

VILNIAUS UNIVERSITETAS
CHEMIJOS FAKULTETAS
ANALIZINĖS IR APLINKOS CHEMIJOS KATEDRA

Aistė Kruopytė
Pagrindinių studijų programa Chemija – 2 kursas

LANTANOIDAIS LEGIRUOTO GdB_5O_9 SINTEZĖ IR APIBŪDINIMAS

Magistro studijų baigiamasis darbas

Darbo vadovas:
Doc. Dr. Artūras Katelnikovas

Vilnius, 2016

TURINYS

SANTRUMPOS.....	4
ĮVADAS.....	5
1. LITERATŪROS APŽVALGA.....	6
1.1. Retieji žemės elementai.....	6
1.2. Retųjų žemės elementų boratai.....	6
1.3. Gadolinio pentaborato sintezės būdai.....	7
1.3.1. GdB ₅ O ₉ sintezė terminio skaidymo būdu.....	7
1.3.2. Zolių-gelių metodas.....	8
1.3.3. LnB ₅ O ₉ sintezė tirpalo sudeginimo technika.....	9
1.4. GdB ₅ O ₉ kristalinė struktūra.....	10
1.5. Liuminescencinių medžiagų panaudojimas.....	12
1.6. Lantanoidų liuminescencinės savybės.....	13
1.7. Eu ³⁺ jonų liuminescencija.....	15
1.8. Sm ³⁺ jonų liuminescencija.....	17
1.9. Pr ³⁺ jonų liuminescencija.....	19
2. EKSPERIMENTINĖ DALIS.....	23
2.1. Reagentai.....	23
2.2. GdB ₅ O ₉ zolių-gelių sintezės metodas.....	23
2.3. Tyrimų aparatūra.....	24
2.3.1. Rentgeno spindulių difraktometras.....	24
2.3.2. SEM analizė.....	24
2.3.3. UV/VIS spektroskopija.....	24
2.3.4. Liuminescencinės kinetikos matavimai.....	25
2.3.5. TQ _{1/2} skaičiavimai.....	25
3. DARBO REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS.....	26
3.1. GdB ₅ O ₉ matricos sintezė ir tyrimas.....	26

3.2. GdB ₅ O ₉ : Eu ³⁺	28
3.2.1. XRD ir SEM analizē	28
3.2.2. Optinēs savybēs	30
3.3. GdB ₅ O ₉ : Sm ³⁺	37
3.3.1. XRD ir SEM analizē	37
3.3.2. Optinēs savybēs	39
3.4. GdB ₅ O ₉ : Pr ³⁺	45
3.4.1. XRD ir SEM analizē	45
3.4.2. Optinēs savybēs	47
IŠVADOS	50
SUMMARY	51
LITERATŪROS SĀRAŠAS	52

SANTRUMPOS

ED	Elektrinis dipolis
IR	Infraraudonoji spinduliuotė
LED	Baltą šviesą skleidžiantys diodai
Ln	Lantanoidai
MD	Magnetinis dipolis
NIR	Artimoji infraraudonoji spinduliuotė
RE	Retieji žemės elementai
SEM	Skenuojanti elektronų mikroskopija
UV	Ultravioletinė spinduliuotė
XRD	Rentgeno spindulių difrakcinė analizė

IVADAS

Retųjų žemės elementų boratai yra geros liuminescencinės medžiagos, kurios pasižymi terminiu ir cheminiu stabilumu, išskirtinėmis optinėmis savybėmis bei aukštu liuminescenciniu efektyvumu. Būtent pentaboratai, legiruoti su tam tikrais lantanoidais, pasižymi išskirtinėmis liuminescencinėmis savybėmis. Liuminescencija, tai nešiluminis medžiagos švytėjimas, atsirandantis po sužadavimo energijos sugėrimo. Retųjų žemės elementų pentaboratus galima susintetinti keliais būdais: kietafazės reakcijos metodu; tirpalo sudeginimo metodu bei zolių-gelių metodu. Kadangi zolių-gelių metodas yra paprastas, gana pigus, būdinga žema sintezės temperatūra ir trumpas sintezės laikas, todėl yra efektyviausias būdas paruošiant aukštos kokybės raudonus fosforus su aktyvatoriaus homogenišku pasiskirstymu bei geru kristališkumu ir morfologija.

Fosforinių medžiagų moksliniai tyrimai yra nepaprastai svarbūs dėl jų panaudojimo naujoms technologijoms. Šios medžiagos yra plačiai naudojamos lempoms, emisijos ekranų srityje, televizijos, kompiuterių, mobiliųjų telefonų ekranuose, optiniuose stiprintuvuose bei pluoštuose, biocheminiuose tyrimuose, medicinos diagnostikoms, perspektyviems baltą šviesą spinduliuojantiems diodams ir kt. Siekiant pagerinti fosforų liuminescencines savybes, į matricos struktūras yra įtraukiami lantanoidai (Eu^{3+} , Sm^{3+} ir Pr^{3+} jonai), kurie yra puikūs aktyvatoriai įvairioms matricoms, gaminant fosforines medžiagas ir gali būti naudojami skirtingų tipų šviesą spinduliuojančiuose prietaisuose.

Šio magistrinio darbo tikslas buvo susintetinti GdB_5O_9 legiruotą Eu^{3+} , Sm^{3+} ir Pr^{3+} jonais bei ištirti gautų junginių grynumą, morfologiją ir optines savybes.

Darbo uždaviniai:

- Zolių-gelių metodu susintetinti GdB_5O_9 bei jį legiruoti skirtingomis Eu^{3+} , Sm^{3+} ir Pr^{3+} jonų koncentracijomis (1 %, 2,5 %, 5 %, 10 %, 25 %, 50 %, 75 %, 100 %);
- Įvertinti susintetintų junginių fazinį grynumą ir morfologiją, naudojantis XRD ir SEM analize;
- Ištirti GdB_5O_9 : Eu^{3+} , GdB_5O_9 : Sm^{3+} , GdB_5O_9 : Pr^{3+} junginių liuminescencines savybes.

1. LITERATŪROS APŽVALGA

1.1. Retieji žemės elementai

Retųjų žemės elementų (RE) pavadinimas yra senesnis nei terminas lantanoidai ir XIX amžiuje buvo naudojamas kaip sunkiai apibūdinantis chemikų patirtį, atskiriant vieną nuo kito elementą. Tai reiškia, kad RE yra labiau stabilūs kaip žemės oksidai nei metalai. 1794 metais, Švedijoje, iš mineralo buvo atrastas pirmasis retasis žemės elementas, chemiko J. Gadolinio. Kiti elementai buvo rasti per sekančius 153 metus, kol buvo rastas prometis (Pm). RE yra minkšti, sidabro spalvos metalai, kurie greitai pajuoduoja ore ir turi aukštą virimo temperatūrą [1]. Retaisiais žemės elementų jonais legiruotos fosforinės medžiagos, dažnai žinomos kaip „RE fosforai“, yra labai įdomūs dėl jų išsiskiriančių liuminescencinių savybių ir jų plataus pritaikymo ekranų pramonėje bei apšvietime. RE legiruoti fosforai spinduliuoja nuo ultravioletinės (UV) iki artimosios infraraudonosios (NIR) spinduliuotės [2].

Bendra lantanoidų elektroninė konfigūracija yra $[Xe]4f^n5d^16s^2$, kai n yra nuo 0 (La) iki 14 (Lu) bei jų stabiliausias oksidacijos laipsnis, ypač vandenyje, yra +3 su $[Xe]4f^n$ konfigūracija [3]. Būtent konfigūracija sukelia magnetines ir spektroskopines savybes, kas padaro RE naudingą ir panaudojamą daugelyje sričių. Šie vidiniai elektronai yra ekranuoti ir todėl išlaiko ypatingas elementines savybes [1].

