukmę ir naudojamų reagentų/aparatūros kainą yra dažnai naudojamas kietų fazių sintezės metodas. Kietų fazių metodas – sintezės metodas, kai kietos medžiagos reaguoja iškaitinant jas aukštos temperatūroje be tirpiklių ir gaunamas stabilus produktas.

Darbo tikslas:

Susintetinti grynus LiYGeO_4 ir LiAlGeO_4 ir ištirti jų liuminescencinės savybės.

Uždaviniai:

Susintetinti vienfazius LiYGeO_4 ir LiAlGeO_4 mėginius kietafazių reakcijų metodu;

Paruošti seriją $\text{LiAlGeO}_4:\text{Eu}$ mėginių su 0,5%, 1%, 2%, 4%, 8% ir 16% Eu;

Įvertinti gautų mėginių liuminescencinės savybės: sužadinimo ir emisijos spektrus, gesimo trukmes ir kvantinius našumus.

1. LITERATŪROS APŽVALGA

1.1 Liuminescencija ir liuminescencinės medžiagos

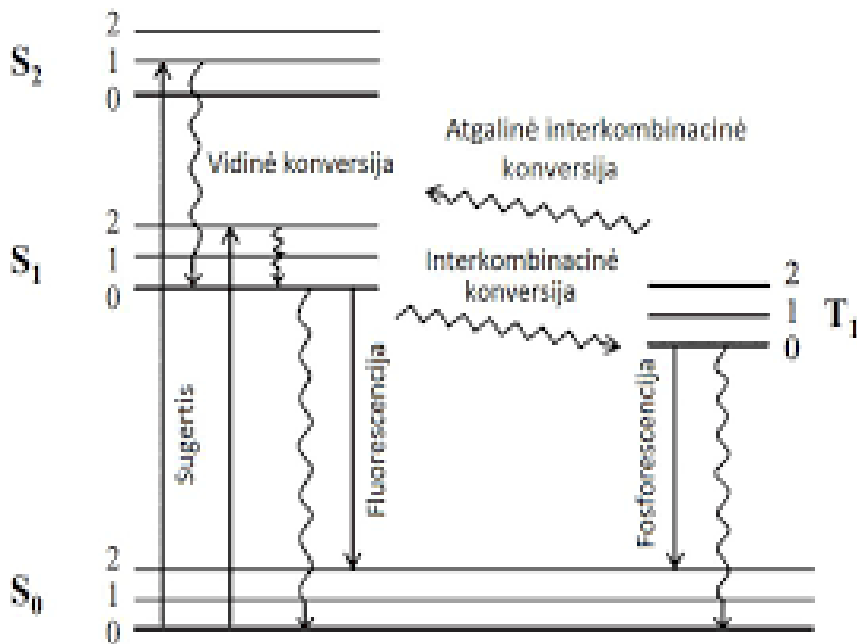
Liuminescencinės medžiagos yra medžiagos paverčiančios patekusį energijos srautą į elektromagnetinės bangos ultravioletinėje (UV), regimojoje ar infraraudonojoje spektro dalyje. Šis reiškinys skiriasi nuo emisijos kurią sukelia juodojo kūno terminė emisija. Liuminescuojančios medžiagos yra vadinamos fosforais. Yra daug įvairių energijos šaltinių kurie gali stimuliuoti liuminescenciją, pagal tai skiriami liuminescencijos tipai (1 lentelė).

1 lentelė. Liuminescencijos tipai

Liuminescencijos tipas	Sužadinimas	Akronimas
Fotoluminescencija	UV ar regimosios šviesos fotonai	PL
Radioluminescencija	Rentgeno, gama spinduliai, įkrautos dalelės	RL
Katodoluminescencija	Elektronų srautas	CL
Elektroluminescencija	Elektrinis laukas	EL
Termoluminescencija	Šiluma	TSL
Optinė/foto-stimuluota liuminescencija	Regimosios šviesos/IR fotonai	OSL,PSL

Fotoluminescencija, kur sužaditimui naudojama UV ar regimoji šviesa, dažnai naudojama medžiagos grynumo nustatymui, fluorescencinėse ir kieto kūno lempose. Radioluminescencija sužaditimui naudoja jonizuojančią spinduliuotę ir yra pritaikoma scintiliatoriuose radioaktyvių dalelių detekcijai. Katodoluminescencija sužaditimui naudoja elektronų srautą. Elektroluminescencija sužaditimui naudoja vidinių elektronų susidūrimą elektriniame lauke ir taikoma skystų kristalų ekranuose ir šviesą emituojančiuose dioduose [1].

Fotoluminescencija kartais skirstoma į du tipus: fluorescencija ir fosforescencija. Šių procesų schemas pavaizduotos 1 paveiksle.



1 pav. Fluorescencijos ir fosforescencijos mechanizmai [2]

Fluorescencija tai reiškinys kai medžiagos nustoja emituoti šviesą iš karto nutraukus sužadinimą, o fosforescencija yra kai medžiagos dar kažkurį laiką emituoja šviesą, net nutraukus sužadinimą. Fluorescencija įvyksta, kai molekulės, atomo ar nanostruktūros ramybės būsenos elektronas sužadintas iki aukštesnės kvantinės būsenos atsipalaiduoja iki savo pagrindinės būsenos išspinduliuodamas šviesos fotoną. Fluorescencijos lygtis (tinka organinėms molekulėms) yra (1-2) [3,4]:

$$S_0 + h\nu_{\text{ex}} \rightarrow S_1, \quad (1)$$

kur S - singletas, $h\nu_{\text{ex}}$ - fotono energija sužadinimui, S_0 - pradinė singleto būseną, S_1 - sužadinta singleto būseną

$$S_1 \rightarrow S_0 + h\nu_{\text{em}} + Q, \quad (2)$$

kur $h\nu_{\text{em}}$ - išspinduliuojama fotono energija, Q - šiluma

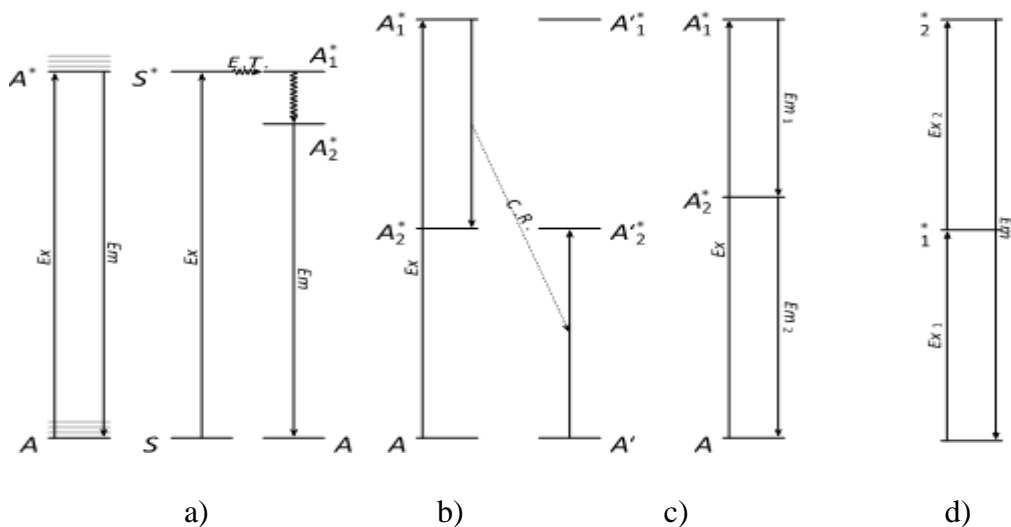
Fosforescencijos metu, elektronas sužadintas fotonais pereina į aukštesnės energijos būseną didėjant multiplėtiškumui. Šioje būsenoje jam yra įmanomi tik draudžiami perėjimai kuriais jis gali grįžti prie būsenos su mažesnę energija. Šie perėjimai, kaip ir pats fosforescencijos procesas, yra kinetiškai nepalankūs todėl vyks lėčiau už fluorescenciją. Fosforescencijos lygtis (tinka organinėms molekulėms) yra (3) [5,6]:

$$S_0 + h\nu_{\text{ex}} \rightarrow S_1 \rightarrow T_1 \rightarrow S_0 + h\nu_{\text{em}}, \quad (3)$$

kur T - tripletas, T_1 - sužadinta tripleto būseną

1.2 Fotoluminescencija ir jos panaudojimas praktikoje

Labai dažnai fotoluminescencijos procesas tai nėra tik aktyvatoriaus šviesos absorbcija ir emisija (2 pav. a)), nes galimi yra ir kiti atvejai. Kitas jonas gali irgi sugerti energija, pereiti į sužadintą būseną ir perduoti tą energiją aktyvatoriui (2 pav. b)). Ypatingas energijos perdavimo būdas yra kryžminė relaksacija (2 pav. c)), kur pradinėje sistemoje prarandama energija pereinant į žemesnę būseną A_2^* , o kitoje sistemoje išgaunama energija pereinant į aukštesnę būseną A_2^* . Kryžminė relaksacija gali įvykti tarp tų pačių jonų arba tarp skirtingų, kurie turi dvi poras energetinių lygmenų atskirtų tuo pačiu kiekiu energijos [7]. Kai relaksacija iš sužadintos būsenos įvyksta keliais žingsniais, keletas mažesnės energijos fotonų yra išspinduliuojami (2 pav. d)). Šis procesas vadinamas kvantiniu skaidymu ir leidžia liuminescencijos centrui pasiekti kvantinį našumą didesnį negu 100%. Priešingas procesas yra apkonversija arba aukštyvertė liuminescencija kai daugiau nei vienas fotonas absorbuojami ir išspinduliuojamas vienas didesnės energijos fotonas (2 pav. e)) [8].



2 pav. Fotoluminescencijos mechanizmų supaprastintas vaizdas [8]. a) Aktyvatoriaus sužadinimas ir emisija; b) energijos pernaša; c) kryžminė relaksacija; d) kvantinis skaidymas; e) apkonversija. A parodo aktyvatoriaus energetinius lygmenys, S- sensibilizatorius, E_x - sužadavimo energijos perėjimai, E_m - emisija, E.T.- energijos pernaša, C.R.- kryžminė relaksacija, žvaigždutė (*) parodo sužadintą būseną.

Vienas iš galimų praktinių fotoluminescencijos pritaikymų yra vienasieniuose anglies nanovamzdeliuose (SWCNT), kuriuos galima būtų pritaikyti jutikliuose, biologinėms žymėms ir optoelektronikoje. SWCNT gali būti efektyviais šviesos sugertuvais ir skleidėjais, nes iš tyrimų atliktų vakuume, jie turi tiesiogines draustinės juostas. Teisingai paruošti SWCNT yra geri šviesos skleidėjai su dideliu kvantiniu našumu. Kadangi daug išorinių faktorių turi įtakos į SWCNT fotoluminescenciją, jie gali būti gana perspektyvūs ateityje ir gali būti naudojami anksčiau minėtose srityse [9].

Kitas svarbus fotoluminescencijos panaudojimas yra puslaidininkių charakterizavimui. Energijos kiekis kurį išspinduliuoja mėginys gali būti panaudotas draustinės energijos juostos pločiui nustatyti, kas galėtų padėti charakterizuoti puslaidininkius. Tai reiškia, kad apšvietus junginį su tam tikro bangos ilgio spinduliuotę galima nustatyti ne tik jo kvantinį našumą, bet ir jo grynumą [10].

