

**VILNIAUS UNIVERSITETAS  
FIZINIŲ IR TECHNOLOGIJOS MOKSLŲ CENTRO  
CHEMIJOS INSTITUTAS**

Simas Šakirzanovas

**MODERNIEJI  $\text{Sm}^{2+/3+}$  FOSFORAI ARTIMOSIOS ULTRAVIOLETINĖS  
SPINDULIUOTĖS KEITIKLIAMS**

**Daktaro disertacijos santrauka**

Fiziniai mokslai, chemija (03P)

Vilnius, 2011

Disertacija rengta 2006–2010 metais Vilniaus universiteto Chemijos fakultete.

Mokslinis vadovas:

prof. habil. dr. Aivaras Kareiva (Vilniaus universitetas, fiziniai mokslai, chemija – 03P);

Mokslinis konsultantas:

prof. dr. Thomas Juestel (Miunsterio taikomųjų mokslų universitetas, fiziniai mokslai, chemija – 03P).

### **Disertacija ginama Vilniaus universiteto Chemijos mokslo krypties taryboje.**

Pirmininkas:

prof. dr. Jurgis Barkauskas (Vilniaus universitetas, fiziniai mokslai, chemija – 03P);

Nariai:

prof. habil. dr. Vitalijus Janickis (Kauno technologijos universitetas, fiziniai mokslai, chemija – 03P);

dr. Konstantinas Leinartas (Fizinių ir technologijos mokslų centro Chemijos institutas, fiziniai mokslai, chemija – 03P);

dr. Gediminas Račiukaitis (Fizinių ir technologijos mokslų centro Fizikos institutas, fiziniai mokslai, fizika – 02P);

prof. habil. dr. Arūnas Ramanavičius (Vilnius universitetas, fiziniai mokslai, chemija – 03P).

Oponentai:

prof. dr. Aldona Beganskienė (Vilniaus universitetas, fiziniai mokslai, chemija – 03P).

prof. habil. dr. Sigitas Tamulevičius (Kauno technologijos universitetas, technologijos mokslai, medžiagų inžinerija – 08T).

Disertacija bus ginama viešame Chemijos mokslo krypties tarybos posėdyje 2011 m. rugsėjo 30 d. 14 val. Vilniaus universiteto Chemijos fakulteto Neorganinės chemijos auditorijoje.

Adresas: Naugarduko 24, LT-03225 Vilnius, Lietuva.

Disertacijos santrauka išsiuntinėta 2011 m. rugpjūčio 30 d.

Disertaciją galima peržiūrėti Vilniaus universiteto ir FTMC Chemijos instituto bibliotekose.

**VILNIUS UNIVERSITY  
CENTER FOR PHYSICAL SCIENCES AND TECHNOLOGY  
INSTITUTE OF CHEMISTRY**

Simas Sakirzanovas

**NOVEL Sm<sup>2+/3+</sup> PHOSPHORS AS LUMINESCENCE CONVERTER  
FOR NEAR UV RADIATION**

**Summary of doctoral dissertation**

Physical sciences, Chemistry (03P)

Vilnius, 2011

The dissertation was prepared in Vilnius University, Faculty of Chemistry in the period of 2006–2010.

Scientific supervisor:

Prof. habil. Dr. Aivaras Kareiva (Vilnius University, Physical Sciences, Chemistry – 03P)

Scientific consultant:

Prof. Dr. Thomas Juestel (Muenster University of Applied Sciences, Physical Sciences, Chemistry – 03P)

**Doctoral dissertation will be defended at the Chemical Science Council of Vilnius University**

Chairman:

Prof. Dr. Jurgis Barkauskas (Vilnius University, Physical Sciences, Chemistry – 03P)

Members:

Prof. habil. Dr. Vitalijus Janickis (Kaunas University of Technology, Physical Sciences, Chemistry – 03P)

Dr. Konstantinas Leinartas (Center for Physical Sciences and Technology, Institute of Chemistry, Physical Sciences, Chemistry – 03P)

Dr. Gediminas Raciukaitis (Center for Physical Sciences and Technology, Institute of Physics, Physical Sciences, Physics – 02P)

Prof. habil. Dr. Arunas Ramanavicius (Vilnius University, Physical Sciences, Chemistry – 03P)

Official opponents:

Prof. Dr. Aldona Beganskiene (Vilnius University, Physical Sciences, Chemistry – 03P)

Prof. habil. Dr. Sigitas Tamulevicius (Kaunas University of Technology, Technological Sciences, Materials Engineering –08T)

The official discussion will be held at 2.00 p.m. on the 30<sup>th</sup> of September, 2011 in the Auditorium of Inorganic Chemistry, Faculty of Chemistry, Vilnius University.

Address: Naugarduko 24, LT-03225 Vilnius, Lithuania.

Summary of the doctoral thesis has been distributed on the 30<sup>th</sup> of August, 2011.

The dissertation is available at the Library of Vilnius University and at the Library of Institute of Chemistry.

## Įvadas

Retųjų žemių metalai vis plačiau pritaikomi šiuolaikinėje optoelektronikos pramonėje, ypač labai sparčiai auga poreikis specifinėmis savybėmis pasižymintiems optiniams komponentams. Technologiniu požiūriu, neorganiniai junginiai, legiruoti lantanoidais, pasižymi aukšta liuminescencijos kvantine išeiga bei cheminiu stabilumu. Platus lantanoidų taikymas nėra atsitiktinis, kadangi tai optiškai aktyvūs elementai, kurių savybės kildinamos iš savitos elektroninės sandaros, kur vidinis f elektronų sluoksnis nėra pilnai užpildytas. Puslaidininkinių šviestukų paklausa šiuolaikinėse technologijose tik didėja ir nėra abejonių, kad tokia tendencija išsilaikys artimiausius dešimtmečius. Kaip ir kiekviena naujovė, šviestukų taikymas susiduria su sunkumais, tokiais kaip nepakankamas spalvų atkūrimo indeksas baltos šviesos elementuose ar per žemas efektyvumas komponentų, naudojamų raudonoje matomos šviesos spektre. Todėl, technologiškai tinkamo, raudonai šviečiančio fosforo paieška vis dar išlieka svarbiu iššūkiu tyrėjams. Plačiausiai taikomas raudonos šviesos komponentas yra europio jonas, tiek 3+, tiek 2+ oksidacinės būsenos. Tačiau  $\text{Eu}^{2+}$  taikymas yra apribotas dėl sunkumų, susijusių su junginių cheminiu stabilumu. Raudona emisija būdinga tik stipriai kovalentiniams junginiams, kurie nėra atsparūs drėgmei. Teoriniu požiūriu europio jonai gali būti keičiami samariu, kadangi  $\text{Sm}^{2+}$  stipriai sąveikauja su struktūros kristaliniu lauku ir, atitinkamai, galima reguliuoti optines savybes. Todėl buvo pasirinkti tokie šio disertacinio **darbo tikslai**:

- Išanalizuoti bendrus dėsningumus, norint susintetinti  $\text{Sm}^{2+}$  legiuotus įvairius neorganinius junginius.
- Įvertinti kristalinės struktūros įtaką samario liuminescencijai (arba liuminescencinėms savybėms).

Bendrieji tikslai susideda iš kelių **užduočių**, kurias galima suformuluoti taip:

1. Susintetinti ir ištirti stroncio tetraborato optines savybes, kai dalis stroncio pakeista samariu.
2. Susintetinti ir ištirti  $\text{LnMgB}_5\text{O}_{10}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Gd}$ ) optines savybes, kai dalis lantanoido pakeista samariu.
3. Susintetinti  $\text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Al}_{12}\text{O}_{19}$  bei  $\text{La}_{1-x}\text{Sm}_x\text{MgAl}_{11}\text{O}_{19}$  ir ištirti optines savybes.

4. Susintetinti ir ištirti  $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$  optines savybes, kai dalis stroncio pakeista samariu.

Siekiant įvykdyti užsibrėžtas užduotis buvo pasirinkta keletas sintezės metodų ir patikrinta kaitinimo sąlygų įtaka tiriamoms sistemoms.

### **Ginamieji disertacijos teiginiai**

Remiantis darbo rezultatais galima pagrįsti šiuos teiginius:

1. Parinkus tinkamą sintezės metodą galima susintetinti samariu legiruotą stroncio tetraboratą ir įvairius aluminatus ( $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$ ,  $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$  ir  $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ ). Gauti tyrimų duomenys parodo, kad sintezės temperatūra yra viena iš pagrindinių sąlygų, turinčių didžiausią įtaką pavyzdžių fazės grynumui ir išmatuotoms optinėms savybėms.
2. Kietafazių reakcijų metodas yra tinkamas samariu pakeisto stroncio tetraborato sintezei. Nepaisant aukštos sintezės temperatūros, samaris yra redukuojamas oksiduojančiose sąlygose. Aukštesnėje nei kambario temperatūra fiksuotas  $\text{Sm}^{2+}$  d–f perėjimas, kuris atsiranda dėl mažo  $4f^55d^1$  ir  $^5D_0$  energetinių lygmenų skirtumo. Didinant junginyje samario koncentraciją liuminescencijos gesinimas, būdingas sistemoms su efektyvia energijos pernaša, nestebimas.
3. Samariu pakeistus lantano magnio ir gadolinio magnio pentaboratus, emituojančius raudonoje spektro srityje, galima susintetinti 1020 °C temperatūroje kietafazių reakcijų metodu.  $\text{La}_{1-x}\text{Sm}_x\text{MgB}_5\text{O}_{10}$  junginio tinkamiausias sužadpinimas yra su 402 nm spinduliuote, kai  $\text{Gd}_{1-x}\text{Sm}_x\text{MgB}_5\text{O}_{10}$  junginiui tinka ir 274 nm sužadpinimas, parodantis efektyvią energijos pernašą  $\text{Gd}^{3+}$ – $\text{Sm}^{3+}$  jonų poroje.
4. Grynas  $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$  junginys gautas savaiminio užsiliepsnojimo metodu, kuru naudojant EDTA.  $\text{LaMgO}_{11}\text{O}_{19}$  atveju nenustatyta sintezės metodo įtaka fazės grynumui. Magnetoplumbito tipo struktūra netinkama samario redukcijai.
5. Parinkus sintezės metodą ir kaitinimo sąlygas galima visiškai ar dalinai redukuoti samarij  $\text{Sr}_{4-x}\text{Sm}_x\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$  junginyje.  $\text{Sm}^{2+}$  ir  $\text{Sm}^{3+}$  atvejais buvo fiksuotas emisijos gesimo trukmių skirtumas, atsirandantis dėl skirtingo optinių perėjimų mechanizmo. Duomenys, gauti iš  $\text{Sm}^{2+}$  emisijos spektro, parodo kad  $\text{Sm}^{2+}$  užima žemos simetrijos kristalografinius mazgus  $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$  struktūroje.

## Disertacijos sandara

Disertaciją (anglų kalba) sudaro dvylika skyrių. Įžangoje (pirmasis skyrius) pateiktas darbo aktualumas bei naujumas ir suformuluoti pagrindiniai darbo tikslai. Dešimtajame skyriuje yra suformuluotos pagrindinės darbo išvados. Vienuoliktasis skyrius skirtas autoriaus publikacijų sąrašui, o paskutiniajame dvyliktajame skyriuje yra naudotos literatūros sąrašas.

**Antrajame skyriuje** pateikta įžanga į teorinius pagrindus, aprašančius lantanoidų liuminescenciją. Trumpai aptartas retųjų žemių metalų fundamentalus skirtumas nuo kitų periodinės lentelės metalų, kuris yra pagrindinė priežastis lantanoidus taikyti optoelektronikoje. Taip pat detaliau įsigilinta į optinių perėjimų skirtumus, atsirandančius dėl elementų skirtingo oksidacijos laipsnio. Skyriaus pabaiga skirta procesams, vykstantiems realiose sistemose, nuo kurių priklauso liuminescencijos efektyvumas bei sėkmingas tiriamų sistemų taikymas.

**Trečiajame skyriuje** išnagrinėtos samario jonų optinės savybės ir jų priklausomybė nuo kristalografinės bei cheminės aplinkos. Taip pat pateikta detalesnė analizė, skirta  $\text{Sm}^{2+}$  optinių savybių kaitai, atsirandančiai dėl skirtingos užimto kristalografinio mazgo simetrijos. Parodyta, kad diskretūs optinių perėjimų skirtumai gali būti naudojami konkrečiai legiruojamo jono pozicijai struktūroje nustatyti.

**Ketvirtajame skyriuje** duota tirtų junginių kristalografinė sandara bei jų temperatūrinis stabilumas. Aprašyta ortorombinė stroncio tetraborato ( $\text{SrB}_4\text{O}_7$ ) kristalografinė struktūra, priklausanti  $Pmn2_1$  (31) erdvinei grupei. Parodyta, kad  $\text{SrB}_4\text{O}_7$  struktūra turi savitų bruožų: tetraedriškai koordinuotas boro jonas bei deguonies atomas, kurio koordinacijos skaičius yra 3. Stroncio jonas struktūroje yra koordinuotas 9 deguonies jonais, kurių atstumai svyruoja nuo 0,253 – 0,284 nm, bei dar trimis papildomais deguonies anijonais 0,304 – 0,305 nm atstumu. Akivaizdžiai patvirtinta, jog stroncio tuštuma struktūroje yra pakankamai didelė, kas būtina  $\text{Ln}^{2+}$  pakaitui.

