



**VILNIAUS UNIVERSITETAS  
CHEMIJOS IR GEOMOKSLŲ FAKULTETAS  
CHEMIJOS INSTITUTAS  
TAIKOMOSIOS CHEMIJOS KATEDRA**

**Rokas Vargalis**

Nanomedžiagų chemija  
Magistro baigiamasis darbas

**ERBIU IR ITERBIU LEGIRUOTŲ  $\text{NaGdF}_4$  NANODALELIŲ  
SINTEZĖ IR NEIGIAMO TERMINIO LIUMINESCENCIJOS  
GESIMO EFEKTO TYRIMAS**

Darbo vadovas  
prof. dr. Simas Šakirzanovas

---

*(leidimas ginti, data, parašas)*

Darbo įteikimo data \_\_\_\_\_  
Registracijos Nr. \_\_\_\_\_

## TURINYS

ĮVADAS .....	3
1. LITERATŪROS APŽVALGA .....	4
1.1. Terminio skilimo metodo privalumai nanodalelių sintezėje.....	4
1.2. Lantanoidų ypatybės .....	4
1.2.1. Lantanoidų 4f orbitalių energetiniai lygmenys .....	5
1.3. Aukštyvertės procesas ir mechanizmai.....	5
1.4. Dalelių matrica, galimi aktyvatoriai ir sensibilizatoriai.....	7
1.5. SBA ir EPA procesas iterbio ir erbio jonų porai .....	8
1.6. Aukštyvertės liuminescencijos kinetika.....	9
2. Žinant kiekvienos eksponentinės procentinės dalis, galima įvertinti atskyrų procesų kiekybinį indėlį į vidutinę aukštyvertės proceso gesimo trukmę.EKSPERIMENTO METODIKA.....	9
2.1. Sintezių schema .....	10
2.2. NaGd <sub>1-x-y</sub> F <sub>4</sub> :Yb <sub>x</sub> ,Er <sub>y</sub> nanodalelių, legiruočių įvairiomis iterbio ir erbio jonų koncentracijomis cheminiai reagentai ir sintezė.....	10
2.3. Medžiagų charakterizavimas .....	11
2.3.1. Rentgeno spindulių difrakcijos analizė .....	11
2.3.2. Skenuojanti elektroninės mikroskopijos analizė .....	12
2.3.3. Liuminescencijos aukštyvertės emisijos tyrimai.....	12
2.3.4. Liuminescencijos aukštyvertės emisijos gesimo tyrimai .....	12
3. REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS .....	13
3.1. Neigiamo terminio gesimo priklausomybė nuo dalelių (branduolių) dydžio .....	13
3.2. Neigiamo terminio gesimo priklausomybė nuo dalelių architektūros .....	16
3.3. Neigiamo terminio gesimo priklausomybė nuo aktyvatoriaus (erbio jonų) molinės koncentracijos.....	19
3.4. Neigiamo terminio gesimo priklausomybė nuo sensibilizatoriaus (iterbio jonų) molinės koncentracijos.....	22
IŠVADOS.....	32
LITERATŪROS SĄRAŠAS.....	33
SANTRAUKA .....	35
SUMMARY .....	36

## ĮVADAS

Lantanoidų jonai pasižymi liuminescencinėmis ir magnetinėmis savybėmis įvairiose matricose, pavyzdžiui, tinkamai sužadinus  $\text{Yb}^{3+}$  ir  $\text{Er}^{3+}$  lantanoidų jonų porą yra stebima aukštyvertė emisija. Ši jonų pora turi savybę absorbuoti du ar daugiau artimosios infraraudonosios spinduliuotės fotonus ir emituoti vieną, tačiau didesnės energijos fotoną. Šis reiškinys yra vadinamas aukštyverte emisija [1]. Tokia medžiagų savybė turi platų taikymo potencialą teranostikoje, biologiniame vaizdinime, įvairiuose optiniuose ar temperatūros jutikliuose. Retaisiais žemių (*angl. rare earth (RE)*) elementais legiruotos neorganinės nanodalelės gali pakeisti iki šiol plačiai naudojamus įprastus fluorescencinius produktus. Lantanoidais legiruotų aukštyverčių neorganinių medžiagų emisijos spektras yra sudarytas iš siaurų juostų (smailių), emisijos gesimo trukmės yra milisekundžių eilės ir būdingas santykinai aukštas fotostabilumas. Neorganinė medžiagų sudėtis sąlygoja žymiai geresnį terminį stabilumą, lyginant su organiniais junginiais. Šios esminės charakteristikos lemia tai, kad pastaruosius dešimtmečius aukštyvertės medžiagos išlaiko savo populiarumą taikomuosiuose ir fundamentiniuose tyrimuose [2,3].

Įprastai, liuminescencijos intensyvumas mažėja keliant sistemos temperatūrą dėl nespindulinės energijos pernašos sužadintuose emituojančio lantanoido jonuose. Šio proceso intensyvumas tiesiogiai proporcingas gardelės fononų energijos dydžiui, t.y. keliant temperatūrą didėja tikimybė sužadintai sistemai relaksuoti neemituojant fotono. Šio proceso rezultatas yra silpnėjantis emisijos intensyvumas, kuris būdingas absoliučiai daugumai liuminescencinių medžiagų. Tačiau aukštyvertei emisijai yra būdinga neįprasta priklausomybė nuo temperatūros, t.y. neigiamas terminis liuminescencijos efektas [4].

Šio magistrinio darbo tikslas - terminio skaidymo metodu susintetinti  $\text{NaGdF}_4$  nanodaleles, legiruotas  $\text{Yb}^{3+}$  ir  $\text{Er}^{3+}$  jonų pora ir ištirti dalelių neigiamo terminio liuminescencijos efekto priežastis. Darbo tikslui pasiekti buvo iškelti šie uždaviniai:

1. Susintetinti 10 nm ir 15 nm dydžio  $\text{NaGdF}_4$  branduolių nanodaleles, legiruotas  $\text{Er}^{3+}$  ir  $\text{Yb}^{3+}$  jonais.
2. Atlikti branduolio lukšto modifikaciją, naudojant legiruotus 10 nm branduolius ir paruošti 15 nm branduolio-lukšto daleles.
3. Susintetinti 10 nm branduolių nanodaleles su skirtinga erbio jonų koncentracija .
4. Susintetinti 10 nm branduolių nanodaleles su skirtinga iterbio jonų koncentracija .
5. Atlikti gautų junginių Rentgeno spindulių difrakcijos (*angl. XRD*) analizę.
6. Skenuojančiu elektroniniu mikroskopu (SEM) įvertinti gautų dalelių dydį.
7. Atlikti aukštyvertės emisijos ir gesimo trukmės matavimus skirtingose temperatūrose.

## 1. LITERATŪROS APŽVALGA

### 1.1. Terminio skilimo metodo privalumai/trūkumai nanodalelių sintezėje

Siekiant gauti aukštos kokybės monodispersines, vienodos formos ir kristalinės fazės nanodaleles turi būti pasirenkamas tinkamas sintezės metodas. Tokie sintezės metodai kaip: hidroterminė ar solvoterminė, mikrobangų, nusodinimas, Ostwaldo brendimas ir terminis skilimas yra plačiausiai taikomi sintezės metodai aukštos kokybės nanodalelių ruošimui [1]. Plačiausiai paplitę hidroterminis ir terminio skilimo sintezės metodai, kurie taikomi siekiant gauti norimos struktūros nanodaleles. Renkantis sintezės metodą atsižvelgiama į privalumus bei trūkumus.

Hidroterminis sintezės metodas yra vienas paprasčiausių, kadangi nereikalinga labai sudėtinga aparatūra ir gaunamas produktas yra aukšto kristališkumo. Dažniausiai naudojami iš plieno pagaminti autoklavai, kurie išlaiko sąlyginai aukštą slėgį ir temperatūrą. Aukščiausia hidroterminės sintezės temperatūra yra ribojama inertinės kapsulės medžiagiškumu, pavyzdžiui teflono atveju temperatūra negali viršyti 250 °C. Hidroterminiu sintezės metodu paprasta susintetinti metalų (lantanoidų) oksidų ar fosfatų kokybiškas nanodaleles iš RE nitratų ar chloridų [5]. Sintzei naudojamos pradinės medžiagos turi būti tirpios naudojamose terpėse. Sintezės metodui nereikalingos brangios aukštatemperatūrinės kaitinimo krosnys, todėl užtenka naudoti paprastas kaitinimo krosneles temperatūros palaikymui. Verta paminėti ir tai, kad paprasta keisti pirmtakų, stabilizuojančių medžiagų koncentracijas ir sintezės mišinio pH. Keičiant šiuos parametrus galima gauti skirtingos morfologijos ir dydžio nanodaleles. Hidroterminės sintezės metodo pagrindinis trūkumas yra ilgas proceso laikas [5–7].

Terminio skilimo sintezės metodas pasirenkamas, kai reikia gauti aukštos kokybės vienfazės lantanoidų fluoridų nanodaleles. Reakcija yra atliekama aukštoje temperatūroje (260-320 °C), todėl būtina naudoti aukštos virimo temperatūros organinius tirpiklius. Šią esminę sąlygą tenkina 1-oktodecenas (ODE) kartu su oleino rūgštimi (OR) ar oleinaminu (OM). Papildomai oleino rūgštis atlieka ir paviršiaus stabilizavimo funkciją nanodalelių augimo procese. Šiuo atveju paviršiaus aktyvi medžiaga viename molekulės gale turi funkcinę grupę ir ilgą angliavandenilinę grandinę, kuri atlieka sterinio stabilizavimo vaidmenį. Terminio skilimo sintezės metu galima lengvai kontroliuoti dalelių dydį keičiant vieną iš parametrų: temperatūrą, laiką, pirmtakų koncentraciją, organinių tirpiklių santykį. Dažniausiai lantanoidų chloridai ar acetatai yra pasirenkami kaip pirmatai [8]. Keičiant sintezės temperatūrą ir laiką, galima gauti norimo dydžio aukštos kokybės monodispersines daleles. Nuo organinių tirpiklių santykio priklauso dalelių forma. Skirtingos cheminės sudėties pirmtakai taip pat lemia dalelių formą [9]. Terminio skilimo sintezės metodu gaunamos nanodalelės pasižymi sąlyginai aukštu aukštyvertės liuminescencijos efektyvumu, mažu dalelių dydžio pasiskirstymu ir aukštu fazininiu grynumu. [10].

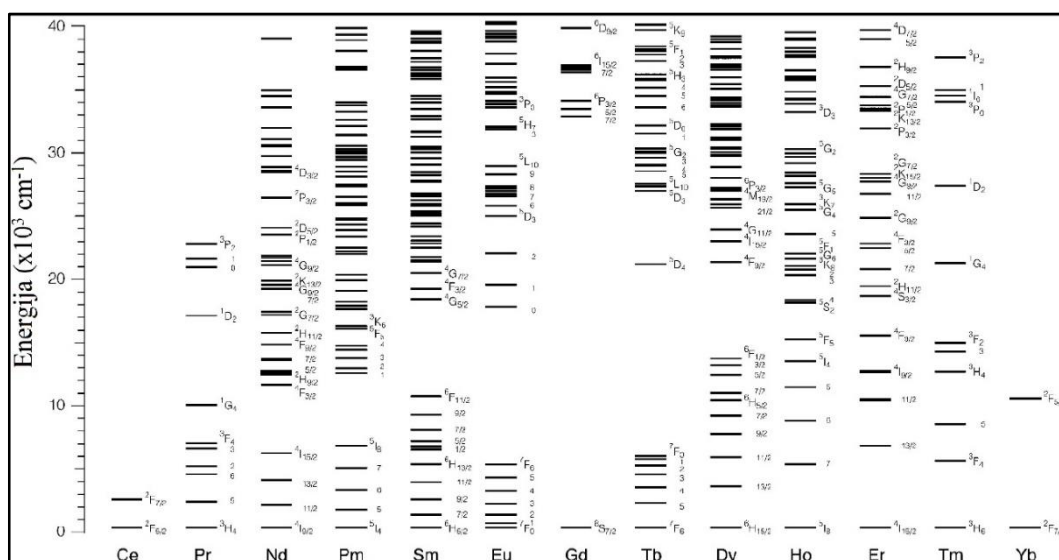
### 1.2. Lantanoidų ypatybės

Lantanoidai, dar kitaip vadinami žemės retaisiais (RE) elementais, periodinėje elementų lentelėje yra 6 periode, kurių išskirtinė savybė yra nepilnai užpildytas 4f elektronų sluoksnis. Lantanoidais legiruotos medžiagos pasižymi maža kristalinio lauko sklaidos energija, siauromis spektrinėmis juostomis (lyginant su pereinamaisiais elementais). Taip pat svarbu paminėti, kad 4f elektronų sluoksnio orbitalės tiesiogiai nedalyvauja cheminio ryšio sudaryme dėl 5s ir 5p elektronų sluoksnių orbitalių ekranavimo. Labiausiai paplitęs lantanoidų oksidacijos laipsnis yra +3. Būtent dėl šių savybių šie elementai yra plačiai panaudojami įvairių medžiagų kūrimo, kurios gali būti

pritaikomos daugelyje sričių: saugos pigmentų, biožymeklių, šviesos diodų, saulės elementuose ar temperatūros jutikliuose. [11].

### 1.2.1. Lantanoidų 4f orbitalių energetiniai lygmenys

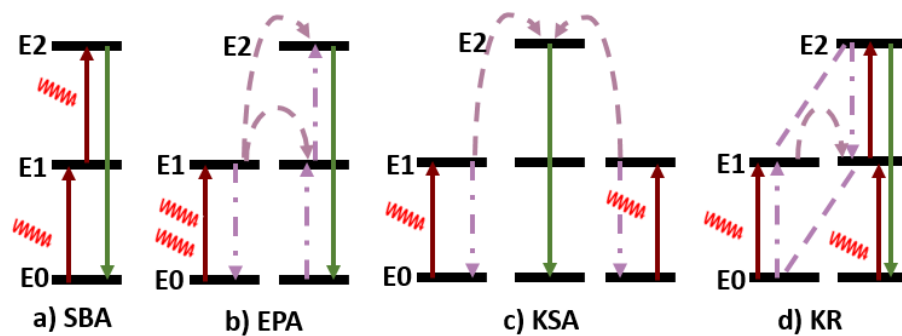
Lantanoidų elektronų būsenų konfigūracijos skaičius  $N$  tiesiogiai priklauso nuo 4f orbitalėse esančių elektronų skaičiaus. Tačiau žinant tik elektronų būsenų konfigūracijos skaičių neužtenka paaiškinti įvairių energetinių perėjimų vykstančių lantanoidų jonuose. Svarbu pabrėžti, kad f-f energetiniai perėjimai yra draustiniai, todėl yra sąlyginai žema energetinio perėjimo tikimybė. Prieš aiškinantis lantanoidų energetinių lygmenų sistemas, būtina nusistatyti jono termus, kurie aprašomi, atsižvelgiant į kiekvieno jų elektrono sukinių –  $S$ , orbitalę –  $L$  ir bendrą kampinį momentą –  $J$ . Russell-Saunders žymėjime yra aprašomi  $2S+1L_J$ . **Error! Reference source not found.** Pateikiama lantanoidų energetinių lygmenų schema – Dieke diagrama [12].



1 pav. Trivalenčių lantanoidų jonų Dieke diagrama [12].

### 1.3. Aukštynvertės liuminescencijos procesas ir mechanizmai

Reiškinys, kai įvyksta dviejų ar daugiau mažesnės energijos fotonų nuosekli sugertis, kuri lemia didesnės energijos fotono emisiją, vadinamas aukštynverte emisija. Procesui būdingas ryškus anti-Stokso poslinkis nuo 100 iki 600 nm [13]. Dažnu atveju aukštynvertės emisijos procesas yra fiksuojamas lantanoidais legiruotoms neorganinėms matricoms, sužadinant NIR – 980 nm ar 808 nm bangos ilgio lazeriais. Aukštynvertė emisija gali būti aprašoma keliais skirtingais mechanizmais, kurie schematiškai pavaizduoti 2 paveiksle.



2 pav. Aukštynvertės emisijos mechanizmai: a) SBA – sužadintos būsenos absorbcija, b) EPA – energijos perdavos aukštynvertė emisija, c) KSA – kooperatyvinė sensibilizacijos aukštynvertė emisija, d) KR – kryžminė relaksacija. Raudona, violetinės ir žalios linijos atvaizduoja atitinkamai: sužadinimą, energijos perdavimą ir emisiją.

Sužadintos būsenos absorbcija (SBA) gali vykti dalyvaujant tik vienam lantanoido jonui - aktyvatoriui, kuris nuosekliai sugeria du ar daugiau fotonus. 2 paveiksle a dalyje pavaizduota principinė SBA proceso schema. Šis aukštynvertės liuminescencijos mechanizmas vyksta per du ar daugiau etapų, priklausomai nuo žadinimo spinduliuotės ir galimos emisijos. Pirmiausia esant tinkamai elektromagnetinei žadinimo spinduliuotei yra galimas energetinis perėjimas absorbuojant fotoną iš nesužadinto energetinio lygmens E0 į sužadintą metastabilų lygmenį E1. Paprastai šis žingsnis yra vadinamas nesužadinto lygmens absorbcija (NLA). Po NLA atsiranda tikimybė sugerti tokios pat energijos antrą fotoną, toks sužadintas jonas pereina iš metastabilios būsenos E1 į E2. Po šio perėjimo yra galima didesnės energijos fotono emisija, pagal schemoje pateiktą atitinkantį E2→E0 energetinį perėjimą [1].