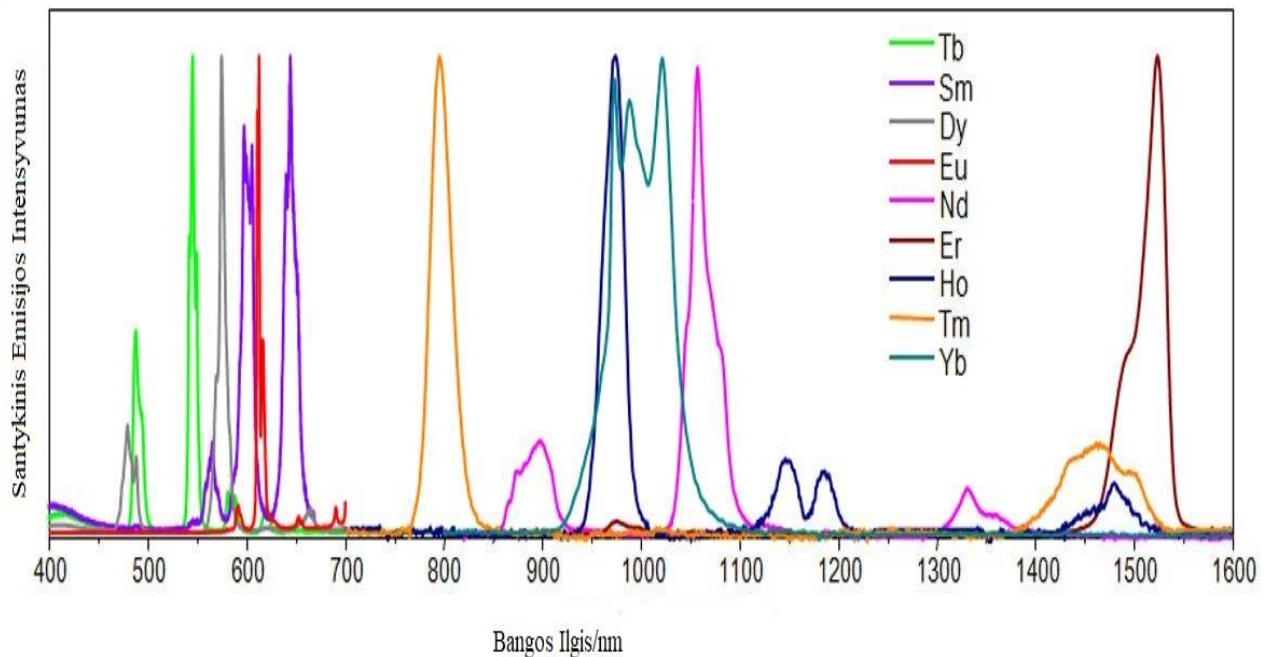
Be to, fotoluminescencija gali būti taikoma ne tik grynumo nustatymui, bet ir faktorių įtakojančių medžiagos sudėtį ir savybes nustatymui. Kadangi junginio sudėtis, liuminescencija ir kitos savybės gali kisti kintant temperatūrai, slėgiui, pH ir t.t., tai galima iširti junginio atsparumą įvairioms aplinkos sąlygoms, struktūros pokyčių šiose sąlygose ir gauti bendrą vaizdą apie galima junginio pritaikymą įvairiose srityse [11].

1.3 Matricos ir aktyvatoriai

Junginio optinės savybės kinta ne tik keičiant aktyvatorių, bet ir keičiant matricą. Taip yra dėl to, kad keičiama aktyvatorių supanti aplinka ir tai yra tik viena iš priežasčių kam yra naudojamos matricos liuminescenciniams junginiams [12]. Norint stebėti intensyvią liuminescenciją lantanoidų jonais legiruotoje medžiagoje, yra reikalingos matricos. Taip yra todėl, kad lantanoidams yra būdingas koncentracinis liuminescencijos gesinimas (kryžminė relaksacija dėl arti esančių identiškų lantanoidų jonų), kuris sumažina liuminescencijos intensyvumą ir didina gesinimo tikimybę mažinant kvantinį našumą. Įveikti šią problemą padeda būtent matricos. Matricos naudojamos tam, kad būtų galima padidinti junginio kovalentiškumą ir sumažinti koncentracinį gesinimą. Junginio kovalentiškumas padidėja, nes elektronai išsidėsto plačiau, kas sumažina sąveiką tarp jų. Koncentracinis gesinimas sumažėja, nes lantanoidų katijonai pakeičia tik dalį matricos katijonų. Matricos taip pat pakeičia junginio kristalinį lauką kas įtakoja junginio spalvą. Lantanoidų matricoms tinka oksidai, fluoridai ir fosfatai su žema fononinė energija [12,13]. Vis daugiau dėmesio pritraukia būtent oksidai dėl savo cheminio, fotocheminio stabilumo, gerų mechaninių savybių ir žemos fononinės energijos. Šios savybės didina junginių liuminescencijos intensyvumą, mažina gesinimo tikimybę (kas didina kvantinį našumą). Iš visų tiriamų oksidų labai mažai iširti yra LiYGeO_4 ir LiAlGeO_4 , todėl vis daugėja šiems junginiams atliekamų tyrimų kiekis. Keli atlikti tyrimai $\text{LiYGeO}_4:\text{Eu}$, $\text{LiYGeO}_4:\text{Bi}$ ir $\text{LiAlGeO}_4:\text{Cr}$ rodo, kad keičiant aktyvatorių labai smarkiai pakinta emisijos smailių padėtys. $\text{LiYGeO}_4:\text{Bi}$ pasižymi emisija UV srityje, $\text{LiYGeO}_4:\text{Eu}$ ir $\text{LiAlGeO}_4:\text{Cr}$ raudonų bangų emisijos diapazone. Kadangi atlikta labai mažai tyrimų susijusių su šiais junginiais, tai kol kas trūksta duomenų šių matricų liuminescencinių savybių apibūdinimui.

Liuminescencinėms medžiagoms taip pat yra reikalingi aktyvatoriai, kurie ir sukelia medžiagos liuminescencija. Tam dažnai yra naudojami pereinamųjų grupių metalų arba lantanoidų jonai. Daug dėmesio kelia ypač lantanoidų liuminescencija dėl savo siaurų ir ryškių emisijos smailių ir tai, kad lengvai galima keisti emisijos smailių bangos ilgį keičiant lantanoidus. Šios lantanoidų savybės kyla dėl dalinai užpildytų 4f orbitalių, $5s^2$ ir $5p^6$ orbitalių ekranavimo efekto ir dėl Laporte-draudžiamųjų elektronų perėjimų [12,13]. 3 pav. parodo didžiąją dalį energetinių lygmenų kilusių iš 4fn konfigūracijų kaip f(n) trivalenčiams jonams. 3 pav. juostų plotis kristalinio lauko energijos tarpo dydį, kuris yra labai mažas lyginant su pereinamosios grupės metalais [12].

Dažniausiai kaip aktyvatoriai yra naudojami Eu, Dy, Tb ir Sm, priklausomai nuo norimų sužadavimo ir emisijos bangų ilgio. Europis yra naudojamas legiravimui lazeriuose ir kituose optoelektroninėse įrenginiuose $2+$ ir $3+$ jonų pavidale. Europio oksidas (Eu_2O_3) naudojamas kaip raudonas fosforas televizoriuose ir fluorescencinėse lempose [16]. Dar vienas svarbus europio panaudojimas yra eurų banknotuose [17]. Europiu legiruotas itrio vanadatas yra naudojamas komerciškai kaip raudonas fosforas televizoriuose, o europiu legiruoti plastikai turi panaudojimą lazeriuose [18]. 4 pav. matome kaip skiriasi lantanoidų liuminescencija priklausomai nuo naudojamo lantanoido jono.



4 pav. Lantanoidų jonų liuminescencijos emisijos spektrai [19]

1.4 Europio liuminescencijos panaudojimas praktikoje

Vienas iš potencialių europio panaudojimų yra kaip liuminescencinės nanodalelės, kurios gali būti panaudotos biomedicinoje. Europiu aktyvuotos nanodalelės pasižymi stabilesne liuminescencija, ilgesnę gesimo trukmę ir ryškesnėmis, bei siauresnėmis emisijos smailėmis negu kvantiniai taškai. Europiu aktyvuotų nanodalelių liuminescencijai turi įtakos gardelės simetriškumas, metalo nanodalelės, metalo jonai, kvantiniai taškai, paviršinio aktyvumo medžiagos, morfologija, defektai, antenos efektas ir temperatūra. S. S. Syamchand ir kitų [20] atliktame tyrime kalbama apie savybes kuriomis pasižymi europiu aktyvuotos nanodalelės ir jų panaudojimus.

Naujai susintetintas fosforas $\text{La}_8\text{Ba}_2(\text{Si}_4\text{P}_2\text{O}_{22}\text{N}_2)\text{O}_2:\text{Eu}^{2+}/\text{Ce}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$, taip pat potencialiai turi galimybę rasti savo pritaikymą šviesą emituojančiuose dioduose (LED). Tiriamasis junginys turi aukštą absorbciją artimajame-UV regione ir 496nm bangos ilgio emisija kurios pusplotis siekia 55nm, kas yra labai panašu į komerciškai naudojamo

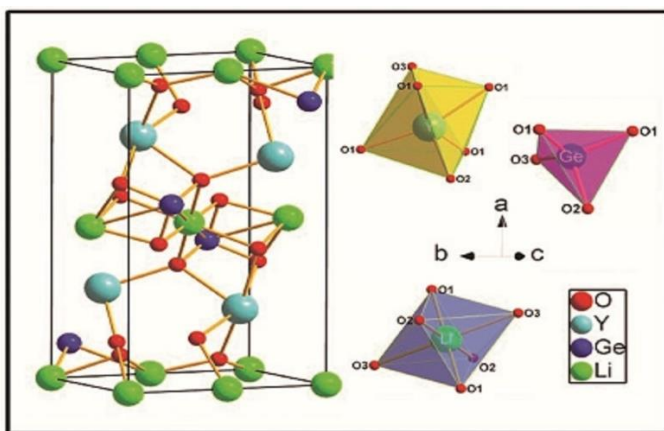
BaMgAl₁₀O₁₇:Eu²⁺ emisija. Junginys taip pat pasižymi žemu liuminescencijos terminiu gesinimu. Dėl šių savybių tiriamasis junginys yra labai perspektyvus ir gali būti naudojamas LED šviestukuose [21].

Makrocikliniai europio kompleksiniai junginiai gali būti taikomi ir apskritiminės poliarizacijos liuminescencijoje (APL). Europis dažnai yra naudojamas APL dėl didelio kvantinio našumo, kas leidžia stebėti magnetinio dipolio ⁵D₀→⁷F₁ šuolį. L. Dai ir kitiems [22] pavyko susintetinti europio makrociklinius kompleksus su dideliu liuminescencijos disimetrijos koeficientu naudojant bidendantinį chromoforą vieno stereoizomero susidarymo kontrolei, kas didina junginio standumą, stabilumą ir emisijos intensyvumą.

Dar vienas galimas europio liuminescencijos pritaikymas yra didelio kontrasto biovaizdinime ir apsauginiame rašale. Tyrimo metu gautos La_{0,85}PO₄Eu_{0,15}³⁺ nanostrypai pasižymi didelio jautrio 610nm bangos ilgio emisija sužadinant 394nm bangos ilgio spinduliuote. Gauti nanostrypai nėra toksiški ir pasižymi milisekundžių eilės liuminescencijos gesimo trukme [23].

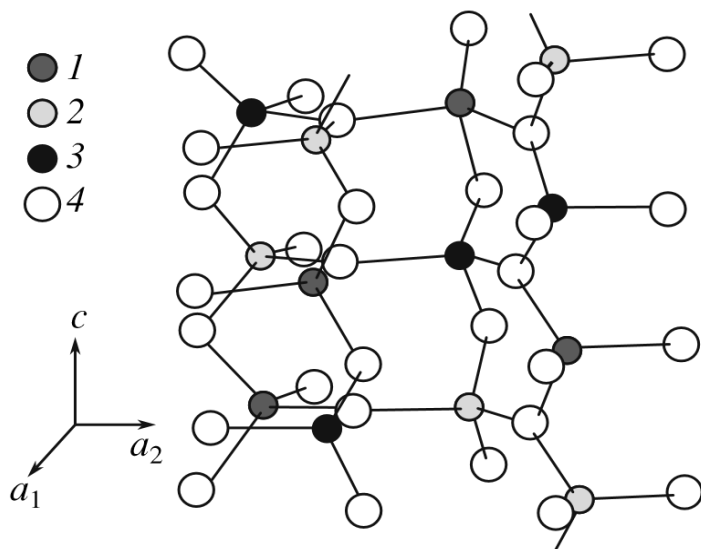
1.5 LiYGeO₄ ir LiAlGeO₄ struktūra

Ličio itrio germanio oksidas LiYGeO₄ yra ortorombinės kristalinės struktūros, Pnma (62) erdvinė grupė [23]. Jo gardelės parametrai šioje struktūroje yra a = 11,3568, b = 6,4024, c = 5,1072 Å ir V = 371.35 Å³ [25]. Struktūra buvo nustatyta ličio itrio germanio oksidą, gautą kietafaziu būdu, tiriant rentgeno difrakcinės analizės (XRD) metodu [24,25]. Gardelė susideda iš GeO₄ tetraedrų, LiO₆ ir YO₆ oktaedrų. Erdvinė projekcija pateikiama 5 pav..



