

VILNIAUS UNIVERSITETAS
FIZINIŲ IR TECHNOLOGIJOS MOKSLŲ CENTRAS

MARTYNAS MISEVIČIUS

PASIRINKTŲ STRONCIO ALIUMINATŲ SINTEZĖ,
STRUKTŪRINIS APIBŪDINIMAS IR OPTINĖS SAVYBĖS

Daktaro disertacijos santrauka

Fiziniai mokslai, Chemija (03 P)

Vilnius, 2016

Disertacija parengta 2012-2016 metais Vilniaus universitete.

Moksliniai vadovai:

prof. habil. dr. Aivaras Kareiva (Vilniaus universitetas, fiziniai mokslai, chemija - 03 P). (Nuo 2012-10-01 iki 2015-06-15)

prof. dr. Jurgis Barkauskas (Vilniaus universitetas, fiziniai mokslai, chemija - 03 P). (Nuo 2015-06-16 iki 2016-09-30)

Disertacija ginama Vilniaus universiteto Chemijos mokslo krypties gynimo taryboje:

Pirmininkas – prof. habil. dr. Albertas Malinauskas (Fizinių ir technologijos mokslų centras, fiziniai mokslai, chemija – 03P).

Nariai:

Prof. dr. Jürg Hulliger (Berno universitetas, Šveicarija, fiziniai mokslai, chemija – 03P).

Prof. habil. dr. Eugenijus Norkus (Fizinių ir technologijos mokslų centras, fiziniai mokslai, chemija – 03P).

Prof. dr. Rasa Pauliukaitė (Fizinių ir technologijos mokslų centras, fiziniai mokslai, chemija – 03P).

Prof. habil. dr. Arūnas Ramanavičius (Vilniaus universitetas, fiziniai mokslai, chemija – 03P).

Disertacija bus ginama viešame Chemijos mokslo krypties gynimo tarybos posėdyje 2016 m. lapkričio mėn. 25 d. 14 val. Vilniaus universiteto Chemijos fakulteto Neorganinės chemijos auditorijoje.

Adresas: Naugarduko 24, LT-03225 Vilnius, Lietuva. Tel.: 2193108. Faksas: 2330987.

Disertacijos santrauka išsiuntinėta 2016 m. mėn.....d.

Disertaciją galima peržiūrėti Vilniaus universiteto ir FTMC bibliotekose bei VU interneto svetainėje adresu: www.vu.lt/lt/naujienos/ivykiu-kalendorius

VILNIUS UNIVERSITY
CENTER FOR PHYSICAL SCIENCES AND TECHNOLOGY

MARTYNAS MISEVIČIUS

SYNTHESIS, STRUCTURAL CHARACTERIZATION AND
OPTICAL PROPERTIES OF SELECTED STRONTIUM ALUMINATES

SUMMARY OF DOCTORAL DISSERTATION

PHYSICAL SCIENCES, CHEMISTRY (03 P)

VILNIUS, 2016

The dissertation was carried out from 2012 to 2016 at Vilnius University.

Scientific supervisors:

Prof. Habil. Dr. Aivaras Kareiva (Vilnius University, Physical Sciences, Chemistry – 03 P); (from 2012-10-01 to 2015-06-15)

Prof. Dr. Jurgis Barkauskas (Vilnius University, Physical Sciences, Chemistry – 03 P); (from 2015-06-16 to 2016-09-30)

Evaluation board:

Chairman:

Prof. Habil. Dr. Albertas Malinauskas (Center for Physical Sciences and Technology, Physical Sciences, Chemistry - 03 P).

Members:

Prof. Dr. Jürg Hulliger (University of Bern, Switzerland, Physical Sciences, Chemistry – 03P).

Prof. Habil. Dr. Eugenijus Norkus (Center for Physical Sciences and Technology, Physical Sciences, Chemistry - 03 P).

Prof. Dr. Rasa Pauliukaitė (Center for Physical Sciences and Technology, Physical Sciences, Chemistry - 03 P).

Prof. Habil. Dr. Arūnas Ramanavičius (Vilnius University, Physical Sciences, Chemistry - 03 P).

The official discussion will be held on 2 p.m. 25th November 2016 at the meeting of the Evaluation Board at the Auditorium of Inorganic Chemistry of the Faculty of Chemistry of Vilnius University.

Address: Naugarduko 24, LT-03225 Vilnius, Lithuania. Tel. 2193108. Fax: 2330987.

The summary of doctoral dissertation was mailed on the of 2016.

The dissertation is available at the Libraries of Vilnius University, Center for Physical Sciences and Technology and online at www.vu.lt/lt/naujienos/ivykiu-kalendorius

ĮVADAS

Šiuolaikinėse technologijose naujų pažangių liuminescencinių medžiagų paieška vis dar išlieka aktuali problema. Tokių medžiagų optinės savybės yra jautrios cheminei bei fizinei sudėčiai, priemaišoms, stochiometrijai, kas priklauso nuo sintezės sąlygų. Stroncio aluminatai yra plačiai tiriamos neorganinės liuminescencinės medžiagos. Mišrių SrO-Al₂O₃ oksidų grupėje yra žinomos šios fazės: Sr₃Al₂O₆, SrAl₂O₄, SrAl₄O₇, SrAl₁₂O₁₉, Sr₂Al₆O₁₁, Sr₇Al₁₂O₂₅, Sr₄Al₁₄O₂₅, Sr₁₂Al₁₄O₃₃ bei Sr₁₀Al₆O₁₉. Eu²⁺ legiruotas stochiometrinis SrAl₂O₄, pasižymintis ryškia žalios spalvos emisija (~530 nm) tiriamas intensyviausiai. Labai įdomus ir Sr₄Al₁₄O₂₅:Eu²⁺, Dy³⁺ junginys, kurio šviesos emisija stebima mėlynojoje srityje ties 490 nm. Pastariesiems junginiams būdingas reiškinys, vadinamas išliekančiąja liuminescencija (angl. *persistent luminescence*), o pošvyčio (angl. *afterglow*) trukmė siekia keletą valandų. Per porą paskutiniųjų dešimtmečių išliekančioji liuminescencija plačiai tirama, tačiau praktikoje taikomi tik keli junginiai, pasižymintys intensyvia emisija. Be to, labai trūksta medžiagų, pasižyminčių ilgu ir ryškiu pošvyčiu ilgesniųjų regimosios šviesos bangų srityje (geltonos, oranžinės bei raudonos spalvų). Šio reiškinio mechanizmas taip pat nepilnai ištirtas.

Šiuo disertaciniu darbu siekiama praplėsti žinias apie stroncio aluminatų sintezę, struktūrą ir jų vaidmenį išliekančiojoje liuminescencijoje. Yra manoma, kad kristalinės struktūros defektai yra glaudžiai susiję su pošvyčio trukme. Taigi, sintezės metodas nulemia galutines fosforų optines savybes. Dažniausiai, tokios medžiagos gaminamos įprastiniu kietafazių reakcijų metodu. Mes šiame darbe daugumą stroncio aluminatų sintetiname vandeniniu zolių-gelių metodu. Taip pat pirmą kartą kietafazių reakcijų metodu buvo susintetintas vienfazis SrAl₄O₇. Aktyvatoriumi buvo pasirinktas Ce³⁺, nes jis yra vienas perspektyviausių elementų (išskyrus Eu²⁺) išliekančiuosiuose fosforuose. Lyginant su europiu ceris yra pigesnis bei redukuojamas švelnesnėmis sąlygomis.

Šios daktaro disertacijos tikslas buvo susintetinti vienfazius stroncio aliuminatus, patikslinti jų struktūrą ir ištirti optines savybes.

Disertacijos tikslui įgyvendinti išskirti pagrindiniai **uždaviniai**:

1. Vandeniniu zolių-gelių sintezės metodu susintetinti ir ištirti nelegiruotus bei ceriu legiruotus vienfazius SrAl_2O_4 , $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$, $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$ ir $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$.
2. Kietafazių reakcijų metodu susintetinti ir ištirti dalinai kalciu arba bariu pakeistą vienfazį $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$.
3. Vandeniniu zolių-gelių ir kietafazių reakcijų sintezės metodais susintetinti ir ištirti nelegiruotus, europiu legiruotus bei disproziu papildomai legiruotus vienfazius SrAl_4O_7 pavyzdžius.

1. LITERATŪROS APŽVALGA

Literatūros apžvalgos skyrius sudarytas iš trijų poskyrių. Pirmajame poskyryje apžvelgiami mokslinėje literatūroje publikuoti stroncio aluminatai, jų struktūros, naudojamos sintezės metodikos, savybės. Aptariami disertacijoje nagrinėjami junginiai (SrAl_2O_4 , $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$, $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$, $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ bei SrAl_4O_7). Antrajame poskyryje glaustai apibūdinti neorganiniai fosforai – liuminescencinės medžiagos, pats liuminescencijos reiškinys, išliekančioji liuminescencija bei jos mechanizmas. Trečioji literatūros apžvalgos dalis skirta kristalinių struktūrų patikslinimui Rietveld'o metodu. Trumpai aptariama rentgeno spindulių difrakcinės analizės metu gaunamų difraktogramų prigimtis, difraktogramų išvaizdą lemiantys faktoriai bei Rietveld'o patikslinimo metodo esmė.

2. EKSPERIMENTO METODIKA

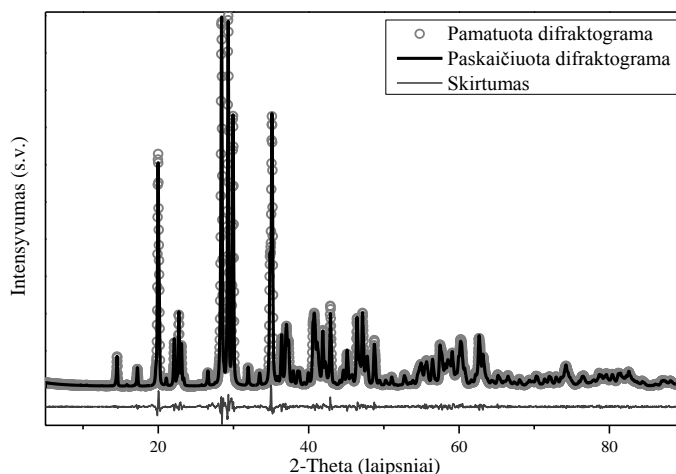
Eksperimento metodikos skyrius sudarytas iš trijų poskyrių, skirtų eksperimentinei disertacijos daliai aprašyti. Pirmajame poskyryje yra išvardintos visos sintezei naudotos medžiagos. Disertacijos metu ruoštų junginių sintezių metodikos (zolių-gelių bei kietafazių reakcijų) yra pateiktos antrajame poskyryje. Trečiajame poskyryje aprašyta susintetintų junginių savybių matavimams naudota įranga.

3. REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS

Šiame skyriuje pateikiami nelegiruotų bei ceriu legiruotų SrAl_2O_4 , $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$, $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$ ir $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ junginių, gautų zolių-gelių sintezės metodu; kietafazių reakcijų būdu gauto nepakeisto ir dalinai pakeisto Ca^{2+} arba Ba^{2+} jonais $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ bei zolių-gelių ir kietafazių reakcijų metodais gauto nelegiruoto ir legiruoto Eu^{2+} arba $\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}\text{SrAl}_4\text{O}_7$ stroncio aluminatų tyrimų rezultatai.

3.1. Nelegiruoto bei ceriu legiruoto SrAl₂O₄ sintezė zolių-geliu metodu

Zolių-gelių metodu susintetinto stroncio aluminato SrAl₂O₄ patikslinta Rytveldo metodu Rentgeno spindulių difraktograma (XRD) pateikta 1 pav.



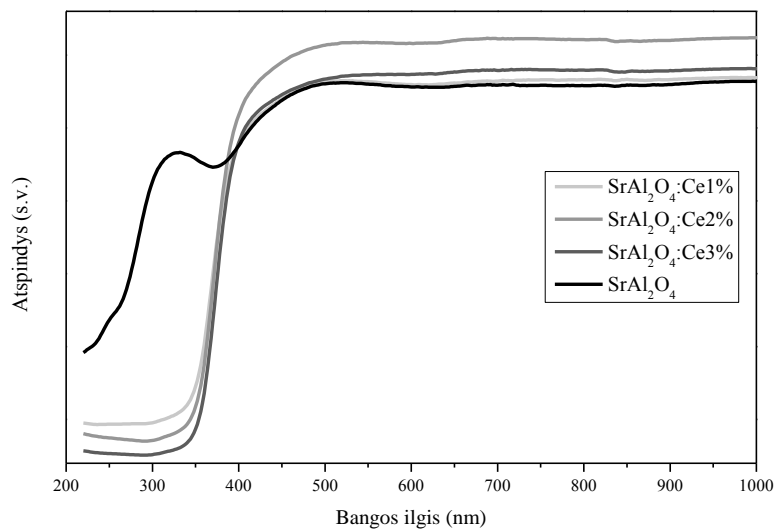
1 pav. Rytveldo metodu patikslinta SrAl₂O₄ Rentgeno spindulių difraktograma. Pilki apskritimai – matuota difraktograma, juoda linija – teoriškai paskaičiuota difraktograma, pilka linija apačioje – skirtumas tarp pamatuotos ir paskaičiuotos difraktogramų.

Susintetinto aluminato kristalinės struktūros patikslinimui Rytveldo metodu buvo skaičiuojamas pradinis struktūros modelis. Tam buvo panaudota kristalografinių duomenų bazėse esantys SrAl₂O₄ struktūros duomenys (ICSD#160296). Gauti atitikimo faktoriai – $\chi^2 = 0,45$; $R_{wp} = 7,05$.

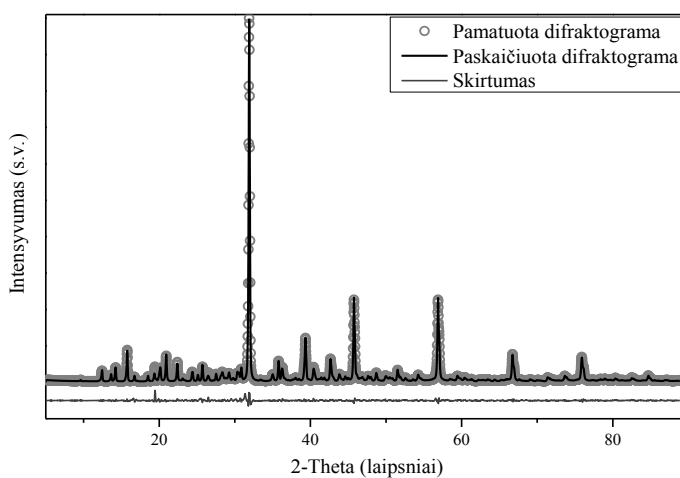
2 pav. pateikiami stroncio aluminato, legiruoto Ce³⁺ jonais (SrAl₂O₄:Ce), UV-regimosios šviesos atspindžio spektrai. Legiruotų ceriu junginių atspindžio kreivės akivaizdžiai skiriasi nuo nelegiruoto junginio. Kaip matyti, cerio jonai padidina sugertį 200-400 nm srityje, tačiau liuminescencijos užfiksuoti nepavyko.

3.2. Nelegiruoto bei ceriu legiruoto Sr₃Al₂O₆ sintezė zolių-geliu metodu

Zolių-gelių metodu susintetinto stroncio aluminato Sr₃Al₂O₆ Rentgeno spindulių difraktograma (XRD) pateikta 3 pav.



2 pav. SrAl_2O_4 ir $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Ce}$ junginių atspindžio spektrai.

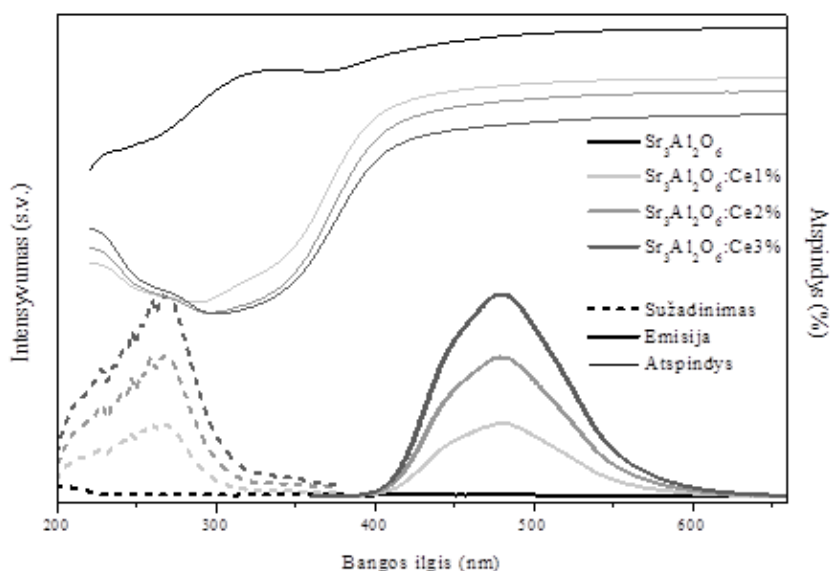


3 pav. Rytveldo metodu patikslinta $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ Rentgeno spindulių difraktograma. Pilki apskritimai – pamatuota difraktograma, juoda linija – teoriškai paskaičiuota difraktograma, pilka linija apačioje – skirtumas tarp pamatuotos ir paskaičiuotos difraktogramų.

Pradiniam struktūros modeliui skaičiuoti panaudoti kristalografinių duomenų bazėse esantys $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ struktūros duomenys (ICSD#71860). Patikslinimo metu vėlgi buvo pastebėta, kad ne visos susintetinto $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ difrakcinės smailės yra padengtos teoriškai paskaičiuota difraktograma. Lieka trys greta esančios smailės

ties $2\theta = 28-29^\circ$, būdingos SrAl_2O_4 fazei, bei smailė ties $2\theta = 25^\circ$, charakteringa SrAl_4O_7 fazei. Todėl prie modelio dar pridėti ir SrAl_2O_4 (ICSD#160296) bei SrAl_4O_7 (ICSD#2817) fazių struktūriniai parametrai. Atlikus pakartotiną patikslinimą, struktūriniai parametrai nuosekliai konvergavo iki struktūros, panašios į pradinį modelį. Gauti atitikimo faktoriai – $\chi^2 = 0,40$; $R_{\text{wp}} = 10,81$. Norima fazė ($\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$) mišinyje sudaro apie 60%, o likusi dalis – kitų fazių mišinys. Taigi, norint gauti vienfazį $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$, reikia patobulinti sintezės metodiką.

4 pav. pateikta stroncio aliumnato, legiruoto Ce^{3+} jonais ($\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6:\text{Ce}$), UV-regimosios šviesos atspindžio spektrai bei liuminescencijos tyrimų rezultatai.

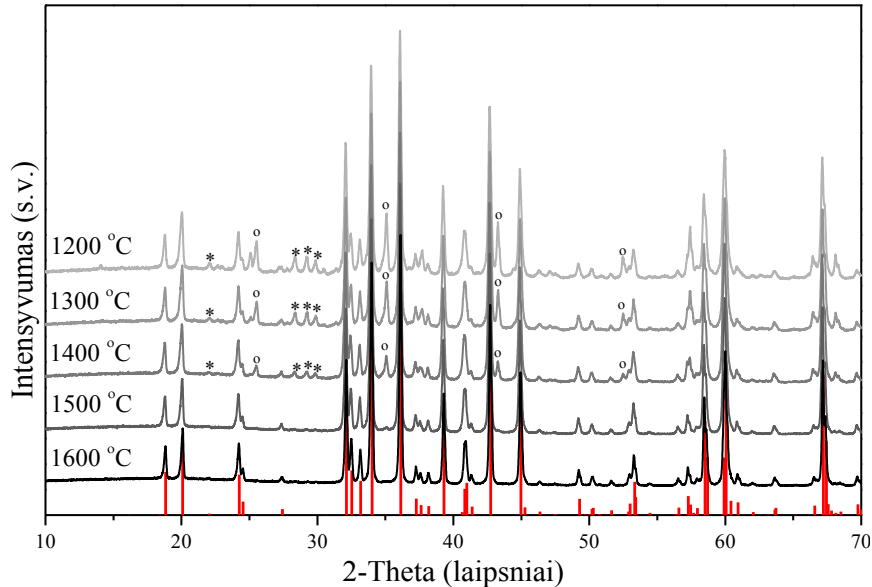


4 pav. $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ ir $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6:\text{Ce}$ junginių atspindžio, sužadavimo ($\lambda_{\text{Em}} = 480 \text{ nm}$) ir emisijos ($\lambda_{\text{Ex}} = 268 \text{ nm}$) spektrai.