Energijos perdavos aukštynvertė emisija vyksta, kai sistemoje dalyvauja du lantanoido jonai – aktyvatorius (akceptorius) ir sensibilizatorius (donoras). Esminis skirtumas tarp SBA ir EPA mechanizmų yra toks, kad sužadinimas įvyksta per sugertos energijos perdavimą tarp dviejų gretimų jonų. Abu procese dalyvaujantys jonai gali sugerti tokios pat energijos fotoną, tokiu būdu įvyksta energetinis perėjimas iš nesužadintos būsenos E0 į metastabilų lygmenį E1. Po šios fotonų absorbcijos yra galimas sužadinto donoro energijos perdavimas akceptoriui. Tokiu atveju aktyvatoriaus jonas pereina iš metastabilios būsenos E1 į E2, o sensibilizatoriaus jonas relaksuoja atgal į pradinę E0 būseną. Po šio proceso yra galima didesnės energijos fotono emisija įvykstant energetiniam E2 → E0 perėjimui. Svarbu paminėti tai, kad EPA procesas gali vykti dviem skirtingais keliais: esant dvejimms aktyvatoriaus jonams arba tarp dviejų skirtingų jonų - aktyvatoriaus ir sensibilizatoriaus. EPA proceso tikimybė vykstanti pirmuoju atveju maža, nes atitinkamai atstumas tarp aktyvatoriaus jonų yra sąlyginai didelis. Antruoju atveju tam, kad efektyviai vyktų EPA aukštynvertės emisijos mechanizmas turi sutapti metastabilūs energetiniai lygmenys tarp parenkamų sensibilizatoriaus ir aktyvatoriaus jonų. Remiantis literatūros šaltiniais efektyviausia aukštynvertės liuminescencija detekuojama kai aktyvatoriaus molinė koncentracija yra nuo 1 iki 2 %, o sensibilizatoriaus 18 - 20 % [9].

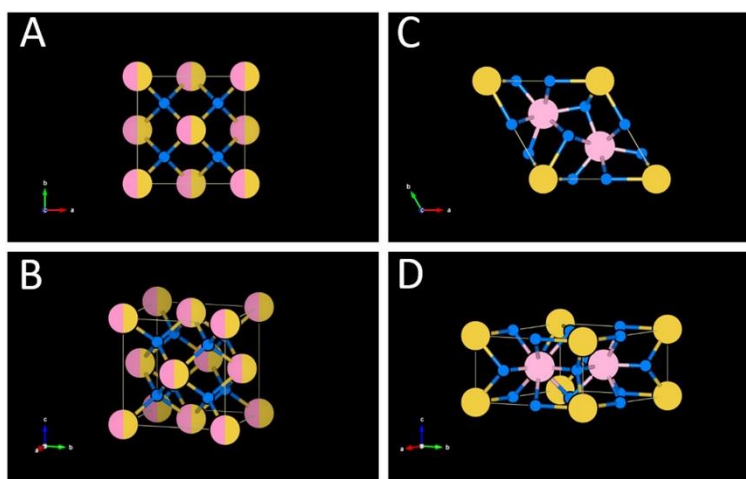
Be SBA ir EPA dažniausiai aptinkamų aukštynvertės emisijos mechanizmų galimi ir kiti, pavyzdžiui, kooperatyvinė sensibilizacijos aukštynvertė (KSA) emisija ar kryžminė relaksacija (KR) (2 pav. c, d). KSA mechanizmo efektyvumas paprastai ženkliai mažesnis už SBA ir EPA procesus. Tikimybė, kad vienu metu iš dviejų sužadintų sensibilizatorių jonų energija bus perduota vienam aktyvatoriui yra nykstamai maža. Taip pat aukštynvertėse medžiagose galimas ir kryžminės

relaksacijos (KR) procesas, kurio efektyvumas tiesiogiai priklauso nuo aktyvatoriaus jonų molinės koncentracijos.

#### 1.4. Dalelių matrica, galimi aktyvatoriai ir sensibilizatoriai

Aukštynverte emisija pasižyminčios medžiagos susideda iš pagrindinės matricos, kurioje dalis jonų yra pakeičiami optiškai aktyviais lantanoidų jonais: sensibilizatoriumi ir aktyvatoriumi. Norint ištirti aukštynvertę emisiją, buvo naudotos įvairios neorganinės matricos, pavyzdžiui, oksidai, fosfatai, vanadatai ar molibdatai. Tiriant šiuos junginius buvo išmatuota aukšta fononų energija ( $500 - 1000 \text{ cm}^{-1}$ ) [1]. Dėl aukštos fononų energijos mažėja aukštynvertės liuminescencijos efektyvumas, kadangi smarkiai padidėja nespindulinės pernašos tikimybė [14]. Tam, kad galėtų vykti aukštynvertė emisija, matricos fononų energija turi būti kuo mažesnė, kad sumažinti nepageidaujamus energijos nuostolius [15]. Remiantis daugybe tyrimų buvo nustatyta, kad fluoridams ( $\text{NaYF}_4$  ar  $\text{NaGdF}_4$ ) būdinga maža (apie  $350 \text{ cm}^{-1}$ ) fononų energija.

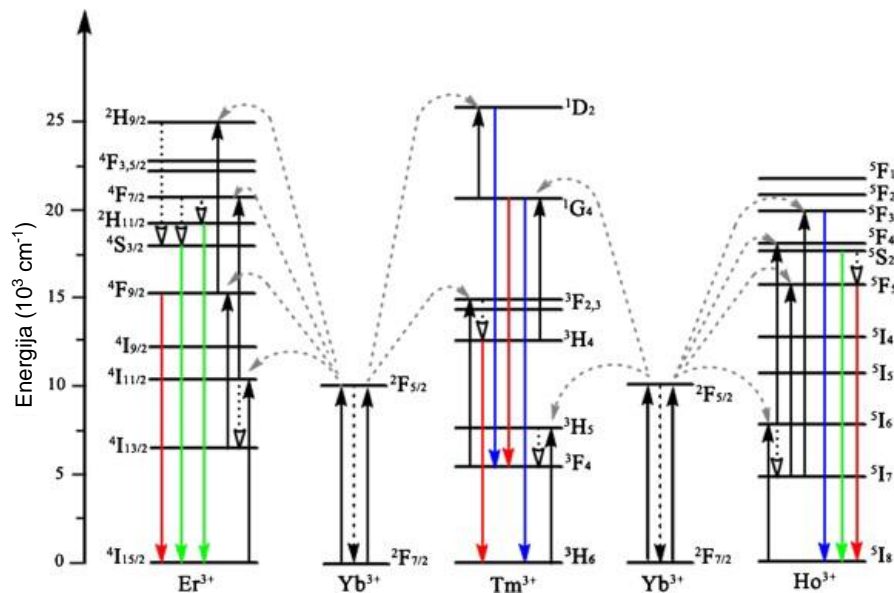
Vienas iš svarbiausių kriterijų efektyviai aukštynvertei emisijai yra matricos kristalinė struktūra. Nagrinėjant kubinę  $\text{NaREF}_4$  ir heksagoninę  $\text{NaREF}_4$  struktūras pastebimi aiškūs skirtumai (3 pav) [16].



1 pav. Kristalinės struktūros schema: A-B)  $\alpha\text{-NaREF}_4$  (kubinės), C-D)  $\beta\text{-NaREF}_4$  (heksagoninės),  $\text{Na}^+$ ,  $\text{RE}^{3+}$ ,  $\text{F}^-$  atitinkamai geltonos, rožinės ir mėlynos spalvos sferos [17].

Aukštynvertės emisijos efektyvumą įtakoja ir atstumas tarp lantanoidų jonų, bei kristalinės gardelės simetrija. Mažesnis atstumas tarp kaimyninių RE jonų padidina tikimybę vykti EPA mechanizmo procesui. Papildomai, žemesnė heksagoninės gardelės simetrija, sąlygoja silpnesnį kristalinį lauką, kas irgi padidina EPA proceso tikimybę [16].

Dažniausiai, aukštynverte emisija pasižyminčiose medžiagose, aktyvatoriais yra naudojami erbio, holmio ir tulio trivalenčiai jonai. Šie lantanoidai turi atitinkamą metastabilių energetinių lygmenų išsidėstymą, kurie pateikiami 4 paveiksle [18].



2 pav. Erblio, holmio, tulio ir iterbio energetinių lygmenų schema, bei galima energijos pernaša tarp  $\text{Yb}^{3+}$  jono (pilka linija) [18].

Norint pasiekti kuo aukštesnę aukštyvertės liuminescencijos našumą turi būti tinkamai parenkama aktyvatoriaus molinė jonų koncentracija, siekiant sumažinti galimus energijos nuostolius dėl nespindulinės energijos pernašos [19].

Siekiant dar labiau padidinti aukštyvertę emisiją papildomai yra pridama sensibilizatoriaus jonų. Šie lantanoidų jonai gerai absorbuoja atitinkamą žadinimo spinduliuotę ir gautą energiją gali perduoti aktyvatoriui. Dėl šios priežasties padidėja EPA mechanizmo tikimybė, kurios rezultatas yra efektyvesnė liuminescencija. Dažniausiai naudojamas sensibilizatorius -  $\text{Yb}^{3+}$  jonas, kurio energijos lygmenų išsidėstymas yra nesudėtingas, t.y. susideda tik iš dviejų lygmenų:  $^2\text{F}_{7/2}$  ir  $^2\text{F}_{5/2}$ . Iterbio jonas gerai absorbuoja 980 nm bangos ilgio žadinimo spinduliuotę, kuri atitinka energetinį šuolį iš nesužadinto energetinio lygmens  $^2\text{F}_{7/2}$  į sužadintą  $^2\text{F}_{5/2}$  energetinį lygmenį. Toks sužadintas jonas gali energijos perdavos mechanizmu atiduoti energiją aktyvatoriaus jonui [19].

### 1.5. SBA ir EPA procesas iterbio ir erblio jonų porai

SBA ir EPA mechanizmai yra efektyviausi ir dažniausiai aptinkami nagrinėjant aukštyvertės emisijos procesą. Nagrinėjant erblio ir iterbio jonų poros aukštyvertės emisijos mechanizmą svarbu atkreipti dėmesį į energetinių lygmenų išsidėstymą (4 pav). Dėl  $\text{Er}^{3+}$  palankiai išsidėsčiusių energetinių lygmenų, galima pastebėti santykinai vienodus energijos skirtumus tarp atitinkamų sužadintų būsenų. Pavyzdžiui energijos skirtumas tarp  $^4\text{I}_{11/2}$  ir  $^4\text{I}_{15/2}$  yra apie  $10350 \text{ cm}^{-1}$ , tarp  $^4\text{F}_{7/2}$  ir  $^4\text{I}_{11/2}$  yra apie  $10370 \text{ cm}^{-1}$ . Esant 980 nm ( $10204 \text{ cm}^{-1}$ ) bangos ilgio lazerio spinduliuotei, per šiuos lygmenis gali vykti nuosekli dviejų fotonų sugertis - SBA procesas. Kadangi tikimybė erblio jonui išbūti sužadintoje būsenoje  $^4\text{I}_{11/2}$  yra santykinai maža, kol bus sugertas antras toks pats energijos kvantas, dėl to SBA procesas yra sąlyginai neefektyvus. Tam, kad būtų galima padidinti erblio jonų aukštyvertės emisijos intensyvumą yra pridami iterbio jonai. Iterbio jonų energijos skirtumas tarp  $^2\text{F}_{5/2}$  ir  $^2\text{F}_{7/2}$  energetinių lygmenų yra apie  $10200 \text{ cm}^{-1}$ . Šis skirtumas gerai dera su 980 nm bangos ilgio žadinimo spinduliuotės fotono energija ir anksčiau aptartus erblio jonų sužadintų būsenų energijos pokyčius. Tokiu atveju pridant  $\text{Yb}^{3+}$  jonų yra labiau suaktyvinamas EPA aukštyvertės mechanizmas, kuris lemia efektyvesnę emisiją [20].



## 1.6. Aukštynvertės liuminescencijos kinetika

Bendrą aukštynvertės liuminescencijos kinetiką apsprendžia dažniausiai vykstantys mechanizmai – SBA ir EPA. Nagrinėjant aukštynvertės emisijos kinetiką svarbu paminėti, kad lantanoidų jonai sužadintoje būsenoje išbūna santykinai ilgai nuo kelių  $\mu\text{s}$  iki kelių  $\text{ms}$ . Nagrinėjant proceso laikines charakteristikas, dažnu atveju galima nesudėtingai nustatyti vykstantį aukštynvertės emisijos mechanizmą ir jį įvertinti kiekybiškai [21].

Apdorojant gautas liuminescencijos gesimo kreives, pirmiausia programinės įrangos pagalba brėžiama modelinė kreivė pagal (1) formulę. Iš kreivės programa išskaičiuoja atitinkamus duomenis:  $B_n$  – dalinis intensyvumas,  $(\tau_n 1/e)$  – atskirų procesų gesimo trukmės, pagal kuriuos galima apskaičiuoti vidutinę gesimo trukmę.

$$R(t) = B_1 e^{\frac{(-t)}{\tau_1}} + B_2 e^{\frac{(-t)}{\tau_2}} \quad (1)$$

Naudojant gautus duomenis pagal (2) formulę apskaičiuojama vidutinė gesimo trukmė.

$$\tau_{vid} = \frac{\tau_1^2 B_1 + \tau_2^2 B_2}{\tau_1 B_1 + \tau_2 B_2} \quad (2)$$

Žinant kiekvienos eksponentinės dedamosios procentinę dalį taip pat galima pagal (3) formulę apskaičiuoti vidutinę liuminescencijos gesimo trukmę.

$$\tau_{vid} = \tau_1 \omega_1 + \tau_2 \omega_2 \quad (3)$$

Kiekvienos eksponentinės dalį galima apskaičiuoti naudojant (4) ir (5) formules, kurios išvedamos sulyginus (1) ir (2) lygtis.

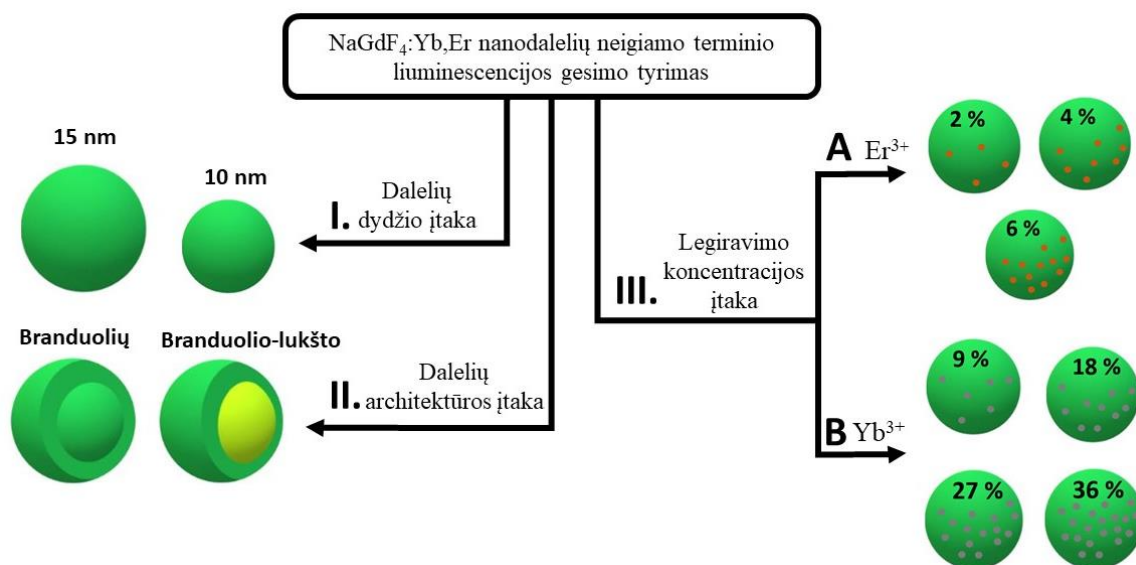
$$\omega_1 = \frac{\tau_1^2 B_1}{\tau_1 B_1 + \tau_2 B_2} \cdot \frac{1}{\tau_1} \quad (4)$$

$$\omega_2 = \frac{\tau_2^2 B_2}{\tau_1 B_1 + \tau_2 B_2} \cdot \frac{1}{\tau_2} \quad (5)$$

Žinant kiekvienos eksponentinės procentinės dalis, galima įvertinti atskirų procesų kiekybinį indėlį į vidutinę aukštynvertės proceso gesimo trukmę.

## 2. EKSPERIMENTO METODIKA

### 2.1. Sintezių schema

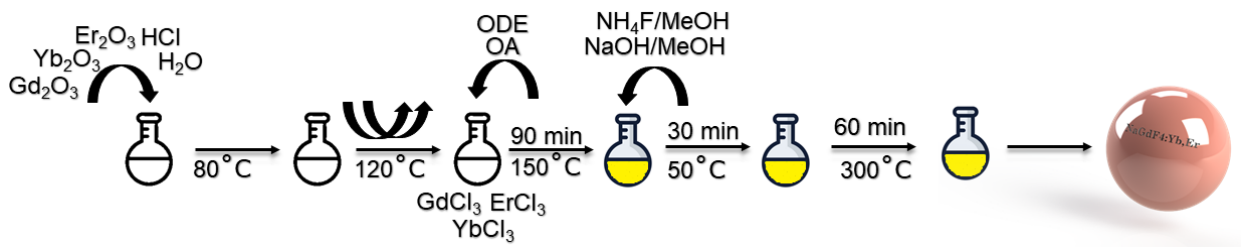


5 pav. Atliktų pagrindinių sintezių schema.

### 2.2. NaGd<sub>1-x-y</sub>F<sub>4</sub>:Yb<sub>x</sub>,Er<sub>y</sub> nanodalelių sintezė ir naudoti reagentai

Darbe naudotos medžiagos: itrio oksidas (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, grynumas 99,99 %, „Treibacher“), gadolinio oksidas (Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, grynumas 99,99 %, „Treibacher“), erbio oksidas (Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, grynumas 99,99 %, „Treibacher“), iterbio oksidas (Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, grynumas 99,99 %, „Treibacher“), oleino rūgštis (OA, gryna, „Stanchem“), 1-oktadecenas (ODE, 90 % „Sigma-Aldrich“), metanolis (MeOH, Grynumas 99,9 %, „Poch S.A.“), acetonas (grynumas 99,8 %, „Reachem Slovakia“), Heksanas (grynumas 99 %, „Reachem Slovakia“), cikloheksanas (grynumas 99 %, „Reachem Slovakia“), druskos rūgštis (HCl, 37 %, „Reachem Slovakia“), natrio hidroksidas (NaOH, grynumas 99,8 %, „Reachem Slovakia“) Amonio fluoridas (NH<sub>4</sub>F, chemiškai grynas, „Реахим“).