5 pav. LiYGeO₄ kristalinė struktūra ir teigiamų jonų koordinacinė aplinka [24]

Ličio aliuminio germanio oksidas LiAlGeO₄ yra fenakito (trigoninės) kristalinės struktūros, R $\bar{3}$ (148) erdvinė grupė [25]. Jo gardelės parametrai šioje struktūroje yra a = 13,7683 c = 9,1919 Å ir Z = 18 [26]. Struktūra buvo nustatyta ličio aliuminio germanio oksidą, gautą kristalų auginimo iš lydalo būdu, tiriant rentgeno difrakcinės analizės (XRD) metodu [26]. Gardelė susideda iš tetraedriškai koordinuotų katijonų-deguonies porų (kur katijonai- Li, Al ir Ge). Erdvinė projekcija pateikiama 6 pav..



6 pav. LiAlGeO_4 struktūra, kur 1- tetraedriškai koordinuotas katijonas T_1 (Li^+), 2- tetraedriškai koordinuotas katijonas T_2 (Al^{3+} ir Ge^{4+}), 3- tetraedriškai koordinuotas katijonas T_3 (Al^{3+} ir Ge^{4+}), 4- deguonies anijonai. [27]

1.6 LiYGeO_4 ir LiAlGeO_4 sintezės metodai

Visuose šaltiniuose LiYGeO_4 buvo gautas kietafaziu sintezės būdu. J. Shi ir kiti [24] gavo LiYGeO_4 :Bi sugrūdus ir iškaitinus du kartus Li_2CO_3 , Y_2O_3 , GeO_2 ir Bi_2O_3 . Pirmas kaitinimas buvo atliktas kaitinant 2 val. 800°C , o antras 5 val. 1250°C . Abu kaitinimai buvo vykdomi ore. Po kiekvieno kaitinimo gauti produktai buvo papildomai sugrūsti.

Tuo tarpu LiAlGeO_4 skirtinguose šaltiniuose buvo gautas skirtingais metodais. Pirmas iš jų yra zonio lydimas metodas naudojant ksenono išlydžio lanko lempas šviesą. Naudojant šį metodą K. A. Soubbotin ir kitiems [26] pavyko gauti LiAlGeO_4 :Cr monokristalus. Norint susintetinti LiAlGeO_4 naudojamos pradinės medžiagos: Al_2O_3 , GeO_2 , Li_2CO_3 ir Cr_2O_3 buvo išmaišytos, suspaustos į strypus ir galiausiai strypai buvo iškaitinti 1050°C 10 val.. Tada ksenono lanko lempas šviesa buvo naudojama kaip energijos šaltinis norint išlydyti gauta LiAlGeO_4 :Cr ir gauti monokristalus.

Dar vienas metodas kaip gauti LiAlGeO_4 yra kietafazės sintezės metodas. I. Koseva ir kiti [28] susintetino LiAlGeO_4 iš Li_2CO_3 , GeO_2 ir Al_2O_3 . Pradinės medžiagos buvo sugrūstos, tada iškaitintos 900°C 2 val. ir dar karta iškaitintos 1050°C 16 val. su keliais tarpiniais grūdimais. Gautas produktas vėl sumalamas.

1.7 Bismuto liuminescencija

Iš visu NIR ruože emituojančių junginių vis daugiau populiarumo įgauna bismutu legiruoti stiklai. Nagrinėjami jau yra keli perspektyvūs bismuto liuminescencijos panaudojimams: optiniuose stiprintuvuose ir lazeriuose. Ištirta buvo nemažai matricių norint panaudoti bismuto liuminescencija, bet daugiausia tiriami yra silikatų stiklai. Vis dėlto silikatai formuojami į pluoštus aukštesnėje temperatūroje nei yra bismuto ar jo oksido virimo temperatūra, taigi gaunami silikatų pluoštai su mažesnėmis bismuto koncentracijomis nei buvo tikimasi gauti. Išspręsti šią problemą padeda panaudojimas germanatų vietoje silikatų, nes jų formavimo į pluoštus temperatūra yra žemesnė. Kadangi germanis yra toje pačioje grupėje kaip ir silicis, tai ir jų savybės labai daug nesiskiria. Legiruojant germanatus bismutu yra dažnai irgi stebima gana

intensyvi liuminescencija NIR srityje. Dažniausiai norint gauti bismutu legiruoto junginio emisija NIR ruože reikia jį sužadinti raudonų/IR bangų ruože, bet kai kuriems germanatų junginiams buvo pastebėta konversija iš UV-Vis į NIR bangas. Papildomai, norint pagerinti germanato legiruoto bismutu liuminescenciją, galima jį legiruoti dar kartą skirtingų optiškai aktyviu junginiu [29].

2. DARBO METODIKA

2.1 Medžiagos ir tirpalai

Magistrinio darbo metu naudotos medžiagos ir tirpalai:

- Al_2O_3 (M=101,96 g/mol, konc. 99,5% , Sigma - Aldrich);
- Li_2CO_3 (M=73,891g/mol, Sigma - Aldrich);
- H_3BO_3 (M=61,83g/mol, Sigma - Aldrich);
- GeO_2 (99.9%, M=104,639g/mol, Sigma – Aldrich);
- Y_2O_3 (M=225,81g/mol, Sigma - Aldrich);
- Eu_2O_3 (M=351,926g/mol, Sigma - Aldrich);
- Dy_2O_3 (M=372,998g/mol, Sigma - Aldrich);
- Bi_2O_3 (M=465,96g/mol, Sigma - Aldrich);
- Tb_4O_7 (M=747,6972g/mol, Sigma - Aldrich);
- Acetonas (M=58,08 g/mol, $\rho=0,784 \text{ g/cm}^3$, Sigma - Aldrich).

2.2 LiYGeO_4 kietafazė sintezė

Magistrinio darbo metu buvo susintetinti LiYGeO_4 , $\text{LiYGeO}_4\text{:Bi}$ milteliai kiekvienam mėginiui keičiant sintezės temperatūras. Sintetinant $\text{LiYGeO}_4\text{:Bi}$ mėginį buvo naudojami 2% aktyvatoriaus (Bi). LiYGeO_4 sintezei vykdyti buvo sumaišyti ir sugrūsti visi pradiniai reagentai: Li_2CO_3 , GeO_2 , Y_2O_3 ir Bi_2O_3 . Geresniam reagentų mišinio išsimaišymui jis buvo papildomai praplaunamas acetonu kelis kartus. Gautas mišinys buvo perkeliamas į tigli ir kaitinamas mufelinėje krosnyje. Mėginiai buvo iškaitinami krosnyje 2 kartus, po kiekvieno kaitinimo mėginį sumalant grūstuvėje.

Norint ištirti mėginio grynumo priklausomybę nuo sintezės sąlygų, kiekvienas mėginys buvo sintetinamas skirtingomis sąlygomis. Pirma serija mėginių buvo sintetinama kaitinant mėginį du kartus vienodoje temperatūroje (nuo 850 iki 1100°C), o antra - iškaitinant mėginį pirma karta 800°C, o antrą kartą kaitinimo temperatūrą keičiant nuo 900 iki 1100°C. Buvo taip pat sintetinami mėginiai supresuoti į tabletes, mėginiai sintetinami keičiant krosnies temperatūros didėjimo greitį (1°C, 5°C ir 10°C/min), su ličio jonų pertekliu, pridedant 5% boro rūgšties kaip fliuso ir mėginiai kurie buvo kaitinami tris kartus (800°C, ir du kartus 1080 arba 1100°C).

2.3 LiAlGeO_4 kietafazė sintezė

Magistrinio darbo metu buvo susintetinti LiAlGeO_4 , $\text{LiAlGeO}_4\text{:Bi}$, $\text{LiAlGeO}_4\text{:Eu}$, $\text{LiAlGeO}_4\text{:Eu,Tb}$ ir $\text{LiAlGeO}_4\text{:Eu,Dy}$ milteliai. Sintetinant mėginius: $\text{LiAlGeO}_4\text{:Bi}$, $\text{LiAlGeO}_4\text{:Tb,Eu}$ ir $\text{LiAlGeO}_4\text{:Eu,Dy}$ buvo naudojami 2% aktyvatorių, o $\text{LiAlGeO}_4\text{:Eu}$ mėginių serijai – 0,5%, 1%, 2%, 4%, 8%, 16% ir 32% Eu. LiAlGeO_4 sintezei vykdyti buvo sumaišyti ir sugrūsti visi pradiniai reagentai: Al_2O_3 , Li_2CO_3 , GeO_2 ir $\text{Eu}_2\text{O}_3/\text{Bi}_2\text{O}_3$. Geresniam reagentų

mišinio išsimaišymui jis buvo papildomai praplaunamas acetonu kelis kartus. Gautas mišinys buvo perkeliamas į tigli ir kaitinamas mufelinėje krosnyje. Mėginys buvo iškaitinamas krosnyje 6 valandas 800°C, sumalamas su grūstuvėle ir iškaitinamas dar karta 6 val. 1050°C temperatūroje. Gautas produktas išimamas iš krosnies ir sutrinamas, kad nebebūtų didesnių dalelių.

2.4 LiYGeO₄ ir LiAlGeO₄ struktūros ir luminescencijos tyrimai

Susintetintų junginių grynumas buvo įvertinamas rentgeno spindulių difrakcijos metodu. Panaudojant šį metodą buvo užrašytos susintetintų junginių rentgenogramos naudojant rentgeno difraktometrą „MiniFlex II“ (Rigaku) Cu K α spinduliuotę ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$). Matavimai buvo atlikti naudojant Bragg – Brentano geometriją 10°/min. Matavimai buvo atlikti 10–70° diapazone. Priemaišų identifikavimas buvo atliktas naudojant programinę įrangą „Match!“. Sužadinimo ir emisijos spektrai buvo užregistruoti naudojant Edinburgh Instruments FLS980 spektrometrą, kuriame yra 450 W Xe lanko išlydžio lempa, fotodaugintuvas (Hamamatsu R928) ir veidrodinė optika milteliams analizuoti. Sužadinimo spektrai buvo pakoreguoti etaloniniu detektoriumi.