Legiruotų ceriu junginių atspindžio kreivės akivaizdžiai skiriasi nuo nelegiruoto junginio, o cerio jonai padidina sugertį $\sim 300 \text{ nm}$ srityje. Sužadavimo spektruose maksimumai yra stebimi ties 268 nm , o emisijos – ties 480 nm . Iš sužadavimo ir emisijos spektrų matome, kad didėjant cerio koncentracijai iki 3 %, sužadavimo ir emisijos intensyvumai didėja. Be to, galime teigti, kad 3 % cerio jonų koncentracija nėra ribinė, nes emisijos spektruose dar nėra stebimas koncentracinis gesinimas.

3.3. Nelegiruoto bei ceriu legiruoto $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$ sintezė zolių-geliu metodu

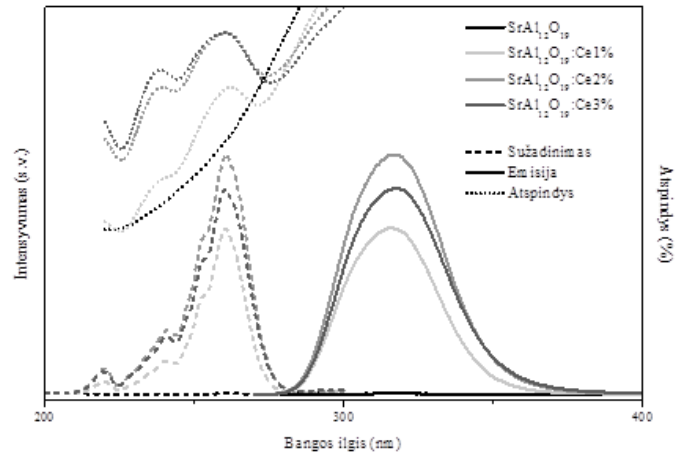
Zolių-gelių metodu susintetintų 1200-1600 °C temperatūrų intervale stroncio aluminatų $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$ Rentgeno spindulių difraktogramos pateikiamos 5 pav.



5 pav. $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$ mėginių, kaitintų skirtingose temperatūrose, difraktogramos. Brūkšniai apačioje – $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$ (PDF#00-080-1195), * - SrAl_2O_4 (PDF#00-046-1212), ° – Al_2O_3 (PDF#00-088-0826).

1200-1400 °C temperatūrose kaitintuose mėginiuose aiškiai matomos SrAl_2O_4 (PDF#00-046-1212) bei Al_2O_3 (PDF#00-088-0826) būdingos smailės (atitinkamai pažymėtos * bei ° simboliais). Iškaitinus pavyzdžius aukštesnėje temperatūroje šios smailės išnyksta ir gaunamas vienfazis $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$. Susintetinto aluminato kristalinei struktūrai patikslinti Rytveldo metodu buvo skaičiuojamas pradinis struktūros modelis. Atlikus pakartotiną patikslinimą, struktūriniai parametrai nuosekliai konvergavo iki struktūros, panašios į pradinį modelį. Gauti atitikimo faktoriai – $\chi^2 = 0,30$; $R_{wp} = 5,58$. Mišinyje esanti antra fazė (SrAl_2O_4) sudaro mažiau kaip 1 masės proc. Taigi, gautas junginys yra pakankamai grynas.

Optinėms savybėms tirti zolių-gelių metodu buvo susintetinta ceriu legiruotų junginių serija ($\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}:\text{Ce}$). Šių junginių UV-regimosios šviesos atspindžio, sužadavimo bei emisijos spektrai pateikiami 6 paveiksle.

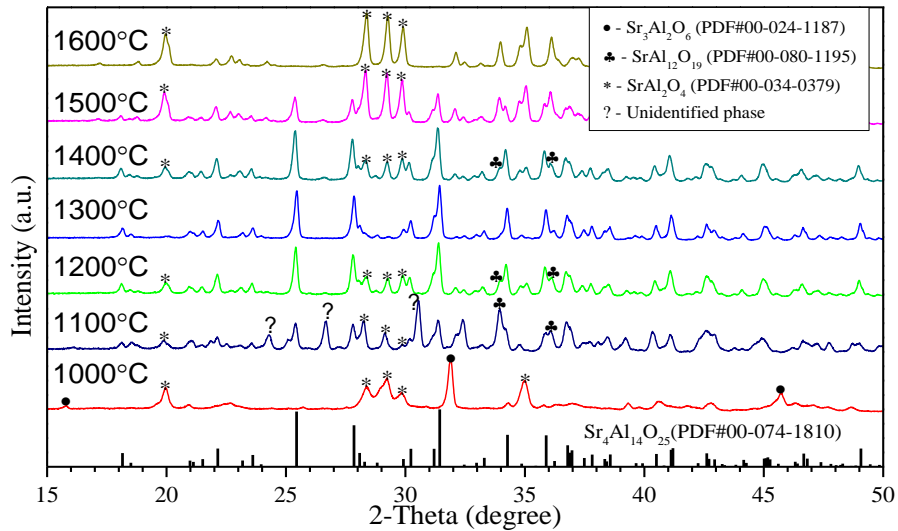


6 pav. $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$ ir $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}:\text{Ce}$ junginių atspindžio, sužadavimo ($\lambda_{\text{Em}} = 317 \text{ nm}$) ir emisijos ($\lambda_{\text{Ex}} = 260 \text{ nm}$) spektrai.

Ce^{3+} jonais legiruotų pavyzdžių atspindžio spektruose atsiranda smailės ties $\sim 226 \text{ nm}$, $\sim 244 \text{ nm}$ bei $\sim 274 \text{ nm}$. Sužadavimo spektruose maksimumai yra stebimi ties 260 nm , o emisijos – ties 317 nm bei 602 nm . Iš sužadavimo ir emisijos spektrų matome, kad didžiausi intensyvumai stebimi, kai cerio koncentracija yra 2% . Esant didesnėms koncentracijoms emisijos spektruose stebimas koncentracinis gesinimas.

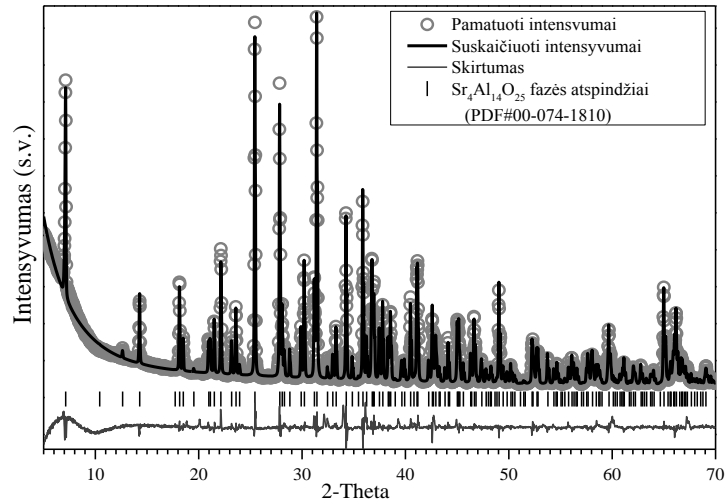
3.4. Nelegiruoto bei ceriu legiruoto $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ sintezė zolių-gelių metodu

Zolių-gelių metodu sintetintų $1000\text{--}1600 \text{ }^\circ\text{C}$ temperatūrų intervale stroncio aluminatų $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ nenaudojant flusos Rentgeno spindulių difraktogramose vyraujanti fazė, nepriklausomai nuo temperatūros, buvo SrAl_2O_4 . Be to, buvo aptiktos ir kitos priemaišinės fazės – $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$, $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$ bei SrAl_4O_7 . Kai sintezės metu buvo naudojamas flusas (boro rūgštis), gauti visiškai kitokie rezultatai (7 pav.).



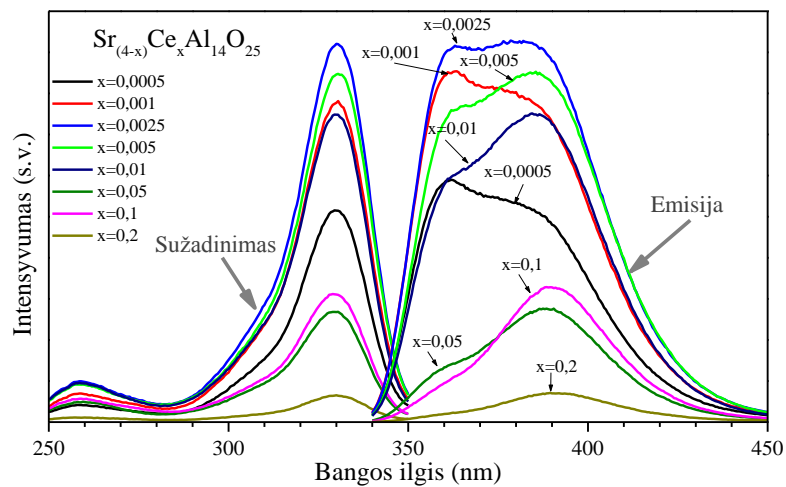
7 pav. $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ mėginių, kaitintų skirtingose temperatūrose ir flisu naudojant boro rūgštį Rentgeno spindulių difraktogramos. Vertikalios linijos apačioje žymi standartinius $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ fazės duomenis.