Daugelis lantanoidų egzistuoja trivalentinėje būsenoje ir jų unikalios optinės savybės atsiranda dėl 4f sluoksnio arba 4f-5d perėjimų [2]. RE jonuose esanti spinduliuojanti 4f būseną yra gerai apsaugota nuo supančios aplinkos (5s ir 5p elektronų), todėl jonai turi daugiau nei vieną sužadintą būseną. Perėjimas tarp 4f būsenų yra paprastai draudžiamas, todėl emisijos greitis yra santykinai mažas [4]. 4f konfigūracijos energijos lygmenų pozicijos yra tik šiek tiek priklausomos nuo matricos, legiruotos trivalenčiu retuoju žemės elementu ir yra maždaug tokios pat kaip laisvų jonų lygmenų. Būtent šios unikalios savybės yra naujų medžiagų plėtros susidomėjimo pagrindas, gaminant raudonus, žalius ir mėlynus fosforus [5]. Naudojant fosforą RE elemento pagrindu, remiantis „linijos tipo“ f-f perėjimais, galima susiaurinti emisijas į regimąjį diapazoną, visa to rezultate gaunamas didelis liuminescencinis efektyvumas [6].

1.2. Retųjų žemės elementų boratai

Retųjų žemės elementų boratai yra geros liuminescencinės medžiagos, pasižyminčios terminiu ir cheminiu stabilumu, išskirtinėmis optinėmis savybėmis [7-11]. Daug fosforinių medžiagų buvo publikuota, įskaitant silikatus, boratus, aliuminatus, sulfidus, molibdatus [12]. Būtent boratų medžiagos sulaukė daug dėmesio dėl jų pranašumo, žemos sintetinimo temperatūros, didelio stabilumo bei aukštesnio liuminescencinio efektyvumo nei kitos medžiagos [13].

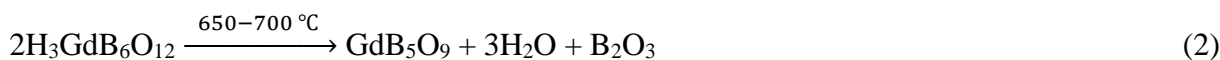
Pastaraisiais dešimtmečiais, dauguma hidratuotų RE boratų buvo paruošta naudojant hidroterminius metodus, tačiau jų liuminescencinės savybės buvo mažai tiriamos. Manoma, kad -OH virpesiai arba H₂O gali sukelti emisijos slopinimą, todėl jos turi mažą liuminescencinį efektyvumą. Yra labai nedaug RE boratų su hidroksilo arba kristalinio vandens molekulėmis [7]. Daugelis boratų yra skaidrūs plačiame spektre, pasižymi aukštu, netiesiniu, optiniu koeficientu dėl stipraus kovalentinio B-O ryšio ir įvairių struktūrų [14]. Retųjų žemės elementų boratai yra vienas iš tipinių pavyzdžių, kur tik trys junginiai (oksiboratai, ortoboratai ir metaboratai) buvo nustatyti aukštatemperatūrinėmis reakcijomis Ln₂O₃-B₂O₃ sistemoje [9, 11, 14-16]. Visi RE oksiboratai LnO(BO₃)₃ (Ln = RE) ir ortoboratai LnBO₃ (Ln = Tm-Lu) yra stabilūs aukštoje temperatūroje. Metaboratų LnBO₂ (Ln = Sm-Tb) stabilumas mažėja, mažėjant katijono dydžiui.

Apibendrinant, poliboratai yra svarbūs funkcinių medžiagų ištekliai netiesinėms optinėms ir liuminescencinėms medžiagoms [15].

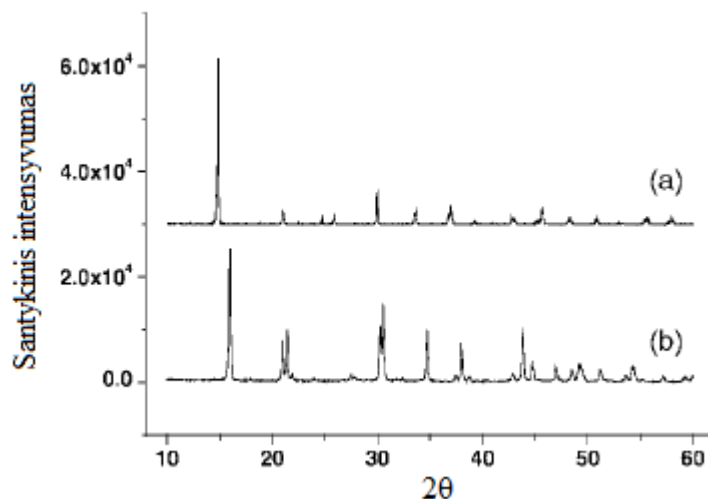
1.3. Gadolinio pentaborato sintezės būdai

1.3.1. GdB₅O₉ sintezė terminio skaidymo būdu

Straipsnyje [15] yra aprašomas dviejų etapų būdas, kaip susintetinti gadolinio pentaboratą, t.y. boro rūgšties dehidratacija, esant RE oksidams žemoje temperatūroje. Atsargiai kaitinant 700 °C pradeda susidaryti naujas gadolinio pentaboratas. Pirmiausia yra susintetinamas hidratuotas gadolinio pentaboratas (H₃GdB₆O₁₂), naudojant H₃BO₃ ir Gd₂O₃ (santykiu 20:1) uždarytame tefloniniame autoklave 260 °C temperatūroje, 5 dienas. Po to, H₃GdB₆O₁₂ kaitinant 700 °C temperatūroje, 5 dienas susidaro GdB₅O₉. Sintezė vyksta pagal dvi reakcijos lygtis:



Gautas produktas miltelių pavidalu analizuojamas Rentgeno spindulių difrakcinės analizės (XRD) tyrimu. Nustatyta, kad gautas vienfazis GdB₅O₉ junginys, kurio erdvinė grupė yra *I4₁/acd* ir XRD duomenys pateikti 1 pav.



1 pav. Gautų kristalų Rentgeno spindulių difrakcinės analizės duomenys: a) $\text{H}_3\text{GdB}_6\text{O}_{12}$; b) GdB_5O_9 [15]

Tačiau, GdB_5O_9 nėra stabilus aukštesnėse temperatūrose; toliau kaitinant $900\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje, susidaro gadolinio metaboratai ir kitos nežinomos fazės. Todėl, šis junginys negali būti sintetinamas tradiciniu aukštos temperatūros kietafazės reakcijos būdu.

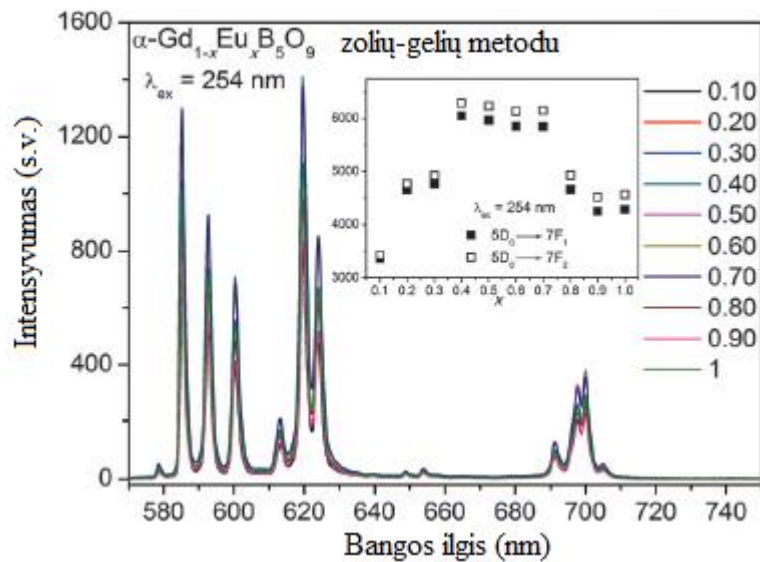
Taip pat, straipsnyje [8] aprašoma $\alpha\text{-LnB}_5\text{O}_9$ ir $\beta\text{-LnB}_5\text{O}_9$ (izostruktūrinė GdB_5O_9) sintezė: atitinkamai kaitinant hidratuotus RE poliboratus $850\text{ }^\circ\text{C}$ ir $700\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje 2 dienas.