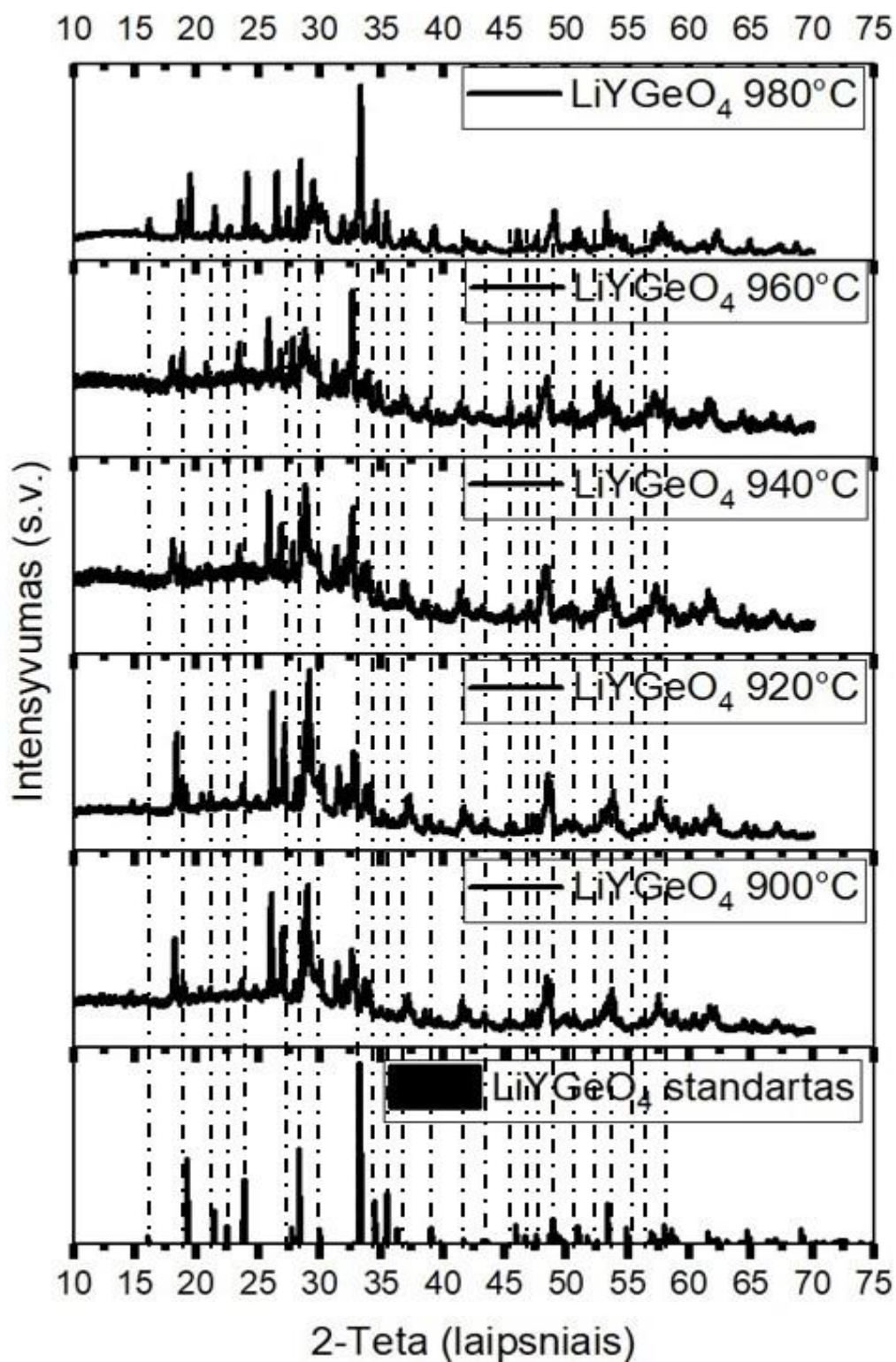
REZULTATAI

3.1 Susintetintų LiYGeO₄ miltelių struktūros tyrimas

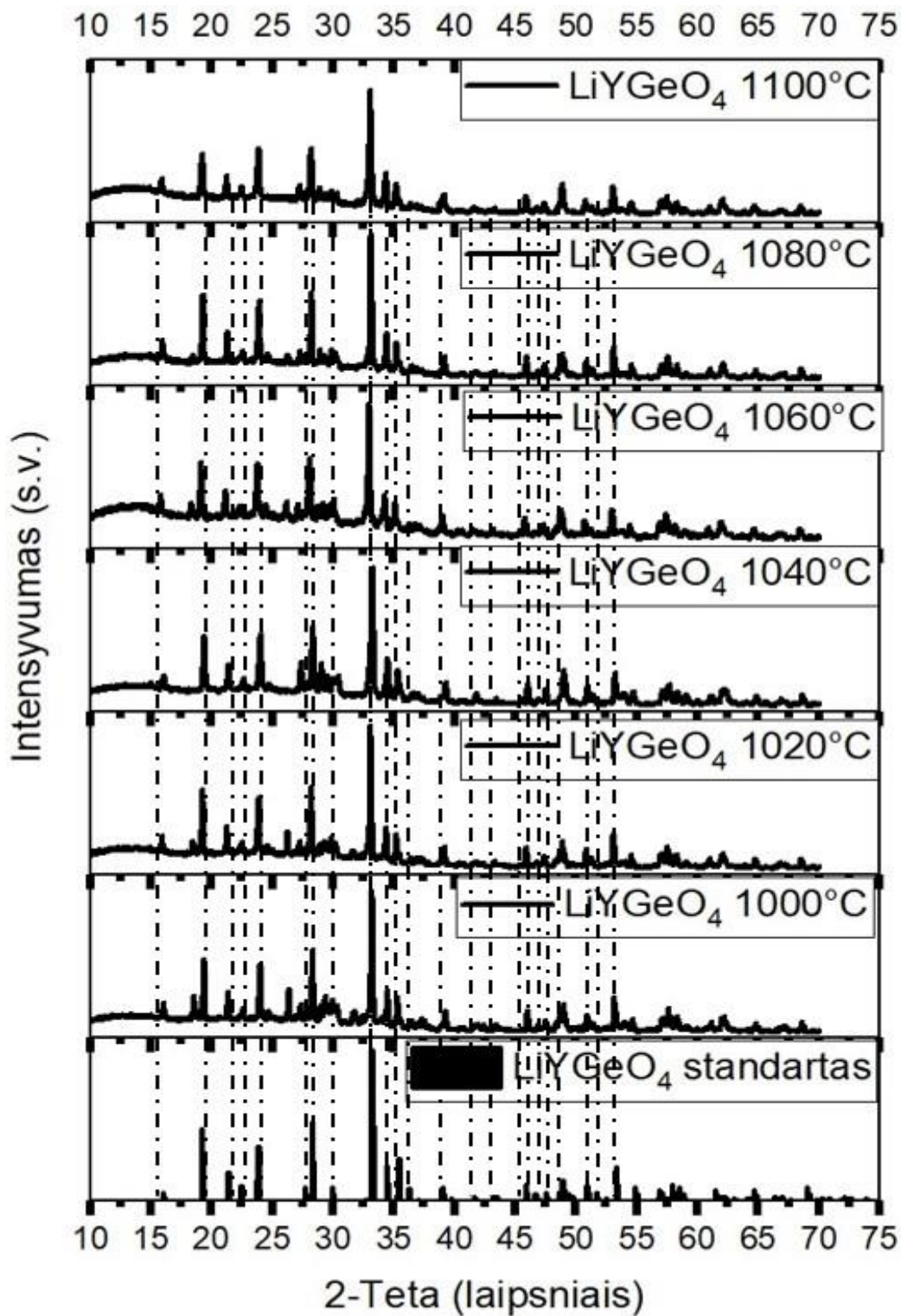
Norint nustatyti optimalias LiYGeO₄ sintezės sąlygas buvo susintetinta daug LiYGeO₄ mėginių. Buvo atlikti bandymai siekiant susintetinti gryną LiYGeO₄ keičiant kaitinimo temperatūrą (kaitinant mėginius vieną kartą 850-1100°C, iškaitinant tuos pačius mėginius vėl toje pačioje temperatūroje, iškaitinant mėginius pirmą kartą 800°C, o antrą kartą 900-1100°C (7-8 pav.)). Taip pat, buvo susintetinti mėginiai keičiant krosnies temperatūros didėjimo greitį (1°C, 5°C ir 10°C/min), prie pradinių medžiagų pridedant papildomo kiekio ličio karbonato (5 ir 10%), pridedant 5% boro rūgšties, supresuojant į tabletes ir galiausiai legiruojant su bismutu (9 pav.). Naudojant rentgeno spindulių difrakcijos (XRD) analizės metodą buvo nustatyti LiYGeO₄ miltelių grynumai.

7 ir 8 pav. difraktogramos buvo gautos mėginiams kurie buvo sintetinami pirmą kartą iškaitinant juos 800°C, o antrą kartą 900-1100°C. Matome, kad gryniausi mėginiai gavosi kaitinant 1080 ir 1100°C temperatūroje, bet ne visos jų smailės sutampa su duomenų bazėje pateiktomis standartinėmis LiYGeO₄ smailėmis (PDF#04-002-3479).

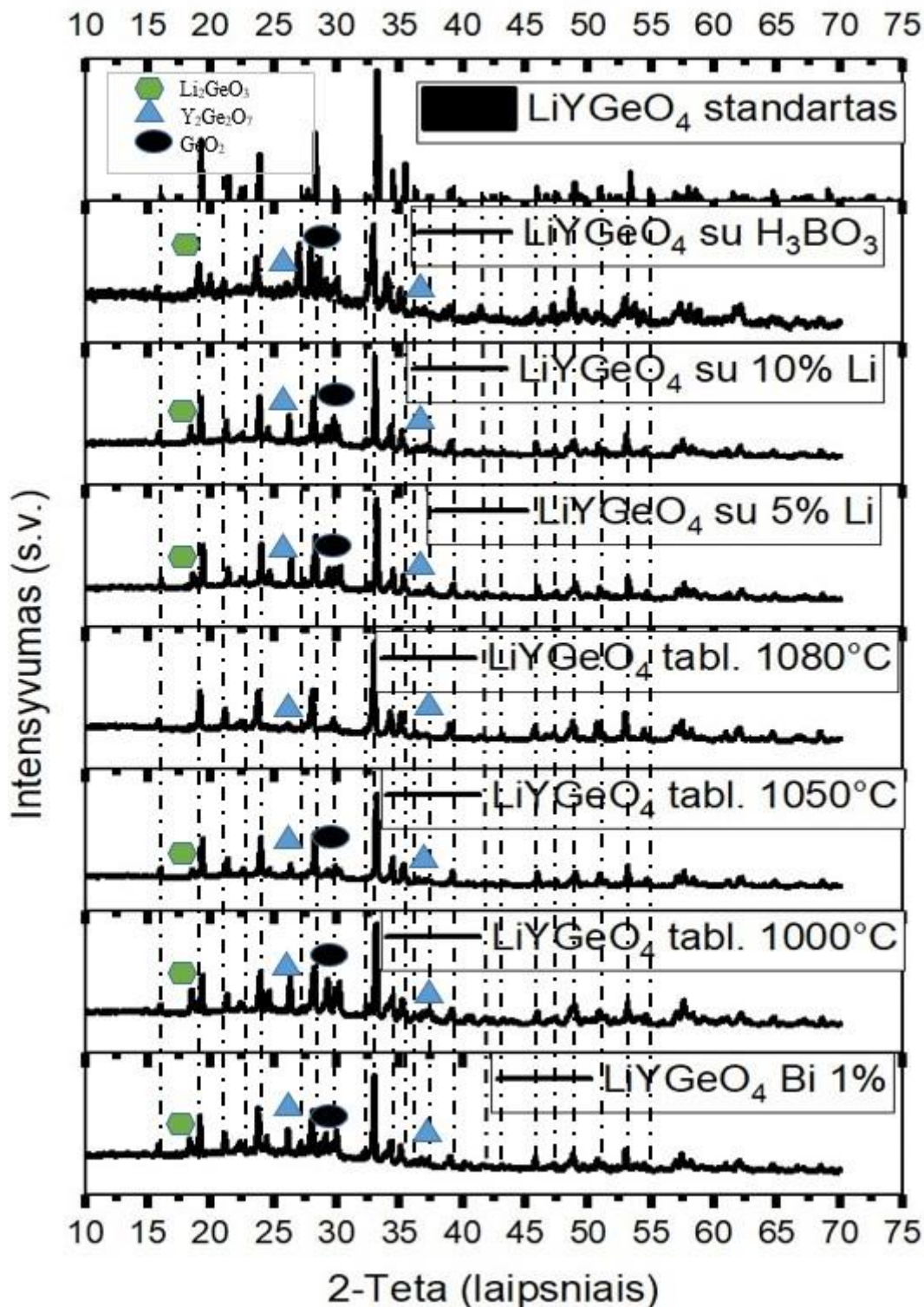
9 pav. difraktograma užrašyta mėginiams su papildomu kiekiu ličio, su boro rūgštimi, supresuotiems į tabletes mėginiams ir legiruotam mėginiui su Bi. Vėlgi matome, kad ne visos smailės sutampa su duomenų bazėje pateiktomis standartinėmis LiYGeO₄ smailėmis (PDF#04-002-3479). Priemaišos rastos mėginiuose yra: GeO₂, Y₂GeO₇ ir Li₂GeO₃. Visiškai gryno LiYGeO₄ mėginio gauti nepavyko, todėl tolimesniems tyrimams nuspręsta sintetinti LiAlGeO₄ mėginius.



7 pav. Susintetintų LiYGeO_4 miltelių rentgeno spindulių difraktograma. Juodos linijos žymi standartinę LiYGeO_4 fazę (PDF#04-002-3479).



8 pav. Susintetintų LiYGeO_4 miltelių rentgeno spindulių difraktograma. Juodos linijos žymi standartinę LiYGeO_4 fazę (PDF#04-002-3479).