1000 °C laipsnių temperatūroje gautas produktas yra žemo kristališkumo, o vyraujanti fazė yra kubinis $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$. Keliant sintezės temperatūrą didėja junginių kristališkumas, ir pradeda formuotis $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ fazė. 1300 °C laipsnių temperatūroje susidaro vienfazis junginys. Toliau keliant sintezės temperatūrą, ši fazė dalinai skyla į SrAl_2O_4 bei $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$ fazes. Buvo atlikta 1300 °C laipsnių temperatūroje susintetinto mėginio detalesnė struktūrinė analizė. Gauti patikslinimo rezultatai (8 pav.) patvirtino, kad šis junginys yra vienfazis. Gauti atitikimo faktoriai – $\chi^2 = 3,07$; $R_{wp} = 6,87$ %. Buvo paruošta serija ceriu legiruotų $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Ce}_x$ mėginių. Nustatyta, jog esant mažoms Ce koncentracijoms (iki $x = 0,05$) gaunami vienfaziai junginiai. Didinant cerio koncentraciją sintezės produktuose atsiranda priemaišinė CeO_2 fazė.



8 pav. Rytveldo metodu patikslinta $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$ difraktograma. Pilki apskritimai – pamatuota rentgenograma, juoda linija – teoriškai paskaičiuota rentgenograma, pilka linija apačioje – skirtumas tarp pamatuotos ir paskaičiuotos rentgenogramų.

Fotoluminescencijos tyrimai parodė, kad visų $\text{Sr}_{4-x}\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Ce}_x$ mėginių sužadinimo maksimumai yra ties 330 nm, o emisijos spektruose stebimos dvigubos smailės, kurių maksimumai yra ties 360 nm ir 380 nm (9 pav.).

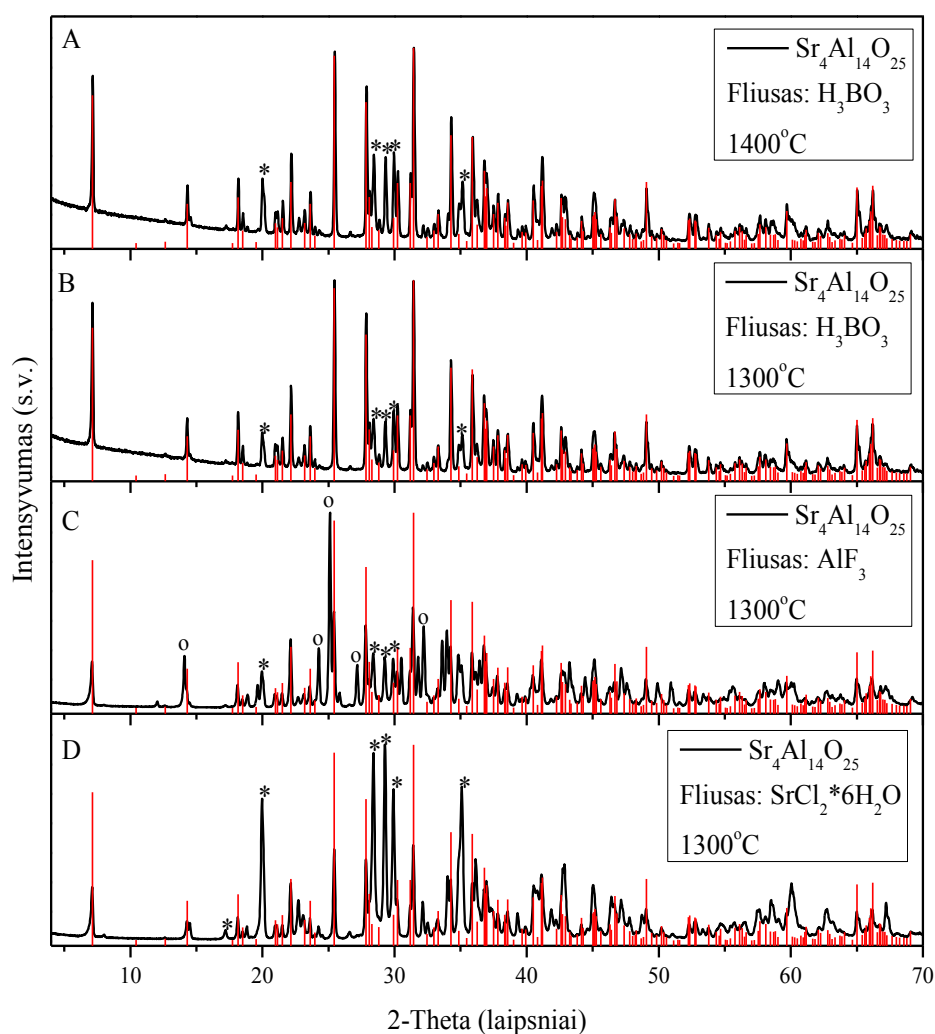


9 pav. $\text{Sr}_{4-x}\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Ce}_x$ junginių sužadinimo ($\lambda_{\text{em}} = 385 \text{ nm}$) bei emisijos ($\lambda_{\text{ex}} = 330 \text{ nm}$) spektrai.

Plati emisijos juosta yra priskiriama Ce^{3+} jono $5d^1 - 5f^1$ perėjimams. Nustatyta, kad emisijos intensyvumas pamažu didėja, didinant cerio koncentraciją iki $x = 0,0025$. Toliau didinant cerio kiekį, pavyzdžių luminescencijos intensyvumai sumažėja, t. y. stebimas koncentracinis gesinimas.

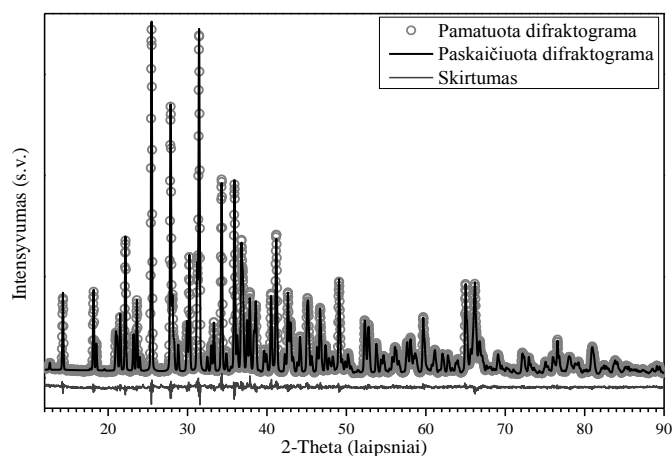
3.5. $Sr_4Al_{14}O_{25}$ sintezė kietafazių reakcijų metodu

Norint susintetinti vienfazį $Sr_4Al_{14}O_{25}$ kietafazių reakcijų metodu buvo išbandyti skirtingi fliusai. Gauti rezultatai yra pateikti 10 paveiksle.



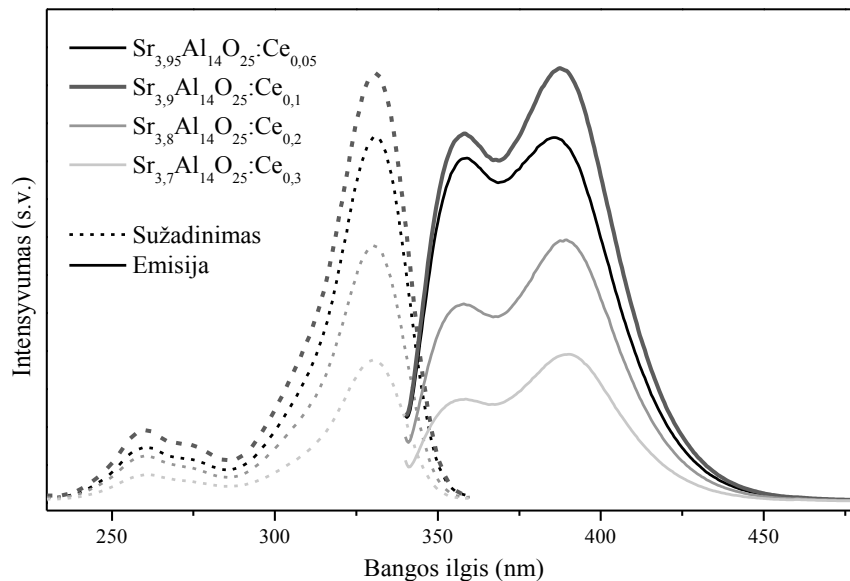
10 pav. $Sr_4Al_{14}O_{25}$ mėginių, susintetintų naudojant skirtingus fliusus, Rentgeno spindulių difraktogramos. Vertikalūs brūkšniai vaizduoja $Sr_4Al_{14}O_{25}$ fazę (PDF#00-074-1810); * – $SrAl_2O_4$ fazę (PDF#00-046-1212); ° – $SrAl_4O_7$ fazę (PDF#00-072-1252).

Visų mėginių difraktogramose matomos $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ fazei būdingos smailės, tačiau nei vienas iš šių mėginių nėra vienfazis junginys. Naudojant flisu stroncio chloridą, sintezės produkte vyrauja SrAl_2O_4 fazė. Mėginio, paruošto naudojant flisu AlF_3 , difraktograma rodo, kad pagrindinė susidariusi fazė yra SrAl_4O_7 . Tačiau galima identifikuoti SrAl_2O_4 bei $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ fazes. Mėginiai, paruošti flisu naudojant boro rūgštį, yra gryniausi. Tačiau atliekant struktūros patikslinimą Rytveldo metodu pastebėta, kad yra susiformavusių ir kitų fazių (daugiausiai – SrAl_2O_4). Mėginyje, kaitintame $1400\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje, matomos intensyvesnės SrAl_2O_4 būdingos smailės nei analogiškame mėginyje, kaitintame $1300\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje. Taigi, aukštesnė temperatūra yra palankesnė SrAl_2O_4 fazei formotis. Panaudojus didesnę boro rūgšties kiekį (2,5 % masės), gana netikėtai pavyko gauti vienfazių $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ mėginius. Patikslinta Rentgeno spindulių difraktograma pateikiama 11 paveiksle.



11 pav. $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ pavyzdžio, struktūrą patikslinus Rytveldo metodu, Rentgeno spindulių difraktograma. Mėginys susintetintas flisu naudojant H_3BO_3 (2,5 masės %).