Pirmiausia, pradedant sintezes, buvo pasiruošti fiksuotos koncentracijos GdCl<sub>3</sub>, YbCl<sub>3</sub> ir ErCl<sub>3</sub> vandeniniai tirpalai iš atitinkamai Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ir Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Oksidai buvo ištirpinami praskiestoje druskos rūgštyje, tada išgarinamas druskos rūgštis ir vandens mišinys. Po to į cheminę stiklinę su išdžiūvusiomis druskomis pilamas dejonizuotas vanduo, pastoviai maišant laukiama kol druskos ištirps (tirpalai pasidarys skaidrūs) ir po to vėl nugarinamas vanduo. Taip atliekamas susidariusių druskų praplovimas nuo druskos rūgštis pertekliaus. Po praplovimo, druskos tirpinamos dejonizuotame vandenyje ir taip paruošiami atitinkamos koncentracijos lantanoidų chloridų druskų tirpalai. Sintezės schema pateikiama 6 paveiksle.



6 pav. NaGdF<sub>4</sub>:Yb,Er sintezės schema.

- 1) Imami atitinkami GdCl<sub>3</sub>, YbCl<sub>3</sub> ir ErCl<sub>3</sub> pasiruoštų fiksuotos koncentracijos tirpalų tūriai ir trikaklėje kolboje išgarinami nepertraukiamai maišant 110 °C temperatūroje. Po to visiškai išdžiūvusios druskos atvėsinašamos iki kambario temperatūros.
- 2) Į kolbą su druskomis, pilama 2 - 3 mililitrai metanolio. Kai druskos ištirpsta po to pilama 12 ml oleino rūgštis ir 30 ml 1-oktadeceno. Gautas mišinys kaitinamas iki 100 °C ir vakuumuojamas, kol visas metanolis pasišalina iš reakcijos mišinio (mišinys nustoja virti), tada į kolbą pradeda leisti argono dujos ir mišinys kaitinamas 150 °C temperatūroje 40 min, po to vėsinašama iki 35 °C.
- 3) Paruošiami atitinkamos koncentracijos natrio hidroksido ir amonio fluorido tirpalai metanolyje. Tam, kad pagreitinti tirpimą, tirpalai sonifikuojami ultragarsinėje vonelėje. Gauti tirpalai pilami į reakcijos mišinį sumaišant tarpusavyje.
- 4) Reakcijos kolba statoma į kaitinimo krepšelį ir mišinio temperatūra keliama iki 50 °C ir palaikoma 30 min.
- 5) Praėjus 30 min, temperatūra keliama iki 100 °C ir įjungiamas vandens vakuumo siurbliukas iki kol metanolis pasišalina iš reakcijos mišinio (mišinys nustoja virti), tada dar palaikomas vakuumas 10 min tokioje pat temperatūroje, kad pilnai įsitikinti, kad išgaravo visas tirpiklis
- 6) Išjungiamas vakuumo siurblys ir temperatūra keliama iki 300 - 310 °C ir palaikoma 80 - 100 min.
- 7) Susintetintos nanodalelės išsodinamos 1:4 heksano/acetono mišiniu ir centrifuguojama 7000 aps./min 10 min. Susidariusios nuosėdos plaunamos 3 kartus acetonu 7000 aps./min 10 min. ir vieną kartą dejonizuotu vandeniu 7000 aps./min 30 min ir etanoliu (EtOH) 7000 aps./min 10 min..

Darbo metu buvo keičiami šie sintezės parametrai: temperatūra ir laikas, tam, kad būtų gaunamos norimos fazės ir dydžio nanodalelės.

Branduolio lukšto nanodalelių sintezės schema yra identiška, tik prieš supilant NaOH ir NH<sub>4</sub>F mišinius metanolyje yra pridedamas atitinkamas kiekis branduolių dalelių, disperguotų cikloheksane. Po to sintezė tęsiama taip pat, kaip ir branduolių nanodalelių, tačiau galutinėje sintezės stadijoje (6) temperatūra keliama iki 300°C ir palaikoma 60 min.

## 2.3. Medžiagų charakterizavimas

### 2.3.1. Rentgeno spindulių difrakcijos analizė

Gautų nanodalelių miltelių fazinis grynumas patvirtinamas XRD analizės metodu. XRD tyrimui atlikti buvo naudojamas „Rigaku Miniflex II“ difraktometras. Analizė atlikta, esant fiksuotai „Bragg-Brentano“ ( $\theta$ ,  $2\theta$ ) geometrijai, naudojant Cu anodo K $\alpha_1$  spinduliuotę ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ), o matavimai

buvo atlikti  $10^\circ - 60^\circ$  ruože, esant  $10^\circ/\text{min}$  užrašymo greičiui. Iš gautų medžiagų difraktogramų fazinis grynumas įvertinamas, naudojant kompiuterinę programą „Match!“, gauti duomenys grafiškai apdorojami „OriginPro“ programa.

### 2.3.2. Skenuojančios elektroninės mikroskopijos analizė

Gautų dalelių morfologijai ir dydžiui įvertinti atliekama SEM analizė. Gauti milteliai buvo disperguojami ultragarsinės vonelės pagalba toluene (1 mg/1 ml). Tada dispersija užlašinama ant švarios silicio plokštelės ir kambario temperatūroje nugarinamas organinis tirpiklis. Tokiu būdu paruošti mėginiai buvo matuojami su SEM „Hitachi SU-70“, kuriame naudojama Šotki tipo lauko emisijos elektronų šaltinis. Matavimai atliekami, naudojant 10 - 15 kV elektronų įgreitinamo įtampą. Iš gautų nuotraukų dalelių dydis apskaičiuojamas, naudojant „ImageJ“ ir „OriginPro“ programine įranga.

### 2.3.3. Liuminescencijos aukštyvertės emisijos tyrimai

Aukštyvertės emisijos spektrų matavimams panaudojamas „Edinburgh Instruments FLS980“ spektrofluorimetras. Bandiniai analizei buvo paruošiami ant specialaus varinio mėginių laikiklio užlašinant miltelių dispersiją acetone ir kambario temperatūroje laukiama kol nugaruos acetonas. Medžiagai sužadinti naudotas 1 W 980 nm bangos ilgio „CNI MDL III“ lazeris, leidžiama per monochromatorių ir veidrodžių optiką, nustatant 15 nm sužadinimo plyšį. Bandiniai buvo sužadinami esant maksimaliai lazerio galiai. Aukštyvertės emisijai detektuoti nuo 350 nm iki 850 nm naudojamas „Hamamatsu R2658P“ detektorius, priklausomai nuo matuojamo mėginio atitinkamai parenkant 2 - 4 nm emisijos plyšį. Matavimams, esant skirtingai temperatūrai ir jos palaikymui buvo naudojamas kriostatas „Oxford Instruments MicrostatN“, kuriame mėginiai termostatuojami 77 K ir fiksuojant kas 50 K temperatūrą intervale nuo 100 K iki 500 K. Temperatūrą palaikoma  $\pm 5$  K ir 140 s laukiama kol nusistovės. Mėginių šaldymui naudojamas skystas azotas.

### 2.3.4. Aukštyvertės emisijos gesimo tyrimai

Skirtingų junginių aukštyvertės emisijos gesimo kreivių matavimai atliekami naudojant „Edinburgh Instruments FLS980“ spektrofluorimetra. Bandiniai paruošiami taip pat kaip ir emisijos matavimams. Nanodalelių milteliams sužadinti naudojama 1 W 980 nm bangos ilgio „CNI MDL III“ lazerio spinduliuotė, leidžiama per monochromatorių ir veidrodžių optiką, nustatant 15 nm sužadinimo plyšį. Emisijos gesimo trukmės matavimai fiksuojami ties 539 nm, kuris atitinka energetinį perėjimą iš  $^4S_{3/2}$  į  $^4I_{15/2}$ .  $\text{Er}^{3+}$  jone sužadintos būsenos gyvavimo trukmei išmatuoti, sužadinama maksimalios galios lazerio spinduliuote, impulso trukmę fiksuojant ties 128  $\mu\text{s}$ , o impulso dažnį ties 100 Hz. Gaunamam signalui surinkti naudojamas „Hamamatsu R928P“ detektorius, priklausomai nuo mėginio emisijos intensyvumo atitinkamai parenkamas 2 - 15 nm emisijos plyšys. Gyvavimo trukmę išmatuoti, esant skirtingai temperatūrų naudojamas „Oxford Instruments MicrostatN“ kriostatas, kuriame mėginiai termostatuojami 77 K ir fiksuojant temperatūrą kas 50 K intervale nuo 100 K iki 500 K. Temperatūrą palaikoma  $\pm 5$  K ir 140 s laukiama kol nusistovės. Mėginių šaldymui naudojamas skystas azotas.

### 3. REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS

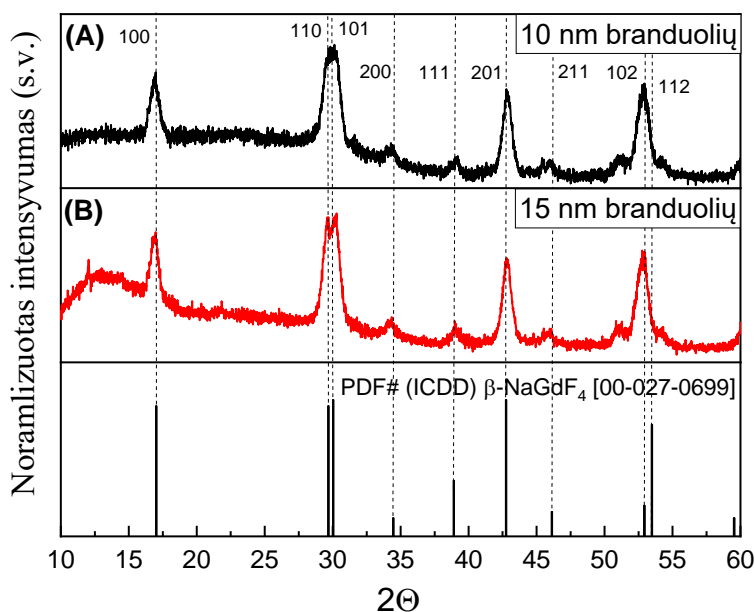
Ankstesnių darbų metu buvo nustatytos optimalios terminio skilimo sintezės metodo sąlygos gauti norimo dydžio bei struktūros nanodaleles. Remiantis turimais rezultatais yra aiškūs sintezės parametrai, norint gauti skirtingo dydžio daleles.

Magistrinio darbo tyrimo metu buvo nuspręsta susintetinti 10 - 15 nm branduolių daleles ir atlikti branduolio-lukšto modifikaciją, norint gauti skirtingos architektūros nano struktūras. Tam, kad būtų galima išsiaiškinti neigiamo terminio liuminescencijos efekto priežastis, magistrinio darbo tyrimas buvo suskirstomas į 4 dalis:

- Sintetinės 10 nm ir 15 nm  $\text{NaGd}_{0,8}\text{F}_4:\text{Yb}_{0,18},\text{Er}_{0,02}$  nanodalelės;
- Naudojant susintetintus 10 nm aktyvius branduolius, atliekama branduolio-lukšto modifikacija, siekiant gauti 15 nm daleles ir jų optinių savybių palyginimus su 15 nm branduolių dalelėmis;
- Susintetinti skirtingos morfologijos 10 nm  $\text{NaGd}_{0,82-x}\text{F}_4:\text{Yb}_{0,18},\text{Er}_x$  daleles, keičiant erbio jonų molinę koncentraciją nuo 2 % iki 6 %, išlaikant iterbio koncentraciją 18 %;
- Atlikti identiškas sintezes, siekiant gauti 10 nm  $\text{NaGd}_{0,98-y}\text{F}_4:\text{Yb}_y,\text{Er}_{0,02}$  nanodaleles, tik keičiant iterbio jonų molines koncentracijas nuo 9 % iki 36 %, išlaikant erbio jonų molinę koncentraciją 2%;

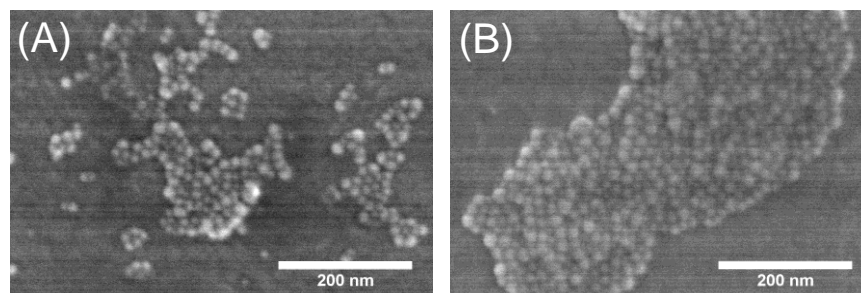
#### 3.1. Neigiamo terminio gesimo priklausomybė nuo dalelių (branduolių) dydžio

Terminio skilimo sintezės metodu keičiant reakcijos temperatūrą (300 - 310°C) ir sintezės laiką (80 - 100 min), siekiama gauti 10 ir 15 nm dydžio  $\text{NaGd}_{0,8}\text{F}_4:\text{Yb}_{0,18},\text{Er}_{0,02}$  daleles (5 pav. I.). Siekiant išsiaiškinti gautų junginių fazinį grynumą, buvo atliekama XRD analizė, gautos difraktogramos pateikiamos 7 paveiksle.



7 pav. Terminio skilimo sintezės metodu gautų junginių Rentgeno spindulių difraktogramos: A – 10 nm  $\text{NaGd}_{0,8}\text{F}_4:\text{Yb}_{0,18},\text{Er}_{0,02}$ , B – 15 nm  $\text{NaGd}_{0,8}\text{F}_4:\text{Yb}_{0,18},\text{Er}_{0,02}$ , duomenų bazės įrašas:  $\beta\text{-NaGdF}_4$  [PDF-4+(ICDD)[00-027-0699]].

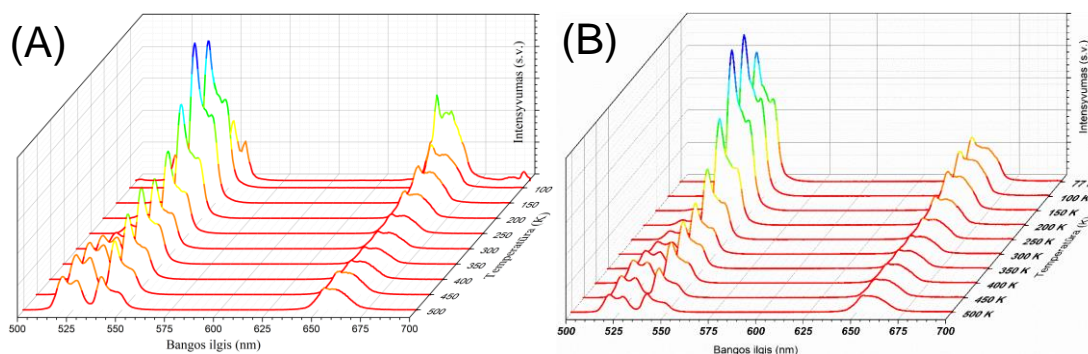
Atlikus analizę nustatyta, kad gautos nanodalelės yra grynos  $\beta$ -fazės (heksagoninės). Įvertinus fazinį medžiagų grynumą buvo atliekamas SEM tyrimas, siekiant įvertinti vienfazių nanodalelių dydį. Gautos nuotraukos pateikiamos 8 paveiksle.



8 pav. SEM nuotraukos, A – 10 nm  $\text{NaGd}_{0,8}\text{F}_4:\text{Yb}_{0,18},\text{Er}_{0,02}$ , B – 15 nm  $\text{NaGd}_{0,8}\text{F}_4:\text{Yb}_{0,18},\text{Er}_{0,02}$ , didinimas 200000 kartų.

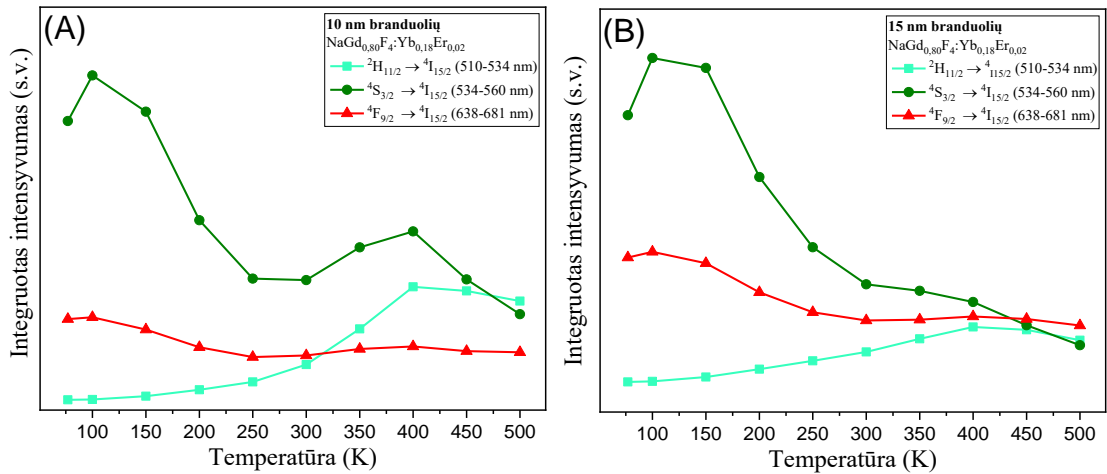
Iš SEM nuotraukų buvo apskaičiuotas vidutinis dalelių dydis. Nustatyta, kad sintezę atliekant  $300^\circ\text{C}$  temperatūroje ir 80 min, gautos branduolių dalelės yra  $11,0 \pm 1,9$  nm, o kai temperatūra buvo keliami iki  $310^\circ\text{C}$  ir palaikoma 100 min -  $15,6 \pm 2,6$  nm. Remiantis gautais skaičiavimo duomenimis, galima teigti, kad terminio skilimo metodu susintetintos sferinės monodispersinės dalelės yra tinkamos tolimesniems tyrimais.