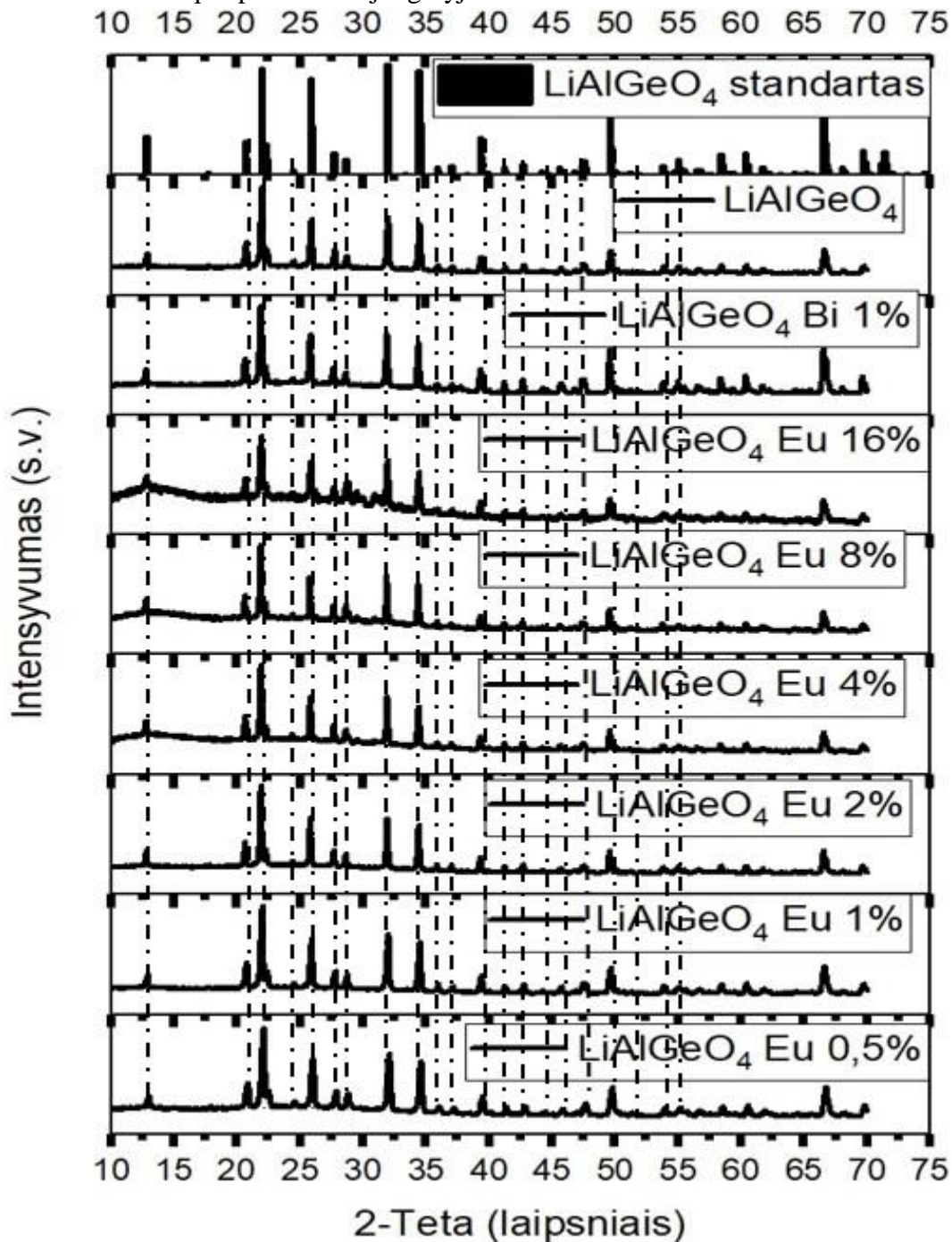


9 pav. Susintetintų LiYGeO_4 miltelių rentgeno spindulių difraktograma. Juodos linijos žymi standartinę LiYGeO_4 fazę (PDF#04-002-3479).

3.2 Susintetintų LiAlGeO_4 miltelių struktūros tyrimas

Taip pat buvo paruošta serija LiAlGeO_4 mėginių ir jiems užrašytos difraktogramos kurias matome 10 pav.. Iš 10 pav. matome, kad visi mėginiai išskyrus LiAlGeO_4 : Eu 16% yra gryni ir atitinka standartinės LiAlGeO_4 smailės (PDF#96-810-4246). LiAlGeO_4 : Eu 16%

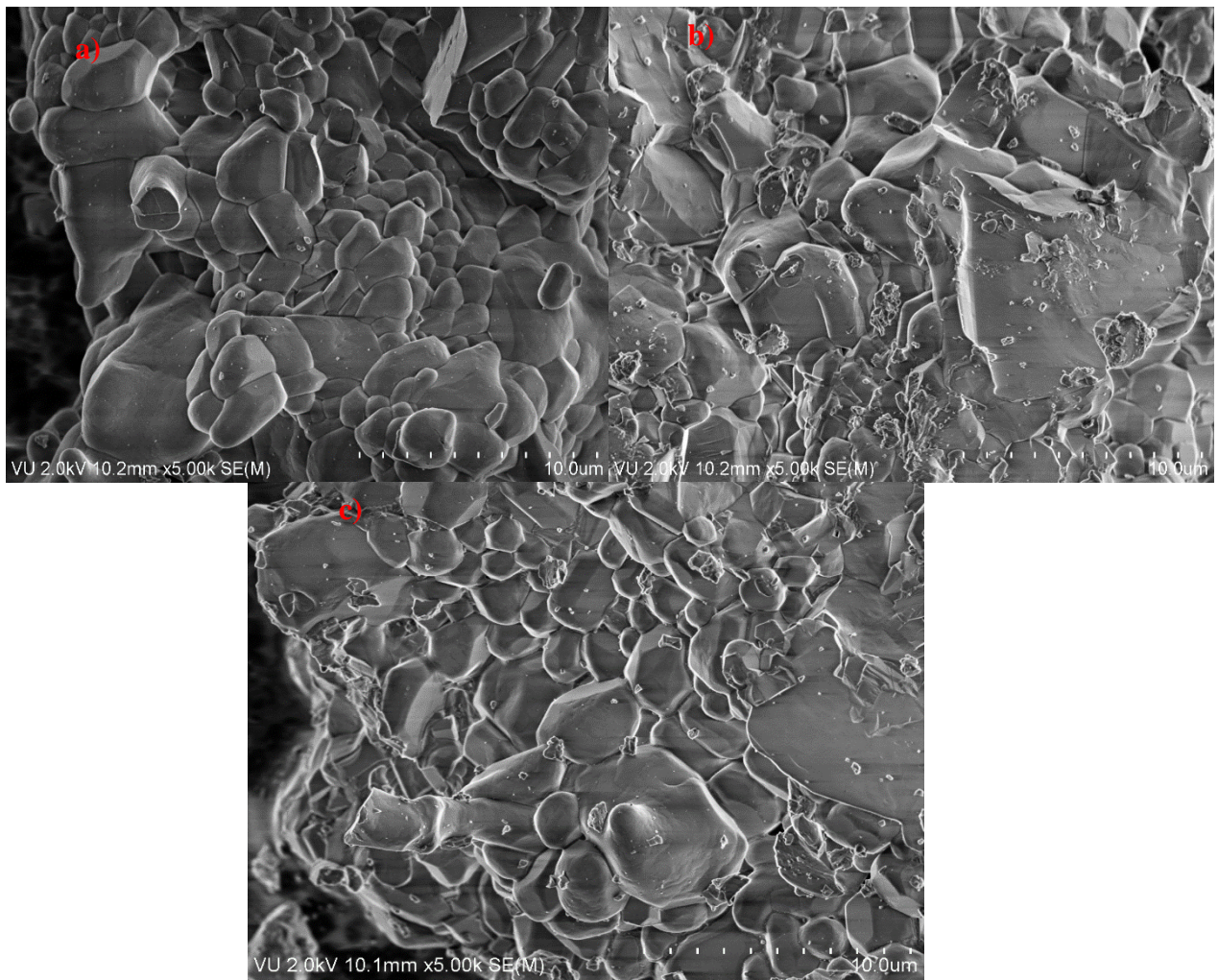
difraktogramoje yra matomos priemaišų smailės prie 31 ir 34 laipsnių, kurios greičiausiai atsirado dėl europio pertekliaus junginyje.



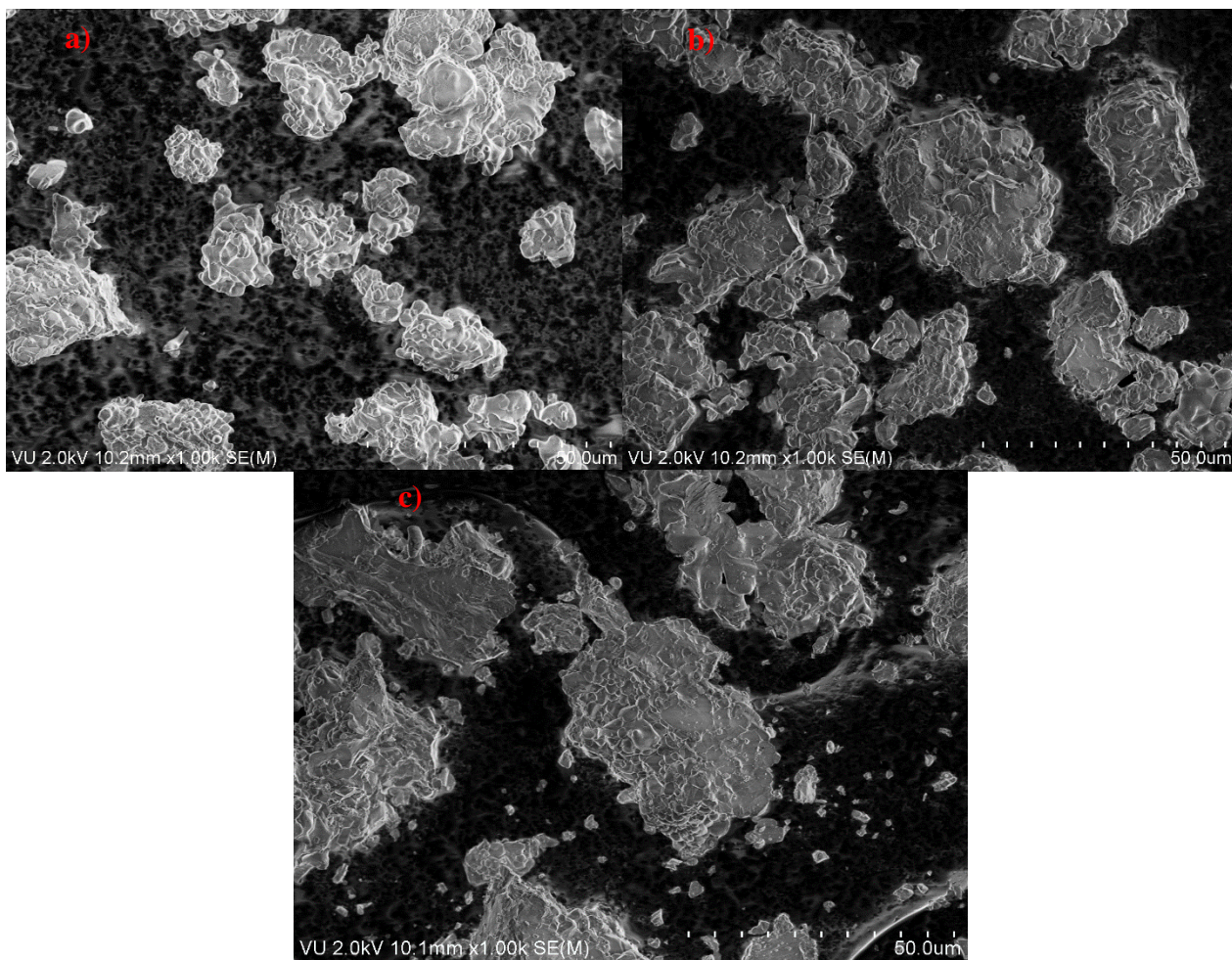
10 pav. Susintetintų LiAlGeO_4 miltelių rentgeno spindulių difraktograma. Juodos linijos žymi standartinę LiAlGeO_4 fazę (PDF#96-810-4246).

3.3 Susintetintų LiAlGeO_4 dalelių SEM tyrimas

Iš 11 ir 12 pav. matome, kad visais atvejais gautos gana aglomeruotos įvairių formų dalelės. Dalelės yra taip pat įvairaus dydžio (nanometrų ir mikrometrų eilės) ir yra susijungusios į keliasdešimties mikrometrų dydžio aglomeratus.