Lantanoido magnio meta-boratas priklauso monoklininei kristalografiniai sistemai ( $P12_1/c1$  (14) erdvinė grupė). Duotos struktūros savitas bruožas yra Ln–Ln grandinės, kur jonų sąveika grandinės viduje yra žymiai didesnė nei sąveika tarp metalo katijonų

tarp grandinių.  $(B_5O_{10})^{5-}_n$  sandaros sluoksniai susideda iš  $BO_4$  tetraedrų ir  $BO_3$  jungiamųjų trikampių. Reikia paminėti, kad  $BO_4$  tetraedrai boratuose yra retai sutinkami. Lantanoido jonai užima vieno tipo kristalografinę tuštumą ( $KS = 10$ ). Aštuoni Ln–O atstumai yra panašūs, o iš likusių dviejų vienas yra ilgesnis, o kitas trumpesnis. Apatos kristalografinės tuštumos simetrija yra ne aukštesnė nei  $C_1$ .

$Sr_4Al_{14}O_{25}$  kristalografinė struktūra yra ortorombinė, priklausanti  $Pmma$  (51) erdvinei grupei. Sluoksniuotą struktūrą sudaro  $AlO_6$  oktaedrai, atskirti dvigubu  $AlO_4$  tetraedrų sluoksniu. Parodyta, kad stroncio katijonai išsidėsto tarp sluoksniuose, kuriuose galimos dvi skirtingos katijono koordinacijos: 7 ir 10. Dėl paminėtų struktūrinių ypatumų, stroncij pakeitus samariu, galima tikėtis junginyje ir  $Sm^{2+}$  skirtingos koordinacijos. Tačiau santykis tarp tuštumų su koordinacijos skaičiumi 7 ir 10 turėtų likti mažas, kadangi  $Sm^{2+}$  yra linkęs užimti didesnės koordinacijos tuštumas.

Yra žinoma, kad magnetoplumbito struktūros stroncio aluminatai ( $SrAl_{12}O_{19}$ ) kristalizuojasi heksagoninėje struktūroje, kurios erdvinė grupė yra  $P6_3/mmc$  (194). Struktūros elementarioji gardelė yra sudaryta iš špinelio blokų, atskirtų plokštumomis, kuriose telpa  $Sr^{2+}$  ir trys deguonies anijonai. Šioje struktūroje stroncio koordinacijos skaičius yra 12, kuris yra tinkamas  $Ln^{2+}$  pakaitui.

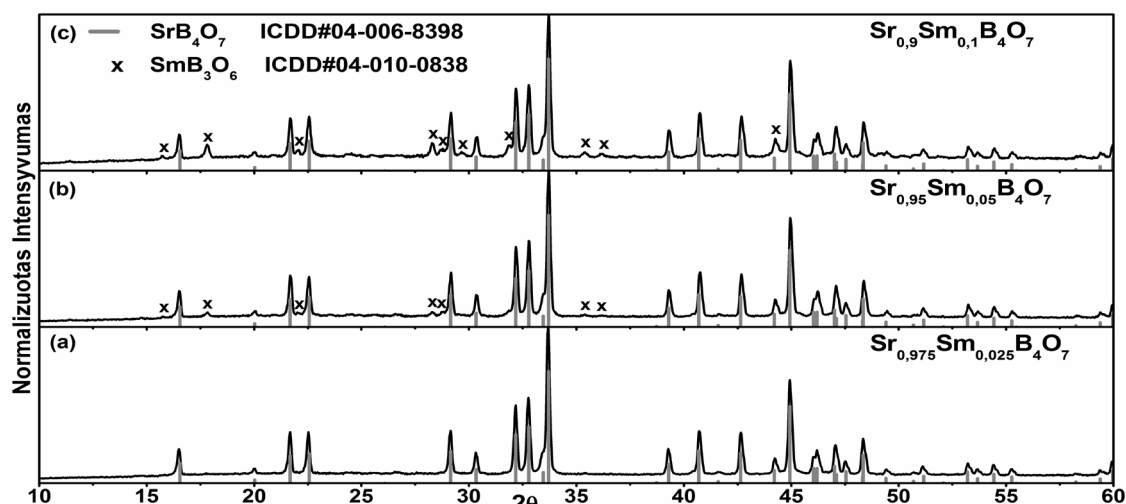
**Penktajame skyriuje** pateiktas detalus matavimams naudotos įrangos aprašymas. Fazinis susintetintų pavyzdžių grynumas buvo nustatytas Rentgeno spindulių difrakcijos metodu. Gautos difraktogramos (Cu  $K_\alpha$  spinduliuotė) buvo lyginamos su neorganinių struktūrų duomenų banko rentgenogramomis. Matavimai atlikti  $10\text{--}60^\circ$   $2\theta$  intervale, kai matavimo žingsnis buvo  $0.02^\circ$  o signalo fiksavimo laikas – 1s. Liuminescencijos spektrai užrašyti Edinburgh Instruments FSL900 spektrofotometru, kur sužadavimo šaltinis – Xe elektros lanko išlydžio lempa. Atspindžio, sužadavimo ir emisijos spektrai išmatuoti  $250\text{--}900$  nm intervale (žingsnis  $0.25\text{--}0.5$  nm, fiksavimo laikas  $0.2\text{--}1.0$  s). Emisijos gesimo trukmės nustatytos pavyzdį sužadinus Xe mikro-blykstės lempa. Matavimams skirtingose nei kambario temperatūra buvo naudojamas skystu azotu aušinamas kriostatas.



## REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS

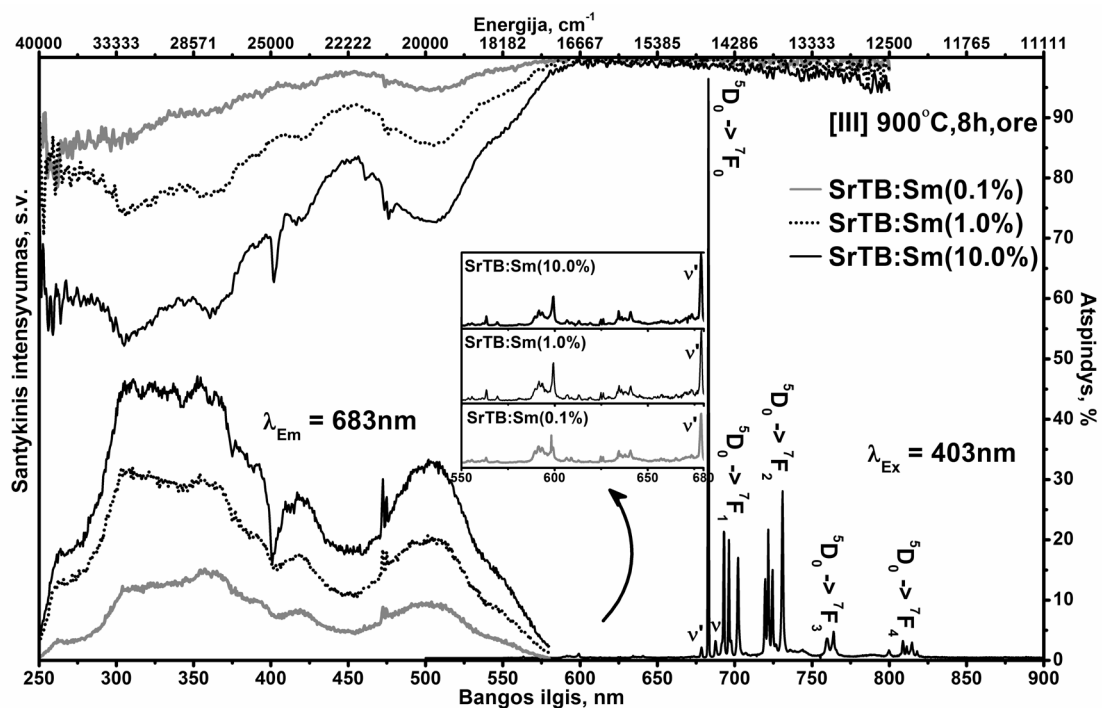
Šeštajame skyriuje ( $\text{Sm}^{2+}$  fotoluminescencinės savybės  $\text{SrB}_4\text{O}_7$  matricoje) pateikti  $\text{Sm}^{2+}$  legiruoto  $\text{SrB}_4\text{O}_7$  pavyzdžių tyrimo eksperimentiniai duomenys. Junginiai susintetinti kietafazių reakcijų metodu iš  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$  ir  $\text{H}_3\text{BO}_3$ . Boro rūgšties imtas 5 % (masės procentai) perteklius, norint kompensuoti tam tikrą išgaruojantį jos kiekį. Buvo paruošta šešių  $\text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{B}_4\text{O}_7$  pavydžių, turinčių skirtingas samario koncentracijas, serija ( $x = 0,001; 0,005; 0,010; 0,025; 0,050; 0,100$ . Tai atitinka 0,1; 0,5; 1,0; 2,5; 5,0 ir 10,0 %  $\text{Sm}^{2+}$  koncentraciją). Stroncio tetraborato pavyzdžiai kaitinti  $900^\circ\text{C}$  temperatūroje, apytiksliai  $80^\circ$  mažesnėje nei lydymosi. Gautų junginių spalva kito nuo silpnai rožinės iki intensyviai raudonos, priklausomai nuo samario koncentracijos.

Pavyzdžio, atkaitinto pirmą kartą  $900^\circ\text{C}$  (8 h), rentgenogramoje matyti pagrindinė stroncio tetraborato ir dvi šalutinės fazės:  $\text{SrB}_4\text{O}_7$  (ICDD#04-006-8398),  $\text{SrB}_2\text{O}_4$  (ICDD#04-010-0838) ir  $\text{SrB}_6\text{O}_{10}$ . Pakartojus kaitinimą, vis dar aptinkamos pašalinės fazės, tačiau po trečio kaitinimo pavyzdžiuose nustatoma gryna stroncio tetraborato fazė. 6.1 paveiksle pateiktos rentgenogramos, parodančios samario koncentracijos įtaką fazės grynumui. Pakeitus 2,5 % stroncio samariu vis dar gaunama gryna tetraborato fazė (6.1a pav.), tačiau koncentraciją padidinus iki 5,0 %, jau matomas  $\text{SmB}_3\text{O}_6$  (ICDD#04-010-0838) junginys (6.1b pav.), kurio smailių intensyvumas didėja didinant samario koncentraciją.



6.1 pav.  $\text{Sr}_{0.975}\text{Sm}_{0.025}\text{B}_4\text{O}_7$  (a),  $\text{Sr}_{0.95}\text{Sm}_{0.05}\text{B}_4\text{O}_7$  (b) ir  $\text{Sr}_{0.9}\text{Sm}_{0.1}\text{B}_4\text{O}_7$  (c) pavyzdžių, atkaitintų tris kartus  $900^\circ\text{C}$  8h ore, Rentgeno spindulių difrakcinės analizės duomenys.

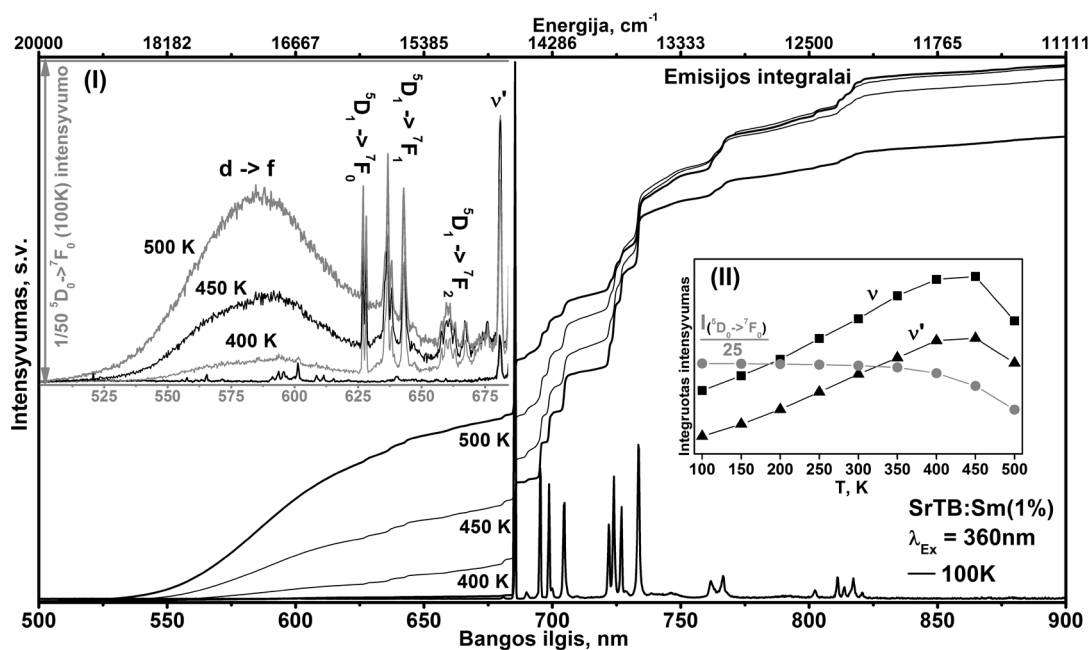
Samariu pakeisto stroncio tetraborato liuminescencijos duomenys pateikti 6.2 paveiksle. Emisijos spektras susideda iš aiškiai matomų smailių 680–830 nm intervale. Visos smailės priskirtos vidiniams  $\text{Sm}^{2+}$  f-f elektronų perėjimams  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$  ( $J = 0, 1, 2, 3$  ir  $4$ ). Intensyviausia smailė ties 685.5 nm priskirta  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$  perėjimui. Tik viena šito perėjimo smailė parodo, kad  $\text{Sm}^{2+}$  užima tik vieno tipo kristalografines tuštumas. Kitos trys smailės ties 695.3, 698.8, 704.8 nm priskirtos  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$  perėjimui. Šito perėjimo išplitimas į tris Stark polygmenis nurodo, kad  $\text{Sm}^{2+}$  užimtos tuštumos simetrija yra ne aukštesnė nei  $\text{C}_{2v}$ . Kitos keturios smailės ties 722.0, 724.0, 727.0 ir 733.5 nm priklauso  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  perėjimui. Norint nustatyti tikslią užimtos plokštumos simetriją reikalingi tikslesni emisijos matavimai žemesnėje temperatūroje su geresne skiriamąja geba, kadangi penktos smailės intensyvumas gali būti mažas, ir smailė neišskiriama iš triukšmo. Likusios smailės ties 761.5 ir 766.5 nm priskirtos  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$  perėjimui, o ties 802.3, 811.0, 813.8, 817.3 ir 820.8 nm –  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$  perėjimui.