Aukštyvertės emisijos spektrai užrašomi esant 980 nm bangos ilgio žadinimo spinduliutei, temperatūrą keliant nuo 77 K iki 500 K. Gauti 10 nm ir 15 nm branduolių emisijos spektrai pateikiami 9 pav.



9 pav. Aukštyvertės emisijos spektrai, A – 10 nm  $\text{NaGd}_{0,8}\text{F}_4:\text{Yb}_{0,18},\text{Er}_{0,02}$ , B – 15 nm  $\text{NaGd}_{0,8}\text{F}_4:\text{Yb}_{0,18},\text{Er}_{0,02}$ .

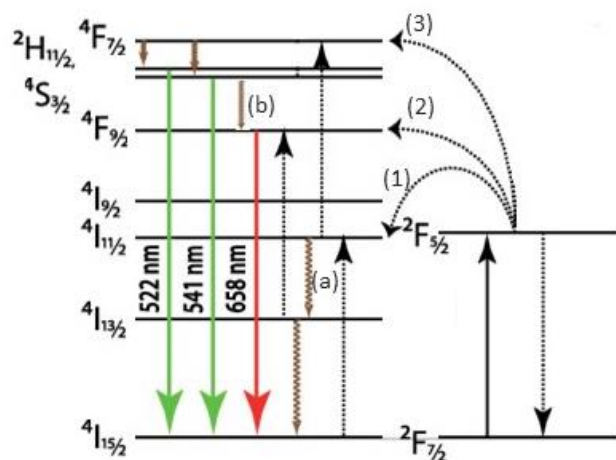
Norint aiškiau įvertinti aukštyvertės emisijos intensyvumo pokyčius, buvo suintegruoti atitinkami duomenys. Išskiriami ir fiksuojami trys skirtingi liuminescencijos perėjimai ties: 519 nm ( $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ ), 539 nm ( $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ ) ir 653 nm ( $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ ). Gauti duomenys pavaizduojami grafiškai, kurie pateikiami 10 paveiksle.



10 pav. Aukštyvertės emisijos priklausomybė nuo temperatūros, esant perėjimams iš  ${}^2H_{11/2}$ ,  ${}^4S_{3/2}$  ir  ${}^4F_{9/2}$  į  ${}^4I_{15/2}$  energetinį lygmenį: A – 10 nm  $NaGd_{0,8}F_4:Yb_{0,18},Er_{0,02}$ , B – 15 nm  $NaGd_{0,8}F_4:Yb_{0,18},Er_{0,02}$ .

Remiantis gautais rezultatais nustatyta, kad keliant temperatūrą nuo 77 K iki 100 K, 10 nm ir 15 nm branduolių dalelių energetinio perėjimo, iš  ${}^4S_{3/2}$  į  ${}^4I_{15/2}$ , intensyvumas nežymiai didėja. Toliau keliant matavimo temperatūrą, visame temperatūrų intervale (100 – 500 K) stebimas intensyvumo sumažėjimas, išskyrus kai dalelių dydis yra 10 nm, intervale nuo 300 K iki 400 K, fiksuojamas liuminescencijos intensyvumo padidėjimas. Bendras liuminescencijos intensyvumo mažėjimas, keliant temperatūrą nuo 100 K iki 500 K stebimas dėl nespindulinės energijos pernašos sužadintuose emituojančio jono lygmenyse.

Nagrinęjant 10 paveiksle pateiktuose grafikuose, energetinio perėjimo iš sužadinto lygmens  ${}^2H_{11/2}$  į nesusžadintą lygmenį  ${}^4I_{15/2}$ , nustatyta, kad emisijos intensyvumas tiek 10 nm, tiek 15 nm junginiui didėja, keliant temperatūrą nuo 100 K iki 400 K. Šio reiškinio priežastis yra tai, kad erbio jonas esantis  ${}^4S_{3/2}$  sužadintoje energetinėje būsenoje yra papildomai sužadinamas termiškai iš  ${}^4S_{3/2}$  į  ${}^2H_{11/2}$  (energijos skirtumas apie  $980\text{ cm}^{-1}$ ). O po šios nespindulinės energijos absorbcijos yra galimas energetinis perėjimas į  ${}^4I_{15/2}$  energetinį lygmenį išspinduliuojant 519 nm fotoną. Analizuojant temperatūrų intervalą nuo 400 K iki 500 K pastebėtas nežymus intensyvumo mažėjimas, dėl padidėjusios tikimybės energijai relaksuoti nespinduliniu būdu.



11 pav. Erblio ir iterbio jonų poros energetinių lygmenų schema.



Nagrinėjant emisiją ties raudona sritimi, iš sužadinto  ${}^4F_{9/2}$  į  ${}^4I_{15/2}$  nesužadintą energetinį lygmenį stebima, kad emisijos intensyvumas mažėja, keliant temperatūrą nuo 100 K iki 300 K dėl nespindulinės energijos relaksacijos. Tačiau intervale nuo 300 K iki 400 K pastebimas nežymus emisijos intensyvumo didėjimas iki 400 K. Šio liuminescencijos intensyvumo padidėjimo galimos dvi priežastys. Pirmą galima priežastis, dėl nespindulinės relaksacijos ( ${}^4I_{15/2}$  iš didesnės energijos sužadintų lygmenų  ${}^4S_{3/2}$  ar  ${}^2H_{11/2}$  iki mažesnės energijos lygmens  ${}^4F_{9/2}$ , iš kurio yra galimas energetinis perėjimas į  ${}^4I_{15/2}$  nesužadintą lygmenį emituojant fotoną. Kita priežastis galimai pasireiškia dėl EPA mechanizmo tikimybės padidėjimo per kitus energetinius lygmenis. Iterbio jonas yra sužadinamas iki  ${}^2F_{5/2}$ , esant 980 nm bangos ilgio žadinimo spinduliutei ir perduoda energiją šalia esančiam erbio jonui. Tada  $Er^{3+}$  jonas tampa sužadintas iki  ${}^4I_{11/2}$ , bet dėl atsiradusių gardelės vibracijų (temperatūros pokyčio), padidėja tikimybė sugerti energijai relaksuoti nespinduliniu ( ${}^4I_{11/2}$  iš  ${}^4I_{13/2}$  energetinio lygmens. Po šio energetinio nuostolio atsiranda tikimybė priimti antrą kito šalia esančio  $Yb^{3+}$  sugertą energijos kvantą. Po antro energijos perdavimo aktyviausis jonas yra sužadinamas iki  ${}^4F_{9/2}$  energetinio lygmens, iš kurio galima fotono emisija.

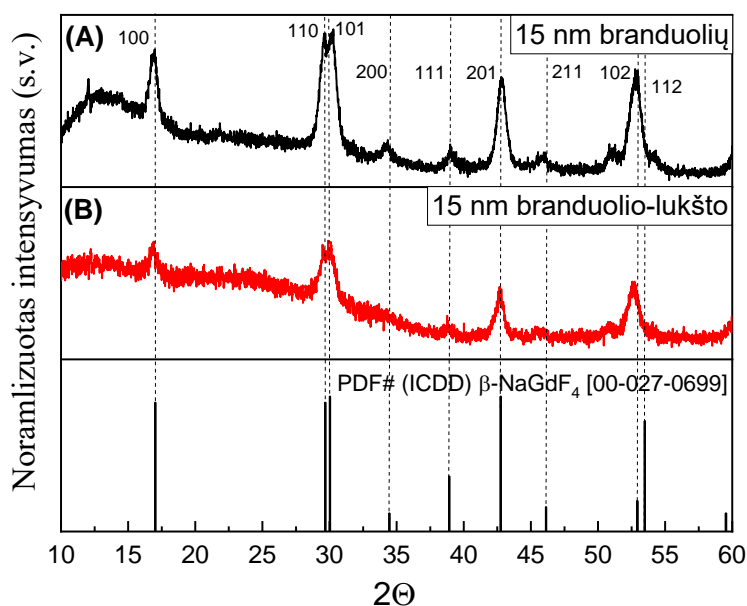
Ištirta branduolių dalelių dydžio įtaka neturėjo reikšminių skirtumų 3 skirtingų energetinių perėjimų fiksuotai aukštyvertės emisijai. Išskyrus tai, kad 10 nm dalelių liuminescencijos emisija intervale ties 510 - 534 nm yra intensyvesne negu 638 - 681 nm spektro ruože, keliant temperatūrą nuo 325 K iki 500 K.

### **3.2. Neigiamo terminio gesimo priklausomybė nuo dalelių architektūros**

Naudojant anksčiau susintetintas 10 nm  $NaGdF_4$  branduolių daleles, legiruotas 2 % erbio ir 18 % iterbio jonais, buvo atliekama branduolio-lukšto modifikacija (5 pav. II.). Modifikacijos metu siekiama gauti 15 nm branduolio-lukšto dalelės ir palyginti jas su nemonifikuotomis 15 nm dalelėmis.

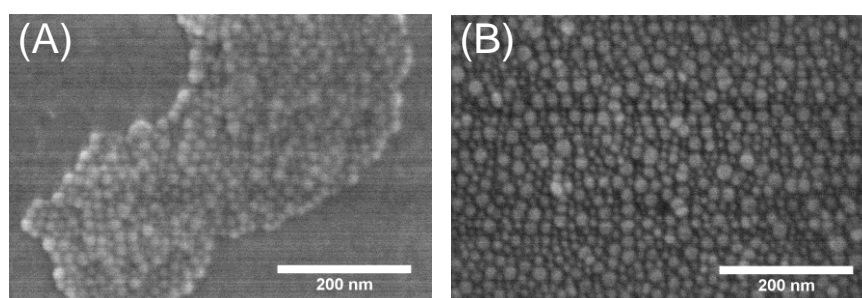
Atlikus branduolio-lukšto modifikaciją, milteliai analizuojami XRD metodu. Gauti duomenys pateikiami 12 paveiksle.





12 pav. Terminio skilimo sintezės metodu gautų junginių Rentgeno spindulių difraktogramos: A – 15 nm  $\text{NaGd}_{0,8}\text{F}_4:\text{Yb}_{0,18},\text{Er}_{0,02}$ , B – 15 nm  $\text{NaGd}_{0,8}\text{F}_4:\text{Yb}_{0,18},\text{Er}_{0,02}@\text{NaGdF}_4$ , duomenų bazės įrašas:  $\beta\text{-NaGdF}_4$  [PDF-4+(ICDD)[00-027-0699].

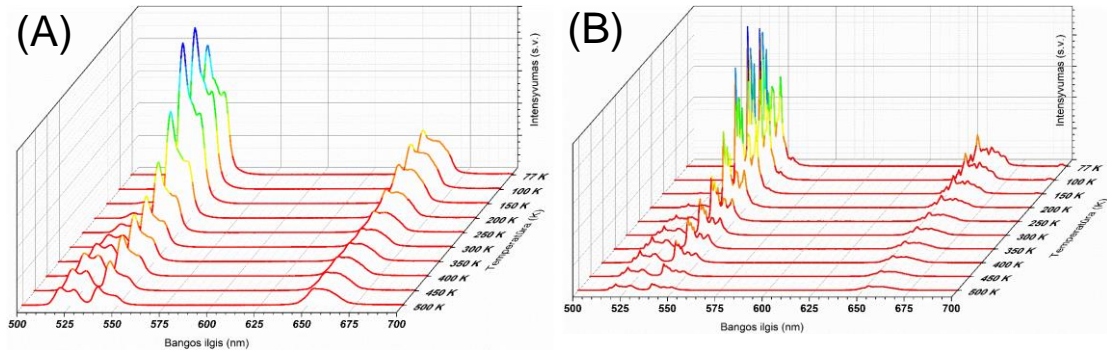
Remiantis gautais rezultatais galima teigti, kad naudojant aktyvius branduolius buvo sėkmingai užaugintas epitaksinis neaktyvus  $\text{NaGdF}_4$  sluoksnis. Gautų duomenų smalių padėtys sutampa su lyginamomis 15 nm branduolių dalelėmis bei su duomenų bazės įrašo smalių padėtimis. Siekiant išsiaiškinti modifikuotų nanodalelių užauginto epitaksinio lukšto storį, atliekama SEM vaizdinimo analizė. Naudojantis gautomis nuotraukomis, kurios pateikiamos 13 paveiksle, buvo apskaičiuotas vidutinis dalelių dydis. Palyginimui taip pat pateikiamos prieš tai vaizduotos dalelės.



13 pav. SEM nuotraukos, A – 15 nm branduolių  $\text{NaGd}_{0,8}\text{F}_4:\text{Yb}_{0,18},\text{Er}_{0,02}$ , B – 15 nm branduolio-lukšto  $\text{NaGd}_{0,8}\text{F}_4:\text{Yb}_{0,18},\text{Er}_{0,02}@\text{NaGdF}_4$ , didinimas 200000 kartų.

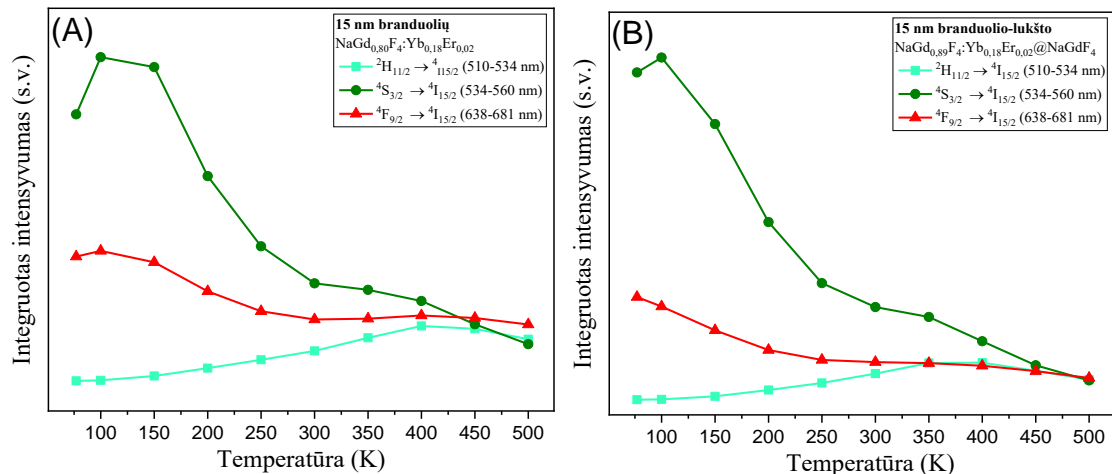
Išmatavus ir apskaičiavus buvo nustatyta, kad branduolio-lukšto dalelės yra  $14,5\pm 3,0$  nm. Be to, atliekant analizę pastebėtos mažesnės nanodalelės. Išmatavus nustatyta, kad dalelės yra  $8,0\pm 1,3$  nm dydžio. Gautos dalelės yra apie 2 nm mažesnės už naudotas sintezei branduolių daleles, branduolio-lukšto modifikacijos metu. Todėl galima teigti, kad susiformavusios mažesnės dalelės yra neaktyvios (be aktyvatoriaus ir sensibilizatoriaus) ir neturės jokios įtakos tolimesniems luminescencijos tyrimams.

Skirtingų 15 nm architektūrų dalelių aukštyvertės emisijos spektrai, keliant temperatūrą nuo 77 K iki 500 K, pateikiami 14 paveiksle.



14 pav. Aukštynvertės emisijos spektrai, A – 15 nm  $\text{NaGd}_{0,8}\text{F}_4:\text{Yb}_{0,18},\text{Er}_{0,02}$ , B – 15 nm  $\text{NaGd}_{0,8}\text{F}_4:\text{Yb}_{0,18},\text{Er}_{0,02}@\text{NaGdF}_4$ .

Siekiant aiškiau matyti galimus skirtumus tarp mėginių, gauti liuminescencijos emisijos spektrų duomenys buvo suintegruoti ir pateikiami grafiškai (15 pav).



15 pav. Aukštynvertės emisijos priklausomybė nuo temperatūros, esant perėjimams iš  ${}^2\text{H}_{11/2}$ ,  ${}^4\text{S}_{3/2}$  ir  ${}^4\text{F}_{9/2}$  į  ${}^4\text{I}_{15/2}$  energetinį lygmenį: A – 15 nm  $\text{NaGd}_{0,8}\text{F}_4:\text{Yb}_{0,18},\text{Er}_{0,02}$ , B – 15 nm  $\text{NaGd}_{0,8}\text{F}_4:\text{Yb}_{0,18},\text{Er}_{0,02}@\text{NaGdF}_4$ .

Remiantis aukštynvertės emisijos priklausomybės nuo temperatūros grafinėmis atvaizdavimo priemonėmis (15 pav), pastebimi panašūs pokyčiai kaip ir branduolių dydžio tyrime dalyje. Emisijos intensyvumas, stebint energetinio perėjimo iš sužadinto  ${}^4\text{S}_{3/2}$  į nesužadintą  ${}^4\text{I}_{15/2}$  lygmenį, keliant temperatūrą nuo 100 K iki 500 K, mažėja dėl padidėjusios tikimybės energijai relaksuoti nespinduliniu būdu. Taip pat, kaip ir ankstesniame tyrime, pastebimas identiškas emisijos intensyvumo padidėjimas nuo 100 K iki 400 K, ties 519 nm sritimi, kuris atitinka  ${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$  energetinį perėjimą. Šį intensyvumo padidėjimą lemia anksčiau aprašytos priežastys. Didinant matavimo temperatūrą nuo 100 K iki 500 K aukštynvertės emisijos perėjimo iš sužadintos  ${}^4\text{F}_{9/2}$  būsenos į nesužadintą intensyvumas mažėja, dėl nespinduliniu energijos nuostolių.