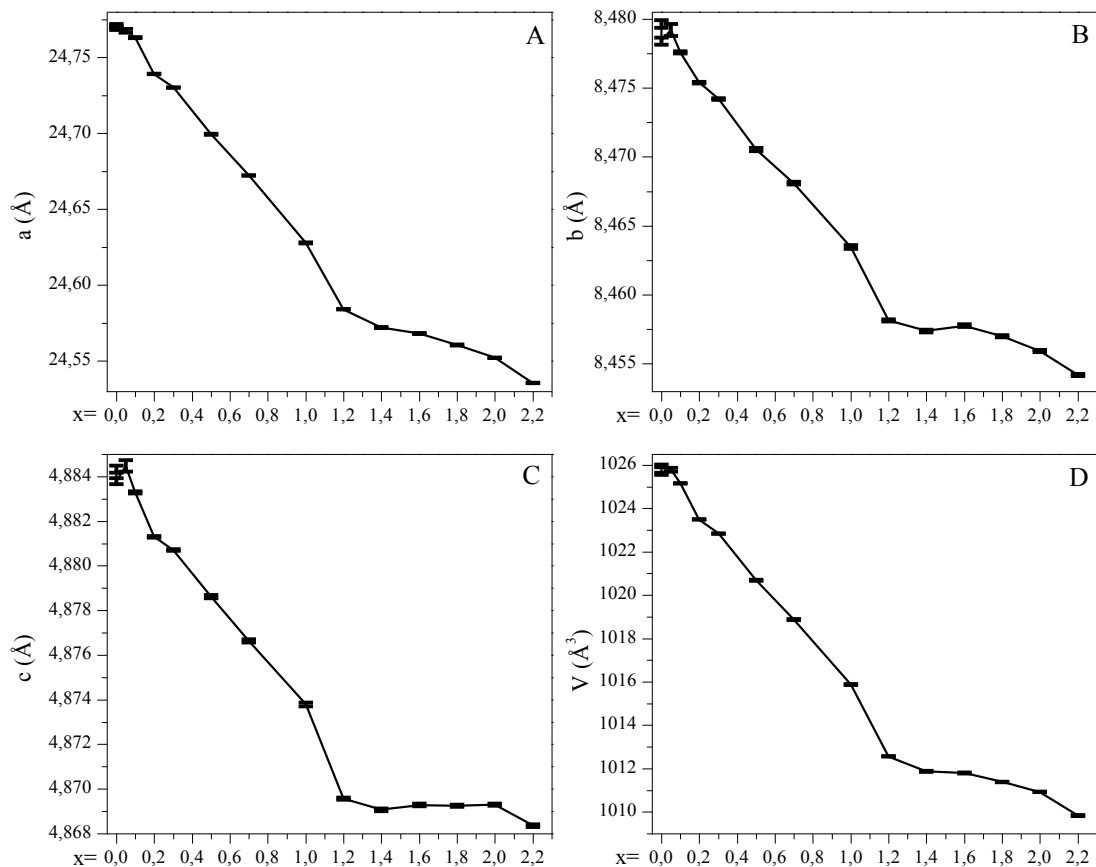
Optinėms savybėms tirti kietafazės reakcijos metodu buvo susintetinta ceriu legiruočių junginių serija ($\text{Sr}_{4-x}\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Ce}_x$). Atliktų liuminescencijos tyrimų rezultatai pateikiami 12 paveiksle.



12 pav. $\text{Sr}_{4-x}\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Ce}_x$ sužadınimo ($\lambda_{\text{Em}} = 385 \text{ nm}$) ir emisijos ($\lambda_{\text{Ex}} = 330 \text{ nm}$) spektrai.

Sužadınimo spektruose matomos smailės ties 330 nm, o emisijos spektruose stebimos dvi plačios smailės ties 387 nm bei 358 nm. Iš šių duomenų matome, kad intensyviausia emisija stebima junginyje, kuriame $x_{\text{Ce}} = 0,1$. Toliau didėjant cerio koncentracijai, emisijos intensyvumas pradeda mažėti.

Buvo paruošta kalcium pakeistų bandinių $\text{Sr}_{(4-x)}\text{Ca}_x\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ serija, kur $x_{\text{Ca}} =$ nuo 0 iki 2,2. Iš Rentgeno spindulių struktūrinės analizės duomenų nustatyta, kad vienfaziai pavyzdžiai gaunami iki $x_{\text{Ca}} = 1,4$. Esant didesnei kalcio koncentracijai susidaro antroji CaAl_4O_7 fazė. Anksčiau patikslintos $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ struktūros duomenys buvo naudojami pradiniu modeliu tolimesniems patikslinimams. Ca^{2+} jonai buvo įterpti į teorinį kristalo struktūros modelį ir susieti su Sr^{2+} jonais. CaAl_4O_7 (ICDS#14270) kristalografiniai duomenys buvo naudojami patikslinant pavyzdžius, kuriuose stebima antra fazė (pavyzdžiai su $x_{\text{Ca}} > 1,4$). Apibendrinti patikslinti kristalinės gardelės duomenys pateikiami 13 paveiksle.

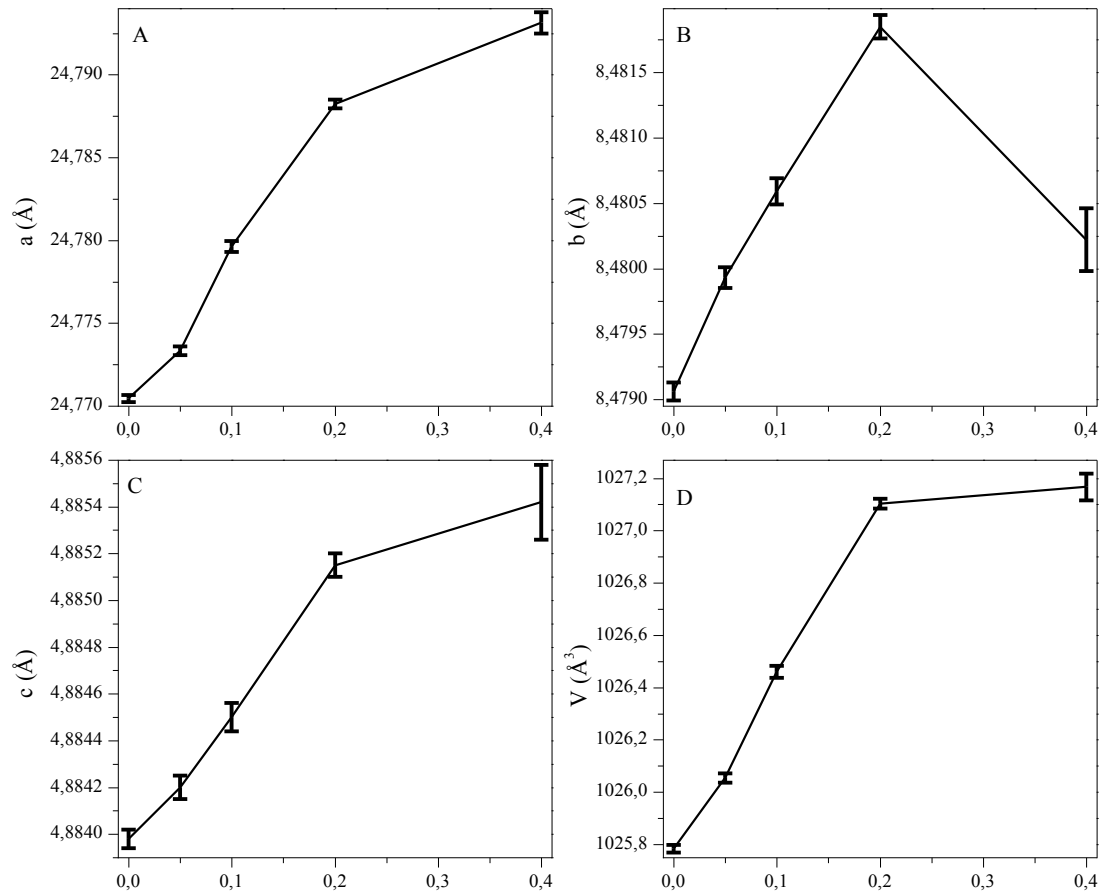


13 pav. $\text{Sr}_{4-x}\text{Ca}_x\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ pavyzdžių, kur $x_{\text{Ca}} =$ nuo 0 iki 2,2 (vaizduojama x ašyje), patikslinti kristalinės gardelės parametrai.

Kaip tikėtasi, keičiant stroncij kalciu (joniniai spinduliai atitinkamai 117 ir 99 pm), gardelės parametrai bei tūris mažėja. Pasiekus kritinę Ca^{2+} koncentraciją, kai jau nebegaunami vienfaziai mėginiai, gardelės parametru pokytis sumažėja.

Taip pat buvo susintetinta analogiška bariu pakeistų $\text{Sr}_{4-x}\text{Ba}_x\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ mėginių serija, kur $x_{\text{Ba}} =$ nuo 0 iki 1. Nustatyta, kad maksimalus bario kiekis, kurį įvedus gaunami vienfaziai mėginiai, yra žymiai mažesnis nei kalcio atveju. Pradedant $x_{\text{Ba}} = 0,2$ difraktogramose galima matyti SrAl_2O_4 bei $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$ fazėms priskiriamų smailių. Dar didėjant bario koncentracijai šios fazės tampa dominuojančios. Struktūros patikslinimui Rytveldo metodu Ba^{2+} jonai buvo pridėti prie teorinio struktūros modelio ir susieti su stronciu. SrAl_2O_4 (ICSD#160296) bei $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$ (ICSD#43155) struktūrų kristalografiniai duomenys buvo naudojami patikslinimo

metu pavyzdžiams, kurie nebuvo vienfaziai (nuo $x_{Ba} > 0,1$). Apibendrinti patikslinti gardelės parametrai pateikiami 14 paveiksle.