6.2 pav.  $\text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{B}_4\text{O}_7$  ( $x = 0,001, 0,010$  ir  $0,100$ ), atkaitintų tris kartus  $900\text{ }^\circ\text{C}$  8 h ore, liuminescencijos kambario temperatūroje duomenys.

Nustatyta tiesinė emisijos intensyvumo priklausomybė nuo samario koncentracijos. Išmatuoti pavyzdžiai nerodo koncentracinio liuminescencijos gesimo. Taip pat nėra aiškaus smailių formos ar padėties skirtumų, tiek keičiant  $\text{Sm}^{2+}$  koncentraciją, tiek

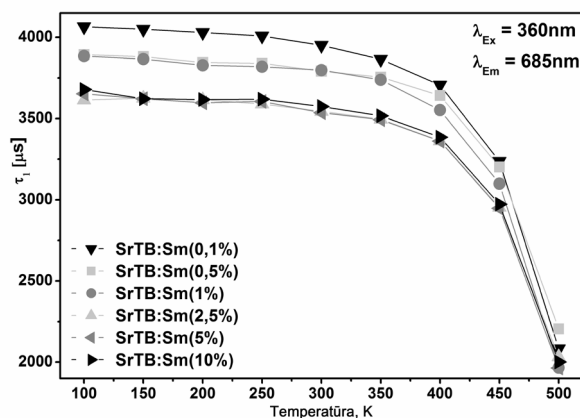
matavimo temperatūrą. Keliant matavimo temperatūrą nuo 100 iki 500 K visų smailių, išskyrus pagrindinę  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ , plotis ties puse maksimumo svyruoja tarp 10–15  $\text{cm}^{-1}$ . Vos matomos smailės iš abiejų  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$  perėjimo pusių yra priskirtos virpesiams, kurios yra ties 680.8 ir 690.0 nm (14690 ir 14493  $\text{cm}^{-1}$ ) ir paveiksle 6.2 pažymėtos  $\nu$  ir  $\nu'$ . Keliant matavimo temperatūrą virpesių intensyvumas didėja. Tai būdingas reiškinys perėjimams, kuriuose dalyvauja gardelės fononai. Atspindžio duomenys pateikti 6.2 paveiksle atkartoja sužadavimo spektrą, kuriame fiksuojamos dvi plačios juostos ties 550–450 ir 440–350 nm. Sužadavimo spektro forma parodo leistinus  $\text{Sm}^{2+}$  jone f-d elektronų perėjimus. Plačios juostos atsiranda dėl stiprios d orbitalių sąveikos su gardelės virpesiais. Dviguba spektro struktūra kildinama iš d orbitalių pokyčio, atsirandančio jonui sąveikaujant su junginio kristaliniu lauku. Taip pat sužadavimo kreivėse galima išskirti smailes ties 19000  $\text{cm}^{-1}$ , kurių forma nurodo, kad tai draudžiamieji f-f perėjimai. Šitos smailės priskirtos perėjimams, atsirandantiems sužadinus elektroną į aukštesnį  ${}^5D_3$  energetinį lygmenį.



6.3 pav.  $\text{Sr}_{0.99}\text{Sm}_{0.01}\text{B}_4\text{O}_7$ , atkaitinto tris kartus 900 °C 8 h ore, emisijos ( $\lambda_{\text{Ex}} = 360$  nm) temperatūrinė priklausomybė.

$\text{Sm}^{2+}$  emisijos priklausomybė nuo matavimo temperatūros pateikta 6.3 paveiksle. Keliant matavimo temperatūrą išryškėja tam tikri emisijos skirtumai, būdingi  $\text{Sm}^{2+}$  jonams. Viršijus 350 K temperatūrą didesnės energijos spektro dalyje atsiranda

papildomos smailės ir plati emisijos juosta. Juosta priskirta d-f perėjimui, o smailės atitinkamai perėjimams iš aukštesnio  $^5D_1$  energetinio lygmens. Šių papildomų emisijos darinių atsiradimas aiškinamas mažu skirtumu tarp  $^5D_0$  ir  $^5D_1$  energetinių lygmenų ( $\Delta E \approx 1300 \text{ cm}^{-1}$ ), kuris sutampa su  $\text{BO}_4$  virpesių energija ( $\approx 1300 \text{ cm}^{-1}$ ), o skirtumas tarp žemiausio d lygmens ir  $^5D_0$  yra apie  $2600 \text{ cm}^{-1}$ . Taigi, stebima šių lygmenų emisija aukštesnėje nei kambario temperatūroje atsiranda dėl terminio aukštesnių lygmenų sužadavimo, kai suintensyvėjus gardelės virpesiams yra dalinai užpildomi  $^5D_1$  ir d lygmenys.



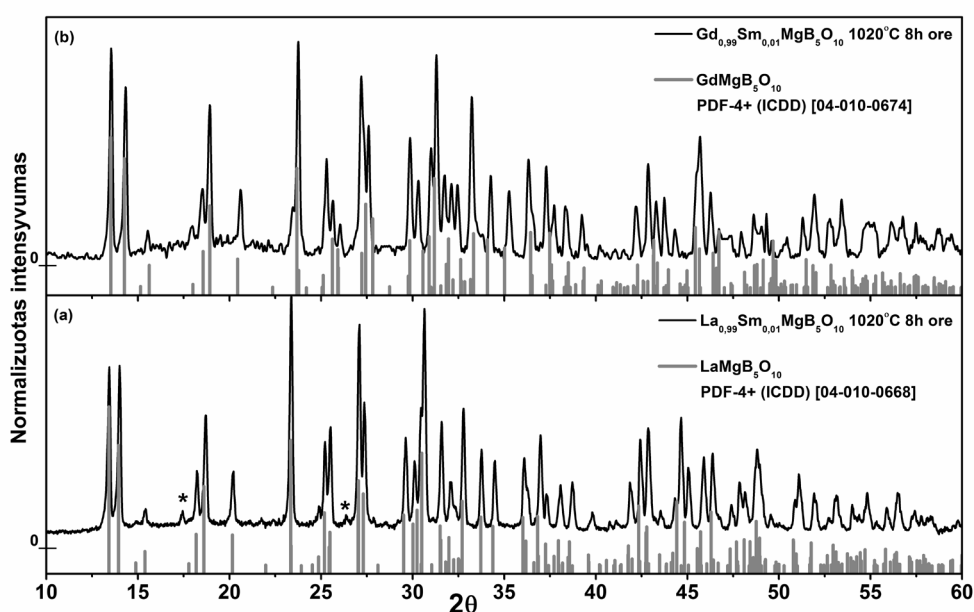
6.4 pav.  $\text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{B}_4\text{O}_7$ , kai  $x = 0,001, 0,005, 0,010, 0,025, 0,050$  ir  $0,100$ , emisijos gesimo verčių, išmatuotų prie  $\lambda_{Em} = 685,0 \text{ nm}$  su  $360 \text{ nm}$  sužadiniu, temperatūrinė priklausomybė.

$\text{Sm}^{2+}$  jonų emisijos gesimo trukmės matuotos pagrindiniam  $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$  perėjimui ( $685,5 \text{ nm}$ ) naudojant  $360 \text{ nm}$  sužadimą. Visos išmatuotos reikšmės yra monoeksponentinės, kai vertės svyruoja tarp 2 ir 4 ms. 6.4 paveiksle pateiktos  $\text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{B}_4\text{O}_7$  emisijos gesimo trukmės skirtingose temperatūrose. Staigus verčių mažėjimas aukštesnėje nei  $400 \text{ K}$  temperatūroje parodo išryškėjusį šiluminį liuminescencijos gesinimo procesą. Didinant samario koncentraciją gesimo trukmės taip pat mažėja. Tačiau kai koncentracija didesnė nei  $2,5 \%$ , gesimo trukmė nusistovi ties  $3,5 \text{ ms}$ . Viena iš šio reiškinių priežasčių gali būti nepakankama sąveika tarp  $\text{Sm}^{2+}$  jonų stroncio tetraborato struktūroje.

**Septintajame skyriuje** ( $\text{Sm}^{3+}$  fotoluminescencinės savybės  $\text{LnMgB}_5\text{O}_{10}$  matricoje) pateikti  $\text{La}_{0,99}\text{Sm}_{0,01}\text{MgB}_5\text{O}_{10}$  ir  $\text{Gd}_{0,99}\text{Sm}_{0,01}\text{MgB}_5\text{O}_{10}$  junginių tyrimo eksperimentiniai duomenys. Pavyzdžiai susintetinti kietafazių reakcijų metodu iš  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ ,

MgO ir H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>. Boro rūgštis vėl imtas 5% perteklius. Kaitinimas vykdytas ne aukštesnėje nei 1020 °C, kadangi aukštesnėje temperatūroje pavyzdžiai jau išsilydydavo. Junginiai buvo kaitinti įvairiose atmosferose: oras, CO ar H<sub>2</sub>(10%)/N<sub>2</sub>(90%).

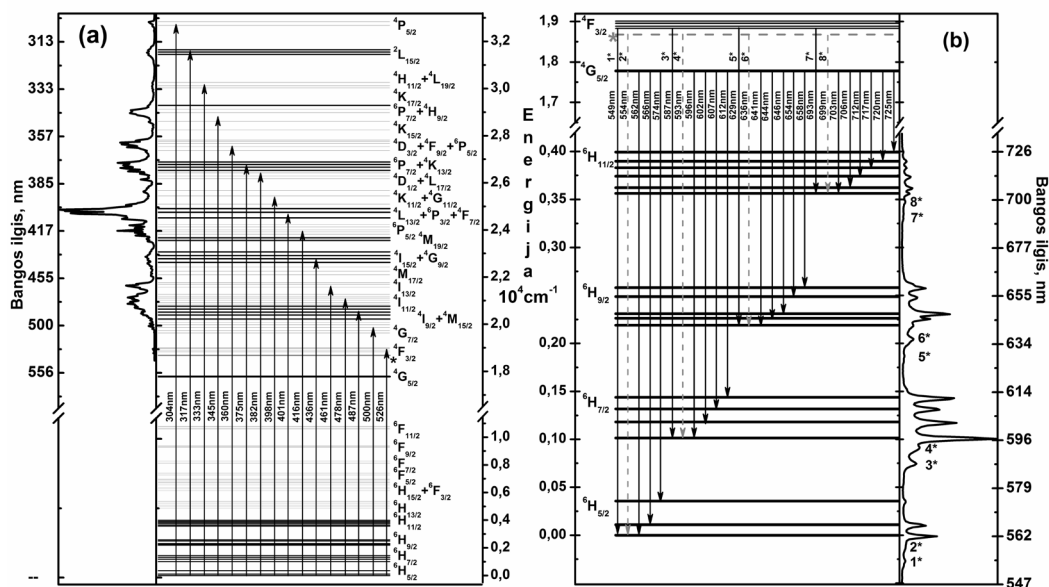
7.1 paveiksle pateiktos junginių, kaitintų 1020 °C 8 h ore, difraktogramos. Jau po pirmo kaitinimo difraktogramose matomos pagrindinės LnMgB<sub>5</sub>O<sub>10</sub> fazės smailės (LaMgB<sub>5</sub>O<sub>10</sub> ICDD#04-010-0668 ir GdMgB<sub>5</sub>O<sub>10</sub> ICDD#04-010-0674). Lantano magnio meta-borato atveju dar aptinkami monoklininio LaB<sub>3</sub>O<sub>6</sub> pėdsakai, kurie išlikdavo net ir pakartojus kaitinimą. Gadolinio junginio atveju smailės yra šiek tiek pasislinkusios link didesnių 2θ reikšmių dėl mažesnio kristalinės struktūros gardelės parametro.



7.1 pav. LaMgB<sub>5</sub>O<sub>10</sub>:Sm<sup>3+</sup> (a) ir GdMgB<sub>5</sub>O<sub>10</sub>:Sm<sup>3+</sup> (b) pavyzdžių, kaitintų 1020 °C 8 h ore, Rentgeno spindulių difrakcinės analizės duomenys.