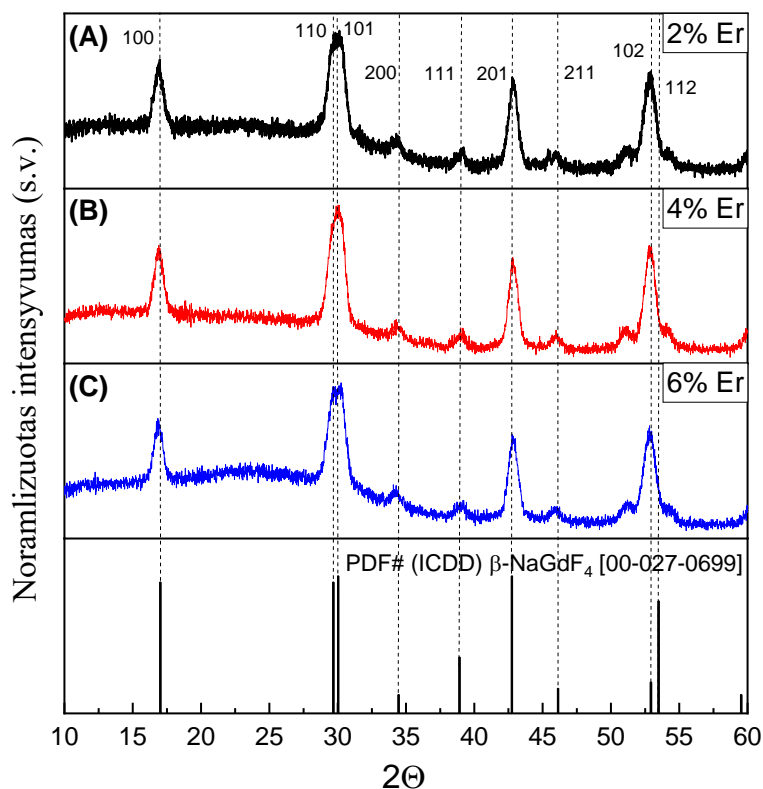
Nagrinęjant liuminescencijos emisijos juostas 15 nm branduolio-lukšto dalelėms pastebėtas ryškus bendras emisijos intensyvumo padidėjimas, nei branduolių dalelėms. Šis emisijos

intensyvumo pokytis remiasi defektų skaičiaus sumažėjimu, atsirandančio dėl užauginto epitaksinio sluoksnio. Esantis lukštas apsaugo branduolį nuo energijos nugesimo į aplinką.

### 3.3. Neigiamo terminio gesimo priklausomybė nuo aktyvatoriaus (erbio jonų) molinės koncentracijos

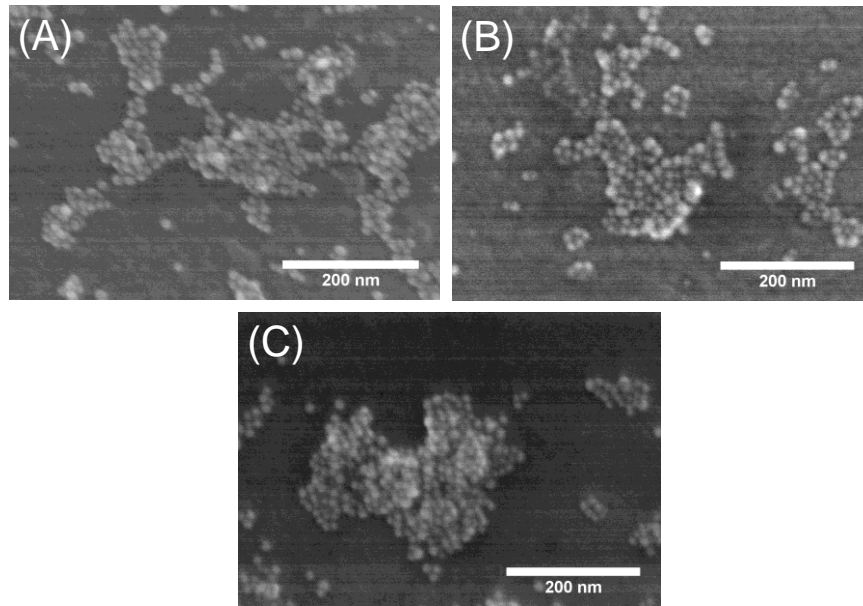
Įvertinus dalelių dydžio bei skirtingos architektūros įtaką aukštyvertės emisijos priklausomybei nuo temperatūros, nuspręsta patikrinti aktyvatoriaus molinės koncentracijos įtaką neigiamam terminiam liuminescencijos gesimui (5 pav. III. A). Erbijo jonų molinė koncentracija buvo keičiama nuo 2 % iki 6 %, tuo pačiu išlaikant vienodą 18 % iterbio jonų molinę koncentraciją. Atliekant terminio skilimo sintezes buvo išlaikomi tokie patys sintezės parametrai, norint gauti vienodas 10 nm dydžio branduolių daleles.

Susintetinus tris skirtingus junginius:  $\text{NaGd}_{0,8}\text{F}_4:\text{Yb}_{0,18}\text{Er}_{0,02}$ ,  $\text{NaGd}_{0,78}\text{F}_4:\text{Yb}_{0,18}\text{Er}_{0,04}$ ,  $\text{NaGd}_{0,76}\text{F}_4:\text{Yb}_{0,18}\text{Er}_{0,06}$ , XRD analizės metodu buvo tikrinamas fazinis grynumas. Gauti duomenys pateikiami 16 paveiksle.



16 pav. Terminio skilimo sintezės metodu gautų junginių Rentgeno spindulių difraktogramos: A –  $\text{NaGd}_{0,8}\text{F}_4:\text{Yb}_{0,18}\text{Er}_{0,02}$ , B –  $\text{NaGd}_{0,78}\text{F}_4:\text{Yb}_{0,18}\text{Er}_{0,04}$ , C –  $\text{NaGd}_{0,76}\text{F}_4:\text{Yb}_{0,18}\text{Er}_{0,06}$ , duomenų bazės įrašas:  $\beta$ - $\text{NaGdF}_4$  [PDF-4+(ICDD)[00-027-0699]].

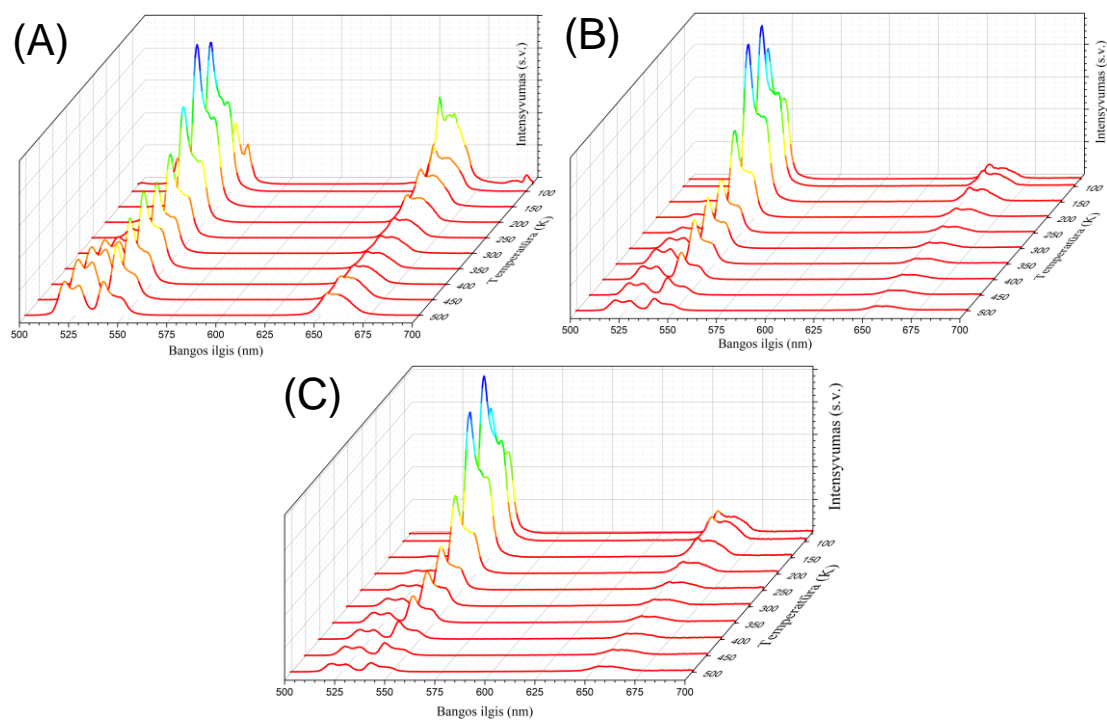
Gautų junginių difraktogramų smailės sutampa su duomenų bazės įrašo pateiktomis smailių padėtimis, todėl galima teigti, kad gauti junginiai yra grynos  $\beta$ -fazės. SEM analizės metodu įvertinamas gautų dalelių dydis, nuotraukos pateikiamos 17 paveiksle.



17 pav. SEM nuotraukos, A –  $\text{NaGd}_{0,8}\text{F}_4:\text{Yb}_{0,18},\text{Er}_{0,02}$ , B –  $\text{NaGd}_{0,78}\text{F}_4:\text{Yb}_{0,18},\text{Er}_{0,04}$ , C –  $\text{NaGd}_{0,76}\text{F}_4:\text{Yb}_{0,18},\text{Er}_{0,06}$ , didinimas 200000 kartų.

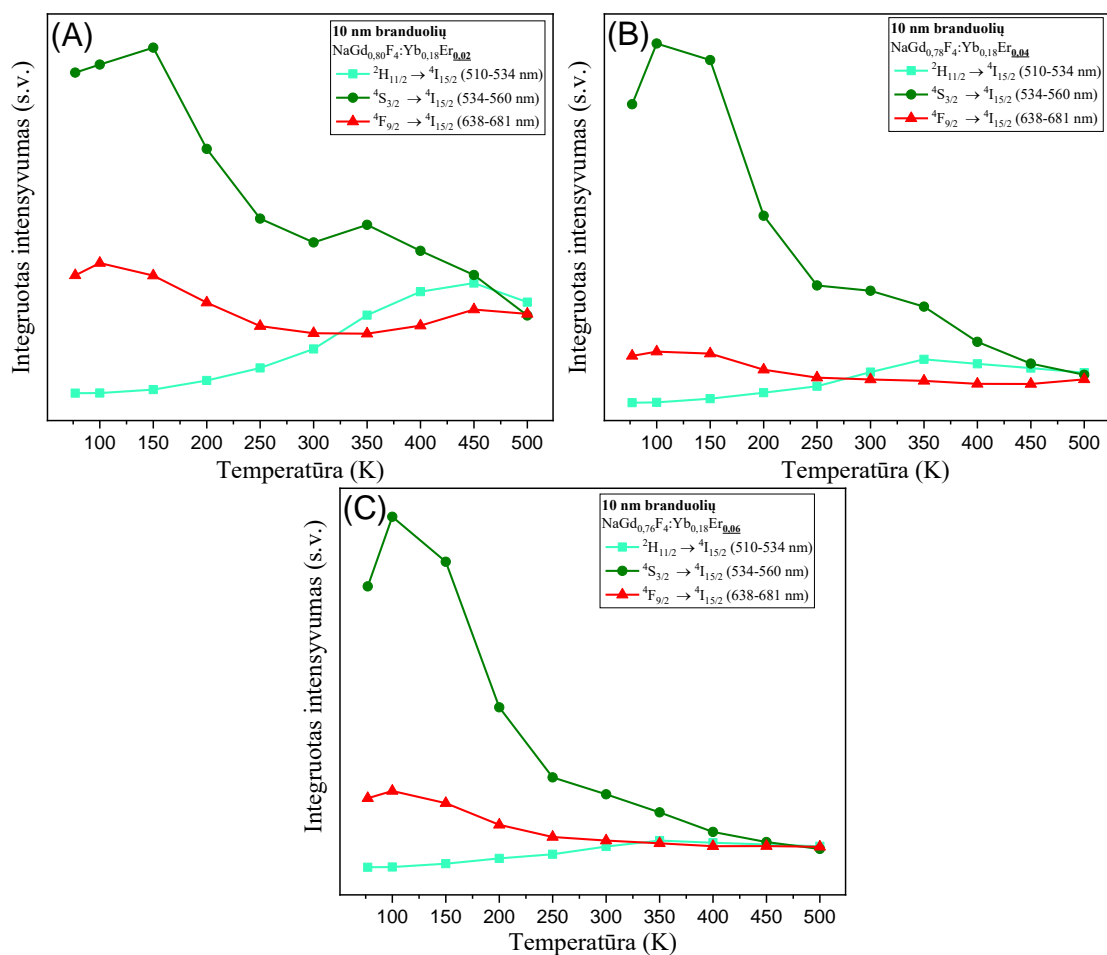
Iš SEM nuotraukų buvo apskaičiuotas vidutinis dalelių dydis. Kai sintetintuose mėginiuose erbio jonų molinė koncentracija buvo 2 %, 4 % ir 6 % nustatytas vidutinis dalelių dydis yra atitinkamai  $11,0\pm 1,9$  nm,  $9,4\pm 1,7$  nm ir  $10,4\pm 1,8$  nm. Apskaičiavus dalelių dydį, galima teigti, kad kiekvienos sintezės metu gautos sąlyginai vienodos monodispersinės dalelės.

Siekiant išsiaiškinti erbio jonų molinės koncentracijos įtaką aukštyvertės emisijos neigiamam temperatūriniam geismui, buvo užrašomi emisijos spektrai. Matavimo metu buvo keičiama bandinio temperatūra nuo 77 K iki 500 K. Luminescencijos spektrai pateikiami 18 paveiksle.



18 pav. Aukštynvertės emisijos spektrai, A –  $\text{NaGd}_{0,8}\text{F}_4:\text{Yb}_{0,18},\text{Er}_{0,02}$ , B –  $\text{NaGd}_{0,78}\text{F}_4:\text{Yb}_{0,18},\text{Er}_{0,04}$ , C –  $\text{NaGd}_{0,76}\text{F}_4:\text{Yb}_{0,18},\text{Er}_{0,06}$ .

Kaip ir ankstesniuose tyrimuose, iš emisijos spektrų buvo suintegruoti duomenys ties atitinkamais 3 skirtingais energetiniais perėjimais: ties žalios emisijos sritimi nuo 510 nm iki 534 nm ir nuo 534 nm iki 560 nm, ir ties raudonos emisijos sritimi nuo 638 nm iki 681 nm (19 pav).



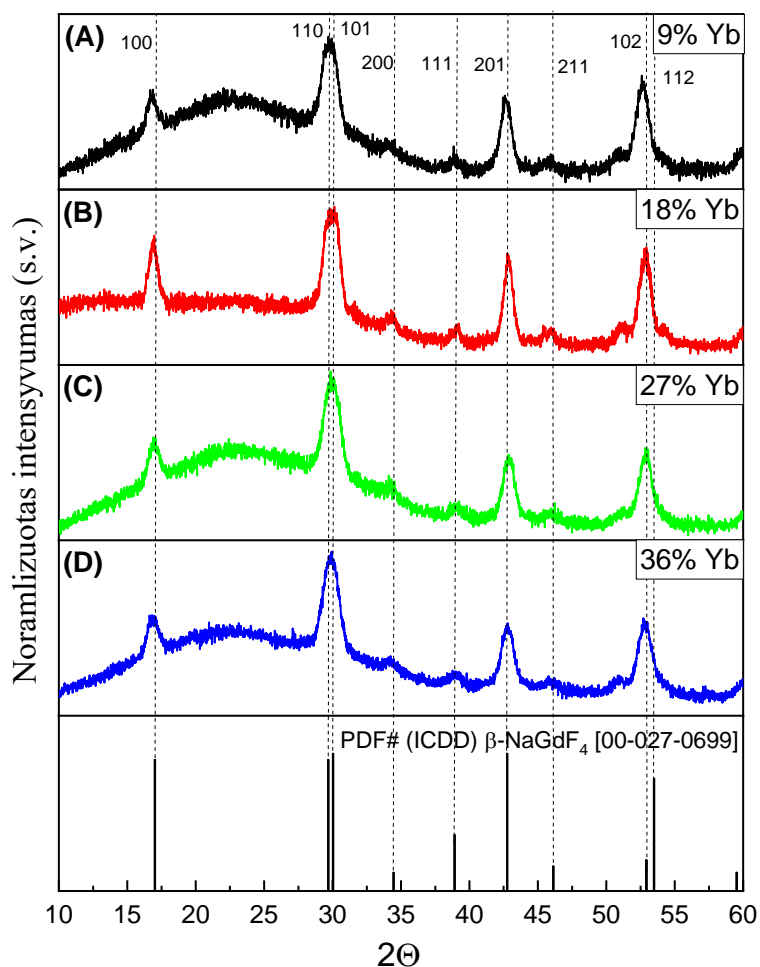
19 pav. Aukštyvertės emisijos priklausomybė nuo temperatūros prie atitinkamų perėjimų iš  $^2\text{H}_{11/2}$ ,  $^4\text{S}_{3/2}$  ir  $^4\text{F}_{9/2}$  į  $^4\text{I}_{15/2}$  energetinį lygmenį: A –  $\text{NaGd}_{0,8}\text{F}_4:\text{Yb}_{0,18},\text{Er}_{0,02}$ , B –  $\text{NaGd}_{0,78}\text{F}_4:\text{Yb}_{0,18},\text{Er}_{0,04}$ , C –  $\text{NaGd}_{0,76}\text{F}_4:\text{Yb}_{0,18},\text{Er}_{0,06}$ .

Remiantis 19 pav. pateiktais grafikai, galima pastebėti, kad keliant erbio jonų molinę koncentraciją nuo 2 % ir 6 %, nėra nustatyta jokių esminių skirtumų aukštyvertės emisijos skirtinguose perėjimuose, keliant matavimo temperatūrą. Pastebėtos tos pačios tendencijos kaip ir anksčiau aprašytuose tyrimuose. Be to lyginant emisiją ties 539 nm ir 653 nm santykinis intensyvumas ties žalia sritimi padidėja, kai aktyvatoriaus jonų koncentracija yra 4 %, o kai junginyje yra 6 % santykinis intensyvumas sumažėja. Nagrinėjant energetinio šuolio, iš  $^2\text{H}_{11/2}$  į nesužadintą lygmenį, intensyvumo pokyčius, keliant sistemos temperatūrą, įvertinta, kad esant 2 % ir 4 % erbio jonų santykinis intensyvumas tampa didesnis už raudonos emisijos juostos sritį atitinkamai nuo 325 K ir 275 K. Esant didžiausiai tyrimo metu naudojamai erbio jonų koncentracijai pastebėta, kad santykiniai intensyvumas (ties 519 ir 653 nm) susilygina nuo 325 K iki 500 K.