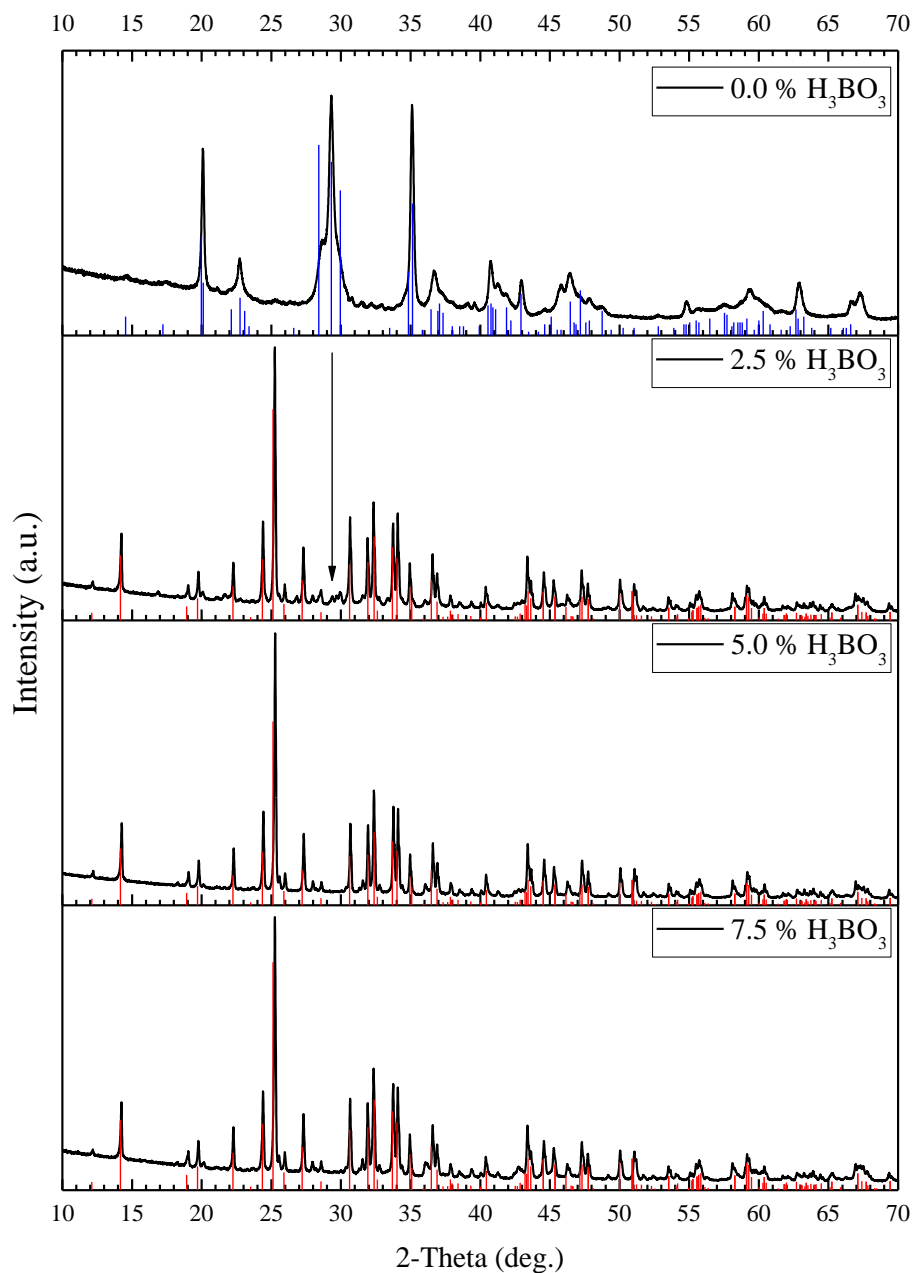


14 pav. $Sr_{4-x}Ba_xAl_{14}O_{25}$ pavyzdžių, kur x = nuo 0 iki 0,4 (vaizduojama x ašyje), patikslinti kristalinės gardelės parametrai.

Kaip tikėtasi, keičiant stroncij bariu (joniniai spinduliai atitinkamai 117 ir 135 pm) gardelės parametrai ir tūris didėjo. Pradedant $x_{Ba} = 0,4$ (rezultatai nepavaizduoti), $Sr_4Al_{14}O_{25}$ fazės struktūros patikslinimas tapo labai komplikuotas, nes ši fazė mėginiuose vos aptinkama.

3.6. SrAl_4O_7 sintezė zolių-geliu bei kietafazių reakcijų metodais

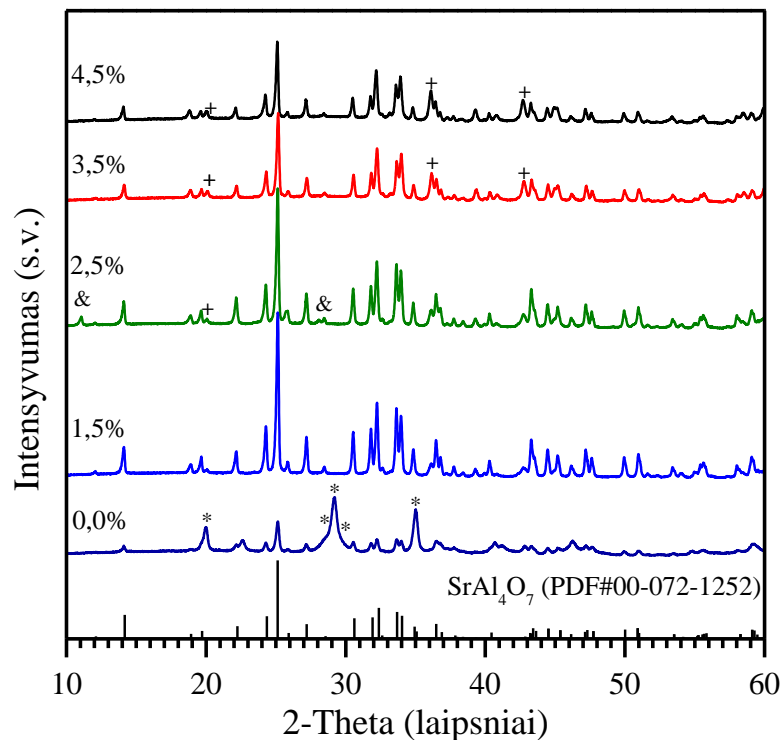
SrAl_4O_7 junginių sintezės kietafazių reakcijų metodu, naudojant skirtingus boro rūgšties kiekius, XRD analizės rezultatai pateikiami 15 paveiksle.



15 pav. SrAl_4O_7 mėginių, sintetintų kietafazių reakcijų metodu ir naudojant skirtingą fluosio (boro rūgšties) kiekį, difraktogramos. Vertikalūs brūkšniai viršutinėje difraktogramoje žymi SrAl_2O_4 (PDF#00-034-0379), o apatinėse – SrAl_4O_7 (PDF#00-072-1252).

Kaip matome, sintezės metu nenaudojant fluso, difraktogramose yra stebimos plačios smailės, būdingos SrAl_2O_4 fazei. Panaudojus flusą, sintezės produktuose SrAl_4O_7 jau yra vyraujanti fazė, o kai boro rūgšties buvo paimta 5%, susidarė vienfazis junginys.

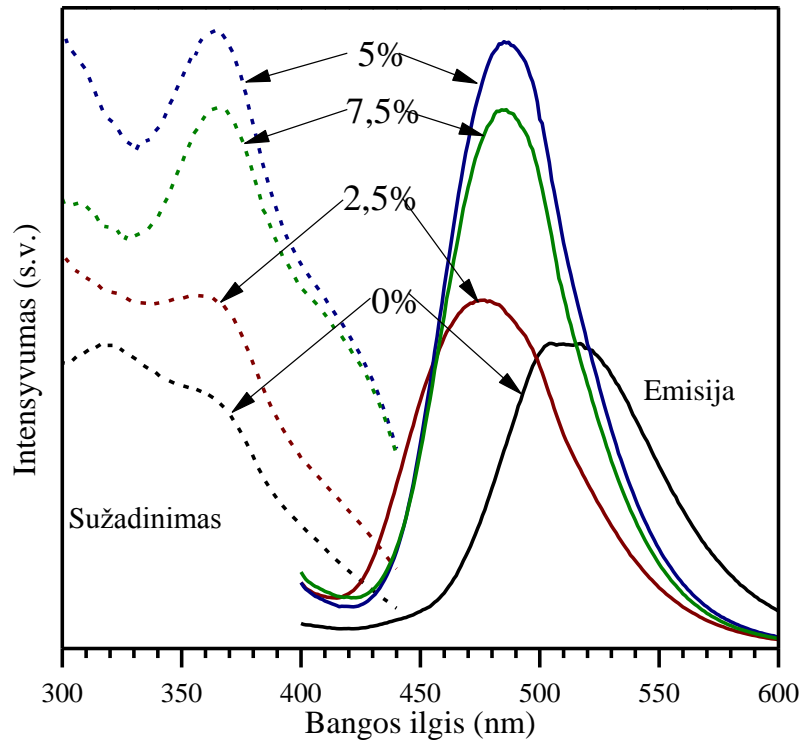
Zolių-gelių metodu vienfazį SrAl_4O_7 junginį gauti pavyko, kai kompleksus sudarantis junginys buvo glicerolis, o sintezės metu pridėto fluso kiekis buvo 1,5% (16 pav.).



16 pav. Zolių-gelių metodu gautų SrAl_4O_7 junginių, naudojant skirtingą fluso (boro rūgšties) kiekį, difraktogramos. Juodi brūkšniai žymi SrAl_4O_7 (PDF#00-072-1252). Priemaišinės fazės pažymėtos: * SrAl_2O_4 (PDF#00-034-0379), & – $\text{SrAl}_2\text{B}_2\text{O}_7$ (PDF#00-047-0182) bei + – $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$ (PDF#00-070-0947).

Naudojant mažesnius boro rūgšties kiekius susidarė SrAl_2O_4 fazė, o esant fluso pertekliui, formavosi $\text{SrAl}_2\text{B}_2\text{O}_7$ fazė.

Europiu legiruoti $\text{Sr}_{0.98}\text{Al}_4\text{O}_7:\text{Eu}_{0.02}$ mėginiai buvo susintetinti kietfazių reakcijų metodu, o jų liuminescencijos tyrimų rezultatai pateikiami 17 paveiksle.