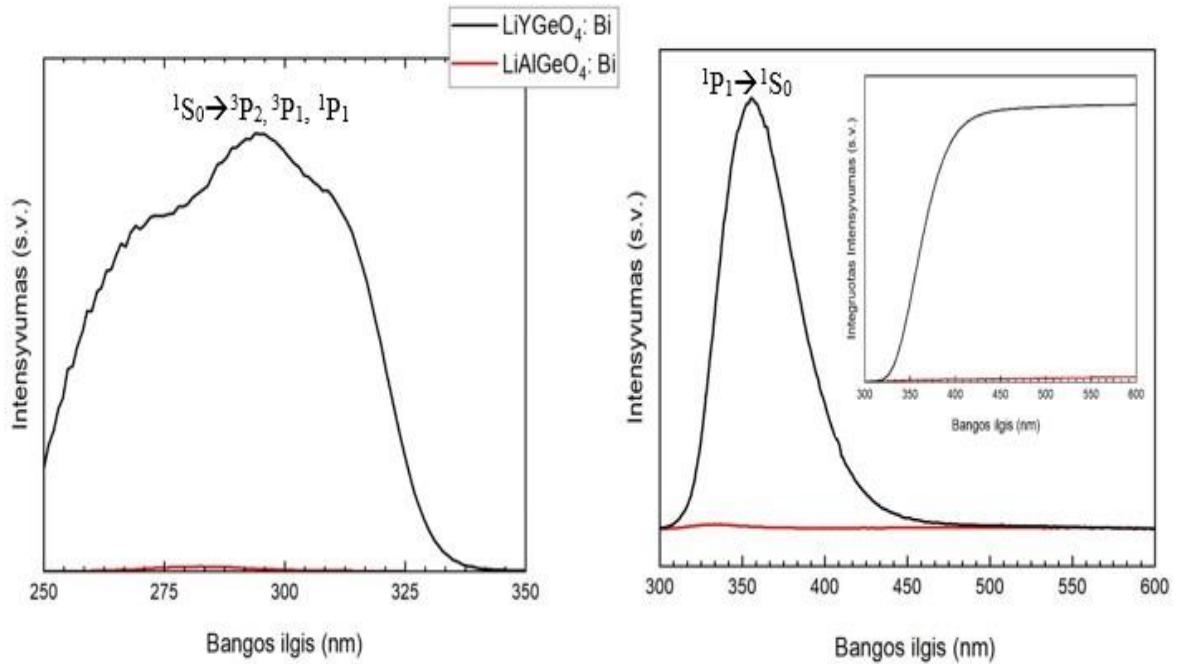
11 pav. LiAlGeO₄:Eu SEM gautos nuotraukos, išdidinant vaizdą 5000 kartų, kur Eu a) 0%, b) 1% ir c) 16%



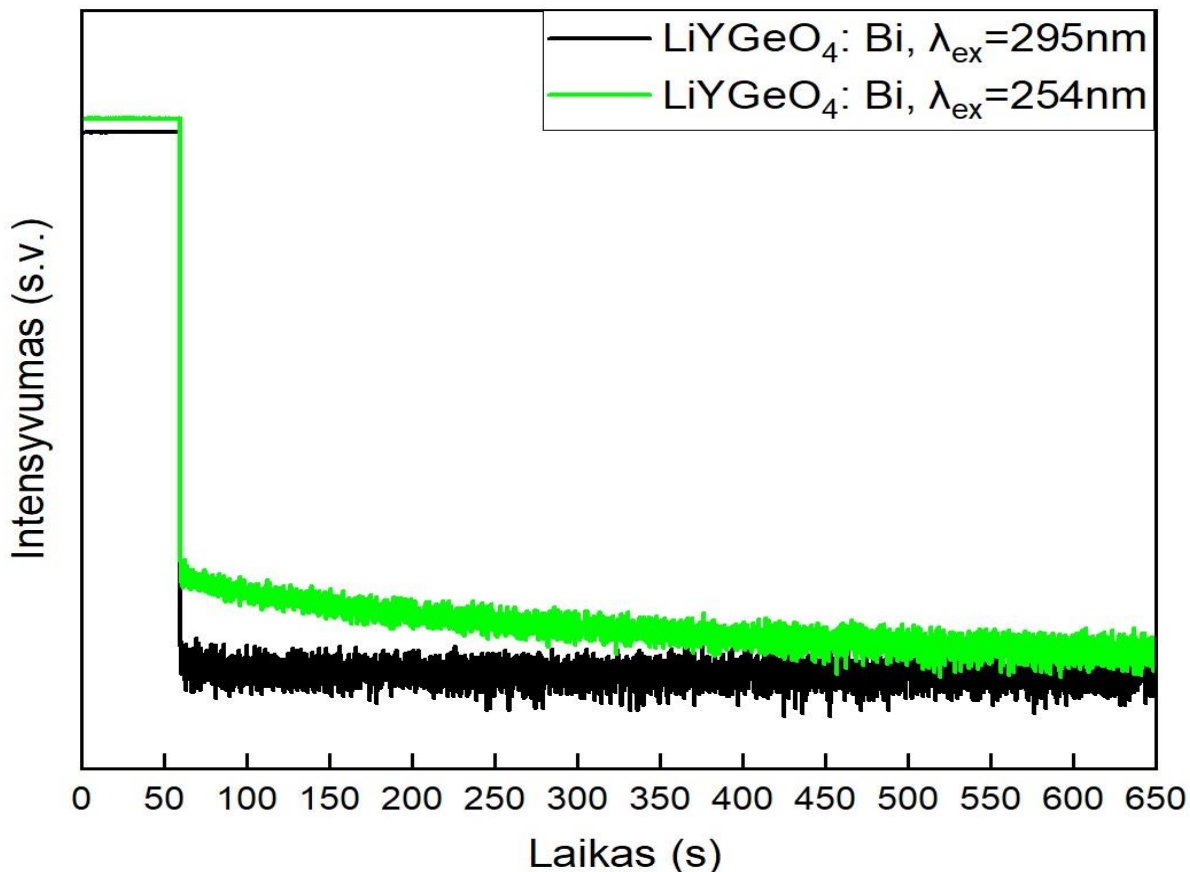
12 pav. LiAlGeO₄:Eu SEM gautos nuotraukos, išdidinant vaizdą 1000 kartų, kur Eu a) 0%, b) 1% ir c) 16%

3.4 Susintetintų LiYGeO₄:Bi ir LiAlGeO₄:Bi miltelių liuminescencinių savybių tyrimai

Buvo atlikti mėginių liuminescencijos sužadavimo ir emisijos tyrimai, kurių rezultatai pateikti 13 paveiksle. Kaip matoma iš 13 pav., LiYGeO₄:Bi mėginiai pasižymi daug didesnio intensyvumo sužadavimo ir emisijos spektru lyginant su LiAlGeO₄:Bi.



13 pav. Kairėje – sužadavimo ($\lambda_{em} = 340\text{nm}$ (LiAlGeO₄:Bi), $\lambda_{em} = 375\text{nm}$ (LiYGeO₄:Bi)) ir dešinėje – emisijos ($\lambda_{ex} = 280\text{nm}$ (LiAlGeO₄:Bi), $\lambda_{ex} = 290\text{nm}$ (LiYGeO₄:Bi)) spektras. Dešinio paveikslo kampe yra pavaizduotas integruotas emisijos intensyvumo spektras.



14 pav. LiYGeO₄:Bi liuminescencijos gyvavimo trukmių matavimai esant skirtingiems sužadavimo bangos ilgiams

Naudojant „Origin“ programinėje įrangoje esančią eksponentinio skilimo funkciją pavyko apskaičiuoti apytikres liuminescencijos gyvavimo trukmes LiYGeO₄:Bi (esant sužadavimo bangos ilgiui 295 ir 254nm).

Programa skaičiavo pagal Marquardt-Levenberg eksponentinės degradacijos lygtį:

$$y = A_1 \cdot \exp(-x/t_1) + A_2 \cdot \exp(-x/t_2), \quad (4)$$

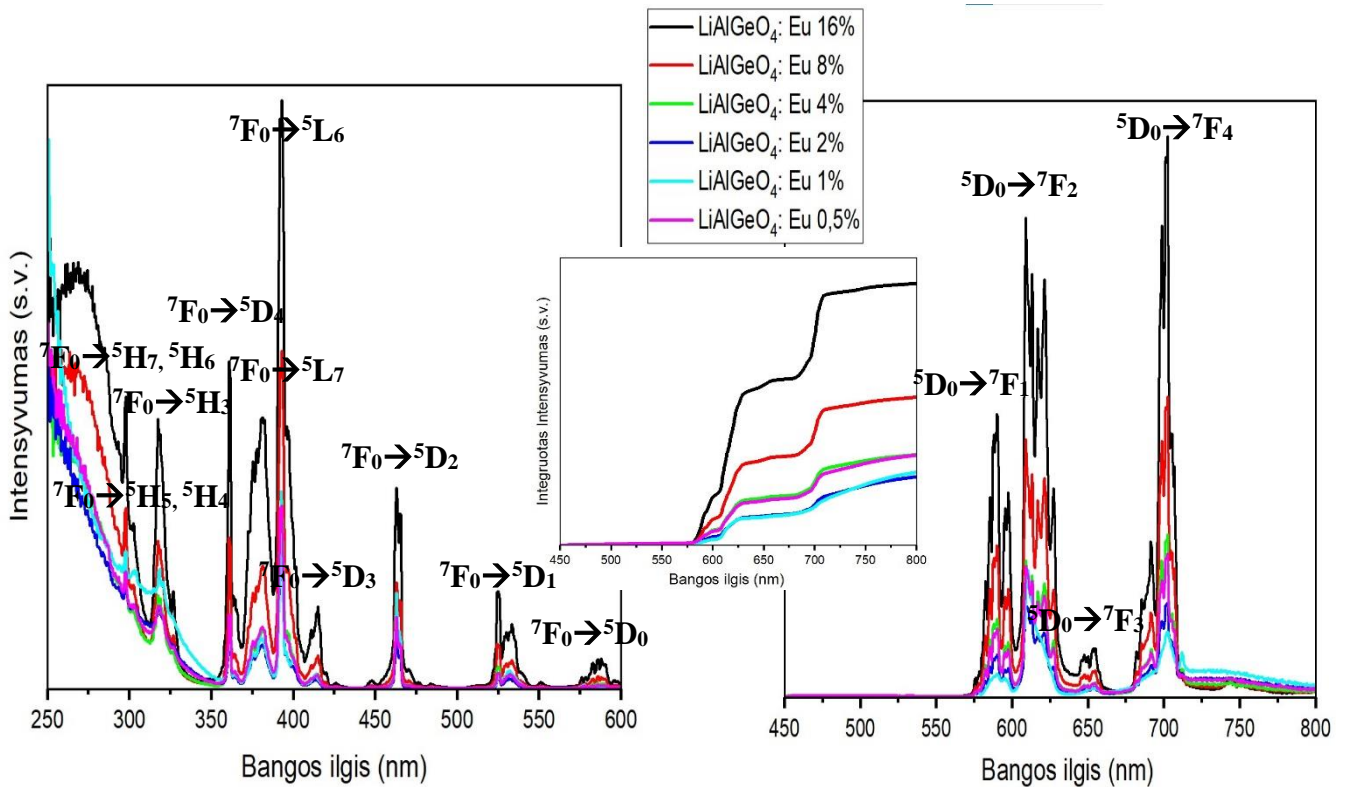
A_1, A_2 - liuminescencijos intensyvumas, t_1, t_2 - gyvavimo trukmė, x - liuminescencijos laikas.

Gyvavimo trukmė LiYGeO₄:Bi esant sužadavimo bangos ilgiui 295nm siekia 49,46s, o esant sužadavimo bangos ilgiui 254nm - 49,39s.

LiAlGeO₄:Bi gesimo trukmė matuota nebuvo, nes lyginant su LiYGeO₄:Bi - emisija gavosi daug silpnesnė. LiAlGeO₄:Bi ir LiYGeO₄:Bi buvo paruošti todėl, kad [23] literatūros šaltinyje buvo teigiama, jog LiYGeO₄:Bi turi labai didelę gesimo trukmę. Šaltinyje teigiama, kad šio junginio liuminescencija yra vis dar ryški praėjus 72 val. ir yra dar stebima praėjus 300 val. nuo sužadavimo. Šiame darbe gauti tyrimų rezultatai tokių išpūdingų rezultatų neparodo, todėl tolimesniems tyrimams pasirinktas legiravimas europiu.