### 3.4. Neigiamo terminio gesimo priklausomybė nuo sensibilizatoriaus (iterbio jonų) molinės koncentracijos

Keičiant iterbio jonų molinę koncentraciją, buvo norima išsiaiškinti neigiamo terminio luminescencijos gesimo priklausomybę ir įtaką aukštyvertėi emisijai (5 pav. III. B). Terminio skilimo metodu buvo atliekamos keturios sintezės, siekiant gauti 10 nm branduolių nanodaleles, keičiant iterbio jonų koncentraciją nuo 9 % iki 36 %, išlaikant vienodą 2% erbio jonų koncentraciją.

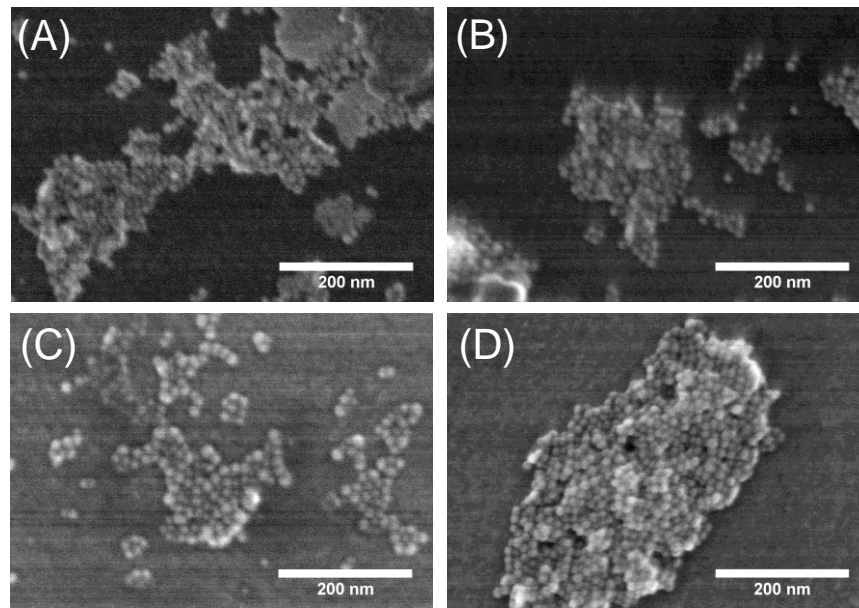
Gautų nanodalelių miltelių faziniam grynumui patikrinti buvo atliekama XRD analizė. Difraktogramos pateikiamos 20 paveiksle. Remiantis (20 pav) grafiku, nustatyta, kad visi gauti junginiai yra grynos  $\beta$ -NaGdF<sub>4</sub> kristalinės fazės.



20 pav. Terminio skilimo sintezės metodu gautų junginių XRD: A – NaGd<sub>0,89</sub>F<sub>4</sub>:Yb<sub>0,9</sub>,Er<sub>0,02</sub>, B – NaGd<sub>0,80</sub>F<sub>4</sub>:Yb<sub>0,18</sub>,Er<sub>0,02</sub>, C – NaGd<sub>0,71</sub>F<sub>4</sub>:Yb<sub>0,27</sub>,Er<sub>0,02</sub>, D – NaGd<sub>0,62</sub>F<sub>4</sub>:Yb<sub>0,36</sub>,Er<sub>0,02</sub>, duomenų bazės įrašas:  $\beta$ -NaGdF<sub>4</sub> [PDF-4+(ICDD)[00-027-0699]].

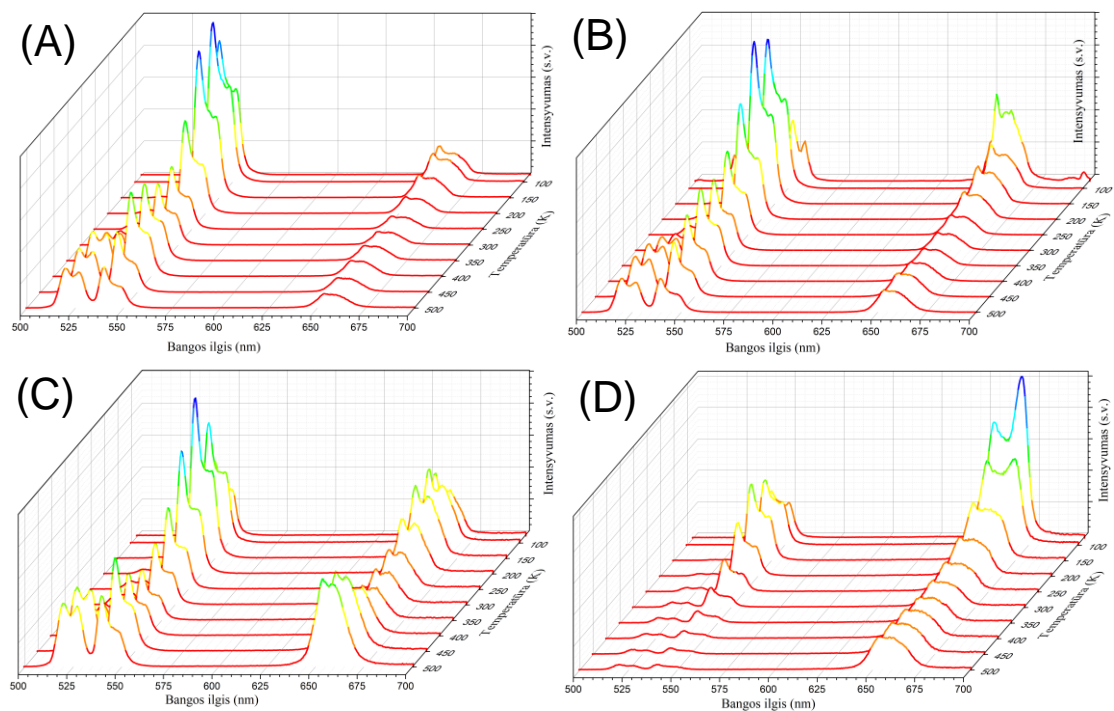
Dydžio ir morfologijos junginių apibūdinimui buvo atlikta SEM vaizdinimo analizė. 21 paveiksle pavaizduotos bandinių, kurie buvo legiruojami skirtingomis Yb<sup>3+</sup> jonų molinėmis koncentracijomis, nuotraukos. Remiantis gautais rezultatais nustatyta, kad gautos nanodalelės yra sferinės, kurių dydis yra 10,6±2,1, 11,0±1,9 nm, 10,1±1,6 nm ir 10,8±2,2 nm, kai atitinkamai buvo naudojama 9 %, 18 %, 27 % ir 36 % Yb<sup>3+</sup> jonų molinė koncentracija.





21 pav. SEM nuotraukos: A –  $\text{NaGd}_{0,89}\text{F}_4:\text{Yb}_{0,9},\text{Er}_{0,02}$ , B –  $\text{NaGd}_{0,80}\text{F}_4:\text{Yb}_{0,18},\text{Er}_{0,02}$ , C –  $\text{NaGd}_{0,71}\text{F}_4:\text{Yb}_{0,27},\text{Er}_{0,02}$ , D –  $\text{NaGd}_{0,62}\text{F}_4:\text{Yb}_{0,36},\text{Er}_{0,02}$ , didinimas 200000 kartų.

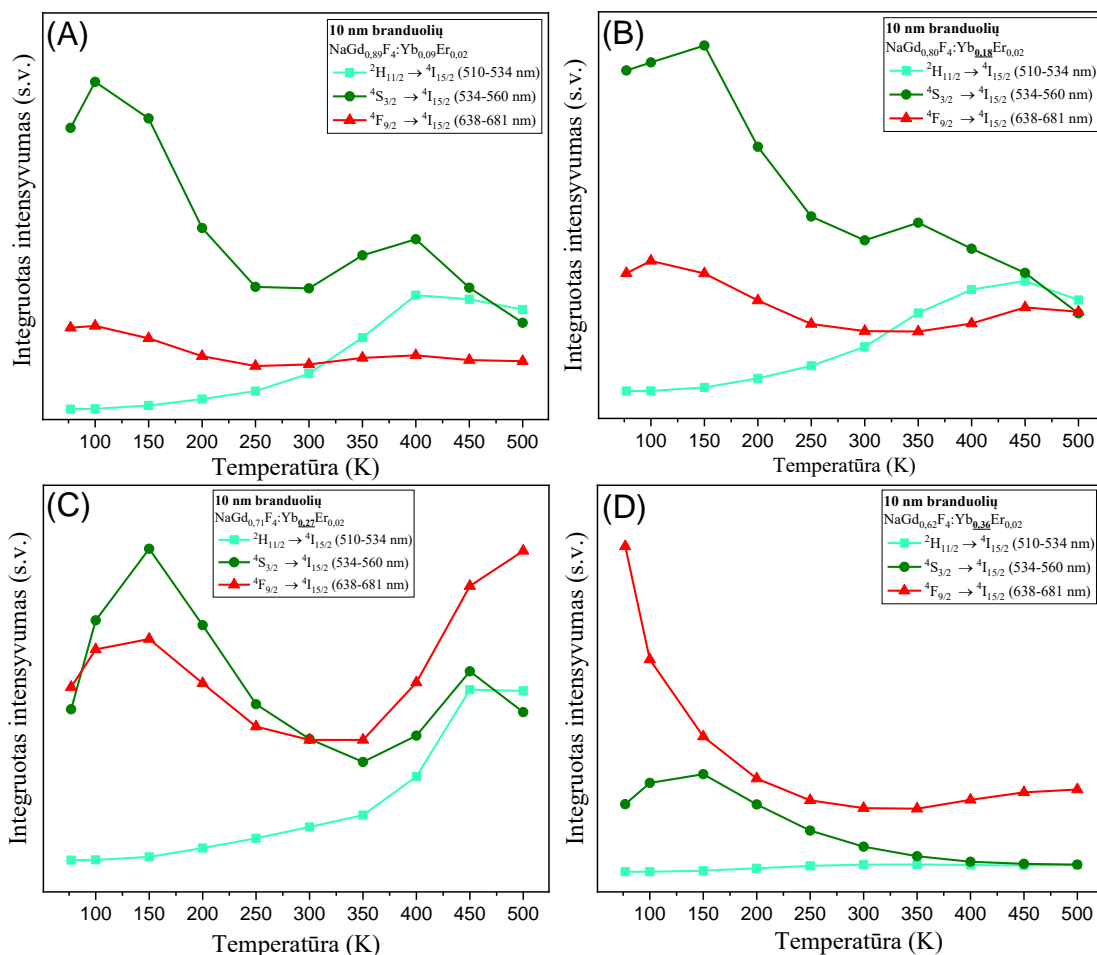
Norint išsiaiškinti aukštyvertės emisijos priklausomybę nuo matricos legiravimo skirtingu iterbio jonų kiekiu, buvo išmatuoti liuminescencijos emisijos spektrai. Remiantis liuminescencijos emisijos grafiais (22 pav) pastebėta, skirtinga emisijos priklausomybė matuojant temperatūrą intervale nuo 77 K iki 500 K.



22 pav. Aukštyvertės emisijos spektrai, esant skirtingai temperatūrai: A –  $\text{NaGd}_{0,89}\text{F}_4:\text{Yb}_{0,09},\text{Er}_{0,02}$ , B –  $\text{NaGd}_{0,80}\text{F}_4:\text{Yb}_{0,18},\text{Er}_{0,02}$ , C –  $\text{NaGd}_{0,71}\text{F}_4:\text{Yb}_{0,27},\text{Er}_{0,02}$ , D –  $\text{NaGd}_{0,80}\text{F}_4:\text{Yb}_{0,18},\text{Er}_{0,02}$ .



Siekiant aiškiau išnagrinėti luminescencijos emisijos pokyčius, esant trimis skirtingiems energetiniams perėjimams, gauti duomenys buvo suintegruoti. Junginių, kurių NaGdF<sub>4</sub> matricoje esantys gadolinio jonai buvo pakeičiami skirtingu kiekiu iterbio jonais, suintegruoti aukštyvertės emisijos duomenys pateikiami 23 paveiksle.



23 pav. Aukštyvertės emisijos priklausomybė nuo temperatūros, esant perėjimams iš  $^2H_{11/2}$ ,  $^4S_{3/2}$  ir  $^4F_{9/2}$  į  $^4I_{15/2}$  energetinį lygmenį: A – NaGd<sub>0,89</sub>F<sub>4</sub>:Yb<sub>0,09</sub>,Er<sub>0,02</sub>, B – NaGd<sub>0,80</sub>F<sub>4</sub>:Yb<sub>0,18</sub>,Er<sub>0,02</sub>, C – NaGd<sub>0,71</sub>F<sub>4</sub>:Yb<sub>0,27</sub>,Er<sub>0,02</sub>, D – NaGd<sub>0,62</sub>F<sub>4</sub>:Yb<sub>0,36</sub>,Er<sub>0,02</sub>.

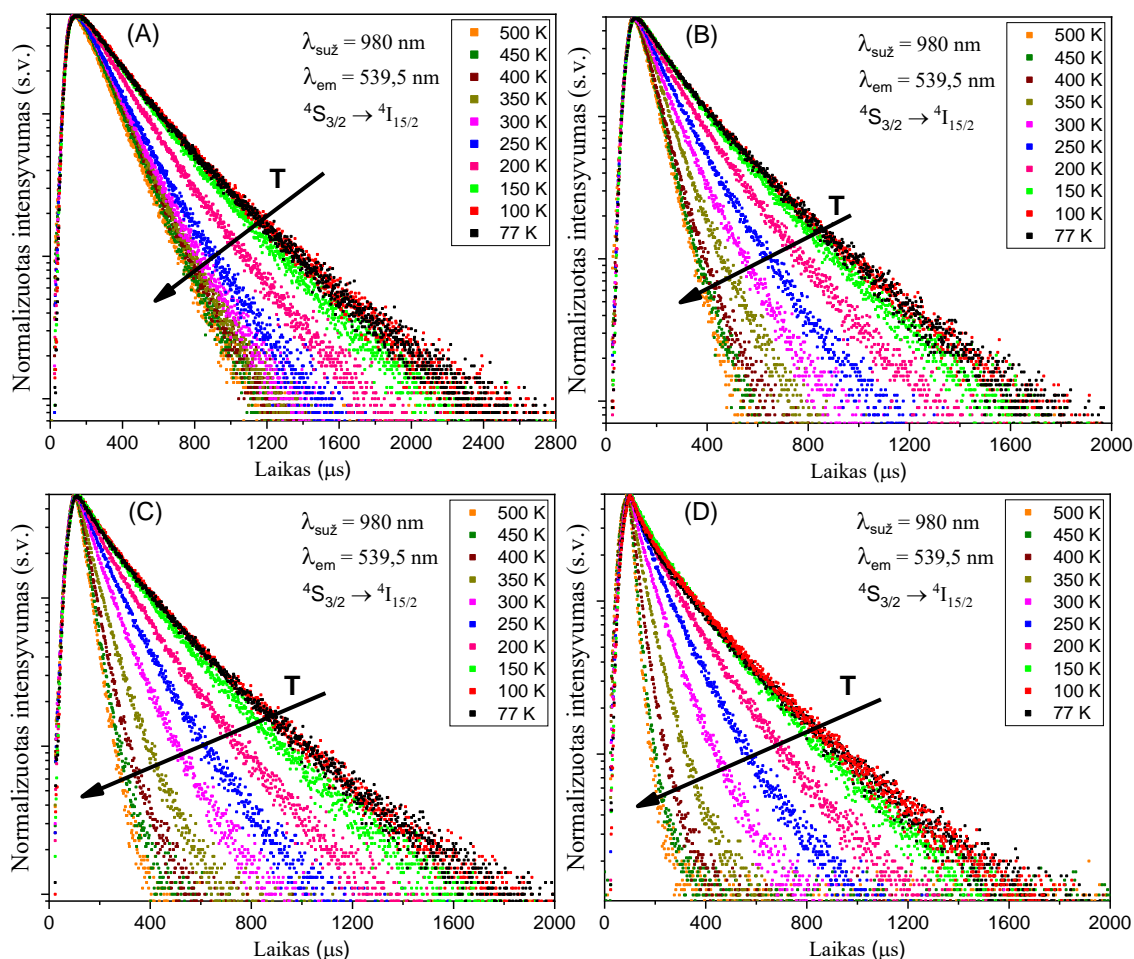
Nagrinėjant mėginius, kurių NaGdF<sub>4</sub> matrica buvo pakeista 18, 27 ir 36 mol % iterbio jonais, ir matuojant energetinį perėjimą ties 539 nm ( $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ ) pastebėta, kad keliant temperatūrą nuo 77 K iki 150 K emisijos intensyvumas didėja. Junginių legiruotų mažesniu Yb<sup>3+</sup> jonų kiekiu (9 mol %) nustatyta, kad emisijos intensyvumas didėjo intervale nuo 77 K tik iki 100 K. Toliau didinant matavimo temperatūrą nuo 100 K iki 300 K pastebimas šios emisijos juostos intensyvumo mažėjimas, kai iterbio jonų kiekis santykinai mažas, siekia 9 ir 18 mol %. Nagrinėjant atvejį, kai junginio matrica buvo legiruota 27 % Yb<sup>3+</sup> jonų koncentracija, nustatytas intensyvumo mažėjimas iki 350 K, o analizuojant matricą, kuri buvo legiruojama didžiausia Yb<sup>3+</sup> jonų moline koncentracija, intensyvumas mažėja iki 500 K. Intensyvumo padidėjimas, kai iterbio jonų koncentracija siekia 9 ir 18 mol %, fiksuojamas temperatūrų intervale nuo 300 K iki 400 K, o kai junginys buvo legiruojamas 27 mol %, pastebėtas emisijos didėjimas keliant temperatūrą nuo 350 K iki 450 K. Po to keliant

matavimo temperatūrą iki 500 K, kiekvienu atveju stebimas liuminescencijos intensyvumo mažėjimas.