[9] straipsnyje, taip pat, minima sintezė terminio skaidymo būdu, $\text{Sm}_{1-x}\text{Eu}_x[\text{B}_9\text{O}_{13}(\text{OH})_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$ ir $\text{Gd}_{1-x}\text{Eu}_x[\text{B}_6\text{O}_9(\text{OH})_3]$ kaitinant 10 val.

1.3.2. Zolių-gelių metodas

GdB_5O_9 poliboratu, legiruotų skirtingomis Ce^{3+} ir Tb^{3+} koncentracijomis, sintezė aprašoma straipsnyje [9]. Sintezė vykdoma zolių-gelių metodu, stochiometriškai atsveriant Gd_2O_3 , Tb_4O_7 (arba $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$) ir ištirpinant konc. HNO_3 vandeniniame tirpale, pridedant atitinkamą kiekį citrinos rūgšties bei distiliuoto vandens ir kaitinant kol išgaruos visas vanduo ir susiformuos skaidrus, homogeniškas zolis. Gautas zolis krosnyje kaitinamas 80 , 120 ir $180\text{ }^\circ\text{C}$ 5 val. Po to, gautas produktas kaitinamas $550\text{ }^\circ\text{C}$ 15 val. ir $670\text{ }^\circ\text{C}$ 10 val. Remiantis XRD analizės duomenimis, buvo nustatyta, kad susintetinti junginiai yra vienfaziai.

Pagal [7] straipsnį zolių-gelių metodu taip pat buvo susintetintas $\alpha\text{-Gd}_{1-x}\text{Eu}_x\text{B}_5\text{O}_9$, pradinėmis medžiagomis naudojant Ln_2O_3 ir H_3BO_3 . Susintetintam junginiui buvo atlikti optinių savybių tyrimai. 2 pav. emisijos spektre matomos smailės, kurios priskiriamos elektronų perėjimui tarp lygmenų: $579\text{ nm } ^2\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ (vienguba smailė), $582\text{-}605\text{ nm } ^2\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ (trys aštrios atskiros smailės), $610\text{-}630\text{ nm } ^2\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ (taip pat trys smailės, savo intensyvumu panašios į $^2\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ perėjimą) ir $685\text{-}710\text{ nm } ^2\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ (turi keturias pagrindines smailes).



2 pav. $\alpha\text{-Gd}_{1-x}\text{Eu}_x\text{B}_5\text{O}_9$ junginio emisijos spektras ($\lambda_{\text{ex}} = 254 \text{ nm}$) [7]

1.3.3. LnB_5O_9 sintezė tirpalo sudeginimo technika

Straipsnyje [10] aprašoma LnB_5O_9 sintezė tirpalo sudeginimo technika. Stechiometriškai atsveriamos medžiagos: H_3BO_3 , NH_4NO_3 , urėja ($\text{NH}_2\text{-CO-NH}_2$) ir La_2O_3 , Gd_2O_3 , Eu_2O_3 , Pr_2O_3 oksidai. Medžiagos sumaišomos grūstuvėje pridėdant šiek tiek distiliuoto vandens. Vandeningas tirpalas kaitinamas maždaug $90 \text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje, kol išgaruoja vanduo ir po to kaitinamas $550 \pm 10 \text{ }^\circ\text{C}$. Tirpalas užverda, putoja ir užsidega. Visas sudeginimo metodas trunka apie 5 min. Gauti milteliai išdeginami $750 \text{ }^\circ\text{C}$ apie 90 min., atvėsinami iki kambario temperatūros ir analizuojami XRD tyrimu. Gautas vienfazis LnB_5O_9 junginys, kurio erdvinė grupė $P2_1/c$.

RE boratai paruošti švelniomis sąlygomis turi didelius poliboratų anijonus, kurie atskiria RE katijonus [7]. Kaitinant hidratuotus poliboratus tam tikroje temperatūroje, galima susintetinti bevandenius boratus. Pvz.: $\alpha\text{-LnB}_5\text{O}_9$ ($\text{Ln} = \text{Pr-Eu}$) pirmą kartą buvo paruošti $\text{H}_3\text{LnB}_6\text{O}_{12}$ kaitinant $670\text{-}700 \text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje 5 dienas. [7, 14] straipsniuose $\alpha\text{-Gd}_{1-x}\text{Eu}_x\text{B}_5\text{O}_9$ buvo susintetintas ne tik iš $\text{Gd}_{1-x}\text{Eu}_x[\text{B}_6\text{O}_9(\text{OH})_3]$ ($x = 0\text{-}1$) terminio skaidymo metodu, bet ir tiesiogiai zolių-gelių metodu, naudojant Ln_2O_3 ir H_3BO_3 kaip pradines medžiagas [7].

$\text{Ln}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{RE}$) sistemoje buvo identifikuoti tik trys boratų tipo junginiai: oksiboratai, ortoboratai ir metaboratai, naudojant tradicines kietafazės aukštos temperatūros reakcijas [8, 9, 11, 14, 16]. Viena iš to priežasčių galėjo būti, kad RE poliboratai, turtingi boru, gali būti nestabilūs aukštoje temperatūroje. Kita priežastis šiai situacijai – galimybė poliboratams formuoti stikliškašias fazes aukštoje temperatūroje [8].

Pastaruosius kelis dešimtmečius, norėdami išspręsti šią problemą, mokslininkai sukūrė keletą naujų sintezės metodų, įskaitant kietafazės reakcijas, aukšto slėgio, hidroterminio bei zolių-gelių sintezės metodus [11]. Priešingai, hidratuoti RE poliboratai buvo paruošti hidroterminiu metodu.

Hidratuoti poliboratai buvo naudojami kaip pradinės medžiagos, kurios paverčiamos į naujos rūšies bevandenius boratus terminiu skaidymu, atitinkamomis sąlygomis [9]. Šis būdas buvo taikomas kaip nenutrūkstamas bandymas plėsti žinias apie naujus ir įdomius RE poliboratus [8, 16]. Nauji pentaboratai, oktaboratai ir nonaboratai, susiję sluoksniuotomis struktūromis, buvo gauti šiek tiek skirtingomis reakcijos sąlygomis [8]. Terminis skilimas šių hidratuotų poliboratų davė dviejų skirtingų tipų bevandenius pentaboratus, t.y. α ir β polimorfinius LnB_5O_9 , atitinkamai priklausančius nuo RE katijonų dydžio [8, 9]. Buvo įrodyta, kad šie pentaboratai, legiruoti su tam tikrais aktyviaisiais (lantanoidais) pasižymi išskirtinėmis liuminescencinėmis savybėmis [16]. Taip pat įrodyta, kad $\alpha\text{-LnB}_5\text{O}_9$ ($\text{Ln} = \text{Sm}$ ar Gd) yra išskirtinė fosforinė medžiaga, todėl toliau buvo analizuojamas ir kitas pentaboratas – $\beta\text{-LnB}_5\text{O}_9$, su dideliu RE katijonu. Nors ir su tuo pačiu santykiu Ln/B formulėje, α ir $\beta\text{-LnB}_5\text{O}_9$ duoda skirtingų tipų struktūras, kurių erdvinės grupės atitinkamai yra I_1/acd ir $P2_1/c$ [8, 11].