3.5 Susintetintų LiAlGeO₄:Eu miltelių liuminescencinių savybių tyrimai

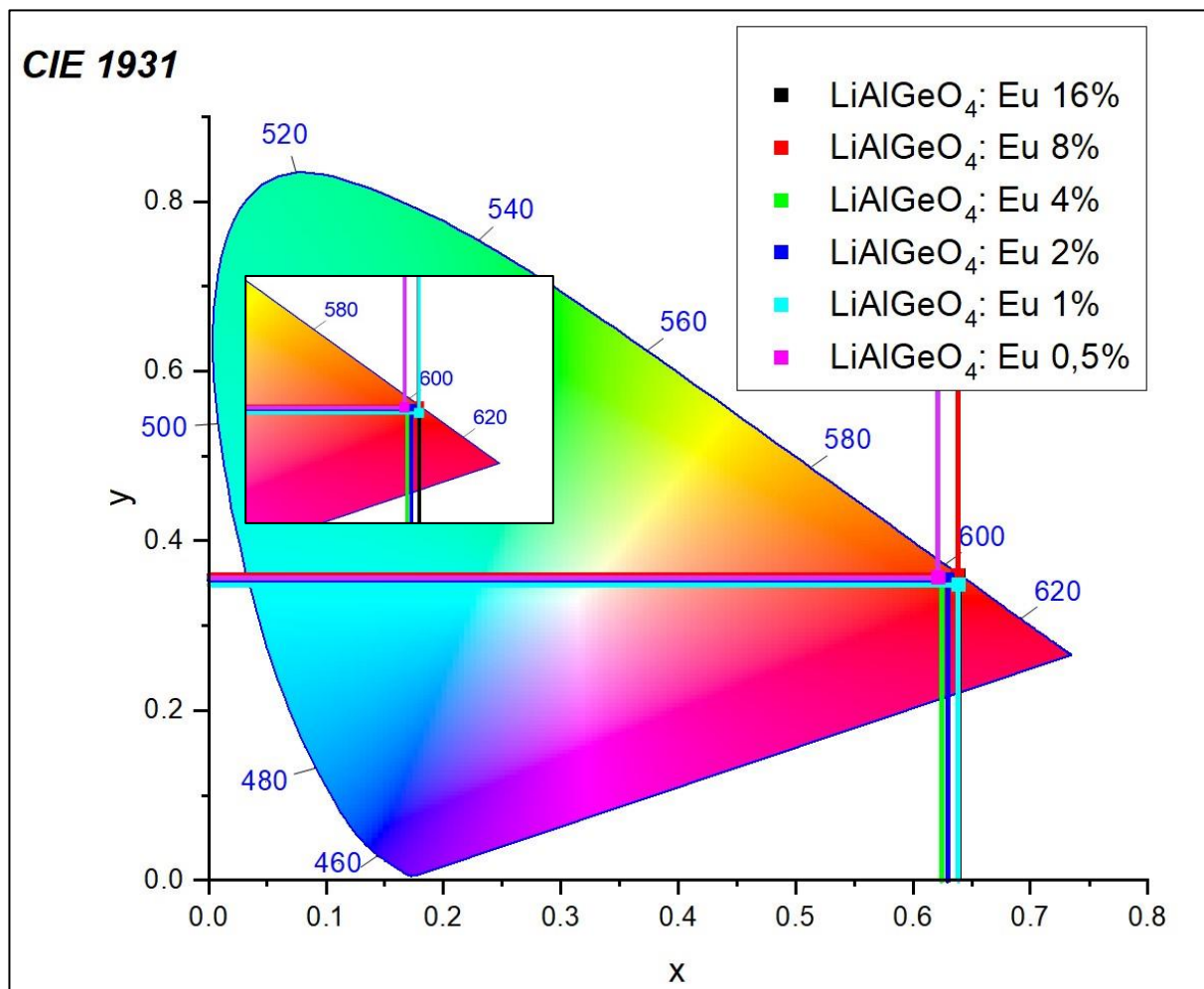
Buvo atlikti mėginių liuminescencijos sužadavimo ir emisijos tyrimai, kurių rezultatai pateikti 15 paveiksle. Kaip matoma iš rezultatų, didžiausi sužadavimo ir emisijos intensyvumai nustatyti LiAlGeO₄:Eu 16% mėginyje.



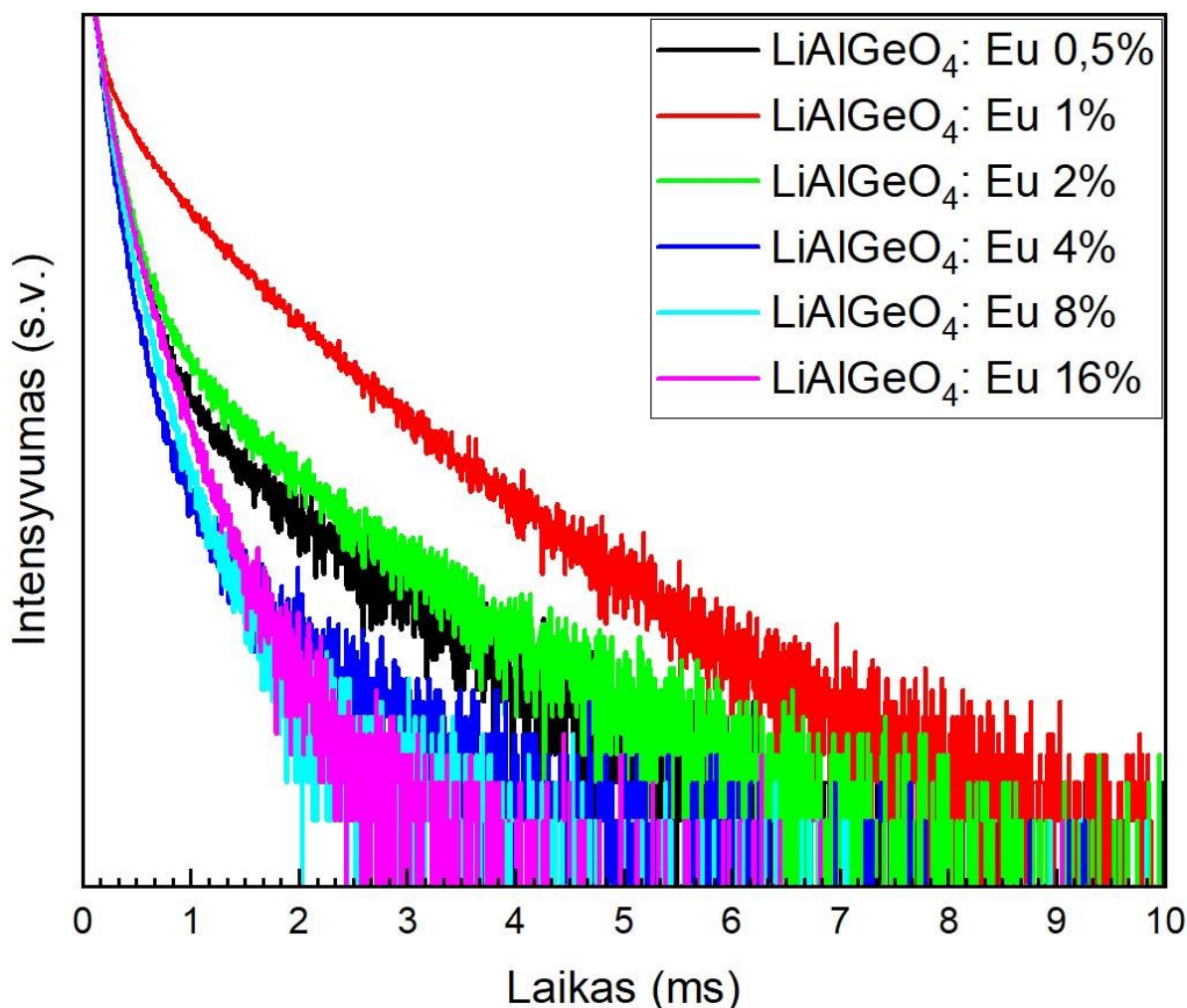
15 pav. Kairėje – sužadavimo ($\lambda_{em} = 609\text{nm}$) ir dešinėje – emisijos ($\lambda_{ex} = 393\text{nm}$) spektras $\text{LiAlGeO}_4:\text{Eu}$. Viduryje yra pavaizduotas integruotas emisijos intensyvumo spektras.

Intensyviausi perėjimai sužadavimo (kairiame) spektre yra ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_4$, ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_7$ ir ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$, o emisijos (dešiniame) spektre yra ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ ir ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$ perėjimai. Kadangi europio atomo elektroninė konfigūracija yra $[\text{Xe}] 4f^7 6s^2$, tai jo trivalenčio jono $\text{Eu}(\text{III})$ konfigūracija yra $[\text{Xe}] 4f^6$. Lantanoidų jonuose gali vykti $4f^{m-1}d^1$ perėjimai ir krūvio pernaša. Ce^{3+} , Pr^{3+} , Tb^{3+} jonams yra būdingas $4f^{m-1}d^1$ perėjimas, o Eu^{3+} ir Yb^{3+} yra būdinga krūvio pernaša. Kadangi Eu^{3+} krūvio pernašos lygmenų absorbcijos energija yra didesnė už $4f$ lygmenų energiją, todėl vykstant krūvio pernašai vyksta $f \rightarrow f$ emisijos. Dėl kryžminės relaksacijos emisijos iš ${}^5\text{D}_2$ ir ${}^5\text{D}_1$ yra gesinamos. ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ emisija stebima dėl magnetinio dipolio perėjimų, o ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ dėl elektrinio dipolio perėjimų[30]. Taip pat, 15 pav. emisijos (dešiniame) spektre yra matomi emisijos smailių skilimai (dėl vieno ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ arti viena kitos dvi emisijos smailės). Tikėtina šių skylių priežastis yra tai, kad struktūroje yra daugiau nei vienas kristalografinis mazgas kurį galėtų užimti europis. Emisijos skilimo nesimato tik $\text{LiAlGeO}_4:\text{Eu}$ 1% mėginyje. Įprastu atveju emisijos intensyvumas turėtų didėti iki tam tikros vertės, o tada mažėti (dėl koncentracinio gesinimo), bet šiuo atveju šiuo mažėjimo nestebime. Ruošiant 32% Eu legiruotą mėginį, norimos fazės gauti nepavyko, todėl palyginti emisijos negalėjome.

Iš 16 pav. matome, kad $\text{LiAlGeO}_4:\text{Eu}$ mėginiai yra raudonai oranžinės spalvos, o emisijos spalvinės koordinatės nežymiai skiriasi priklausomai nuo Eu koncentracijos junginyje. Visgi spalvinės koordinatės pasislenka į raudonos spalvos pusę didėjant Eu koncentracijai mėginiuose.



16 pav. LiAlGeO_4 :Eu CIE 1931 chromatiškumo diagrama



17 pav. LiAlGeO₄:Eu liuminescencijos gyvavimo trukmių matavimai ($\lambda_{ex} = 393\text{nm}$)

2 lentelė. LiAlGeO₄:Eu liuminescencijos gyvavimo trukmės

LiAlGeO ₄ :Eu		
Eu kiekis junginyje, %	gyvavimo trukmė t_1 , μs	gyvavimo trukmė t_2 , μs
0,5	140,21	889,19
1	188,32	949,75
2	143,51	934,08
4	102,49	464,00
8	102,91	296,65
16	112,41	317,94

Apskaičiuotos LiAlGeO₄:Eu liuminescencijos gyvavimo vertės parodo tą patį ką ir 17 pav. - ilgiausia liuminescencija pasižymi LiAlGeO₄:Eu 1%, o trumpiausia LiAlGeO₄:Eu 4% ir 8%.

Buvo atlikti mėginių liuminescencijos kvantinių našumų tyrimai, kurių rezultatai pateikti 3 lentelėje.

3 lentelė. LiAlGeO₄:Eu kvantinių našumų nustatymas

LiAlGeO ₄ :Eu	
Eu kiekis junginyje, %	kvantinis našumas, %
0,5	-
1	5,60
2	4,62
4	3,56
8	4,50
16	6,31

Šie matavimai parodo kokio Eu % kiekio LiAlGeO₄:Eu junginys turi didžiausia išspinduliuotų elektronų ir absorbuotų fotonų santykį, kas iš esmės parodo junginio liuminescencijos efektyvumą. Didžiausią kvantinį našumą turi LiAlGeO₄:Eu 16%, o mažiausią 4%. 0,5% Eu legiruoto mėginio emisijos intensyvumas pernelyg mažas, todėl ir kvantinio našumo nustatyti nepavyko.

IŠVADOS

1. Keičiant įvairius parametrus (temperatūrą, keičiant krosnies temperatūros didėjimo greitį, pridėdant papildomą kiekį ličio karbonato, pridėdant boro rūgšties, presuojant į tabletę ir legiruojant su bismutu) vienfazių LiYGeO₄ mėginių gauti nepavyko. Geriausias fazinis grynumas gautas mėginį presuojant į tabletę ir iškaitinant ją 1080°C temperatūroje, tačiau iš XRD duomenų matomos Y₂Ge₂O₇ priemaišos.

2. Panaudojus kietų fazių sintezės metodą susintetinti vienfaziai LiAlGeO₄:Eu mėginiai su 0,5, 1, 2, 4, 8% Eu, LiAlGeO₄:Bi, bei su priemaišomis gauti LiAlGeO₄:Eu 16 ir 32%, o jų fazinė sudėtis nustatyta rentgeno difrakcine analize.