Analizuojant energetinio perėjimo intensyvumo pokyčius iš sužadintos būsenos  ${}^2H_{11/2}$  į nesužadintą energetinę būseną  ${}^4I_{15/2}$ , kiekvienam junginiui, kurie buvo legiruojami nuo 9 iki 36 mol %, nustatytas santykinis intensyvumo didėjimas keliant temperatūrą iki 450 K, lyginant su 539 nm emisijos sritimi. Kaip ir anksčiau buvo paminėta, kad  $Er^{3+}$  jonas pasiektų  ${}^2H_{11/2}$  energetinį lygmenį, turi būti sužadinamas termiškai iš  ${}^4S_{3/2}$  lygmens. Nagrinėjant 23 paveiksle pateiktais duomenimis, aiškiai galima įvertinti, kad didinant sistemos temperatūrą didėja šio energetinio perėjimo tikimybė, nepriklausomai nuo iterbio jonų koncentracijos.

Tiriant  $Er^{3+}$  jonų emisijos sritį ties 638-681 nm pastebimi ryškūs skirtumai, kurie priklauso nuo iterbio jonų molinės koncentracijos. Nagrinėjant atvejį, kai junginyje 9 ir 18 mol % gadolinio jonų pakeičiami iterbio jonais, pastebėta, kad intensyvumas visame temperatūros matavimo intervale mažėja, išskyrus išmatuotas neryškus emisijos intensyvumo padidėjimas nuo 300 K iki 400 K. Didinant junginyje sensibilizatoriaus jonų koncentraciją iki 27 %, pastebima, kad integruotas intensyvumas didėja, skirtinguose temperatūrų intervaluose: nuo 77 K iki 150 K ir nuo 350 K iki 500 K, o mažėjimas užfiksuotas temperatūrų intervale nuo 150 K iki 350 K. Nagrinėjant atvejį, kai NaGdF<sub>4</sub> matrica legiruojama didžiausiu Yb<sup>3+</sup> kiekiu, nustatyta kad emisijos intensyvumas mažėja nuo 77 K iki 350 K, o toliau keliant matavimo temperatūrą iki 500 K, pastebimas intensyvumo didėjimas.

Siekiant išsiaiškinti šiuos aukštyvertės emisijos intensyvumo pokyčius, priklausančius nuo iterbio jonų molinės koncentracijos, buvo atliekami liuminescencijos kinetikos matavimai (24 pav). Analizė buvo atliekama fiksuojant emisiją ties 539 nm, sužadinant bandinius 980 nm bangos ilgio lazerio spinduliuote.



24 pav. Terminio skilimo sintezės metodu gautų mėginių fiksuojant emisiją ties 539,5 nm, o sužadinama 980 nm gesimo kreivės: A – NaGd<sub>0,89</sub>F<sub>4</sub>:Yb<sub>0,09</sub>,Er<sub>0,02</sub>, B – NaGd<sub>0,80</sub>F<sub>4</sub>:Yb<sub>0,18</sub>,Er<sub>0,02</sub>, C – NaGd<sub>0,71</sub>F<sub>4</sub>:Yb<sub>0,27</sub>,Er<sub>0,02</sub>, D – NaGd<sub>0,80</sub>F<sub>4</sub>:Yb<sub>0,18</sub>,Er<sub>0,02</sub>.

Nagrinęjant energetinio perėjimo iš  $^4S_{3/2}$  į  $^4I_{15/2}$  laikines charakteristikas, nustatyta, kad aukštyvertės emisijos procesas, keliant matavimo temperatūrą, priklauso nuo iterbio jonų koncentracijos NaGdF<sub>4</sub> matricioje. Gautos liuminescencijos gesimo kreivės buvo modeliuojamos „Edinburgh Instrument FLS980“ programinės įrangos pagalba, pritaikant daugiaekspontinę modelinę funkciją (1) formulę. Naudojant programinę įrangą buvo gauta, kad proceso gesimo kreivės yra aprašomos su dvejomis eksponentėmis dedamosiomis, nepriklausomai nuo iterbio jonų molinės koncentracijos ir kriostato temperatūros. Tai parodo, kad bendra vidutinė gesimo trukmė santykinai susideda iš dviejų atskirų vykstančių aukštyvertės emisijos mechanizmų – SBA ir EPA.

Vidutinė aukštyvertės emisijos gesimo trukmė apskaičiuojama pagal (2) arba (3) formules priklausomai nuo turimų duomenų. Norint išsiaiškinti kiekvieno vykstančio proceso indelį į bendrą vidutinę gesimo trukmę, iš (2) ir (3) formulės buvo išvestos (4) ir (5) lygtys. Pagal šias lygtis nustatomas kiekvienos eksponentinės procentinė dalis. Visi gauti duomenys pateikiami 1 lentelėje.

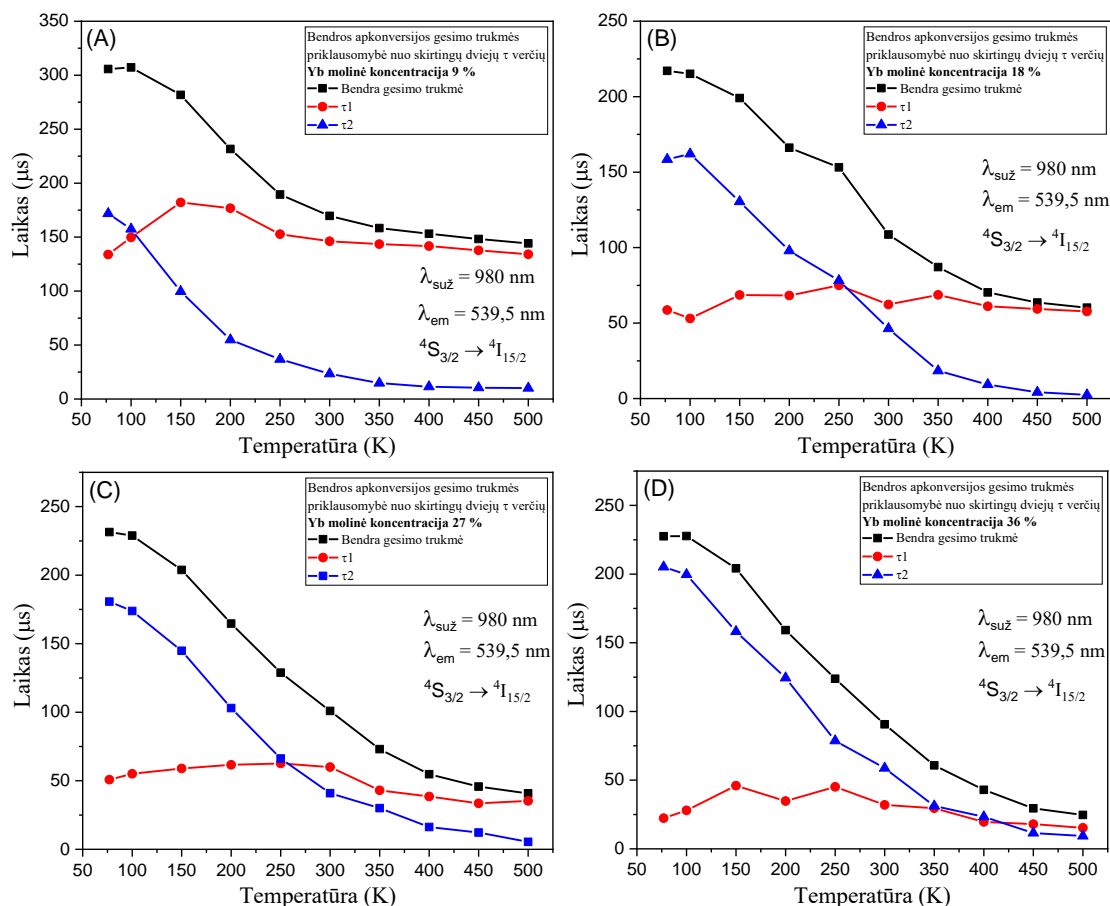
1 Lentelė. Liuminescencijos kinetikos duomenys keičiant iterbio jonų molinę koncentraciją

		T, K	T <sub>vid</sub> , μs	τ <sub>1</sub> , μs	τ <sub>2</sub> , μs	ω <sub>1</sub> , %	ω <sub>2</sub> , %	B <sub>1</sub>	B <sub>2</sub>	χ <sup>2</sup>
Yb <sup>3+</sup> jonų molinė koncentracija	9%	77	305,8	223,9	427,5	59,8	40,2	3817	1342	1,080
		100	307,2	234,7	434,9	63,8	36,2	4043	1237	1,104
		150	281,8	238,4	422,1	76,4	23,6	4498	785	1,101
		200	231,7	208,5	360,9	84,8	15,2	4866	503	1,101
		250	189,5	173,1	312,1	88,2	11,8	4771	354	1,180
		300	169,6	157,9	316,4	92,6	7,4	4889	193	1,003
		350	158,3	150,6	314,9	95,3	4,7	4273	100	1,067
		400	153,1	146,7	334,0	96,6	3,4	3817	59	1,113
		450	148,3	141,9	362,3	97,1	2,9	3775	44	1,091
		500	144,2	138,5	316,1	96,8	3,2	3772	55	1,154
	18%	77	217,1	131,8	285,5	44,5	55,5	3237	1867	0,781
		100	215,1	128,8	275,6	41,2	58,8	3144	2093	1,061
		150	199,0	134,3	266,7	51,1	48,9	3429	1654	1,065
		200	166,2	119,8	227,7	57	43	3611	1434	1,158
		250	153,1	105,9	199,4	70,8	39,2	4336	949	1,097
		300	108,7	86,4	166,2	72,1	27,9	4062	817	1,104
		350	87,1	77,1	169,0	89,1	10,9	5227	290	1,192
		400	70,4	64,6	171,1	94,6	5,4	5414	117	1,035
		450	63,6	60,9	167,5	97,5	2,5	5318	50	1,059
		500	60,2	58,4	207,7	98,8	1,2	5179	18	0,889
	27%	77	231,5	127,6	300,1	39,8	60,2	2966	1910	0,995
		100	228,9	131,1	299,7	42,0	58,0	3146	1901	0,886
		150	203,8	126,5	271,2	46,6	53,4	3441	1840	0,894
		200	164,7	112,5	227,9	54,8	45,2	3557	1448	0,916
		250	128,9	96,1	190,2	65,2	34,8	4231	1139	1,136
		300	100,9	78,8	171,3	76,1	23,9	4793	692	1,078
		350	73,1	55,7	131,9	77,2	22,8	4332	539	1,119
		400	54,8	44,3	125,1	87,0	13,0	4328	228	1,173
		450	45,8	37,5	116,4	89,5	10,5	3340	19	1,252
		500	40,8	36,8	136,7	96,0	4,0	5011	10,6	1,136
	36%	77	227,52	84,4	279,0	26,5	73,5	2374	1994	1,098
		100	227,7	96,0	282,0	29,2	70,8	2456	2031	1,053
		150	204,2	113,0	266,8	40,7	59,3	2845	1752	0,949
		200	159,2	88,8	204,6	39,2	60,8	2805	1891	1,135
		250	123,8	81,5	176,4	55,4	44,6	3184	1870	1,186
		300	90,7	58,3	129,9	54,8	45,2	2967	1101	1,171
350		60,8	42,1	104,7	70,2	29,8	3445	587	1,136	
400		43,0	27,4	82,4	71,7	28,3	2639	346	1,227	
450		29,5	21,0	80,3	85,7	14,3	3935	172	1,196	
500		24,7	18,4	80,4	83,4	11,6	3870	116	1,156	

Įvertinus gautus rezultatus, kurie pateikiami 1 lentelėje, galima pastebėti, jog lygiagrečiai vykstantys du procesai (SBA ir EPA), keliant temperatūrą greitėja. Remiantis literatūros apžvalga, nustatyta, jog τ<sub>1</sub> yra sąlyginai greitesnis procesas ir atitinka SBA proceso trukmę, o EPA procesas,

kuris aprašomas antra  $\tau_2$  verte, yra sąlyginai lėtesnis (apytiksliai nuo 2 iki 4 kartų, priklausomai nuo legiruojamų iterbio jonų molinės koncentracijos ir matavimo temperatūros).

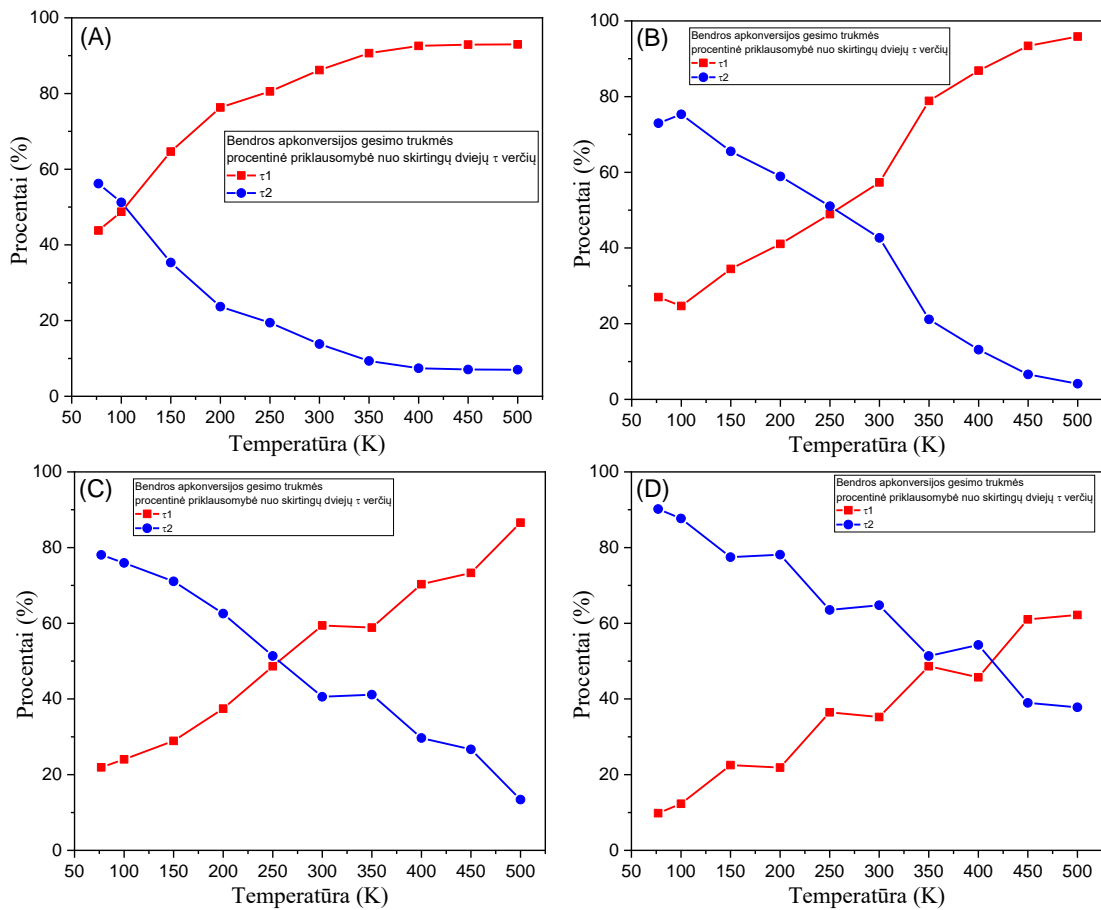
Nagrinėjant atvejį, kai junginys legiruojamas 9 mol %  $\text{Yb}^{3+}$ , pastebėta, kad SBA proceso trukmė, keliant temperatūrą nuo 77K iki 150K ilgėja, o keliant temperatūrą nuo 150 K iki 500 K trumpėja. Išmatuota EPA proceso trukmė greitėja temperatūrų intervaluose nuo 100 K iki 350 K ir nuo 450 K iki 500 K, o lėtėja keliant temperatūrą nuo 77 K iki 100 K ir nuo 350 K iki 450 K. EPA procesas santykinai yra du kartus ilgesnis už SBA, o tai reiškia, kad indėlis į vidutinę gesimo trukmę yra apie du kartus didesnis. 25 paveiksle pateikiama vidutinės gesimo trukmės priklausomybė nuo skirtingų aukštyntvertės mechanizmų, kurie žymimi  $\tau_1$  ir  $\tau_2$ .



25 pav. Terminio skilimo sintezės metodu gautų mėginių fiksuojant emisiją ties 539 nm vidutinės gesimo trukmės priklausomybė nuo atskirų vykstančių procesų keliant temperatūrą:

A –  $\text{NaGd}_{0,89}\text{F}_4:\text{Yb}_{0,09},\text{Er}_{0,02}$ , B –  $\text{NaGd}_{0,80}\text{F}_4:\text{Yb}_{0,18},\text{Er}_{0,02}$ , C –  $\text{NaGd}_{0,71}\text{F}_4:\text{Yb}_{0,27},\text{Er}_{0,02}$ ,  
D –  $\text{NaGd}_{0,62}\text{F}_4:\text{Yb}_{0,36},\text{Er}_{0,02}$ .

25 paveiksle pavaizduota vidutinės gesimo trukmės priklausomybė nuo dviejų lygiagrečiai vykstančių procesų, keliant bandinio temperatūrą. Remiantis, 25 pav, A grafiku nustatyta, kad sąlyginai didesnę indelį apsprendžia EPA procesas temperatūrų intervale (nuo 77 K iki 100 K), tačiau keliant matavimo temperatūrą nuo 100 K iki 500 K pastebėta, kad pradeda dominuoti SBA procesas. Norinti išsiaiškinti procentinį indelį į bendrą gesimo trukmę, 26 paveiksle A dalyje pateikiamos procentinės eksponentinių dedamųjų dalys. Remiantis (26 pav A) grafiku nustatyta, kad 80 % vidutinės gesimo trukmės sudaro SBA procesas, kai bandinio temperatūra pakeliama iki 250 K.



26 pav. Terminio skilimo sintezės metodu gautų mėginių vidutinės gesimo trukmės procentinis indėlis nuo atskirų vykstančių procesų keliant temperatūrą: A –  $\text{NaGd}_{0.89}\text{F}_4:\text{Yb}_{0.09},\text{Er}_{0.02}$ , B –  $\text{NaGd}_{0.80}\text{F}_4:\text{Yb}_{0.18},\text{Er}_{0.02}$ , C –  $\text{NaGd}_{0.71}\text{F}_4:\text{Yb}_{0.27},\text{Er}_{0.02}$ , D –  $\text{NaGd}_{0.80}\text{F}_4:\text{Yb}_{0.18},\text{Er}_{0.02}$ .