Kietafazės reakcijos metodas turi keletą trūkumų: didelė temperatūra (>1200 °C); ilgas reakcijos laikas; didelis energijos vartojimas; gaunamos nehomogeniškos fosforo dalelės bei netolygus dalelių dydžio pasiskirstymas. Aišku, zolių-gelių ir hidroterminis metodas taip pat turi trūkumų, pvz.: komplekso susidarymas bei ilgas paruošimo ciklas (kartais kelios dienos) [17]. Tačiau, zolių-gelių sintezės metodas yra paprastas, gana pigus, universalus procesas paruošti įvairių komponentų kristalinius metalo oksidus. Taip pat, šis metodas turi daug privalumų, tokių kaip geras homogeniškumas, žema sintezės temperatūra, geresnė ir tolygesnė dalelės morfologija bei siauras dalelės dydžio pasiskirstymas [18, 19].

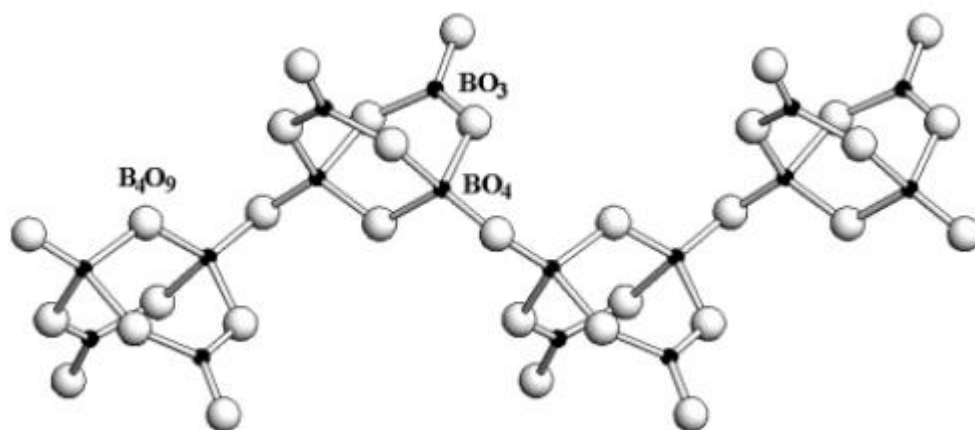
1.4. GdB_5O_9 kristalinė struktūra

Visi lantanoidai panašūs savo chemine sudėtimi, todėl yra gana sudėtingas jų atskyrimas [3]. Nustatant cheminę elgseną viena iš svarbiausių savybių – katijono dydis. Didėjant atominiam skaičiui, mažėja lantanoido katijono dydis [1].

Norint gauti aukštos kokybės prietaisus reikia sukurti vienodo dydžio ir formos fosforines medžiagas su geru cheminiu stabilumu bei aukštu liuminescenciniu efektyvumu [20]. Struktūrinė boratų chemija yra charakterizuojama kaip atskirų ir sujungtų BO_3 ir BO_4 grupių visuma. Didesnė galimybė suformuoti poliboratus, kai mažiname katijonų valentingumą. Gali būti paruošti stabilūs, įvairių struktūrų poliboratai, turintys I ir II valentingumo katijonus. Kita vertus RE boratai dažnai susideda iš izoliuotų boratų anijonų (BO_3 arba BO_4) [15]. Boratai formuoja gerą skaičių junginių, turinčių skirtingas struktūras. Unikali boratų kristalinė struktūra nulemia jų padidintą UV skaidrumą ir gerą nelineiškumą.

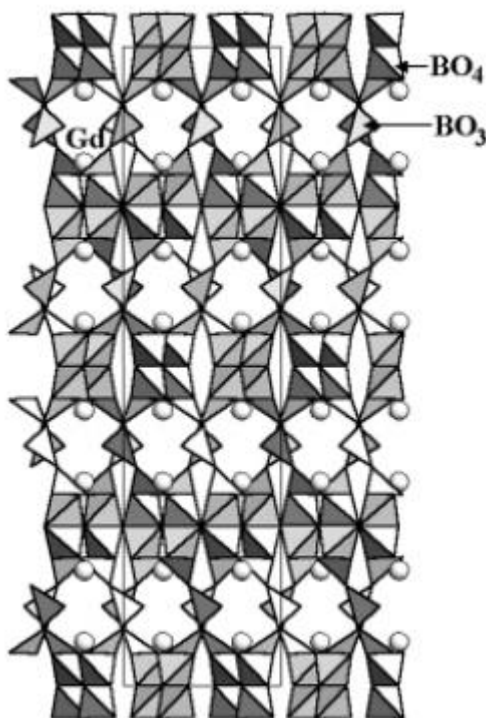
RE poliboratai su B_2O_3 junginiais pasižymi savo puikiu cheminiu ir terminiu stabilumu bei tvirtu boro-deguonies kovalentiniu ryšiu [10]. BO_3 ir BO_4 grupės yra pagrindiniai borato fragmentai

gadolinio pentaborato struktūroje. B_4O_9 yra bendra struktūrinė grupė daugelyje boratų, kurioje yra dvigubas, trijų narių žiedo mazgas, sudarytas iš dviejų BO_3 ir dviejų BO_4 grupių [14, 15]. 3 pav. galima pastebėti, kad B_4O_9 elementai, GdB_5O_9 struktūroje, yra susieti per galinį deguonį, formuojant viendimensinę grandinę (apie BO_4). Kiti du galiniai O atomai (apie BO_3) yra toliau prijungti į papildomą BO_3 grupę, formuojant tridimensinę (3D) sistemą.



3 pav. B_4O_9 grupės suformuotas viendimensinis ryšys GdB_5O_9 struktūroje [15]

4 pav. pavaizduota GdB_5O_9 kristalinė struktūra. Trikampiai ir tetraedrai simbolizuoja BO_3 ir BO_4 grupes, kurios yra sujungtos, formuojant 3D sistemą. Rutuliukai simbolizuoja Gd atomus, kurie užima tuščias ertmes [14, 15].



4 pav. GdB_5O_9 kristalinė struktūra [15]

3D sistema negali būti labai stabili dėl didelio RE (III) valentingumo, o aukštoje temperatūroje jis gali skilti į pavienius arba mažesnius boratus.

Bevandenis pentaboratas (LnB_5O_9) kristalizuojasi tetragoninėje struktūroje, kuri sudaryta iš B_4O_9 ir BO_3 . Aukštesnėje temperatūroje LnB_5O_9 suyra į metaboratus ($\text{Ln} = \text{Sm-Tb}$) ir ortoboratus ($\text{Ln} = \text{Dy-Er}$) [14]. Terminio skaidymo ir zolių-gelių metodais paruoštų mėginių kristalai yra plokšti lakštai su dažniausiai tokiu pačiu dalelių dydžiu.

Taigi, dalelių dydis yra nelemiamas veiksnys, bet yra labai tikėtina, kad granulių dydis labai paveikia liuminescencijos efektyvumą. Žinoma, kad struktūrinis defektas yra neigiamas veiksnys gerai medžiagų liuminescencijai. Apskritai, zolių-gelių metodas yra efektyviausias būdas paruošti aukštos kokybės raudonus fosforus su aktyvatoriaus homogenišku pasiskirstymu, geru kristališkumu ir morfologija [21].

1.5. Liuminescencinių medžiagų panaudojimas

Pastaraisiais metais, RE jonais legiruotos liuminescencinės medžiagos vis dažniau tiriamos, analizuojamos ir plačiai pritaikomos praktiškai dėl unikalių fizikinių ir cheminių savybių [13] bei dėl savo optinių savybių [22, 23].

Liuminescencinės medžiagos yra svarbios šiuolaikinėms technologijoms, dėl jų gebėjimo elektromagnetinę spinduliuotę (UV ir IR šviesą) paversti regimąja šviesa. Neseniai RE jonais legiruotų liuminescencinių medžiagų plėtra, pritraukė daugiau dėmesio dėl jų galimybės pritaikyti skirtingose optinių ekranų sistemose, nes RE jonų 4f elektronai yra ekranuoti išoriniais 5s ir 5p elektronais, o vidiniams 4f emisijos spektrams yra būdingos siauros linijos bei didelis spalvos grynumas [24].