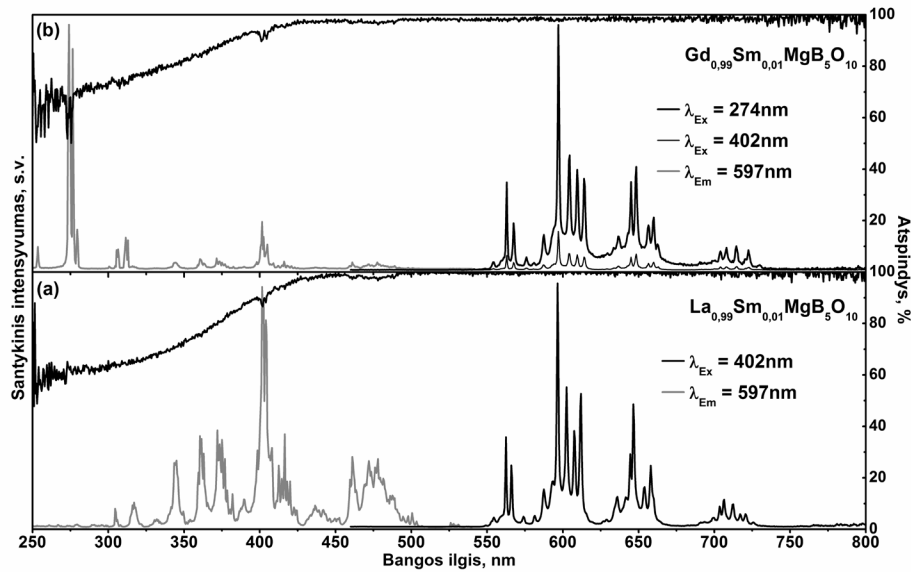
Sm<sup>3+</sup> energetinių lygmenų diagrama pateikta 7.2 paveiksle. Kristalinio lauko poveikis 4f elektronams lantanoiduose yra minimalus, kadangi 4f sluoksnis yra ekranuotas išoriniais 5s ir 5p sluoksniais. Dėl šios priežasties Sm<sup>3+</sup> optinės savybės beveik nesikeičia, nepriklausomai nuo analizuojamo junginio. Sm<sup>3+</sup> su f<sup>5</sup> nesuporuotais elektronais turi nepilnai užpildytas orbitales, kurioms galioja dvigubas Kramers išsiskaidymas žemesnėje nei kubinė simetrija. Kadangi f elektronų skaičius yra nelyginis, maksimalus Stark polygmenų skaičius Sm<sup>3+</sup> jonui su <sup>2S+1</sup>L<sub>J</sub> multipletais yra (2J + 1)/2. Jeigu vadovautis prielaida, kad samaris keičia lantaną ar gadolinį

kristalografinėse tuštumose su  $C_1$  simetrija, tai turėtų būti fiksuojamos (Pav. 7.2) atitinkamai 3, 4, 5 ir 6 smailės ( $J = 5/2, 7/2, 9/2$  ir  $11/2$  perėjimams). Papildomų smailių atsiradimą ( $2^*, 4^*, 6^*$  ir  $8^*$ ) galima sieti su užimtomis skirtingo tipo kristalografinėmis tuštumomis ar emisija, kurioje dalyvauja gardelės virpesiai. Taip pat matomos smailės, pažymėtos  $1^*, 3^*, 5^*$  ir  $7^*$ , kurios priskirtos  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^6H_j$  perėjimams. Tai parodo, kad  ${}^4F_{3/2}$  energetinis lygmuo taip pat yra dalinai užpildytas.



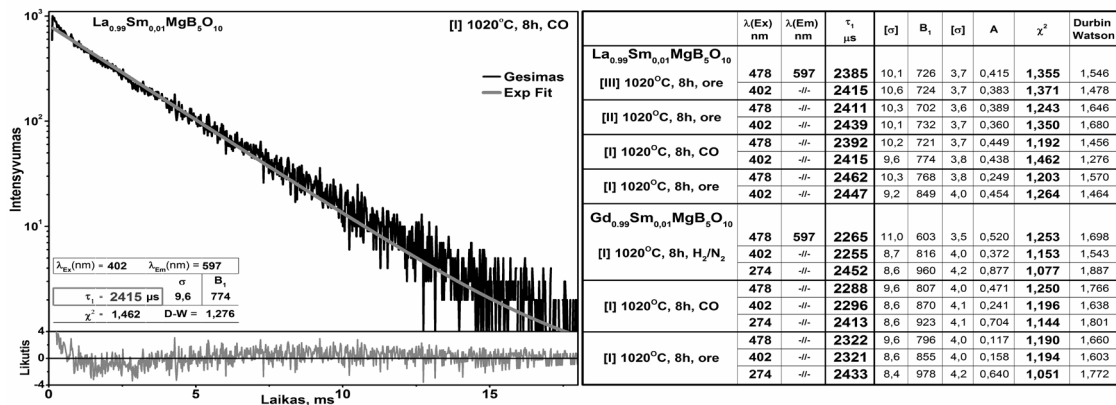
7.2 pav.  $Sm^{3+}$  perėjimų energetinių lygmenų diagrama sužadavimo spektrui (a) ir emisijos spektrui (b). Papildomai pateikti  $LaMgB_5O_{10}:Sm^{3+}$  pavyzdžio atitinkami eksperimentiniai duomenys.

$Sm^{3+}$  sužadavimo kreivės išmatuotos ties 597 nm emisija (Pav. 7.3). Lantano magnio meta-borato pavyzdyje matomos tik  $Sm^{3+}$  perėjimai iš pagrindinio  ${}^6H_{5/2}$  lygmens, tačiau gadolinio meta-borato atveju fiksuojami papildomi perėjimai ties 253, 274 ir 312 nm, kurie priskirti  $Gd^{3+}$  jono  ${}^8S_{7/2} \rightarrow {}^6D_{9/2}, {}^6I_{1/2}$  ( $J = 7; 9; 11; 13; 15; 17$ ) ir  ${}^6P_{7/2;5/2;3/2}$  perėjimams. Emisijos spektro sužadimui pasirinkti intensyviausi perėjimai ties 402 ir 274 nm. Kadangi energijos skirtumas tarp  ${}^4G_{5/2}$  lygmens ir sekančio žemesnio  ${}^6F_{11/2}$  yra apie  $7000\text{ cm}^{-1}$ , tai tikimybė, kad perėjimas vyks emituojant fotoną, yra didelė. Emisijos spektre, registruotame 460 – 800 nm ruože, matomos keturios grupės smailių (560, 600, 650 ir 710 nm), kurios priskirtos  ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{5/2}, {}^6H_{7/2}, {}^6H_{9/2}$  ir  ${}^6H_{11/2}$  f-f perėjimams. Norint įvertinti bent jau apytikslį energijos pernašos tarp  $Gd^{3+}$  ir  $Sm^{3+}$  efektyvumą, buvo paimtas sužadavimo ir emisijos integralų santykis, kurio vertė yra apie 60 %.



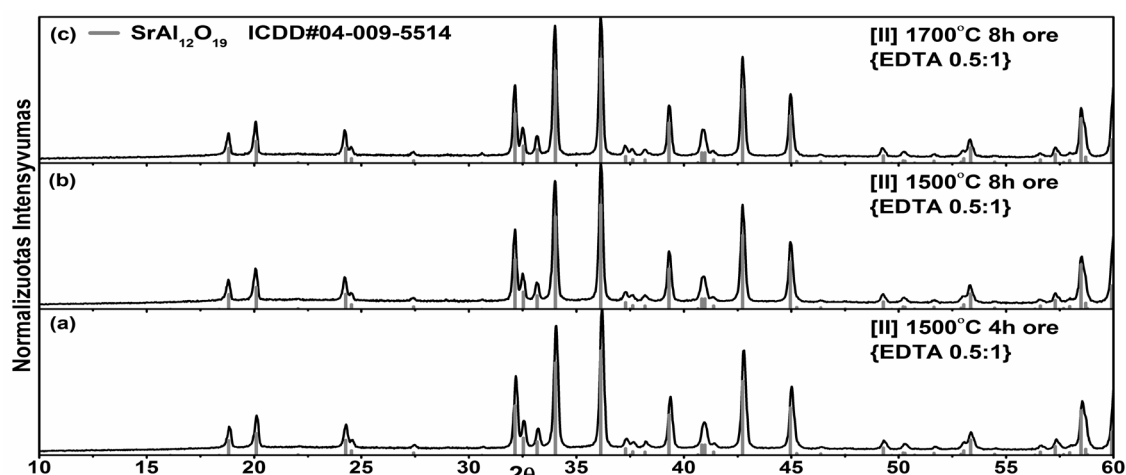
7.3 pav.  $La_{0.99}Sm_{0.01}MgB_5O_{10}$  (a) ir  $Gd_{0.99}Sm_{0.01}MgB_5O_{10}$  (b) pavyzdžių, po pirmo kaitinimo  $1020\text{ }^{\circ}\text{C}$  8 h ore, liuminescencijos kambario temperatūroje duomenys.

Įvertinus emisijos kinetikos duomenis (Pav. 7.4) galima patvirtinti energijos pernašos išvadą. Sužadinus tiesiogiai  $Sm^{3+}$   $Gd_{0.99}Sm_{0.01}MgB_5O_{10}$  pavyzdyje gaunamos maždaug 0.1 ms trumpesnės emisijos gesimo trukmės, nei išmatuotos vertės, kai sužadinamas tiesiogiai  $Gd^{3+}$  jonas. Taip pat gesimo laikas pastebimai mažėja pakartotinai atkaitintuose pavyzdžiuose dėl galimai intensyvesnio defektų susidarymo struktūroje. Tokią pačią įtaką turi ir redukcinė atmosfera. Emisijos gesimo dėl  $Sm^{3+}$  koncentracijos nenustatyta, kadangi eksperimentiniams emisijos gesimo duomenims apskaičiuoti pakako mono-eksponentės.



7.4 pav.  $Sm^{3+}$  emisijos gesimo kreivė ir verčių duomenys  $La_{0.99}Sm_{0.01}MgB_5O_{10}$  bei  $Gd_{0.99}Sm_{0.01}MgB_5O_{10}$  pavyzdžiams.

**Aštuntajame skyriuje** ( $\text{Sm}^{3+}$  fotoluminescencinės savybės  $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$  ir  $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$  matricose) pateikti samariu legiruočių  $\text{SrAl}_{11}\text{O}_{19}$  ir  $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$  junginių tyrimo eksperimentiniai duomenys. Šių junginių sintezei buvo taikytos dvi sintezės metodikos – kietafazių reakcijų ir savaiminio zolių-gelių užsiliepsnojimo metodai. Pradinėmis medžiagomis buvo naudoti  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$  ir nano- $\text{Al}_2\text{O}_3$  kietafazei reakcijai, o užsiliepsnojimo metodui atitinkamai  $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  ir  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , bei  $\text{La}_2\text{O}_3$ , ištirpintas  $\text{HNO}_3$ . Kuru buvo pasirinktas tris(hidroksimetil)-aminometanas (tris-aminas) ir etilendiamintetraacto rūgštis (EDTA). Pavydžiai po pirminio išdeginimo  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  4 h buvo kaitinami  $1400\text{--}1700\text{ }^\circ\text{C}$  temperatūrose nuo 4 iki 12 valandų įvairiose atmosferose.

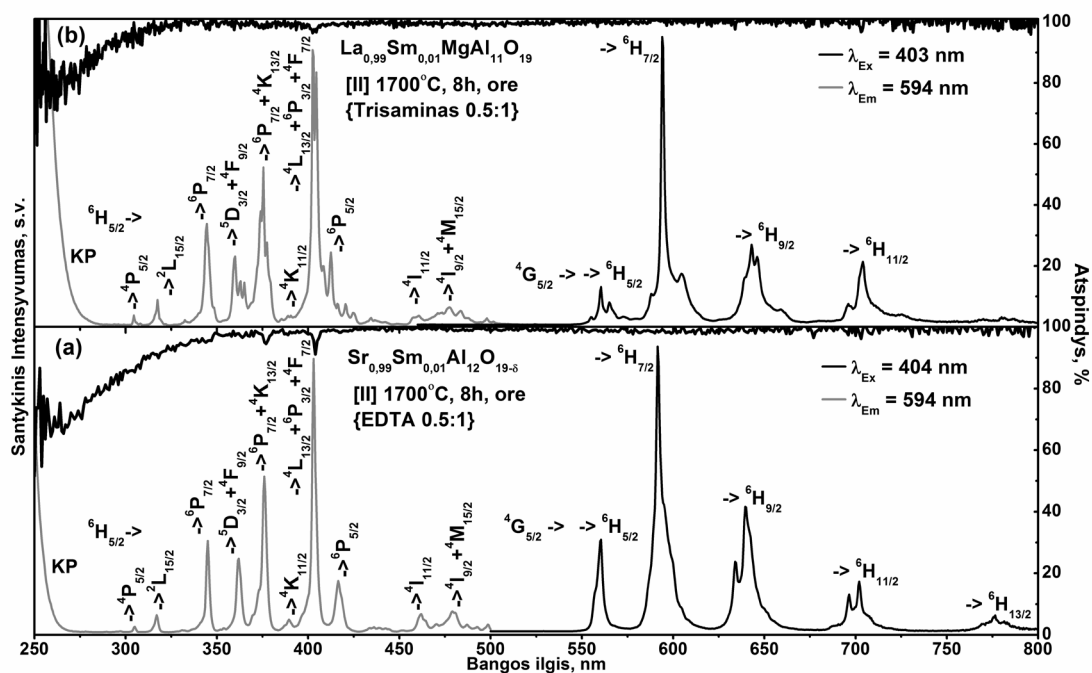


8.1 pav.  $\text{Sr}_{0.99}\text{Sm}_{0.01}\text{Al}_{12}\text{O}_{19+\delta}$  pavyzdžių, paruoštų savaiminio užsidegimo metodu ir atkaitintų  $1500\text{ }^\circ\text{C}$  4h (a),  $1500\text{ }^\circ\text{C}$  8h (b) ir  $1700\text{ }^\circ\text{C}$  8h (c) temperatūrose, Rentgeno spindulių difrakcinės analizės duomenys.