3. Ištyrus bismuto liuminescenciją LiYGeO₄ ir LiAlGeO₄ junginiuose nustatyta, kad žymiai intensyvesne emisija pasižymi LiYGeO₄. Be to šis junginys pasižymi emisijos pošvyčio, kurio gesimo trukmė ($t_1=49,46s$) sužadinant jį 295nm bangos ilgio spinduliuote. Gauta vertė gerokai skiriasi nuo literatūroje pateikiamo 300 val. trukmės pošvyčio.

4. Ištyrus LiAlGeO₄:Eu mėginių liuminescencines savybes nustatyta, kad didžiausiu sužadinimo ir emisijos intensyvumu pasižymi LiAlGeO₄:Eu 16%.

5. Atlikus LiAlGeO₄:Eu liuminescencijos kinetikos tyrimus nustatyta, kad ilgiausiomis liuminescencijos gesimo trukmėmis ($t_1=188,32\mu s$ ir $t_2=949,75\mu s$) pasižymi LiAlGeO₄:Eu 1% mėginys, o didinant europio koncentraciją, gesimo trukmės mažėja.

6. Didžiausias kvantinis našumas nustatytas LiAlGeO₄:Eu 16% mėginyje ir jis siekė 6,31%.

LITERATŪROS SARAŠAS

- [1] A. Edgar, *Luminescent Materials*, Springer Handb. Electron. Photonic Mater. (2017), https://doi.org/10.1007/978-3-319-48933-9_38
- [2] T. Bučiūnas, Šiluma aktyvuojamos uždelstosios fluorescencijos vyksmai azoto heterocikliniuose dariniuose [žiūrėta balandžio 13d.]
- [3] Wikipedia, Fluorescence, <https://en.wikipedia.org/wiki/Fluorescence> [žiūrėta balandžio 13d.]
- [4] Z. Smith, C. Roman, Fluorescence, [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Supplemental_Modules_\(Physical_and_Theoretical_Chemistry\)/Spectroscopy/Electronic_Spectroscopy/Radiative_Decay/Fluorescence](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Supplemental_Modules_(Physical_and_Theoretical_Chemistry)/Spectroscopy/Electronic_Spectroscopy/Radiative_Decay/Fluorescence) [žiūrėta balandžio 13d.]
- [5] Wikipedia, Phosphorescence, <https://en.wikipedia.org/wiki/Phosphorescence> [žiūrėta balandžio 13d.]
- [6] D. Wong, Fluorescence and Phosphorescence, [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Supplemental_Modules_\(Physical_and_Theoretical_Chemistry\)/Spectroscopy/Electronic_Spectroscopy/Fluorescence_and_Phosphorescence](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Supplemental_Modules_(Physical_and_Theoretical_Chemistry)/Spectroscopy/Electronic_Spectroscopy/Fluorescence_and_Phosphorescence) [žiūrėta balandžio 13d.]
- [7] K. N. Shinde, S. J. Dhoble, H. C. Swart, K. Park, *Phosphate Phosphors for Solid-State Lighting*, Springer Series in Materials Science 174, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2012, <https://doi.org/10.1007/978-3-642-34312-4>
- [8] M. Misevičius, *Synthesis, Structural characterization and optical properties of selected strontium aluminates* (2016) [žiūrėta balandžio 13d.]
- [9] J. Lefebvre, *Photoluminescence: Science and Applications*, Carbon Nanotubes. Topics in Applied Physics, 111, 2007, 278-319, https://doi.org/10.1007/978-3-540-72865-8_9
- [10] M. Chen, Application of Photoluminescence In Analyzing Optimal Growth Factors in Quantum Nanowires (2015), <https://www.slideshare.net/MonicaChen2/application-of-photoluminescence> [žiūrėta balandžio 13d.]
- [11] M. Anpo, S. Dzwigaj, M. Che, Applications of Photoluminescence Spectroscopy to the Investigation of Oxide-Containing Catalysts in the Working State, *Adv. Catal.* 52 (2009) 1-42, [https://doi.org/10.1016/S0360-0564\(08\)00001-1](https://doi.org/10.1016/S0360-0564(08)00001-1)
- [12] Blasse, G., Grabmaier, B.C, *Lumin. Mater.* 16-27 (1994), <https://doi.org/10.1007/978-3-642-79017-1>
- [13] D. Sarkar, S. Ganguli, T. Samanta, V. Mahalingam, Design of Lanthanide-Doped Colloidal Nanocrystals: Applications as Phosphors, Sensors, and Photocatalysts, *Langmuir* 35,19 (2019) 6211-6230, <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.8b01593>
- [14] V.T. Jisha, Synthesis and Characterization of SrAl₄O₇:Eu Nanophosphors, *Int. J. Nanosci. Nanotechnol.* 7, 1 (2016) 57-61
- [15] F. Artizzu, Near-Infrared Luminescent Lanthanide Complexes of Quinolinol Ligands: Structure/Properties Relationship (2008) [žiūrėta balandžio 13d.]
- [16] Wikipedia, Terbium, <https://en.wikipedia.org/wiki/Europium> [žiūrėta balandžio 13d.]
- [17] Royal Society of Chemistry, Europium, <https://www.rsc.org/periodic-table/element/63/europium> [žiūrėta balandžio 13d.]
- [18] Azo Materials, Europium - Properties and Applications, <https://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=1128> [žiūrėta balandžio 13d.]
- [19] P. Mukherjee, D.N. Lamont, R. Sloan, Lanthanide Sensitization in II-VI Semiconductor Materials, *J. Phys. Chem. A* 115, 16 (2011) 4031-4041, <https://doi.org/10.1021/jp109786w>
- [20] S.S.Syamchand, G.Sony, Europium enabled luminescent nanoparticles for biomedical applications, *J. Lumin.* 165 (2015) 190-215, <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2015.04.042>
- [21] L. Dong ir kiti, Synthesis, luminescence and application of novel europium, cerium and terbium-doped apatite phosphors, *CrystEngComm* 21 (2019) 6226-6237, <https://doi.org/10.1039/C9CE01105F>
- [22] L. Dai, W. Lo, I. D. Coates, R. Pal, G. Law, New Class of Bright and Highly Stable Chiral Cyclen Europium Complexes for Circularly Polarized Luminescence Applications, *Inorg. Chem.* 55,17 (2016) 9065-9070, <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.6b01546>

- [23] M. Saraf, *in* kiti, Probing Highly Luminescent Europium-Doped Lanthanum Orthophosphate Nanorods for Strategic Applications, *Inorg. Chem.* 54,6 (2015) 2616-2625, <https://doi.org/10.1021/ic5027784>
- [24] J. Shi, X. Sun, S. Zheng, X. Fu, Y. Yang, J. Wang, H. Zhang, Super-Long Persistent Luminescence in the Ultraviolet A Region from a Bi³⁺-Doped LiYGeO₄ Phosphor, *Adv. Opt. Mater.* 7,19 (2019), <https://doi.org/10.1002/adom.201900526>
- [25] K. Cheng, C. Li, H. Xiang, Y. Sun, L. Fang, LiYGeO₄: Novel low-permittivity microwave dielectric ceramics with intrinsic low sintering temperature, *Mater. Lett.* 228 (2018) 96-99, <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.05.124>
- [26] K. A. Soubbotin, V. A. Smirnov, S. V. Kovaliov, H. J. Scheel, E. V. Zharikov, Growth and spectroscopic investigation of new promising laser crystal chromium (IV) doped germanoeucryptite Cr⁴⁺:LiAlGeO₄, *Opt. Mater.* 13,4 (2000) 405-410, [https://doi.org/10.1016/S0925-3467\(99\)00079-8](https://doi.org/10.1016/S0925-3467(99)00079-8)
- [27] K. A. Subbotin, V. A. Smirnov, E. V. Zharikov, A. V. Gæster, I. A. Shcherbakov, L. D. Iskhakova, Growth and Spectral and Luminescent Properties of a New Cr⁴⁺:LiAlGeO₄ Nonlinear Crystal, *Opt. Spectrosc.* 89,1 (2000) 56-61, <https://doi.org/10.1134/BF03355988>
- [28] I. Koseva, V. Nikolov, A. Yordanova, P. Tzvetkov, N. Petrova, Thermal behavior of some germanates with non-olivine structure, *Bulg. Chem. Commun.* 49 (2017) 188-192
- [29] M. Peng, N. Zhang, L. Wondraczek, J. Qiu, Z. Yang, Q. Zhang, Ultrabroad NIR luminescence and energy transfer in Bi and Er/Bi co-doped germanate glasses, *Opt. Express* 19,21 (2011) 20799-20807, <https://doi.org/10.1364/OE.19.020799>
- [30] S. Shionoya, W. M. Yen, H. Yamamoto, *Phosphor Handbook* Second edition (2006) 222,232, https://books.google.lt/books/about/Phosphor_Handbook.html?id=I9O1K20-uo4C&redir_esc=y

**VILNIAUS UNIVERSITETAS
CHEMIJOS IR GEOMOKSLŲ FAKULTETAS
NEORGANINĖS CHEMIJOS KATEDRA**

ARTŪRAS HARNIK

LiAlGeO₄ ir LiYGeO₄ sintezė kietų fazių metodu ir liuminescencijos tyrimas

SANTRAUKA

Darbo vadovas:

Dr. Martynas Misevičius

Šio darbo metu vienfazis ličio aliuminio germanio oksidas LiAlGeO₄ ir su priemaišomis ličio itrio germanio oksidas LiYGeO₄ buvo susintetinti kietafazių sintezės metodu kaitinant 800°C temperatūroje 6 val. pirmą kartą ir 6 val. 1050°C (LiYGeO₄ atveju 900-1100°C) temperatūroje antrą kartą. Siekiant ištirti LiAlGeO₄ optines savybes ir jas palyginti su LiYGeO₄ buvo paruošti LiAlGeO₄:Bi ir LiYGeO₄:Bi mėginiai. Taip pat, norint ištirti optinės LiAlGeO₄:Eu savybės, buvo paruošta serija Eu³⁺ legiruočių ličio aliuminio germanatų. Mėginiams buvo atlikti rentgeno spindulių miltelių difrakcijos (XRD) ir liuminescencijos matavimai. LiAlGeO₄:Bi 1% pavyko susintetinti gryną, o LiYGeO₄:Bi 1% pavyko tik gauti su priemaišomis. Didžiausia Eu³⁺ koncentracija ličio aliuminio germanatui Li₁Al_{1-x}GeO₄:Eu x, kai dar gaunami vienfaziai mėginiai buvo x= 0,08. Lyginant LiAlGeO₄:Bi ir LiYGeO₄:Bi liuminescencijos tyrimus, nustatyta, kad intensyvesnė emisija pasižymi LiYGeO₄:Bi mėginys. Atlikus LiAlGeO₄:Eu liuminescencijos tyrimus, nustatyta, kad intensyvesnė emisija pasižymi 16% Eu mėginys. Taip pat šis mėginys pasižymėjo ir didžiausiu kvantiniu našumu iš visų mūsų tirtų mėginių.

**VILNIUS UNIVERSITY
FACULTY OF CHEMISTRY AND GEOSCIENCES
DEPARTMENT OF INORGANIC CHEMISTRY**

ARTŪRAS HARNIK

Solid-State Synthesis and Luminescence Study of LiAlGeO₄ and LiYGeO₄

Magister's Thesis

SUMMARY

Research adviser:

Dr. Martynas Misevičius

In this research, monophasic lithium aluminum germanium oxide LiAlGeO₄ and impure lithium yttrium germanium oxide LiYGeO₄ were synthesized using solid-state synthesis method by heating at 800°C for 6 hours and 6 hours 1050°C (900-1100°C for LiYGeO₄) afterwards. LiAlGeO₄: Bi and LiYGeO₄: Bi samples were prepared to investigate the optical properties of LiAlGeO₄ and compare them with LiYGeO₄. A series of Eu³⁺ doped lithium aluminum germanates was also prepared to investigate the optical properties of LiAlGeO₄: Eu. X-ray powder diffraction (XRD) and luminescence measurements were performed on the samples. LiYGeO₄: Bi 1% couldn't be synthesized pure while LiAlGeO₄: Bi 1% was synthesized without any impurities. The highest Eu³⁺ concentration yielding monophasic samples in lithium aluminum germanate Li₁Al_{1-x}GeO₄: Eu x, was x = 0.08. While comparing the luminescence studies of LiAlGeO₄: Bi and LiYGeO₄: Bi, it was found that the LiYGeO₄: Bi sample has a more intense emission. LiAlGeO₄: Eu luminescence studies revealed a higher emission of the 16% Eu sample. This sample also had the highest quantum efficiency of all the LiAlGeO₄: Eu samples we tested.