Medžiagos legiruotos su trivalenčiais RE jonais (RE: Eu^{3+} , Sm^{3+} , Y^{3+} , Dy^{3+} ir t.t.) pritraukė nemažai susidomėjimo dėl jų fotoemisijos visame regimajame spektriniame intervale [25]. Liuminescencinės medžiagos, kurių sudėtyje yra RE jonų, yra taikomos konstruojant tranzistorius ir fosforines medžiagas. Be to, raudonojo spektro diapazono emisija praktiškai pritaikoma ir plazminių televizorių (PDPs) produkcijai [22].

Ryški fosforinių medžiagų liuminescencija lėmė platų panaudojimą naujos kartos apšvietimui ir ekranų prietaisams su geru terminiu ir cheminiu stabilumu bei naudojamų prietaisų saugumą [12, 25]. Taip pat, lantanoidų spektroskopija intensyviai tiriama dėl siaurų emisijos juostų, aukštos kvantinės išeigos ir ilgos liuminescencijos gyvavimo trukmės [26]. Liuminescencinės medžiagos gali paversti foto, chemines ar elektrines energijas į elektromagnetinį spinduliavimą ultravioletiniame, regimajame arba infraraudonajame diapazone [17].

RE pasižymi didele panaudojimo įvairove bei jie dažnai naudojami mažais kiekiais [1]. Fosforinių medžiagų moksliniai tyrimai yra nepaprastai svarbūs dėl jų panaudojimo naujoms

technologijoms. Taip pat, fosforinės medžiagos yra naudojamos televizijos, kompiuterių, mobiliųjų telefonų ekranuose, optiniuose stiprintuvuose bei pluoštuose, biocheminiuose tyrimuose, medicinos diagnozėms, skirtiems biomedicininiam tyrimams, perspektyviems baltą šviesą spinduliuojantiems diodams ir kt. [13, 17, 24]. Kadangi, liuminescencija yra kilusi iš vidinių jonų perėjimų, todėl lantanoidų jonai yra labai stabilūs ir idealūs lazerių pritaikyme [27]. RE jonais legiruotos lazerinės medžiagos parodo stiprias perspektyvas kvantinės informacijos saugojimo ir perdirbimo srityje bei biologiniam vaizdinimui [28].

Pastaraisiais metais, baltą šviesą skleidžiantys diodai (LED) tampa įprastų kaitinamųjų ir liuminescencinių lempų pakaitalu, kadangi jie turi nemažai privalumų:

- Palyginus ekologiški;
- Taupantys energiją;
- Turi geras elektrochemines savybes [12];
- Ilgas tarnavimo laikas;
- Patikimumas;
- Didelis liuminescencinis efektyvumas;
- Aukštas foto ir terminis stabilumas;
- Ryškumas.

Fosforinės medžiagos padarė didelę revoliuciją apšvietimo srityje ir dėl išvardytų privalumų sulaukė didelio susidomėjimo bei tapo puikiais kandidatais bendrame apšvietimo pritaikyme [13]. UV fosforinės medžiagos pasižymi optiniu stabilumu ir aukštu konversijos efektyvumu, todėl turi plačią pritaikymo galimybę [13, 29]. Vienfazės fosforinės medžiagos sužadinus UV diodu geba atlaikyti aukštą temperatūrą, tai leidžia vienu metu spinduliuoti raudoną, žalią ir mėlyną šviesą, kurios kombinacija sudaro baltą šviesą [13, 30]. Taigi, įdėta nemažai pastangų plėtojant vienfazius baltą šviesą skleidžiančius fosforinius baltus LED šviestukus [12].

1.6. Lantanoidų liuminescencinės savybės

15 elementų – nuo lantano iki lutecio yra vadinama lantanoidais [3]. Lantanoidai kartais vadinami retaisiais žemės elementais, toks pavadinimas atsirado dar XVIII amžiuje. Šių elementų grožis slypi tame, kad visi elementai panašūs savo cheminiu vaizdu, kiekvienas iš jų turi labai specifines fizikines savybes – spalva, liuminescencija ir atomo magnetinės savybės [31]. Jie iš esmės pasižymi geromis fotofizikinėmis savybėmis, kurios gali būti dar labiau sustiprintos, organines ar neorganines medžiagas legiruojant lantanoidų jonais [32].

Šiuo metu, šviesa yra viena iš patogiausių kryptų, kuriomis akimirksniu juda signalai ir lengvai pasiekia kompleksinius molekulinę sistemų vietas, kurios nėra pasiekiamos kitų molekulinę pernešėjų.

1888 m. vokiečių fizikas Eilhardt Wiedemann sugalvojo žodį „liuminescencija“, apibūdinantį šviesos emisiją, kuri nepriklauso nuo temperatūros kilimo. Liuminescencija turi gilią mitologiją. Senovės žmonės grožėjosi, kartu ir bijojo reiškinių, tokių kaip šiaurės pašvaistė, jūros šviesa, šviečiantys gyvūnai (skraidantys jonvabalai, švytintys kirminai) arba akmenys, žaibas bei švytinčios akys [23].

RE^{3+} liuminescencinės savybės labiausiai priklauso nuo jų neįprastos energijos lygmens struktūros. 4f vidinės konfigūracijos perėjimai į pirmą eilę yra draudžiami pagal Laporte taisyklę, todėl liuminescenciniai jutikliai yra naudojami absorbuoti ir efektyviai perduoti energiją RE jonams. Šis reiškinys yra raktas į ateities liuminescencinių medžiagų dizainą [33]. Kai RE jonai yra patalpinti centro simetriškoje vietoje, tada remiantis Laporte taisykle, yra galimas tik magnetinio dipolio perėjimas. Kitu atveju, jei RE^{3+} jonas okupuoja ne centro simetrinę vietą – galimi abu: magnetinio dipolio ir elektrinio dipolio perėjimai [34].

Lantanoidų jonai rodo trijų tipų elektroninius perėjimus: pirma – draudžiami ir silpni vidinės konfigūracijos f-f perėjimai, kurių absorbcijos koeficientai yra gana maži. Šie perėjimai yra gana siauri ir centrinė masė ligandų lauko skilimo juostos nedaug priklauso nuo jonų. Būtent todėl šie perėjimai yra lengvai atpažįstami ir dėl to lantanoidų jonai yra geri kandidatai optiniams davikliams gaminti [3]. Ln(III) jonų absorbcijos ir emisijos spektrai susideda iš smailių, siaurų juostų, atitinkančių f-f metalų jonų perėjimus [35]. Be to, dauguma jonų yra liuminescenciniai arba fluorescenciniai (pvz.: Pr^{3+} , Nd^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} , Tb^{3+}), arba fosforescenciniai (pvz.: oranžinis Sm^{3+} ; raudonas Eu^{3+} , Gd^{3+} , kuris skleidžia UV spinduliuotę; žalias Tb^{3+} ; geltonas Dy^{3+} ir mėlynas Tm^{3+}). Jų emisijos spalvos apima visą spektrą, nuo UV iki regimosios ir NIR spinduliuotės. Taip pat, jie paprastai yra labai gryni, todėl gali būti naudojami trichromatiniams fosforiniams apšvietimo tikslams. Iš visų lantanoidų yra tik du jonai, La^{3+} ir Lu^{3+} , kurie neturi f-f perėjimų ir nėra liuminescenciniai. Antrą rūšį perėjimų apima perėjimai į aukštesnį lygmenį, iš 4f elektronų į 5d orbitalę (f-d perėjimas). Šie perėjimai yra leidžiami ir platesni nei f-f perėjimai bei jų energija daugiausiai priklauso nuo metalo aplinkos, todėl kad 5d orbitalės yra išorinės ir tiesiogiai sąveikauja su ligando orbitalėmis. Trečios rūšies elektroninis perėjimas yra tiek ligando į metalą, tiek metalo į ligandą krūvio perdavimas. Šis perėjimas yra leidžiamas, tačiau jų energija yra didelė, todėl dažniausiai pastebimi tik Eu^{3+} ir Tb^{3+} (galbūt dar Sm^{3+} ir Tm^{3+}). Būtent šis tipas yra plačiai paplitęs [3]. Siekiant pagerinti fosforų liuminescencines savybes, į matricos struktūras yra įtraukiami lantanoidai [26].