$\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$  pavyzdžiai, paruošti savaiminio užsiliepsnojimo metodu, kai kuru buvo naudotas tris-aminas, po iškaitinimo  $1500\text{ }^\circ\text{C}$  8 val. yra trijų fazių mišiniai. Intensyviausios smailės priklauso  $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$  (ICDD#04-009-5514) fazei, taip pat matomi pėdsakai  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$  ir  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Kaitinimas  $1700\text{ }^\circ\text{C}$  temperatūroje fazės grynumui didelės įtakos neturi, išlieka beveik ta pati sintezės produkto fazinė sudėtis. Žymesnę įtaka turi kuro ir katijonų santykio padidinimas. Tokius pavyzdžius atkaitinus  $1700\text{ }^\circ\text{C}$  temperatūroje 8 val., registruojami tik  $\text{Al}_2\text{O}_3$  priemaišos pėdsakai. 8.1 paveiksle pateiktos  $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$  pavydžių, sintetintų su EDTA, Rentgeno spindulių difraktogramos. Skirtingai nei sintezėje su tris-aminu, vienfazis  $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$  jau gaunamas po atkaitinimo 4 val.  $1500$



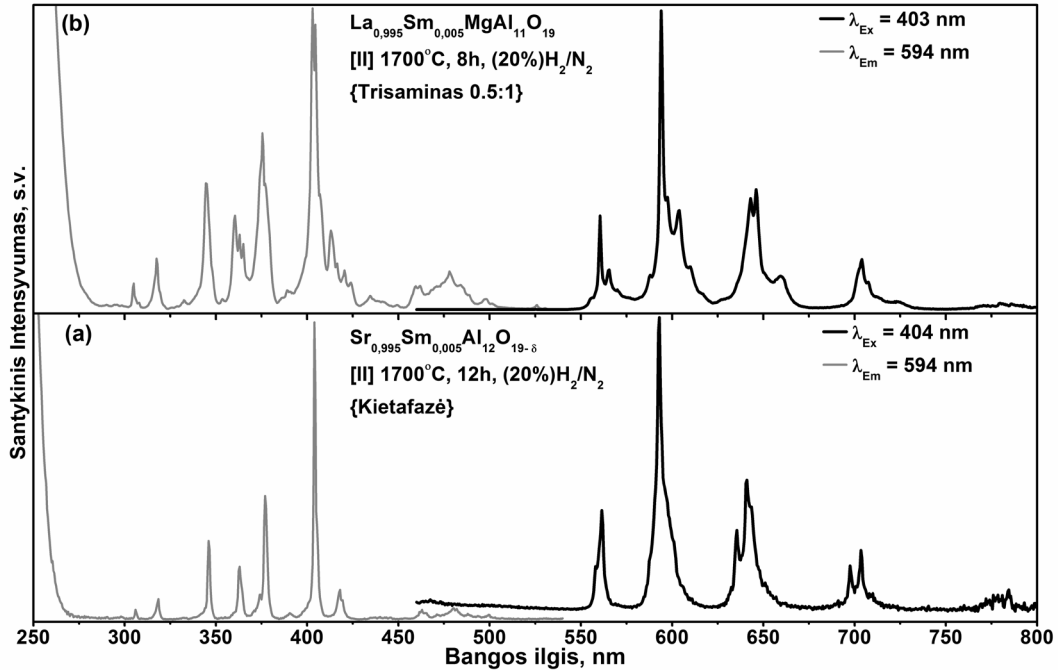
°C temperatūroje. Kaitinimo temperatūros didinimas ar trukmės ilginimas esminės įtakos fazės grynumui neturi, tik didėja smailių intensyvumai dėl padidėjusio fazės kristališkumo. Pavyzdžiuose, susintetintuose kietafazių reakcijų metodu, taip pat yra aptinkamos pašalinės fazės, tik jų cheminė sudėtis kiek kitokia ( $\text{SrAl}_2\text{O}_4$  ir  $\text{SrAl}_4\text{O}_7$ ).



8.2 pav.  $\text{Sr}_{0.99}\text{Sm}_{0.01}\text{Al}_{12}\text{O}_{19+\delta}$  (a) ir  $\text{La}_{0.99}\text{Sm}_{0.01}\text{MgAl}_{11}\text{O}_{19}$  (b) pavyzdžių, sintetintų  $1700^\circ\text{C}$  8h ore, liuminescencijos kambario temperatūroje duomenys.

$\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}:\text{Sm}$  ir  $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}:\text{Sm}$  liuminescencijos duomenys pateikti 8.2 paveiksle. Visuose junginiuose nustatyti tik  $\text{Sm}^{3+}$  priklausantys perėjimai, nerasta jokių  $\text{Sm}^{2+}$  pėdsakų.  $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{12}:\text{Sm}^{3+}$  sužadavimo spektre (emisija ties 594 nm) 300–500 nm srityje aiškiai matomos smailių grupės. Intensyviausia grupė ties 404 nm priskirta  ${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^4\text{L}_{13/2}; {}^6\text{P}_{3/2}; {}^4\text{F}_{7/2}$  perėjimams, o likę atitinkamai: 305 ( ${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^4\text{P}_{5/2}$ ), 317 ( ${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^2\text{L}_{15/2}$ ), 345 ( ${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{P}_{7/2}$ ), 362 ( ${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^5\text{D}_{3/2}; {}^4\text{F}_{9/2}; {}^6\text{P}_{5/2}$ ), 376 ( ${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{P}_{7/2}; {}^4\text{K}_{13/2}$ ), 389 ( ${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^4\text{K}_{11/2}$ ), 416 ( ${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^4\text{M}_{19/2}$ ), 469 ( ${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$ ) ir 479 nm ( ${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}; {}^4\text{M}_{15/2}$ ).  $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}:\text{Sm}^{3+}$  emisijos spektruose, kai sužadinimas 404 nm, registruojamos penkios intensyviausios smailių grupės ties 560, 591, 639, 702 ir 776 nm, kurios atitinkamai priskirtos  ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_J$  ( $J = 5/2, 7/2, 9/2, 11/2, 13/2$ ) perėjimams. Perėjimų ties 560 nm ( ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{5/2}$ ) ir 639 nm ( ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{9/2}$ ) intensyvumų santykio vertė nusako  $\text{Sm}^{3+}$  užimamos kristalografines tuštumos simetriją. Kuo žemesnė tuštumos simetrija tuo

intensyvesnis  ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$  perėjimas. Tačiau duotuose pavyzdžiuose nepastebėta jokia aiški tendencija. Didinant samario koncentraciją ar kaitinimo temperatūrą nenustatyta jokių nukrypimų, tiek vienu tiek kitu atveju emisijos intensyvumai didėja.

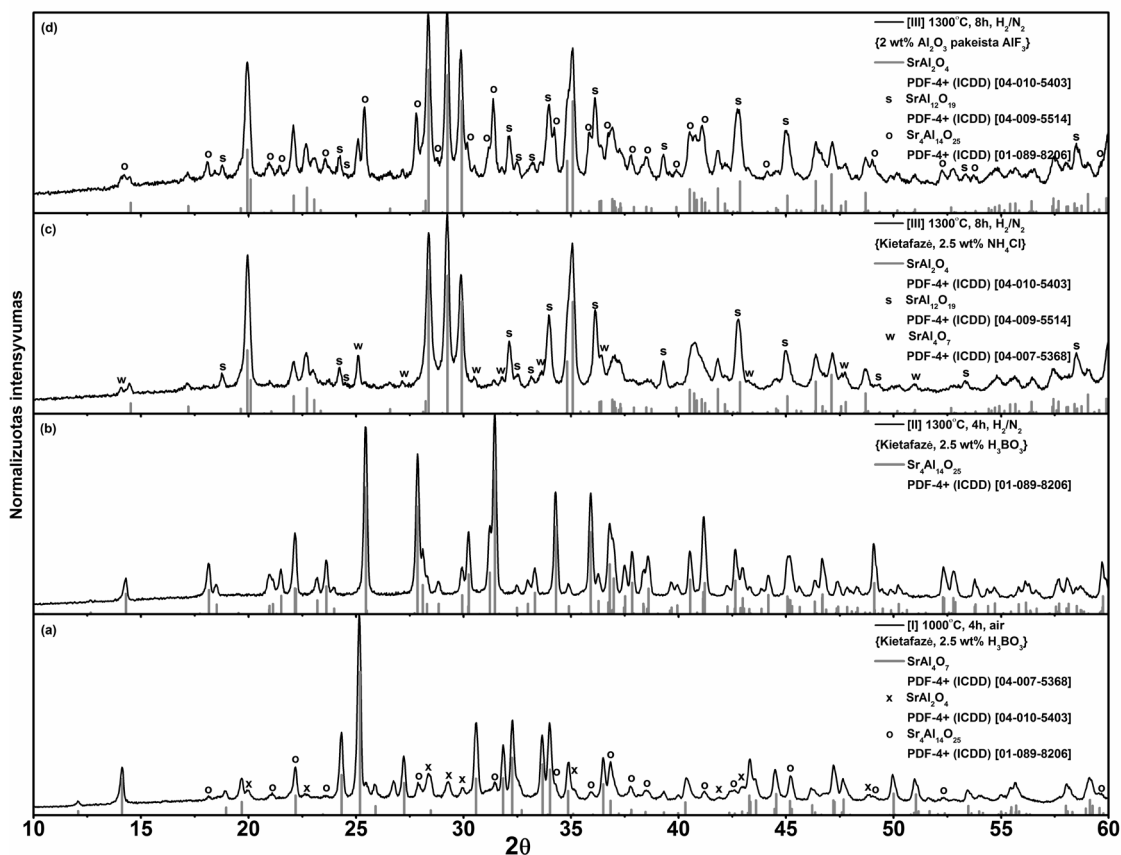


8.3 pav.  $Sr_{0.995}Sm_{0.005}Al_{12}O_{19-\delta}$  (a) ir  $La_{0.995}Sm_{0.005}MgAl_{11}O_{19}$  (b) pavyzdžių, atkaitintų  $1700\text{ }^{\circ}\text{C}$   $12\text{ h}$   $H_2(20\%) / N_2(80\%)$  atmosferoje, sužadavimo ir emisijos duomenys.

8.3 paveiksle pateikti pavyzdžių, kaitintų stipriose redukciniuose sąlygose ( $20\% H_2/N_2$ ) ir  $1700\text{ }^{\circ}\text{C}$  temperatūroje, liuminescencijos duomenys. Verta paminėti, kad nepaisant tinkamos  $Sm^{2+}$  tuštumos  $SrAl_{12}O_{19}$  junginyje, neužregistruota jokių  $Sm^{2+}$  liuminescencijos pėdsakų.

**Devintajame skyriuje** ( $Sm^{2+/3+}$  fotoluminescencinės savybės  $Sr_4Al_{14}O_{25}$  matricoje) pateikti samariu pakeisto  $Sr_4Al_{14}O_{25}$  junginio tyrimų eksperimentiniai duomenys. Šio junginio sintezei buvo taikytos tos pačios metodikos, bei pradinės medžiagos kaip ir paminėtos prieš tai esančiame skyriuje. Norint pagreitinti fazės formavimąsi papildomai buvo naudoti  $H_3BO_3$ ,  $NH_4Cl$  ir  $AlF_3$  flusai. Daugumai  $Sr_4Al_{14}O_{25}$  pavyzdžių sintetinti buvo pasirinkta trijų žingsnių kaitinimo eiga: pirmasis žingsnis [I] 4 val.  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$  ore, antrasis [II] 8 val.  $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$  (ar  $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) CO ir trečiasis [III] 8 val.  $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$  (ar  $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$ )

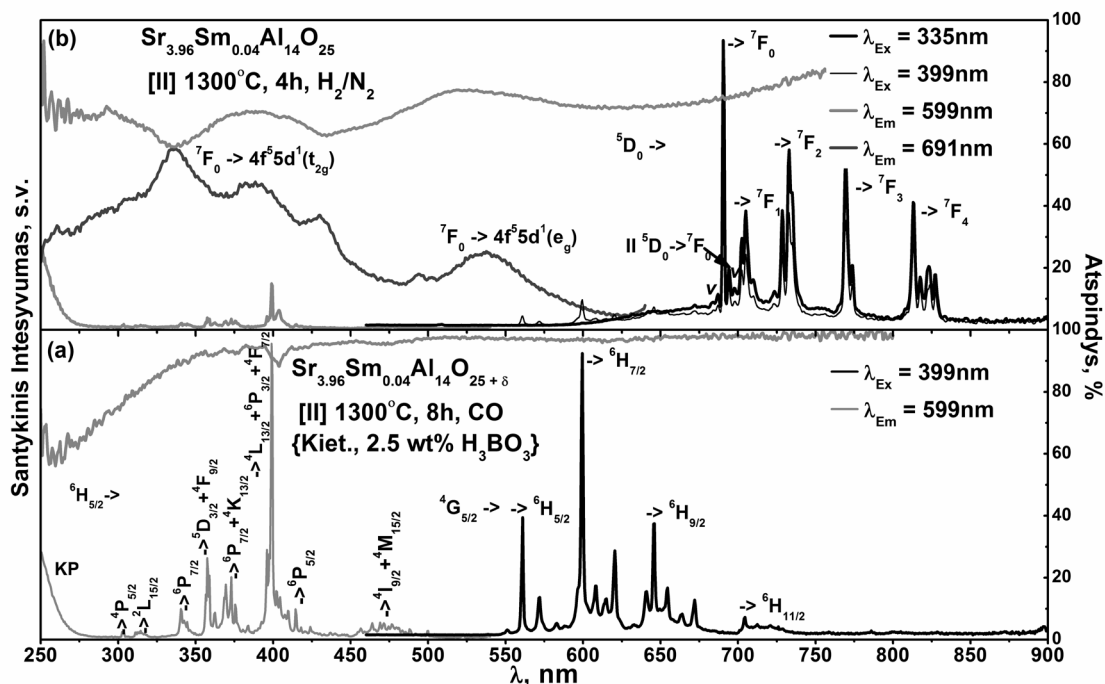
H<sub>2</sub>(10%)/N<sub>2</sub>(90%). Aukštesnėje temperatūroje nebuvo kaitinta, kadangi 1450–1500 °C temperatūroje Sr<sub>4</sub>Al<sub>14</sub>O<sub>25</sub> fazė skyla į paprastesnius aluminatus.