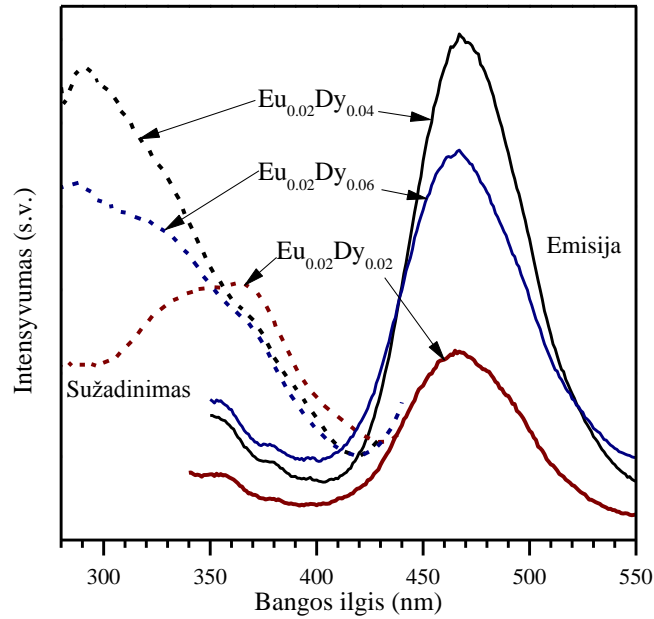


17 pav. $\text{SrAl}_4\text{O}_7:\text{Eu}_{0.02}$ junginių, susintetintų kietafazių reakcijų metodu su skirtingais boro rūgšties kiekiais, liuminescencijos spektrai.

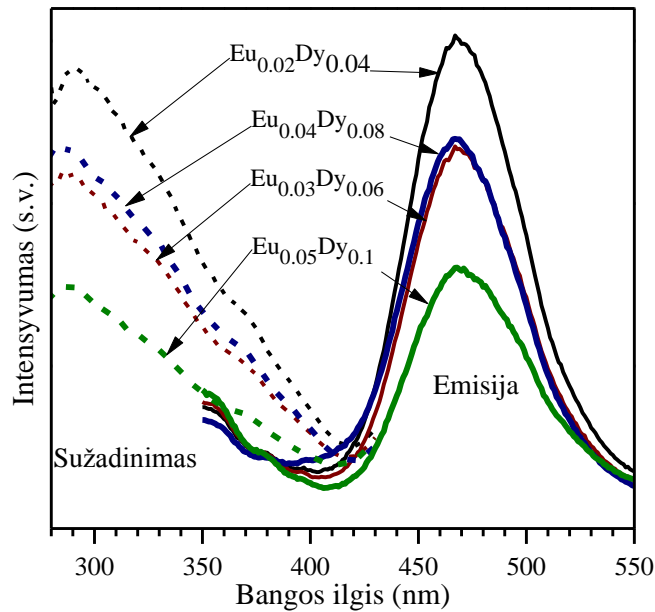
Akivaizdu, kad $\text{Sr}_{0.98}\text{Al}_4\text{O}_7:\text{Eu}_{0.02}$ pavyzdžio, susintetinto su 5% fluoso, liuminescencijos intensyvumas yra didžiausias. Taip pat matome, kad junginio, paruošto nenaudojant fluoso, emisijos spektras gerokai skiriasi nuo kitų, nes šiuo atveju gaunama SrAl_2O_4 fazė.

Kaip žinoma iš literatūros, disprozis padidina europio liuminescencijos intensyvumą bei pošvyčio trukmę. Buvo paruošta serija $\text{SrAl}_4\text{O}_7:\text{Eu},\text{Dy}$ junginių, kuriuose skirtingas Eu:Dy santykis. Kaip matome iš liuminescencijos matavimų (18 pav.), intensyviausia emisija stebima, kai santykis Eu:Dy = 1:2.

Buvo paruošta ir kita serija bandinių, kuriuose įvedamų elementų koncentracija didesnė, bet santykis fiksuotas (Eu:Dy = 1:2). Iš liuminescencijos matavimų (19 pav.) matome, kad didėjant koncentracijai emisijos intensyvumas mažėja dėl koncentracinio gesinimo.



18 pav. $\text{SrAl}_4\text{O}_7:\text{Eu}_{0.02},\text{Dy}_x$ junginių su skirtingu Eu:Dy santykiu liuminescencijos spektrai.



19 pav. $\text{SrAl}_4\text{O}_7:\text{Eu}_x,\text{Dy}_y$ junginių su skirtingomis Eu:Dy koncentracijomis liuminescencijos spektrai.

Apibendrinant galima teigti, jog kietafazių reakcijų metodu susintetinto $\text{Sr}_{0.94}\text{Al}_4\text{O}_7:\text{Eu}_{0.02},\text{Dy}_{0.04}$ junginio liuminescencijos intensyvumas yra didžiausias.

Taip pat, visi Eu bei Eu,Dy legiruoti SrAl_4O_7 mėginiai pasižymi plika akimi stebimu pošvyčiu.

IŠVADOS

1. Vandeniniu zolių-gelių sintezės metodu $1200\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje susintetintas vienfazis SrAl_2O_4 . SEM analizė parodė, kad susiformavo plokštelių formos SrAl_2O_4 dalelės.
2. Nustatyta, kad sintetinant zolių gelį sintezės metodu ceriu legiruotą SrAl_2O_4 , esant mažoms Ce koncentracijoms (0,25–1,00 mol%) formuojasi nežymus kiekis neatpažintos fazės, o esant didesnėms cerio koncentracijoms (2,00–3,00 mol%) susidaro CeO_2 fazė. $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Ce}_x$ mėginiai pasižymėjo šviesos absorbcija UV srityje, tačiau liuminescencijos užfiksuoti nepavyko.
3. Taip pat vandeniniu zolių-gelių sintezės metodu gautas $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$. Detalesnė XRD analizė pasitelkus Rytveldo metodą parodė, kad mėginys nėra vienfazis. Ceriu legiruoti $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ mėginiai pasižymėjo plačiajuoste fotoluminescencija ties 480 nm bei sužadavimo maksimumais ties 268 nm.
4. Vandeniniu zolių-gelių sintezės metodu $1500\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje gautas vienfazis $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$. Fotoluminescencijos tyrimai parodė $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}:\text{Ce}$ junginių sužadavimo ir emisijos maksimumus atitinkamai yra ties 260 nm ir 317 nm.
5. Vienfazis $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ buvo gautas zolių-gelių sintezės metodu $1300\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje, tačiau tik tuo atveju, kai buvo naudojamas flusas (boro rūgštis). Taip pat susintetinti vienfaziai $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Ce}_x$ mėginiai, kur $x = 0,00\text{--}0,05$. Esant didesnėms Ce koncentracijoms formavosi CeO_2 fazė.
6. $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Ce}_x$ emisijos spektruose matoma dviguba smailė, kurios maksimumai ties 360 ir 380 nm, o sužadavimo maksimumas stebimas ties 330 nm. Didžiausias emisijos intensyvumas buvo stebimas kai $x = 0,0025$. Didinant

įvedamo cerio kiekį, emisijos intensyvumas mažėjo dėl koncentracinio gesinimo.

7. Vienfazis $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ buvo gautas kietafazių reakcijų metodu, pradinį mišinį kaitinant 8 h $1300\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje bei į jį pridėjus 5% fluuso – boro rūgšties.
8. Parodyta, kad vienfazius $\text{Sr}_{4-x}\text{Ca}_x\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ ir $\text{Sr}_{4-x}\text{Ba}_x\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ taip pat galima susintetinti kietafazės reakcijos metodu $1300\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje. Maksimali kalcio koncentracija, kuriai esant dar gaunami vienfaziai $\text{Sr}_{4-x}\text{Ca}_x\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ junginiai, yra $x_{\text{Ca}} = 1,4$, o bario – $x_{\text{Ba}} = 0,1$. Struktūriniai tyrimai parodė, kad Ca yra labiau linkęs užimti Sr2 padėtį nei Sr1, o bario atveju stebimas atvirkštinis variantas. Didėjant pakeitimo laipsniui $\text{Sr}_{4-x}\text{Ca}_x\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ junginiuose gardelės parametrai mažėjo, o $\text{Sr}_{4-x}\text{Ba}_x\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ junginiuose – didėjo.
9. Vandeniniu zolių-gelių sintezės metodu $950\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje gautas vienfazis SrAl_4O_7 (naudojant lėtą temperatūros kėlimo greitį $0,5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$). Sintezės metu naudota kompleksus sudarantis junginys glicerolis ir fluusas boro rūgštis (1,5 %). Vienfazį SrAl_4O_7 pavyko gauti ir kietafazių reakcijų sintezės metodu $950\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje, pridėdant 5% boro rūgšties.
10. Eu^{2+} bei $\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ jonais legiruoti SrAl_4O_7 susintetinti kietafazių reakcijų metodu redukuojančioje CO atmosferoje. Junginių fotoluminescencijos spektruose emisijos maksimumas buvo ties 470 nm. Didžiausias emisijos intensyvumas buvo stebimas, kai įvesto Eu kiekis buvo 0,02 molinės dalys, o Eu:Dy kiekių santykis buvo 1:2.