1.7. Eu^{3+} jonų liuminescencija

1970 ir 1980 metais europis (Eu) buvo vienas iš pagrindinių produktų, duodančių raudoną spalvą spalvotuose televizoriuose [1]. Taip pat, europis buvo pirmasis lantanoidas tyrinėtas tirpale [36]. Papildomai Eu yra naudojamas įvairiame fosforinių medžiagų pritaikyme, įskaitant televizorius ir kompiuterių monitorius [1]. Europio jonai yra gerai žinomi ne tik dėl jo ryškios raudonai oranžinės šviesos emisijos, bet taip pat ir dėl optinių savybių priklausomybės nuo optiškai aktyvios legiruojamos matricos.

Gauti gryną raudoną šviesą yra ypač svarbu baltos šviesos diodų srityje (WLEDs) bei spalvotuose ekranuose [26]. Trivalenčio europio (Eu^{3+}) jonų fotofizikinės savybės yra bene labiausiai tiriamos iš visų lantanoidų jonų [7].

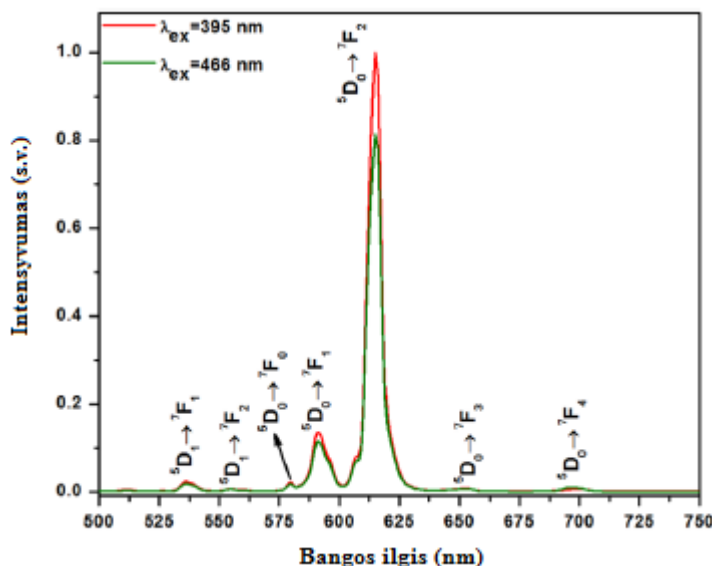
Sm^{3+} ir Dy^{3+} energijos tarpai tarp emisijos sužadintos būsenos ir pagrindinės būsenos atitinkamai yra 7400 cm^{-1} ir 7850 cm^{-1} , taip pat gerokai mažesni nei Eu^{3+} ir Tb^{3+} . Todėl šių jonų emisija stebima artimojoje IR srityje, tiek iš tiesiogiai sužadintos būsenos į emisijos būseną, tiek ir iš tarpmolekulinių energijos perdavimo būsenos nuo ligando tripletinių narių [35].

Kadangi, Eu^{3+} jonai negali būti efektyviai sužadinami UV šviesos, todėl yra ieškoma tinkama matrica, kuri šalia UV srities turi stiprią ir plačią krūvio pernešimo juostą bei galimybę perduoti energiją Eu^{3+} jonams [19].

Ypatinga svarba yra teikiama trivalenčiams gadolinio jonams, kurių sužadinimas į aukštos energijos būvį gali paversti į efektyvų energijos perdavimą iš Gd^{3+} į kitą lantanoido joną. Šie procesai gali reikšmingai lemti emisijos efektyvumo padidėjimą šviesos regimojoje srityje, įskaitant raudonąją liuminescenciją. Vadinasi, Gd^{3+} gali būti sėkmingai naudojami norint padidinti Eu^{3+} jonų raudonos spalvos emisijos charakteristikas. ${}^6\text{G}_j \rightarrow {}^6\text{P}_j$ emisija stebima matomojoje spektro dalyje ir ten yra keletas įmanomų ${}^6\text{G}_j$ skilimo variantų sužadintų būvių. Elektromagnetinis Gd^{3+} jonų spinduliavimas iš sužadinto ${}^6\text{G}_j$ lygmens, gaunamas oranžiniame/raudoname diapazone (560-640 nm intervale). Be to, Gd^{3+} jonų ${}^6\text{G}_j \rightarrow {}^6\text{P}_j$ emisija yra sunkiai išskiriama iš Eu^{3+} jonų ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_j$ perėjimų. Taip pat, šie perėjimai galimi ir NIR spektrinėje srityje apie 750 nm bangos ilgyje [22]. Gd^{3+} yra potencialus fosforas fluorescuojančiose lempose [23]. Gd^{3+} nėra plačiai naudojamas kaip liuminescencinis zondas bioanalizėse, nes jo liuminescencija trukdo emisijai arba absorbcijos procesams molekulinį kompleksų organinėse dalyse. Kita vertus, jis gali efektyviai perduoti energiją Eu^{3+} jonams. Vienas iš labiausiai nagrinėjamų energijos perėjimų yra $\text{Gd}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ dėl puikių persiklojimų tarp 4f energijos lygmens iš Gd^{3+} ir žymiai padidintų Eu^{3+} UV sužadinimo ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ perėjime. Todėl liuminescencijos stiprinimas lantanoidų jonais dėl sužadinimo kaitos yra akivaizdus pranašumas platesniam praktiniam pritaikymui [26].

Europis spinduliuoja šviesą, kurio emisija intensyviausia yra ties 595 ir 615 nm [36]. Eu^{3+} jonų emisijos energijos lygmens ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_j$ perėjimai ($j = 0-4$) stebimi 500-800 nm bangos ilgių intervale

ir gali būti priskirti: ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ (17195 cm^{-1}); 7F_1 (16875 cm^{-1}); 7F_2 (16190 cm^{-1}); 7F_3 (15040 cm^{-1}) ir 7F_4 (14215 cm^{-1}). 5 pav. pateiktas Eu^{3+} emisijos spektras, kuriame stebimi visi būdingi perėjimai.



5 pav. Eu^{3+} emisijos spektras [18]

Geriausia praktinė reikšmė gali būti priskirta oranžinei ($\lambda_{em} = 590 \text{ nm}$, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ perėjimas) ir raudonai ($\lambda_{em} = 611 \text{ nm}$, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ perėjimas) liuminescencijai [30]. Eu^{3+} jonų liuminescencija (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ perėjimas) buvo naudojama kaip raudonos spinduliuotės šaltinis. Literatūroje yra aprašytos emisijos smailės 614-622 nm bangos ilgyje, dažniausiai apie 615 nm ir keletas autorių tai priskyrė Eu^{3+} jonų ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ perėjimui [14, 19, 33].

Tarp lantanoidų jonų, Eu^{3+} jonais legiruotos liuminescencinių medžiagų optinės savybės, turi keletą privalumų:

- 1) Intensyvi raudona emisija;
- 2) Eu^{3+} jonai gali būti naudojami kaip bendras fotoluminescencinis zondas;
- 3) Būdingas magnetinio dipolio ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ perėjimas;
- 4) Padidėjęs ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ perėjimo jautrumas, gali duoti informacijos apie Eu^{3+} jonų vietos simetriją matricoje bei RE ligandų ryšių kovalentines savybes [18].