9.1 pav. Sr<sub>4</sub>Al<sub>14</sub>O<sub>25</sub>:Sm pavyzdžių, susintetintų kietafazių reakcijų metodu ir kaitintų: [I] 1000 °C 4 h (2,5 masės% H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>) (a), [II] 1300 °C 4 h (2,5 masės% H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>) (b), [III] 1300 °C 8 h (2,5 masės% NH<sub>4</sub>Cl) (c) ir [III] 1300 °C 8 h (2 masės% AlF<sub>3</sub>) (d), Rentgeno spindulių difrakcinės analizės duomenys.

9.1 paveiksle pateiktos Sr<sub>4</sub>Al<sub>14</sub>O<sub>25</sub>:Sm pavyzdžių Rentgeno spindulių difraktogramos, kai sintezėje buvo naudojami skirtingi flusai. Aiškiai matomas boro rūgštis, kaip fluso, pranašumas, kadangi jau po antro kaitinimo 1300 °C temperatūroje gaunama vienfazis Sr<sub>4</sub>Al<sub>14</sub>O<sub>25</sub> junginys. Patenkinamų rezultatų negauta nei su amonio chloridu nei su aliuminio fluoridu. Pirmu atveju gaunamas trijų fazių mišinys: SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, SrAl<sub>12</sub>O<sub>19</sub> ir SrAl<sub>4</sub>O<sub>7</sub>, o antru – šalia SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, ir SrAl<sub>12</sub>O<sub>19</sub> nustatyti pėdsakai ir Sr<sub>4</sub>Al<sub>14</sub>O<sub>25</sub> fazės. Taigi, aliuminio fluoridas turi įtakos reikiamai fazei susidaryti, tačiau norint susintetinti vienfazį aluminatą tikriausiai reikalinga didesnė fluso koncentracija. Reikia paminėti, kad šių flusų atveju net pakartotiniai kaitinimai neturi pastebimos įtakos gauto produkto fazinei sudėčiai. Savaiminio užsilepsnojimo metodas yra netinkamas Sr<sub>4</sub>Al<sub>14</sub>O<sub>25</sub> fazei

sintetinti, kadangi vykstant degimui sėkmingam struktūros susidarymui reikalingas flusas yra prarandamas.

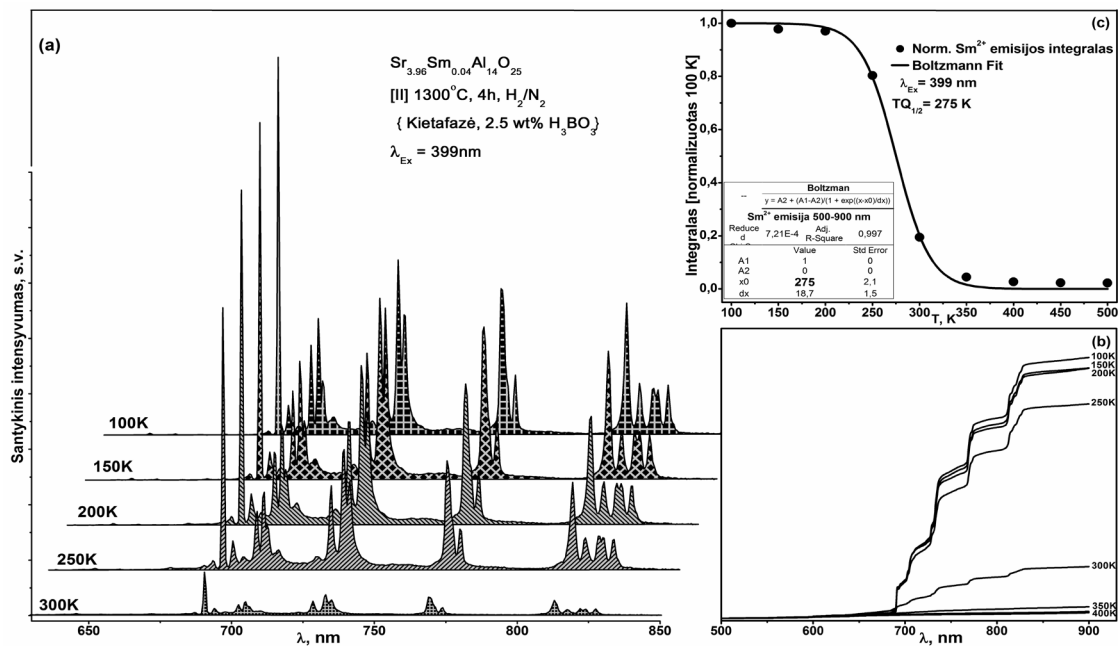


9.2 pav.  $Sr_4Al_{14}O_{25}:Sm$  pavyzdžių, kaitintų: [II] 1300 °C 8 h CO (a) ir [II] 1300 °C 4 h  $H_2/N_2$  (b) atmosferose, sužadinimo, emisijos ir atspindžio spektrai.

Kaitinimo atmosfera turi neabejotiną įtaką samario oksidacijos laipsniui  $Sr_4Al_{14}O_{25}$  junginyje. Iš pateiktų 8.2 paveiksle duomenų aiškiai matyti, kad CO redukcinių savybių nepakanka  $Sm^{2+}$  susidaryti, tačiau vandenilio ir azoto mišinio jau pakanka visiškai samario redukcijai iš  $Sm^{3+}$  į  $Sm^{2+}$ . Kaip ir 8 skyriuje minėto aluminato atveju,  $Sm^{3+}$  emisijos savybės nelabai įtakoja kristalinis laukas, todėl perėjimai sužymėti atitinkamai: ties 561, 599, 646 ir 705 nm (sužadinimas 399 nm) kaip  $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{5/2}$ ,  $^6H_{7/2}$ ,  $^6H_{9/2}$  ir  $^6H_{11/2}$ . Sužadinimo duomenys irgi nepateikia jokių žymių skirtumų. Absorbcijos juosta, prasidedanti ties 260 nm, priskirta krūvio pernašai Sm-O jonų poroje.

9.2b paveiksle pateikti  $Sm^{2+}$  liuminescencijos spektrai. Intensyviausia smailė emisijos kreivėje priskirta  $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$  perėjimui. Poslinkis į mažesnės energijos pusę, t.y. 691 nm ( $14472 \text{ cm}^{-1}$ ) atsiranda dėl mažesnio sistemos joniškumo, kadangi fluoriduose ar halogeniduose šitas perėjimas yra ties 685 nm. Taip pat svarbią įtaką smailės padėčiai turi ir koordinacijos skaičius, todėl smailė esanti ties 695 nm ( $14409 \text{ cm}^{-1}$ ) yra priskirta kitam (II)  $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$  perėjimui, parodančiam, kad maža  $Sm^{2+}$  jonų dalis užima skirtingo

tipo kristalografinę tuštumą. Pastebimai mažesnis pastarosios smailės intensyvumas siejamas su lengvesniu didesnio koordinacijos skaičiaus  $\text{Sr}^{2+}$  pakeitimu. Kaip ir stroncio tetraborato atveju, yra stebimi  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$  perėjimo virpesiai. Likusios smailių grupės ties 705, 733, 770 ir 813 nm atitinkamai priskirtos  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ ,  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ ,  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$  ir  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ . Santykinis  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  ir  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$  smailių intensyvumas yra  $\text{Sm}^{2+}$  užimtos tuštumos simetrijos rodiklis. Žemesnės simetrijos atveju  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$  perėjimo intensyvumas bus aiškiai mažesnis (9.2b pav.).



9.3 pav.  $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Sm}^{2+}$  pavyzdžių, paruoštų su  $\text{H}_3\text{BO}_3$  flisu, emisijos priklausomybė nuo temperatūros: emisija su 399 nm sužadiniu (a),  $\text{Sm}^{2+}$  emisijos integralai (b) ir  $\text{Sm}^{2+}$  emisijos  $TQ_{1/2}$  vertė (c).

$\text{Sm}^{2+}$  emisijos intensyvumo priklausomybė nuo temperatūros pateikta 9.3 paveiksle.  $TQ_{1/2}$  vertė yra 275 K. Ties šia temperatūra  $\text{Sm}^{2+}$  emisijos intensyvumas sumažėja dvigubai. Dažniausiai  $\text{Sm}^{2+}$  emisijos spektre aukštesnėje nei kambario temperatūroje yra stebima plati juosta 600–800 nm intervale, kuri atsiranda dėl leistino  $4f^55d^1 \rightarrow ^7\text{F}_1$  perėjimo. Tokios juostos nebuvimas leidžia manyti, kad žemutinio  $4f^55d^1$  ir  $^5\text{D}_0$  energetinių lygmenų skirtumas yra per didelis termiškai aktyvuotiems elektronų perėjimams. Tačiau tokiu atveju turėtų būti fiksuojami  $^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_J$  perėjimai 600–700 nm intervale, ko matuotuose emisijos spektruose nėra. Tai gali būti paaiškinta efektyvia

fononų sąveika, kai aukštesni sužadinti energetiniai lygmenys yra gesinami dėl mažo skirtumo tarp  $^5D_{1,2,3}$  ir  $^5D_0$  lygmenų.

9.1 lentelė.  $Sm^{2+}$  ir  $Sm^{3+}$  emisijos gesimo laiko priklausomybė nuo temperatūros.