Nagrinęjant junginio, kai sensibilizatoriaus jonų molinė koncentracija siekia 18 %, laikines charakteristikas, nustatyta, kad vidutinė gesimo trukmė yra trumpesnė visame temperatūrų matavimo ruože, lyginant su išnagrinėtu atveju. Remiantis 25 paveikslo B grafiku pastebėta, kad EPA proceso indėlis į vidutinę gesimo trukmę turi didesnę įtaką už SBA procesą, keliant temperatūrą nuo 77 K iki 250 K. SBA proceso dedamoji visame temperatūros ruože yra apytiksliai vienoda (25 pav. B). Remiantis 26 paveikslo B grafike pateiktais duomenimis, matoma, kad 80 % vidutinės gesimo trukmės apsprendžia SBA mechanizmas, temperatūrų intervale nuo 350 K iki 500 K.

Analizuojant nanodaleles, kai 27 mol %  $\text{Gd}^{3+}$  pakeičiami  $\text{Yb}^{3+}$ , energetinio perėjimo ( $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ ) gyvavimo trukmę ties 539 nm nustatyta, kad lygiagrečių vykstančių procesų indėlis susilygina prie 250 K matavimo temperatūros (25 pav. C). O po to keliant sistemos temperatūrą iki 500 K, pastebėta, kad SBA proceso indėlis tolygiai auga. Galima teigti, kad 80 % bendros emisijos gesimo trukmės SBA procesas pasiekia ties apie 475 K (26 pav. C).

Aiškinantis SBA ir EPA procesų indėlį į bendrą vidutinę gesimo trukmę, kai sensibilizatoriaus koncentracija junginyje yra 36 moliniai procentai, pastebėta atvirkštinė priklausomybė, lyginant su junginiu, kai gadolinio jonai pakeičiami 9 mol % iterbio jonais. Atlikus matavimus esant 77 K temperatūrai nustatyta, kad 90 % vidutinės gesimo trukmės apsprendžia EPA mechanizmas. SBA ir EPA procesų dedamosios vidutinei gesimo trukmei susilygina tik esant 420 K, o keliant temperatūrą iki 500 K, pastebėta, jog pradeda nežymiai dominuoti SBA procesas.

Remiantis gautais duomenimis (1 lentelė) aiškiai galima pastebėti, kad didinant iterbio jonų molinę koncentraciją legiruojamoje matricoje nuo 9 % iki 36 %, vidutinė gesimo trukmė trumpėja, keliant temperatūrą. Pastebėta, kad nepriklausomai nuo sensibilizatoriaus koncentracijos, visais nagrinėjamais atvejais, SBA proceso vyksmo trukmė mažėjo, neįskaitant sąlyginai mažo trukmės padidėjimo nuo 77 K iki 150 K. Svarbu paminėti, kad kai iterbio jonų koncentracija siekia 18, 27 ir 36 mol %, EPA gesimo trukmė yra sąlyginai vienoda ir greitėjimas yra tolygus iki 250 K. Toliau keliant sistemos temperatūrą ir atlikus kinetikos matavimus, nustatytas proceso greitėjimas iki 450 K atitinkamai kiekvienai koncentracijai: nuo 199,4 iki 167,5  $\mu$ s, nuo 190,2 iki 116,4  $\mu$ s ir nuo 176,4 iki 80,3  $\mu$ s. Galima teigti, kad iterbio jonų molinė koncentracija ir temperatūros pokytis turi reikšmingą įtaką EPA proceso vyksmui.

Verta paminėti ir anksčiau aprašytus dėsningumus ties raudona sritimi. Remiantis 23 paveiksle pateiktais duomenimis nustatyta, kad iterbio jonų molinė koncentracija tiesiogiai lemia raudonos emisijos intensyvumo pokytį. Todėl galima daryti išvadą, kad emisijai ties 653 nm sritimi turi reikšmingą poveikį EPA mechanizmo vyksmo tikimybei. Magistrinio darbo metu taip pat buvo planuota išmatuoti kinetiką ties 653 nm, esant 980 nm bangos ilgio žadinimo spinduliutei, tačiau dėl silpno gaunamo signalo matavimai buvo neatliekami.

## IŠVADOS

1. Atliekant terminio skilimo sintezes kečiant laiką (80-100 min) ir temperatūrą (300-310°C), gautos grynos  $\beta$ -fazės 10 ir 15 nm nanodalelės.
2. Keičiant aktyvatoriaus ir sensibilizatoriaus koncentracijas, gautos dalelės yra sferinės, 10 nm dydžio ir grynos fazės.
3. Nepriklausomai nuo dalelių dydžio, architektūros ir legiruojamų jonų koncentracijos detektuojama intensyviausia emisija ties 539 nm sritimi. Išskyrus kai buvo naudojama 2 %  $\text{Er}^{3+}$  ir 36 %  $\text{Yb}^{3+}$  jonų molinės koncentracijos, nustatyta, kad intensyviausia emisija yra ties 653 nm sritimi.
4. Remiantis gautais aukštyvertės emisijos spektrų rezultatais, nepriklausomai nuo dalelių dydžio architektūros ir jonų koncentracijų, nustatyta, kad keliant matavimo temperatūra didėja emisijos intensyvumas 519 nm srityje, kas atitinka ( ${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ ), energetinį perėjimą.
5. Naudojantis aukštyvertės emisijos integruoto intensyvumo rezultatais, nustatyta, kad 10 nm dalelės legiruotos 2 %  $\text{Er}^{3+}$  ir 27 %  $\text{Yb}^{3+}$  pasižymėjo sąlyginai didžiausiu bendru intensyvumo didėjimu, temperatūrų intervale nuo 350 K iki 450 K, neigiamo terminio liuminescencijos gesimo efektu.
6. Iš gautų aukštyvertės emisijos gesimo kreivių, keičiant iterbio jonų molinę koncentraciją, nustatyta, kad vidutinė gesimo trukmė trumpėja didinant  $\text{Yb}^{3+}$  kiekį, fiksuojant emisiją ties 539 nm, kuris atitinka energetinį perėjimą:  ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ .
7. Keliant matavimo temperatūrą nuo 77 K iki 500 K, nustatyta, kad sąlyginai trumpėja gesimo trukmė, nepriklausomai nuo iterbio jonų kiekio legiruojamoje matricioje.
8. Remiantis liuminescencijos gesimo trukmių matavimų gautais rezultatais, nustatyta, kad didinat iterbio jonų koncentraciją didėja EPA mechanizmo tikimybė.



## LITERATŪROS SĄRAŠAS

- [1] G. Chen, H. Qiu, P.N. Prasad, X. Chen, Upconversion nanoparticles: Design, nanochemistry, and applications in Theranostics, *Chem. Rev.* 114 (2014) 5161–5214. <https://doi.org/10.1021/cr400425h>.
- [2] X. Zhu, Q. Su, W. Feng, F. Li, Anti-Stokes shift luminescent materials for bio-applications, *Chem. Soc. Rev.* 46 (2017) 1025–1039. <https://doi.org/10.1039/c6cs00415f>.
- [3] I. Mikalauskaite, G. Pleckaityte, M. Skapas, A. Zarkov, A. Katelnikovas, A. Beganskiene, Emission spectra tuning of upconverting NaGdF<sub>4</sub>:20% Yb, 2% Er nanoparticles by Cr<sup>3+</sup> co-doping for optical temperature sensing, *J. Lumin.* 213 (2019) 210–217. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2019.05.032>.
- [4] L. Lei, D. Chen, C. Li, F. Huang, J. Zhang, S. Xu, Inverse thermal quenching effect in lanthanide-doped upconversion nanocrystals for anti-counterfeiting, *J. Mater. Chem. C* 6 (2018) 5427–5433. <https://doi.org/10.1039/c8tc01433g>.
- [5] M. Janulevicius, V. Klimkevicius, A. Vanetsev, V. Plausinaitiene, S. Sakirzanovas, A. Katelnikovas, Controlled hydrothermal synthesis, morphological design and colloidal stability of GdPO<sub>4</sub>·nH<sub>2</sub>O particles, *Mater. Today Commun.* 23 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2020.100934>.
- [6] Y. Ma, M. Chen, M. Li, Hydrothermal synthesis of hydrophilic NaYF<sub>4</sub>:Yb,Er nanoparticles with bright upconversion luminescence as biological label, *Mater. Lett.* 139 (2015) 22–25. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2014.10.042>.
- [7] Y. Yang, Y. Sun, T. Cao, J. Peng, Y. Liu, Y. Wu, W. Feng, Y. Zhang, F. Li, Hydrothermal synthesis of NaLuF<sub>4</sub>: 153Sm, Yb, Tm nanoparticles and their application in dual-modality upconversion luminescence and SPECT bioimaging, *Biomaterials*. 34 (2013) 774–783. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2012.10.022>.
- [8] J.C. Boyer, L.A. Cuccia, J.A. Capobianco, Synthesis of colloidal upconverting NaYF<sub>4</sub>: Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> and Tm<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> monodisperse nanocrystals, *Nano Lett.* 7 (2007) 847–852. <https://doi.org/10.1021/nl070235+>.
- [9] J. Chen, J.X. Zhao, Upconversion nanomaterials: Synthesis, mechanism, and applications in sensing, *Sensors*. 12 (2012) 2414–2435. <https://doi.org/10.3390/s120302414>.
- [10] D. Baziulyte-Paulaviciene, V. Karabanovas, M. Stasys, G. Jarockyte, V. Poderys, S. Sakirzanovas, R. Rotomskis, Synthesis and functionalization of NaGdF<sub>4</sub>: Yb, Er@NaGdF<sub>4</sub>core-shell nanoparticles for possible application as multimodal contrast agents, *Beilstein J. Nanotechnol.* 8 (2017) 1815–1824. <https://doi.org/10.3762/bjnano.8.183>.
- [11] X. Song, M.H. Chang, M. Pecht, Rare-earth elements in lighting and optical applications and their recycling, *Jom*. 65 (2013) 1276–1282. <https://doi.org/10.1007/s11837-013-0737-6>.
- [12] E.M. Chan, Combinatorial approaches for developing upconverting nanomaterials: High-throughput screening, modeling, and applications, *Chem. Soc. Rev.* 44 (2015) 1653–1679. <https://doi.org/10.1039/c4cs00205a>.
- [13] C. Mi, J. Wu, Y. Yang, B. Han, J. Wei, Efficient upconversion luminescence from Ba<sub>5</sub>Gd<sub>8</sub>Zn<sub>4</sub>O<sub>21</sub>:Yb<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup> based on a demonstrated cross-relaxation process, *Sci. Rep.* 6 (2016) 1–11. <https://doi.org/10.1038/srep22545>.
- [14] Q. Su, S. Han, X. Xie, H. Zhu, H. Chen, C.K. Chen, R.S. Liu, X. Chen, F. Wang, X. Liu, The effect of surface coating on energy migration-mediated upconversion, *J. Am. Chem. Soc.* 134 (2012) 20849–20857. <https://doi.org/10.1021/ja3111048>.

- [15] M. Wang, G. Abbineni, A. Clevenger, C. Mao, S. Xu, Upconversion nanoparticles: Synthesis, surface modification and biological applications, *Nanomedicine Nanotechnology, Biol. Med.* 7 (2011) 710–729. <https://doi.org/10.1016/j.nano.2011.02.013>.
- [16] F. Wang, Y. Han, C.S. Lim, Y. Lu, J. Wang, J. Xu, H. Chen, C. Zhang, M. Hong, X. Liu, Simultaneous phase and size control of upconversion nanocrystals through lanthanide doping, *Nature*. 463 (2010) 1061–1065. <https://doi.org/10.1038/nature08777>.
- [17] L.E. Mackenzie, J.A. Goode, A. Vakurov, P.P. Nampi, S. Saha, G. Jose, P.A. Millner, The theoretical molecular weight of NaYF<sub>4</sub>:RE upconversion nanoparticles, *Sci. Rep.* 8 (2018) 1–11. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-19415-w>.
- [18] R. Naccache, F. Vetrone, V. Mahalingam, L.A. Cuccia, J.A. Capobianco, Controlled synthesis and water dispersibility of hexagonal phase NaGdF<sub>4</sub>:Ho<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> nanoparticles, *Chem. Mater.* 21 (2009) 717–723. <https://doi.org/10.1021/cm803151y>.
- [19] L. Tu, X. Liu, F. Wu, H. Zhang, Excitation energy migration dynamics in upconversion nanomaterials, *Chem. Soc. Rev.* 44 (2015) 1331–1345. <https://doi.org/10.1039/c4cs00168k>.
- [20] F. Wang, X. Liu, Recent advances in the chemistry of lanthanide-doped upconversion nanocrystals, *Chem. Soc. Rev.* 38 (2009) 976–989. <https://doi.org/10.1039/b809132n>.
- [21] D.A. Simpson, W.E. Gibbs, S.F. Collins, W. Blanc, B. Dussardier, G. Monnom, P. Peterka, G.W. Baxter, Visible and near infra-red up-conversion in Tm<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> co-doped silica fibers under 980 nm excitation, *Opt. Express*. 16 (2008) 13781. <https://doi.org/10.1364/oe.16.013781>.

## SANTRAUKA

### VILNIAUS UNIVERSITETAS CHEMIJOS IR GEOMOKSLŲ FAKULTETAS CHEMIJOS INSTITUTAS

ROKAS VARGALIS

#### **Erbiu ir iterbiu legiruotų NaGdF<sub>4</sub> nanodalelių sintezė ir neigiamo terminio liuminescencijos gesimo efekto tyrimas**

Šiame darbe tiriamos NaGdF<sub>4</sub>:Yb,Er matricos nanodalelių sintezė ir optinės savybės. Šio darbo tikslas yra susintetinti NaGdF<sub>4</sub> nanodaleles, legiruotas Yb<sup>3+</sup> ir Er<sup>3+</sup> jonų pora ir ištirti dalelių neigiamo terminio liuminescencijos efekto priežastis.

Tyrimo metu, terminio skilimo metodu buvo susintetintos 10, 15 nm branduolių dalelės, atlikta branduolio lukšto modifikacija užauginant epitaksinį NaGdF<sub>4</sub> sluoksnį, naudojant 10 nm aktyvius branduolius ir sintetintomas 10 nm sferas keičiant aktyvatoriaus (Er<sup>3+</sup>), sensibilizatoriaus (Yb<sup>3+</sup>) koncentracijas. Magistrinio darbe pristatomi ir aptariami tokie tyrimo metodai: Rentgeno spindulių difrakcija (XRD), Skenuojanti elektroninė mikroskopija (SEM), liuminescencijos emisijos ir gesimo trukmių matavimai, temperatūrų intervale 77 K ir nuo 100 K iki 500 K didinant temperatūrą kas 50 K. Pateikiami nanodalelių liuminescencijos gesimo trukmių matavimai, keičiant iterbio jonų molinę koncentraciją, nagrinėjant energetinį perėjimą ties 539 nm, kas atitinka  $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  perėjimą.

Magistrinio darbo metu, nustatyta, kad 10 nm dalelės legiruotos 2 % Er<sup>3+</sup> ir 27 % Yb<sup>3+</sup> pasižymėjo sąlyginai didžiausiu bendru intensyvumo didėjimu, temperatūrų intervale nuo 350 K iki 450 K. Visi sintetinti junginiai pasižymi liuminescencijos emisijos ties 519 nm, kas atitinka ( $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ ) energetinį perėjimą, intensyvumo didėjimu, keliant temperatūrą. Remiantis nanodalelių, keičiant iterbio jonų molinę koncentraciją, liuminescencijos gesimo trukmių matavimais, nustatyta, kad didinant Yb<sup>3+</sup> kiekį, padidėja energijos perdavos aukštynvertės (EPA) mechanizmo tikimybė, be to keliant temperatūrą vidutinė gesimo trukmė mažėja.

Iš padarytų darbo išvadų galima teigti, kad susintetinti junginiai gali būti pritaikomi biožymenų, saugos pigmentų arba temperatūros jutiklių gamyboje.

## SUMMARY

VILNIUS UNIVERSITY  
FACULTY OF CHEMISTRY AND GEOSCIENCES  
INSTITUTE OF CHEMISTRY

ROKAS VARGALIS

### **Synthesis of Erbium and Ytterbium Doped NaGdF<sub>4</sub> Nanoparticles for Negative Thermal Quenching Effect Investigation**

In this work, the synthesis and optical properties of NaGdF<sub>4</sub>: Yb, Er matrix nanoparticles are investigated. The aim of this work is to synthesize NaGdF<sub>4</sub> nanoparticles doped with Yb<sup>3+</sup> and Er<sup>3+</sup> ion pair and to investigate the cause of the negative thermal luminescence effect.

During the study, 10, 15 nm core nanoparticles were synthesized by thermal decomposition method, core-shell modification was performed by growing an epitaxial NaGdF<sub>4</sub> layer using 10 nm active core particles, and 10 nm spheres were synthesized by changing the concentrations of activator (Er<sup>3+</sup>), sensitizer (Yb<sup>3+</sup>). The following research methods are presented and discussed in the master's thesis: X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), measurements of luminescence emission and life-time, in the temperature range 77 K and from 100 K to 500 K increasing the temperature every 50 K. The luminescence of nanoparticles is presented. lifetime measurements by varying the molar concentration of ytterbium ions by examining the energy transition at 539 nm, which corresponds to the  $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  transition.

In the master's thesis, it was found that 10 nm particles doped with 2% Er<sup>3+</sup> and 27% Yb<sup>3+</sup> had relatively the largest total luminescence intensity increase in the temperature range from 350 K to 450 K. All synthesized compounds have luminescence emissions at 519 nm, which corresponds to ( $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ ) energy transition, with increasing intensity, raising the temperature. Based on measurements of the luminescence lifetime of nanoparticles by changing the molar concentration of ytterbium ions, it has been found that increasing the Yb<sup>3+</sup> content increases the probability of the energy transfer upconversion (ETU) mechanism, and decreases the lifetime with increasing temperature.

From the conclusions of the work it can be stated that the synthesized compounds can be used in the production of biomarkers, safety pigments or temperature sensors.