Apskritai, įvairus intensyvumas ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_j$ perėjimų remiasi vietine kristalų simetrija. Atsižvelgus į Judd-Ofelt teoriją, kai Eu^{3+} jonai užima gardelės vietą su inversijos centru, yra magnetinio dipolio perėjimas ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ (595 nm) su $\Delta J = 1$, būtų vyraujantis ir nejautrus kristalinio lauko aplinkai. Jei griežtai yra laikomasi šios taisyklės, tai gali būti stebima tik ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ perėjimas, o kiti perėjimai bus silpni [19].

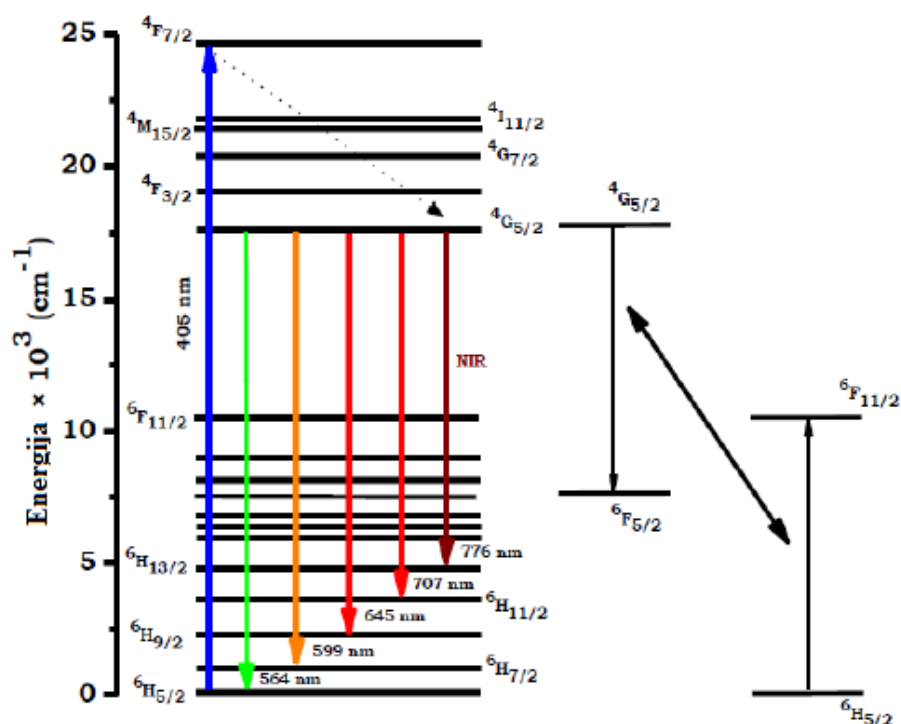
1.8. Sm³⁺ jonų liuminescencija

Samario(III) jonai yra vieni iš įdomiausių retųjų žemės elementų jonai analizuojant liuminescencijos savybes [37]. Daugelis mokslininkų nemažai dėmesio skyrė kai kuriems RE elementams, pvz.: terbiui ir europiui, tačiau žymiai mažiau dėmesio skyrė samariui, kuris gali absorbuoti UV ir skleisti raudoną šviesą. Dėl šios priežasties samaris yra naudojamas spalvų konversijose, „šilta“ balta šviesa spinduliuojančiuose dioduose ir spalvotuose ekranuose [38, 39]. Nors ir mažiau žinomi bei ištirti Sm³⁺ jonai, tačiau yra įdomūs spinduliuojantys lantanoidai, nes rodo regimąją liuminescenciją (raudoną, oranžinę spalvą) skirtinguose bangos ilgiuose nei europio(III) jonai (raudonos spalvos) arba terbio(III) (žalios spalvos) [40].

Sm³⁺ jonai yra puikiai tinkantys tyrinėjant energijos perdavimo procesus nuo žemiausio skleidžiančio lygmens $^4G_{5/2}$ bei turi santykinai aukštą kvantinį efektyvumą [37]. Sm³⁺ jonai pasižymi labai stipria fluorescencija ir yra svarbūs daugelyje liuminescencinių medžiagų [41]. Yra gerai žinoma, kad Sm³⁺ yra kaip aktyvatoriai įvairiose matricose, tokiose kaip RE oksidai, silikatai, volframatai, molibdatai ir fosfatai [30]. Sm³⁺ yra oranžinės-raudonos spalvos emisijos aktyvatorius daugeliui neorganinių matricų dėl jų $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_J$ ($J = 5/2, 7/2, 9/2$ ir $11/2$) perėjimų [29].

Legiruojant, Sm³⁺ koncentracija neturi jokio efekto spektrinėms savybėms, išskyrus, liuminescencinius intensyvumo pokyčius. Taigi, šių jonų f-f perėjimai yra silpnai veikiami kristalinio lauko [20, 30].

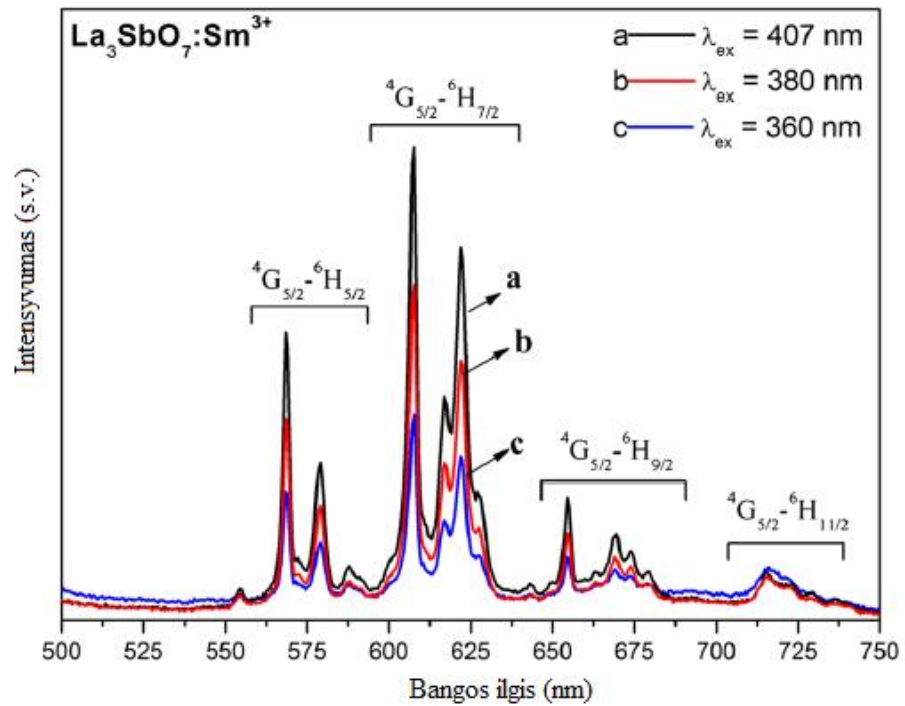
[20] straipsnyje pateiktame emisijos spektre yra stebimos emisijos smailės ties 563 nm ($^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{5/2}$), 600 nm ($^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{7/2}$), 645 nm ($^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{9/2}$), 704 nm ($^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{11/2}$), kai $\lambda_{ex} = 406$ nm. 6 pav. pateiktoje energijos lygmenų diagramoje, matome kokiuose bangos ilgiuose atitinka jiems būdingi perėjimai.