| Pavadinimas   | $\lambda_{(Ex)}$<br>nm  | $\lambda_{(Em)}$<br>nm | T, K | $\tau_1$ ,<br>$\mu s$ | $\sigma$ | $B_1$ | $\sigma$ | Rel % | $\tau_2$ ,<br>$\mu s$ | $\sigma$ | $B_2$ | $\sigma$ | Rel % | $\chi^2$ | Durbin<br>Watson | A      | $\langle \tau \rangle$<br>$\mu s$ |
|---|---|------------------------|------|-----------------------|----------|-------|----------|-------|-----------------------|----------|-------|----------|-------|----------|------------------|--------|-----------------------------------|
| <b>S4A7:Sm<sup>3+</sup></b><br>[II] 1300°C, 8h, CO<br>Kietafazė, 2.5 wt% H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> | 399   | 599                    | 100  | 226                   | 8,6      | 238   | 6,3      | 6,3   | 3027                  | 15,1     | 263   | 1,5      | 93,7  | 1,174    | 1,828            | 0,135  | 2850                              |
|   | -/-   | -/-                    | 150  | 240                   | 9,2      | 227   | 5,9      | 6,6   | 2981                  | 15,8     | 258   | 1,6      | 93,4  | 1,247    | 1,868            | 0,258  | 2799                              |
|   | -/-   | -/-                    | 200  | 214                   | 8,4      | 221   | 6,1      | 6,3   | 2908                  | 15,7     | 241   | 1,5      | 93,7  | 1,161    | 1,793            | 0,365  | 2738                              |
|   | -/-   | -/-                    | 250  | 245                   | 9,4      | 219   | 5,8      | 7,1   | 2881                  | 15,7     | 244   | 1,6      | 92,9  | 1,176    | 1,843            | 0,202  | 2694                              |
|   | -/-   | -/-                    | 300  | 253                   | 9,0      | 226   | 5,5      | 8,3   | 2844                  | 16,4     | 221   | 1,6      | 91,7  | 1,225    | 1,796            | 0,223  | 2628                              |
|   | -/-   | -/-                    | 350  | 216                   | 8,1      | 211   | 5,7      | 7,7   | 2833                  | 17,2     | 193   | 1,4      | 92,3  | 1,332    | 1,529            | 0,095  | 2632                              |
|   | -/-   | -/-                    | 400  | 214                   | 8,8      | 188   | 5,4      | 7,4   | 2761                  | 19,1     | 182   | 1,4      | 92,6  | 1,200    | 1,827            | 0,077  | 2573                              |
|   | -/-   | -/-                    | 450  | 182                   | 7,7      | 198   | 6,1      | 6,7   | 2697                  | 16,9     | 186   | 1,3      | 93,3  | 1,201    | 1,768            | 0,212  | 2529                              |
|   | -/-   | -/-                    | 500  | 229                   | 10,0     | 166   | 5,0      | 7,8   | 2721                  | 18,9     | 167   | 1,4      | 92,3  | 1,152    | 1,849            | 0,166  | 2528                              |
|   | <b>S4A7:Sm<sup>2+</sup></b><br>[II] 1300°C, 4h, H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub><br>Kietafazė, 2.5 wt% H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> | 399                    | 691  | 100                   | 389      | 13,6  | 366      | 7,3   | 13,2                  | 1744     | 10,7  | 537      | 6,2   | 86,8     | 1,185            | 1,888  | 1,040                             |
| -/-   |   | -/-                    | 150  | 375                   | 12,5     | 384   | 7,4      | 13,6  | 1704                  | 10,3     | 535   | 6,1      | 86,4  | 1,168    | 1,878            | 1,201  | 1523                              |
| -/-   |   | -/-                    | 200  | 397                   | 12,5     | 397   | 7,3      | 15,7  | 1702                  | 11,2     | 496   | 6,4      | 84,3  | 1,166    | 1,800            | 0,901  | 1497                              |
| -/-   |   | -/-                    | 250  | 373                   | 12,9     | 372   | 7,5      | 15,0  | 1573                  | 10,2     | 499   | 6,5      | 85,0  | 1,175    | 1,886            | 0,904  | 1393                              |
| -/-   |   | -/-                    | 300  | 154                   | 4,3      | 718   | 13,2     | 47,1  | 497                   | 10,6     | 250   | 13,3     | 52,9  | 1,122    | 1,820            | 1,789  | 335                               |
| Vertės vidurkis<br>$\langle \tau \rangle = \frac{B_1 \tau_1^2 + B_2 \tau_2^2}{B_1 \tau_1 + B_2 \tau_2}$ | 335   | -/-                    | 100  | 428                   | 19,4     | 293   | 7,7      | 9,9   | 1777                  | 9,7      | 644   | 7,1      | 90,1  | 1,064    | 1,947            | -0,006 | 1644                              |
|   | -/-   | -/-                    | 150  | 353                   | 16,6     | 285   | 7,6      | 8,4   | 1723                  | 8,6      | 637   | 5,9      | 91,6  | 1,100    | 1,961            | 0,059  | 1608                              |
|   | -/-   | -/-                    | 200  | 418                   | 19,2     | 294   | 7,9      | 10,3  | 1716                  | 10,1     | 623   | 7,3      | 89,7  | 1,103    | 1,898            | -0,015 | 1582                              |
|   | -/-   | -/-                    | 250  | 360                   | 16,7     | 294   | 7,7      | 9,6   | 1597                  | 8,4      | 621   | 6,5      | 90,4  | 1,010    | 1,853            | 0,095  | 1478                              |
|   | -/-   | -/-                    | 300  | 142                   | 9,1      | 474   | 25,2     | 24,2  | 401                   | 8,2      | 526   | 27,9     | 75,8  | 1,022    | 2,070            | 0,328  | 338                               |

Taip pat buvo išmatuotos  $Sm^{2+}$  ir  $Sm^{3+}$  emisijos gesimo trukmės (9.1 lentelė) Tinkamas matematinio modelio sutapimas su eksperimentiniais duomenimis pasiektas tik bi-eksponentės pagalba. Tai patvirtina stroncio keitimą skirtingose kristalografines tuštumose. Taip pat stebimas trukmių tarp  $Sm^{2+}$  ir  $Sm^{3+}$  emisijos skirtumas parodo skirtingą šių procesų mechanizmą.  $Sm^{3+}$  atveju tai yra tik draustiniai f-f perėjimai (2,5–2,8 ms), kai sužadimas  $Sm^{2+}$ , yra leistinas f-d ir f-f grįžimas į pagrindinę būseną (1,4–1,5 ms). Kaip ir galima tikėtis, kylant temperatūrai  $Sm^{3+}$  nerodo jokio staigaus pokyčio, kadangi susiję perėjimai yra vidiniame f sluoksnyje, o  $Sm^{2+}$  atveju priklausomybė yra aiškiai matoma – ties 250 K fiksuojamas staigus pokytis.

## Išvados

1. Samariu pakeisti  $\text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{B}_4\text{O}_7$  pavyzdžiai susintetinti kietafazių reakcijų metodu  $900^\circ\text{C}$  temperatūroje. Samario redukcijai netrukdo aukšta sintezės temperatūra ir oksiduojančios oro sąlygos. Rentgeno spindulių difrakcinė analizė patvirtino gautų junginių grynumą. Norint išvengti priemaišinių fazių susidarymo, atkaitinimą reikia kartoti mažiausiai tris kartus.
2. Išliekamoji  $\text{Sm}^{3+}$  liuminescencija fiksuojama visuose stroncio tetraborato pavyzdžiuose, nepriklausomai nuo kaitinimo trukmės ar samario koncentracijos. Taip pat nustatyta, kad  $\text{Sm}^{3+}$  emisijos intensyvumui jokios įtakos neturi pašalinės  $\text{SmB}_3\text{O}_6$  fazės koncentracija.
3. Pagrindinis  $\text{Sm}^{2+}$  emisijos perėjimas fiksuotas ties  $685.5 \text{ nm}$  ( $14588 \text{ cm}^{-1}$ ). Vienintelė šio perėjimo smailė nurodo, kad  $\text{Sm}^{2+}$  jonai šioje struktūroje užima to paties tipo kristalografines tuštumas. Atitinkama energetinių lygmenų sklaida kristaliniame lauke nurodo, kad samario užimtos tuštumos simetrija yra ne aukštesnė nei  $\text{C}_{2v}$ .  $\text{Sm}^{2+}$  d-f perėjimo Stokes poslinkis  $\text{SrB}_4\text{O}_7$  struktūrai yra ties  $1600 \text{ cm}^{-1}$ . Taip pat užfiksuoti pagrindinio  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$  perėjimo virpesiai su apytiksliai  $98 \text{ cm}^{-1}$  energijos skirtumu, kurie lieka aktyvūs ir  $100 \text{ K}$  temperatūroje.
4.  $\text{Sm}^{2+}$  emisijos gesimo kreivės yra mono-eksponentinės visame matuotų temperatūrų intervale ( $100\text{--}500 \text{ K}$ ). Gesimo verčių įsotinimas didesnėse nei  $2,5 \%$  samario koncentracijose parodo nežymią  $\text{Sm}^{2+}$  tarpusavio sąveiką.
5. Raudonai šviečiantys  $\text{La}_{0,99}\text{Sm}_{0,01}\text{MgB}_5\text{O}_{10}$  ir  $\text{Gd}_{0,99}\text{Sm}_{0,01}\text{MgB}_5\text{O}_{10}$  junginiai susintetinti kietafazių reakcijų metodu. Optimali sintezės temperatūra yra  $1020^\circ\text{C}$ , kai kaitinimo laikas yra  $8 \text{ h}$ . Fazinis grynumas patvirtintas Rentgeno spindulių difrakcijos analize.
6. Lantanoidų magnio meta-boratuose nustatyta tik  $\text{Sm}^{3+}$  emisija, susidedanti iš keturių perėjimų:  $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{5/2}$ ,  $^6\text{H}_{7/2}$ ,  $^6\text{H}_{9/2}$  ir  $^6\text{H}_{11/2}$  atitinkamai ties  $560$ ,  $600$ ,  $650$  ir  $710 \text{ nm}$ , kai sužadanimui pasirinkta intensyviausia absorbcija ties  $402 \text{ nm}$  ( $^6\text{H}_{5/2} \rightarrow ^4\text{L}_{13/2} + ^6\text{P}_{3/2} + ^4\text{F}_{7/2}$ ). Taip pat užfiksuoti papildomi  $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^6\text{H}_j$  perėjimai, priskirti  $^4\text{F}_{3/2}$  energetiniam lygmeniui. Šie rezultatai parodo dalinį šio lygmens užpildymą elektronais.

7. Tiesiogiai sužadinus  $Gd^{3+}$  joną (274 nm), fiksuojama intensyvi  $Sm^{3+}$  emisija. Tai parodo vykstantį energijos pernašos procesą.  $Sm^{3+}$  emisijos gesimo vertės yra mono-eksponentinės (2,2–2,4 ms). Gesimo trukmės vidutiniškai 0.1 ms ilgesnės, kai sužadinas  $Gd^{3+}$  jonas, o tai patvirtina energijos pernašos reiškinį.
8. Vienfaziui  $SrAl_{12}O_{19}$  formuotis lemiamą įtaką turi pasirinktas sintezės metodas. Eksperimentiškai patvirtinta, kad savaiminio užsiliepsnojimo metodas, kai kuru naudojama EDTA, yra tinkamas vienfaziam  $SrAl_{12}O_{19}$  junginiui gauti 1500 °C temperatūroje.
9.  $SrAl_{12}O_{19}:Sm^{3+}$  ir  $LaMgAl_{11}O_{19}:Sm^{3+}$  junginiuose neaptikta  $Sm^{2+}$  pėdsakų, net juos kaitinat stipriose redukciniuose sąlygose ( $H_2(20\%)/N_2(80\%)$ ) ir aukštoje temperatūroje (1700 °C).
10. Nustatyta boro rūgštis, kaip fluuso, įtaka  $Sr_4Al_{14}O_{25}$  fazės susidarymui. Sintzei naudojant 2,5 masės % fluuso vienfazis junginys gaunamas 1300 °C temperatūroje kaitinat 4 h. Savaiminio užsiliepsnojimo metodas netinkamas  $Sr_4Al_{14}O_{25}$  sintzei, kadangi fazė nesusidaro dėl degimo metu sumažėjusio fluuso kiekio. Kai pavyzdžiai ruošiami kietafazių reakcijų metodu, redukciniėje  $H_2/N_2$  atmosferoje samaris pilnai redukuojamas iki  $Sm^{2+}$ .
11. Samario emisijos spektruose aiškiai matomos atskiros smailės;  $Sm^{3+} \ ^4G_{5/2} \rightarrow \ ^6H_J$  ( $J = 5/2, 7/2, 9/2$  ir  $11/2$ ) perėjimai priskirti 550–725 nm intervale, o  $Sm^{2+} \ ^5D_0 \rightarrow \ ^7F_{0-4}$  perėjimai priskirti 690–840 nm srityje.  $Sm^{2+}$  emisijos spektro forma parodo, kad samaris užima žemos simetrijos kristalografines tuštumas.
12. Nustatytos abiejų oksidacijos laipsnių samario jonams  $Sr_4Al_{14}O_{25}$  struktūroje temperatūrinės emisijos intensyvumo gesimo vertės.  $Sm^{3+}$  pusę savo intensyvumo praranda ties 650 K, kai  $Sm^{2+}$  vertė yra žymiai mažesnė (apie 270 K). Emisijos gesimo trukmės taip pat išmatuotos įvairiose temperatūrose:  $Sm^{3+}$  vertės kinta nuo 2,5 iki 2,8 ms, o  $Sm^{2+}$  – nuo 1,45 iki 1,65 ms.



### **Autoriaus mokslinių darbų, apibendrintų daktaro disertacijoje, sąrašas:**

1. S. Sakirzanovas, A. Katelnikovas, H. Bettentrup, A. Kareiva, T. Jüstel, "Synthesis and photoluminescence properties of  $\text{Sm}^{3+}$  doped  $\text{LaMgB}_5\text{O}_{10}$  and  $\text{GdMgB}_5\text{O}_{10}$ ", *Journal of Luminescence* **131** (2011) 1525–1529.
2. S. Sakirzanovas, A. Katelnikovas, D. Dutczak, A. Kareiva, T. Jüstel, "Synthesis and  $\text{Sm}^{2+}/\text{Sm}^{3+}$  doping effects on photoluminescence properties of  $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ ", *Journal of Luminescence* **131** (2011) 2255–2262.
3. S. Sakirzanovas, A. Katelnikovas, D. Dutczak, A. Kareiva, T. Jüstel, "Concentration influence on temperature-dependent luminescence properties of samarium substituted strontium tetraborate", *Journal of Luminescence* (2011) priimtas spaudai.

### **Patentas**

S. Sakirzanovas, T. Jüstel, H. Winkler, "Sm-activated aluminate and borate phosphors (Sm-aktivierte Aluminat- und Borat-Leuchtstoffe)", WO/2011/047757 A1 (DE 10 2009 050 542 A1), 2011.

### **Pranešimų mokslinėse konferencijose tezės:**

1. S. Sakirzanovas, T. Jüstel. Influence of synthesis conditions on samarium doped  $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$  luminescence, ECSSC XII-XII<sup>th</sup> European Conference on Solid State Chemistry, Muenster, Germany, 20-23 September, 2009, 270 p.
2. S. Sakirzanovas, H. Winkler, A. Kareiva, T. Jüstel. Luminescence properties of divalent samarium-doped strontium tetraborate, 7<sup>th</sup> International Conference on f Elements, Cologne, Germany, 23-27 August, 2009, P05-32-200 p.
3. S. Sakirzanovas, A. Kareiva. Synthesis and luminescent properties of strontium hexa-aluminate doped with trivalent samarium. Chemija 2009 : Lietuvos 9-oji chemikų konferencija skirta akademiko Juozo Matulio 110 metų gimimo sukakčiai, Vilnius, 2009 m. spalio 16 d. ISBN 9789986702177 p. 47.