Publikacijų sąrašas

Disertacijos tema paskelbtų straipsnių sąrašas:

1. M. Misevicius, O. Scit, I. Grigoraviciute-Puroniene, G. Degutis, I. Bogdanoviciene, A. Kareiva, Sol-gel synthesis and investigation of undoped and Ce_doped strontium aluminates, *Ceramics International* **38** (2012) p. 5915-5924. DOI:10.1016/j.ceramint.2012.04.042
2. M. Misevicius, J.-E. Jorgensen, A. Kareiva. Sol-gel synthesis, structural and optical properties of cerium-doped strontium aluminates, $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ and $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$. *Materials science (Medžiagotyra)* **19** (2013) p. 438-442. DOI:http://dx.doi.org/10.5755/j01.ms.19.4.2670
3. M. Misevicius, M. Kilmanas, S. Culunlu, S. Sakirzanovas, A.U. Morkan, A. Beganskiene, A. Kareiva, On the sol-gel fabrication and characterization of undoped and cerium-doped $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$. *Journal of Alloys and Compounds*, **614** (2014) p. 44-48. DOI: 10.1016/j.jallcom.2014.06.037

Straipsnių, nesusijusių su disertacijos tema, sąrašas:

1. I. Bogdanoviciene, M. Misevicius, A. Kareiva, K.A. Gross, T.C.K. Yang, G.T. Pan, H.W. Fang, J.C. Yang, Sol-gel synthesis and characterization of lanthanide-substituted nanostructured calcium hydroxyapatite, *Advances in Science and Technology* **86** (2013) p.22-27. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AST.86.22
2. K.A. Gross, J. Andersons, M. Misevicius, J. Svirks. Traversing phase fields towards nanosized beta tricalcium phosphate. *Key Engineering Materials* **587** (2014) p. 97-100. DOI:10.4028/www.scientific.net/KEM.587.97
3. M. Skruodiene, M. Misevicius, M. Sakalauskaite, A. Katelnikovas, R. Skaudzius. Doping effect of Tb^{3+} ions on luminescence properties of $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Cr}^{3+}$ phosphor, *Journal of Luminescence*, **179** (2016) p. 355–360. DOI: 10.1016/j.jlumin.2016.07.041.
4. M. Janulevicius, P. Marmokas, M. Misevicius, J. Grigorjevaite, L. Mikoliunaite, S. Sakirzanovas, A. Katelnikovas. Luminescence and luminescence quenching of highly efficient $\text{Y}_2\text{Mo}_4\text{O}_{15}:\text{Eu}^{3+}$ phosphors and ceramics, *Scientific Reports* **6** (2016), 26098. DOI:10.1038/srep26098

Dalyvauta mokslinėse konferencijose:

1. M. Misevicius, A. Kareiva, “Sol-gel Synthesis and Characterization of Various Strontium Aluminates”, 1st NFFA summer school, 18–22 July 2016, Barcelona (Spain)
2. M. Misevicius. “Synthesis of SrAl₄O₇ strontium aluminate using aqueous sol-gel method”. Nanochemistry and Nanomaterials 2015 : 2nd International Conference of Chemists: Programme and Proceedings of International Conference, Vilnius, 2012 October 22-24, p.27
3. M. Misevicius, G. Kibildaite, P. Taborsky, J. Pinkas, A. Kareiva. “Synthesis and characterization of SrAl₄O₇:Eu²⁺ and SrAl₄O₇:Eu²⁺,Dy³⁺ phosphors”. 41-oji Lietuvos Nacionalinė Fizikos Konferencija : Programa Ir Pranešimų Tezės, Vilnius, 2015 m. Birželio 17-19 d. Vilnius, Valstybinis Fizinių Ir Technologijos Mokslų Centras, 307.
4. M. Misevicius, G. Kibildaite, A. Kareiva, “Synthesis and characterization of SrAl₄O₇”. Chemistry and Chemical Technology 2015 : International Conference of Lithuanian Chemical Society, Dedicated to Professor Vitas Daukšas on His 80th Birth Anniversary, Vilnius, Lithuania, January 23, 2015 : Programme and Proceedings of the International Conference, 107- 109.
5. M. Misevicius, J.-E. Jorgensen, A. Kareiva, “Partial Substitution of Sr²⁺ by Ca²⁺ and Ba²⁺ in the Crystal Structure of Sr₄Al₁₄O₂₅”, Baltic Neutron School, Tartu (Estonia) May 4–8, 2014.
6. M. Misevičius, P. Taborsky, J. Pinkas, A. Kareiva, "Luminescence and afterglow properties of Eu doped and Dy co-doped SrAl₄O₇", Chemistry and chemical technology : proceedings of the international conference, Kaunas, 25 April 2014. ISSN 2351-5643 p. 72-75.
7. M. Misevičius, J-E. Jørgensen, A. Kareiva, “Synthesis and investigation of different strontium aluminates”, EcoBalt 2013: 18th international scientific conference, Vilnius, Lithuania, October 25-27, 2013: book of abstracts. ISBN 9786094592416 p. 91.
8. M. Misevičius, M. Kilmanas, S. Culunlu, A. U. Morkan, A. Kareiva, “Formation and photoluminescent properties of cerium-doped Sr₄Al₁₄O₂₅”, The Fourth International Workshop on Advanced Spectroscopy and Optical Materials, 14-19 July 2013, Gdansk, Poland : book of abstract. p. 85.

9. M. Misevičius, M. Kilmanas, S. Culunlu, Preparation and characterization of undoped and cerium-doped $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$. // Nanochemistry and nanomaterials: international conference of young chemists, 7-9 December, 2012, Palanga, Lithuania: conference program and book of abstracts. Vilnius: Vilniaus universitetas, 2012. ISBN 9786094591389. p. 36.
10. M. Misevičius, A. Kareiva, “Stroncio aluminato $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$, dalinai pakeisto Ba ir Ca vietoje Sr, sintezė ir tyrimas”. // Chemija ir cheminė technologija : studentų mokslinės konferencijos pranešimų medžiaga. Klaipėda, 2012, gegužės 15 d. ISBN 9789955186519 p. 133-136.
11. M. Misevičius, J-E. Jørgensen, A. Kareiva, “Synthesis and structural characterization of $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ with partial substitution of Sr^{2+} by Ca^{2+} and Ba^{2+} ”. // Chemistry and chemical technology of inorganic materials: proceedings of scientific conference Chemistry and chemical technology. ISSN 2029-9222 p. 5-9.
12. M. Misevičius, G. Degutis, I. Grigoravičiūtė-Puronienė, A. Kareiva, “Preparation and characterization of various strontium aluminates”. // Chemistry 2011: 10th international conference of Lithuanian chemists, Vilnius, 14-15 October, 2011 : abstracts. ISBN 9789955634652 p. 83.

Gyvenimo aprašymas

Vardas, pavardė: Martynas Misevičius

Adresas: Mindaugo 27–67, LT–03210 Vilnius, Lietuva

Telefonas: +370 682 65807

El. paštas: martynas.misevicius@chf.vu.lt

Išsilavinimas

2012–dabar Fiziniu mokslu srities, chemijos mokslo krypties doktorantūros studijos, Vilniaus Universitetas.

2010–2012 Chemijos magistro laipsnis, Vilniaus Universitetas.

2005–2009 Biochemijos bakalauro kvalifikacinis laipsnis, Vilniaus Universitetas.

Darbo patirtis

2016–dabar Lektorius, Vilniaus universitetas, Vilnius.

2015–2016 Asistentas, Vilniaus universitetas, Vilnius.

2012–2015 Vyr. specialistas, Vilniaus universitetas, Vilnius.

2010–2011 Chemikas, Modernios E–Technologijos, Vilnius/Visaginas.

Stażuotės

2013–2014 6 mėnesiai, Masaryko universitetas, Brno (Čekijos respublika).

2011–2012 5 mėnesiai, Orhuso universitetas, Orhusas (Danija).

Kalbos

Lietuvių Gimtoji

Anglų Labai gerai

SUMMARY

Monophasic SrAl_2O_4 was successfully synthesized using aqueous sol-gel synthesis route after annealing of Sr-Al-O precursor gel at 1200 °C for 10 h. SEM analysis revealed the formation of plate-like SrAl_2O_4 particles. During the sol-gel synthesis of cerium-doped SrAl_2O_4 a negligible amount of unknown impurity phases has formed when low concentration of Ce (0.25–1.00 mol%) was used, and formation of CeO_2 phase was determined with increasing concentration of cerium (2.00–3.00 mol%). The $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Ce}_x$ samples showed absorption of light in UV region, however, no any photoluminescence was detected. $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ phase was also successfully synthesized using aqueous sol-gel synthesis route. However, the closer XRD analysis employing Rietveld method revealed the formation of additional phases. Cerium-doped $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ samples exhibited photoluminescence with broad band emission at around 480 nm with excitation maxima at 268 nm. Monophasic $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$ samples were successfully synthesized using aqueous sol-gel synthesis route after annealing of Sr-Al-O precursor gel at 1500 °C. $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}:\text{Ce}$ specimens showed photoluminescence in UV range with excitation and emission maximums peaking around 260 nm and 317 nm, respectively. Monophasic $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ was fabricated by sol-gel synthesis at 1300 °C but only using a flux (boric acid). Monophasic $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Ce}_x$ samples with $x = 0.00-0.05$ were also prepared using the same sol-gel synthesis route. At higher concentrations of cerium the side phase of ceria has formed. Photoluminescence measurements revealed that emission spectra of $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Ce}_x$ samples shows double peak with maxima around 360 and 380 nm, while excitation maxima is centred around 330 nm. The highest intensity of emission was observed at $x = 0.0025$. With increasing amount of cerium, the intensity decreased due to concentration quenching. Monophasic $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ was prepared via conventional solid state reaction route after annealing starting mixture at 1300 °C for 8 h and 5 wt.% of boric acid as fluxing agent. Partial substitution of Sr by Ca in $\text{Sr}_{4-x}\text{Ca}_x\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ and by Ba in $\text{Sr}_{4-x}\text{Ba}_x\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ was possible up to $x = 1.4$

and $x = 0.1$, respectively. While at higher concentrations the mixtures of different phases were formed. Structural samples revealed that Sr2 site is more likely to be substituted by Ca than Sr1 site, however, in Ba case the observation was opposite. The unit cell parameters decreased in $\text{Sr}_{4-x}\text{Ca}_x\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ and increased in $\text{Sr}_{4-x}\text{Ba}_x\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ with increasing the substitutional level. An aqueous sol-gel synthesis of SrAl_4O_7 resulted in monophasic compound after annealing of Sr-Al-O precursor gel at $950\text{ }^\circ\text{C}$. In the sol-gel processing glycerol was used as complexing agent and 1.5 % of boric acid was added as fluxing agent. The monophasic SrAl_4O_7 was prepared at the same temperature and by solid state synthesis when slow heating rate ($0.5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$) and 5 wt.% of boric acid were used. Eu^{2+} -doped and $\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ -co-doped SrAl_4O_7 samples prepared using solid state synthesis were annealed in reducing CO atmosphere. Photoluminescence measurements showed emission maxima at around 470 nm. The highest intensity was achieved when concentration of Eu was 0.02 molar parts and Eu:Dy ratio was 1:2.