## **Autoriaus mokslinių darbų, neįtrauktų į daktaro disertaciją, sąrašas**

1. A. Katelnikovas, H. Bettentrup, D. Uhlich, S. Sakirzanovas, T. Juestel, A. Kareiva, Synthesis and optical properties of Ce<sup>3+</sup>-doped Y<sub>3</sub>Mg<sub>2</sub>AlSi<sub>2</sub>O<sub>12</sub> phosphors, *J. Lumin.* 129 (11), 1356-1361, 2009.
2. S. Sakirzanovas, LD. Sun, CH. Yan, A. Kareiva, Sol-gel synthesis of nanosized Y<sub>3</sub>Sc<sub>2.5</sub>Ga<sub>2.5</sub>O<sub>12</sub> garnet, *Mendeleev Commun.* 18 (5), 251-252, 2008.
3. A. Katelnikovas, T. Jüstel, D. Uhlich, J.-E. Jörgensen S. Sakirzanovas, A. Kareiva, Characterization of cerium-doped yttrium aluminium garnet nanopowders synthesized via sol-gel process, *Chem. Eng. Comm.* 195 (7), 758-769, 2008.
4. S. Sakirzanovas, A. Kareiva, Sol-gel synthesis of nanosized lanthanide-doped mixed-metal garnets, *Lithuanian J. Phys.* 47 (1), 75-80, 2007.
5. E. Garskaite, S. Sakirzanovas, A. Kareiva, J. Glaser, H.J. Meyer, Synthesis and structure of europium aluminium garnet (EAG). *Z. Anorg. Allg. Chem.* 633 (7), 990-993, 2007.
6. A. Beganskienė S. Sakirzanovas, I. Kazadojev, A. Melnikaitis, V. Sirutkaitis, A. Kareiva, Sol-gel derived antireflective coatings with controlled thickness and reflective index, *Materials Science-Poland*, 25 (3), 817-824, 2007.
7. A. Beganskienė S. Šakirzanovas, A. Melnikaitis, V. Sirutkaitis, A. Kareiva. Sol-gel derived optical coating with controlled parameters. *Materials Science (Medžiagotyra)*, 12 (4) 283-286, 2006.
8. R. Skaudžius, A. Beganskiene, S. Sakirzanovas, D. Jasaitis, A. Kareiva, Mixed metal garnets Y<sub>3</sub>Al<sub>x</sub>M<sub>5-x</sub>O<sub>12</sub> (M-Ga, In): phase formation peculiarities. *Proceedings of 44<sup>th</sup> Meeting of the Serban Chemical Society*, 113-116, 2006.

## **Pranešimų mokslinėse konferencijose tezės:**

1. R. Skaudžius, S. Sakirzanovas. Sol-gel derived garnets: synthesis of YAG (Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>) and YGG (Y<sub>3</sub>Ga<sub>5</sub>O<sub>12</sub>) at different temperatures. *Neorganiniai junginiai: sintezė, savybės ir panaudojimas: Vilniaus universiteto jaunųjų chemikų konferencija*, 2006 m. gruodžio 16-17, p. 12.
2. R. Skaudžius, A. Beganskienė, S. Sakirzanovas, D.J. Jasaitis, A. Kareiva. Mixed metal garnets Y<sub>3</sub>Al<sub>x</sub>M<sub>5-x</sub>O<sub>12</sub> (M-Ga, In): phase formation peculiarities. *44<sup>th</sup> meeting of the Serbian chemical society*, Belgrade, February 6-7, 2006, ISBN 867132026X, p. 53.
3. R. Skaudžius, S Sakirzanovas, A. Katelnikovas, A. Beganskienė, A. Kareiva. Spectroscopic evaluation and characterization of different mixed-metal garnets. *European seminar on infrared spectroscopy*, Lyon, France, April 4-6, 2006, p. 57.

4. S. Sakirzanovas, L. Vilčiauskas, A. Beganskienė, A. Kareiva. Chemically modified sol-gel derived nanosilica coatings for biotechnological applications. Fifth international conference on inorganic materials, Ljubljana, Slovenia, September 23-26, 2006. p. 173.
5. S. Sakirzanovas, Ch. Yan, A. Kareiva. Sol-gel preparation and characterization of lanthanide-doped mixed-metal garnets. Advanced materials as studied by spectroscopic and diffraction techniques: specialized colloque AMPERE and Alexander von Humboldt workshop, Vilnius, Lithuania, September 16-21, 2006, p. P15.
6. A. Beganskienė, S. Sakirzanovas, A. Melninkaitis, I. Kazadojev, V. Sirutkaitis, A. Kareiva. Sol-gel derived antireflective coating with controlled thickness and refractive index. 4<sup>th</sup> international conference on sol-gel materials, Kliczkow Castle, Poland, June 18-22, 2006, p. 51.
7. S. Sakirzanovas, T. Jüstel, A. Kareiva. Aqueous sol-gel synthesis and investigation of doped mixed-metal garnets. Advanced materials and technologies: 9-th international summer school-conference, Palanga, Lithuania, 27-31 August 2007. p. 79.
8. S. Sakirzanovas. Sol-gel coatings with controlled parameters. Workshop on Laser-induced Damage, Hannover, Germany, July 4-5, 2007.

## **GYVENIMO APRAŠYMAS**

Gimimo data: 1980 11 14; Gimimo vieta: Kretinga, Lietuva

### **Išsilavinimas:**

**2000-2004 m.** Vilniaus universiteto Chemijos fakultetas, įgytas chemijos bakalauro kvalifikacinis laipsnis

**2004-2006 m.** Vilniaus universiteto Chemijos fakultetas, įgytas chemijos magistro kvalifikacinis laipsnis

**2006-2010 m.** Vilniaus universiteto Chemijos fakultetas doktorantūros studijos

### **Darbo patirtis:**

**2004-2004 m.** inžinierius, Bendrosios ir neorganinės chemijos katedra, VU.

**2005-2005 m.** specialistas, Bendrosios ir neorganinės chemijos katedra, VU.

**2006-2008 m.** vyresnysis specialistas, Bendrosios ir neorganinės chemijos katedra, VU.

**2009-2010 m.** specialistas, Muenster University of Applied Sciences.

**2010-2011 m.** asistentas, Bendrosios ir neorganinės chemijos katedra, VU.

### **Mokslines stažuotės:**

1. 2005 m. (5 mėnesiai) Prof. Dr. Chunhua Yan grupė. State Key Laboratory of Rare Earth Materials Chemistry and Applications, Peking University, Pekinas, Kinija (ŠMM stipendija).
2. 2006 m. (4 mėnesiai) Prof. Dr. H.-J. Meyer grupė. Section of Solid State and Theoretical Inorganic Chemistry, Institute for Inorganic Chemistry, Faculty of Chemistry and Pharmacy, Eberhard Karls University of Tübingen, Tiūbingenas, Vokietija (Erasmus stipendija).
3. 2008 m. (3 mėnesiai) Institute of Materials Chemistry, Vienna University of Technology, Viena, Austrija (Erasmus praktikos stipendija).
4. 2008 m. (9 mėnesiai) Prof. Dr. T. Juestel grupė. Tailored Optical Materials Group, Muenster University of Applied Sciences, Štainfiurtas, Vokietija (DAAD stipendija).

### **Dalyvavimas projektuose:**

1. NATO BENDRADARBIAVIMO GRANTAS “Optinės ir lubrikacinės nanostruktūrinės funkcinės dangos ir jų taikymas” (2003-2004).
2. LIETUVOS VALSTYBINIO MOKSLO IR STUDIJŲ FONDO PROJEKTAS “Didelės energijos jonų srautais sutankintų optinių dangų technologijų sukūrimas” (SOPTDANGOS) (2003-2006).
3. 6-OS EUROPOS PROGRAMOS INTEGRUOTAS PROJEKTAS “Ląstelių programinis valdymas nanoįrenginiais“ (CellPROM) (2004-2007).

### **Kita informacija:**

Nuo **2001m.** Vilniaus universiteto Chemijos fakulteto Bendrosios ir neorganinės chemijos katedros, zolių-gelių chemijos mokslinės grupės narys.

## Summary

### Novel Sm<sup>2+/3+</sup> Phosphors as Luminescence Converter for Near UV Radiation

This thesis presents a detailed study of various samarium substituted inorganic compounds. The goal of the research was to prepare hosts which stabilize divalent samarium state; particular interest was focused for research of possible systems with allowed f-d transition in Sm<sup>2+</sup> ion. Four systems were investigated in this work, two boron containing compounds and two strontium aluminate phases.

Samarium substituted Sr<sub>1-x</sub>Sm<sub>x</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> samples were prepared by solid state synthesis route. The preparation gives Sm<sup>3+</sup> reduction to divalent state even after annealing in air at high temperature. Substitution of strontium up to 10 % have no substantial influence on the residual Sm<sup>3+</sup> emission despite significant amount of SmB<sub>3</sub>O<sub>6</sub> phase formation. Due to the thermal population, the <sup>5</sup>D<sub>1</sub> → <sup>7</sup>F<sub>J</sub> transitions were observed at temperatures higher than 350 K even though the vibration of borate is a high-frequency one. The d-f transitions of Sm<sup>2+</sup> in SrB<sub>4</sub>O<sub>7</sub> appear at high temperature due to the low enough energy position of the 4f<sup>5</sup>5d<sup>1</sup> level and the small energy difference between 4f<sup>5</sup>5d<sup>1</sup> and <sup>5</sup>D<sub>0</sub> levels. The observed saturation of decay time values for higher than 2.5 % samarium substitution indicate absence of Sm<sup>2+</sup> concentration quenching, due to negligible interaction between optically active ions.

Orange-red emitting La<sub>0.99</sub>Sm<sub>0.01</sub>MgB<sub>5</sub>O<sub>10</sub> and Gd<sub>0.99</sub>Sm<sub>0.01</sub>MgB<sub>5</sub>O<sub>10</sub> photoluminescent materials were synthesized by a solid state reaction method. Four emission bands corresponding to the <sup>4</sup>G<sub>5/2</sub> → <sup>6</sup>H<sub>5/2</sub>, <sup>6</sup>H<sub>7/2</sub>, <sup>6</sup>H<sub>9/2</sub> and <sup>6</sup>H<sub>11/2</sub> transitions peaking at 560, 600, 650 and 710 nm, respectively, upon excitation at <sup>6</sup>H<sub>5/2</sub> → <sup>4</sup>L<sub>13/2</sub> + <sup>6</sup>P<sub>3/2</sub> + <sup>4</sup>F<sub>7/2</sub> (402 nm) have been observed. <sup>4</sup>F<sub>3/2</sub> → <sup>6</sup>H<sub>j</sub> transitions are also detected indicating that the <sup>4</sup>F<sub>3/2</sub> level of Sm<sup>3+</sup> is also populated to some extent. By direct excitation of Gd<sup>3+</sup> at 274 nm intense Sm<sup>3+</sup> emission was measured indicating an efficient energy transfer from Gd<sup>3+</sup> to Sm<sup>3+</sup>. The decay lifetimes for Sm<sup>3+</sup> emission upon direct excitation of Gd<sup>3+</sup> is around 0.1 ms longer, confirming the energy transfer phenomena.

It was found that the best suitable synthesis technique to get phase pure SrAl<sub>12</sub>O<sub>19</sub> is combustion with EDTA as fuel. The same structure LaMgAl<sub>11</sub>O<sub>19</sub> pure phase can be synthesized via same method regardless the fuel used. No obvious conclusion about

$\text{Sm}^{3+}$  occupied site symmetry could be made due to insufficient clarity of the shape and intensity of observed transitions. Annealing under highly reducing conditions at high temperature revealed that examined magnetoplumbite hosts are not suitable for samarium reduction to divalent state. The measured emission decay values fall into the range of 2.1 – 2.7 ms for  $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}:\text{Sm}^{3+}$  and 2.5 – 3.0 ms for  $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}:\text{Sm}^{3+}$ .

It was determined that the synthesis route has a crucial influence on the formation of  $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$  (S4A7) phase. The solid-state method with addition of  $\text{H}_3\text{BO}_3$  flux leads to monophasic S4A7 compound at 1300 °C for 4 h. The samarium emission spectra presented sharp and well resolved peaks; for  $\text{Sm}^{3+}$   $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_J$  ( $J = 5/2, 7/2, 9/2$  and  $11/2$ ) transitions were detected in the 550 – 725 nm range, for  $\text{Sm}^{2+}$   $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_{0-4}$  transitions were assigned in the 690 – 840 nm range. The spectral feature of  $\text{Sm}^{2+}$  emission spectrum indicated the low symmetry site occupation in S4A7. Excitation spectra in the range of 250 – 640 nm resulted in sharp  $4f^5-4f^5$  transitions for  $\text{Sm}^{3+}$  and broad  $^7\text{F}_0 \rightarrow 4f^55d^1$  absorption bands for  $\text{Sm}^{2+}$ . Difference of estimated emission thermal quenching ( $\text{TQ}_{1/2}$ ) values was defined for both samarium oxidation states.  $\text{Sm}^{3+}$  loses half of its integrated emission intensity at around 650 K while for  $\text{Sm}^{2+}$  temperature influence is more pronounced ( $\text{TQ}_{1/2} \approx 270$  K). However, some of observed phenomena still require more detailed studies. The crystal-field splitting of  $\text{Sm}^{2+}$  emission rise some discrepancies, because there are fewer transitions detected as theory predicts. Besides, it is not clear broad emission band absence at higher temperature, which is typical for  $\text{Sm}^{2+}$  due to lower  $4f^55d^1$  state thermal population.