6 pav. Sm^{3+} jonų energijos lygmenų diagrama [2]

Intensyviausios smailės emisijos spektruose stebimos ties 600 ir 645 nm. Emisijos linijos apie 560 nm atsiranda dėl magnetinio dipolio (MD) perėjimų (${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{5/2}$), kai ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{9/2}$ perėjimas (apie 645 nm) atsiranda dėl elektrinio dipolio (ED) perėjimų. Lyginant šiuos perėjimus, elektrinio dipolio liuminescencijos intensyvumas yra didesnis nei magnetinio dipolio perėjimo, kuris rodo Sm^{3+} jonų užimtą vietą matricoje be inversijos simetrijos [30]. Šie perėjimai yra jautrūs kristalinio lauko simetrijai [20]. Kuo elektrinio dipolio perėjimo intensyvumas didesnis, tuo yra nesimetriškesnis kristalografines gardelės mazgas, kurį užima Sm^{3+} jonai [37]. RE trivalenčių jonų simetrijos vietos gali būti rastos iš ED ir MD intensyvumo santykio [20].

Taip pat, keliuose spektruose, stebimos tik trys emisijos juostos ties 560 nm, 600 nm ir 645 nm bangos ilgiais, atitinkančios ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{5/2}$, ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{7/2}$, ir ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{9/2}$ perėjimus [37-39].



7 pav. $\text{La}_3\text{SbO}_7:\text{Sm}^{3+}$ emisijos spektras [29]

Taigi, f-f perėjimų juostos atsiranda iš $^4G_{5/2}$ sužadintos būsenos į įvairius žemesnius energijos lygmenis 6H_J ($J = 5/2, 7/2, 9/2$ ir $11/2$) ir visa tai atsispindi 7 pav. emisijos spektre [20].

1.9. Pr^{3+} jonų liuminescencija

Periodinėje lentelėje trivalentis prazeodimio jonas (Pr^{3+}) yra antras lantanoidų serijoje. Jo konfigūracija yra $[\text{Xe}]4f^2$, kuris turi du 4f elektronus [4]. Tarp RE jonų, prazeodimio jonai turi daug galimų pritaikymų, atsižvelgiant į jo didelį skaičių absorbcijos juostų UV, regimojoje ir NIR srityje [42].

Iš įvairių RE jonų, Pr^{3+} buvo naudojamas kaip stiprus aktyvatorius kietojo kūno lazeriuose, apkonversijos pluošto lazeriuose, optiniuose stiprintuvuose, švytėjimo detektoriuose, fosforuose, hidrostatiuose slėgio jutikliuose ir optoelektronikos prietaisuose, ypač šviesolaidžio optinių ryšių sistemose, veikiančių su $1,3 \mu\text{m}$ spinduliuote [42-44].

Pr^{3+} naudojamas kaip aktyvatorius įvairioms matricoms gaminant fosforus ir gali būti naudojami skirtingų tipų šviesą spinduliuojančiuose prietaisuose [5]. VUV sužadinti fosforai gali būti naudojami naujos kartos lempoms arba dujų plazmos prietaisuose, būtent prazeodimis yra tinkamas šiam tikslui [45].

Pr^{3+} jonai pasižymi unikaliomis savybėmis, iš kurių viena iš jų yra gebėjimas efektyviai skleisti regimąją ir IR spinduliuotę, priklausomai nuo matricos, kurią legiruojuame ir jonų koncentracijos [5].

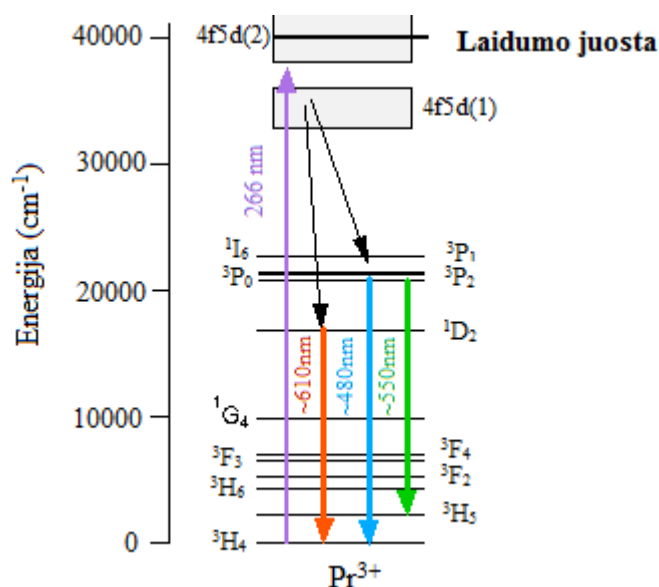
Taip pat, spinduliuoja tiek regimosios, tiek artimosios infraraudonosios spektro dalies diapazone ir dažnai yra kietų optinių medžiagų komponentai [23].

Pr^{3+} jonais legiruotos fosforinės medžiagos su pilna spalvos liuminescencija sukėlė didelį susidomėjimą, kadangi Pr^{3+} jonai parodo nemažai skirtingų emisijų, priklausančių nuo matricos, kurioje jie yra įtraukti, pvz.: raudona (iš $^1\text{D}_2$ lygmens), žalia (iš $^3\text{P}_0$ lygmens), mėlyna (iš $^1\text{S}_0$ lygmens) ir ultravioletinė (iš 4f-5d būsenos) [6]. Pr^{3+} turi du elektronus savo 4f sluoksnyje, kurie leidžia pakilti į termo simbolius (didėjančia tvarka, atitinkamas energijas) $^3\text{H}_{4,5,6}$; $^3\text{F}_{2,3,4}$; $^1\text{D}_2$; $^3\text{P}_{0,1,2}$; $^1\text{P}_6$ ir $^1\text{S}_0$ [46].

Pagal [47] literatūros duomenis, Pr^{3+} liuminescencija susijusi su $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$ ir $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_4$ (20500-20800 cm^{-1}) perėjimais. Pr^{3+} emisija 1320 nm bangos ilgyje žinoma dėl $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_5$ perėjimų. Taip pat, plati emisijos juosta yra stebima 1400-1550 nm intervale. Tačiau yra sunku nustatyti geriausią koncentraciją. Geriausias būdas gauti plačios juostos emisiją, tai atskirai naudojant legiruotą sistemą tik su Pr^{3+} jonais [43].

Pr^{3+} jonai, taip pat, pasižymi virš 100 % kvantinėmis išieigomis UV ir regimojoje spektro dalyje. Tai vyksta dėl fotonų emisijos ar kvantų suskaldymo, kai yra legiruotas į tinkamą matricą. Dėl to, šie jonai yra patrauklios legiruojančios medžiagos termografiniams fosforams. Norint sužadinti Pr^{3+} jonus į 4f5d lygmenį – naudojamas 266 nm sužadinimas [4].

Nuo 1960-ųjų metų pabaigos, dėl ankstyvo dažų lazerių prieinamumo, $^3\text{H}_4 \rightarrow ^1\text{D}_2$ perėjimo spektroskopijos savybės buvo plačiai išnagrinėtos, kurių bangos ilgio intervalas žinomas tarp 592 nm ir 610 nm, priklausomai nuo pagrindinės matricos medžiagos. $^3\text{P}_0$ lygmenų bangos ilgiai svyruoja tarp 478 nm ir 495 nm [46]. Trys emisijos juostos yra stebimos ties 484 nm, 550 nm ir 611 nm. Emisija 484 nm bangos ilgyje yra dėl $^3\text{P}_J \rightarrow ^3\text{H}_4$ perėjimų ($J = 0, 1, 2$); 550 nm – dėl $^3\text{P}_J \rightarrow ^3\text{H}_5$ perėjimų; raudonos emisijos smailės 610 nm – dėl $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$ perėjimų, tuo tarpu supanti emisija yra dėl $^3\text{P}_J \rightarrow ^3\text{H}_6$ ir $^3\text{P}_J \rightarrow ^3\text{F}_2$ perėjimų. Pradinis emisijos padidėjimas stebimas dėl neradiacinės relaksacijos proceso padidėjimo, kai temperatūra didėja nuo 4f5d ir $^3\text{P}_0$ lygmenų [4]. Visus šiuos perėjimus galime pastebėti energijos lygmenų schemeje, pateiktoje 8 pav.

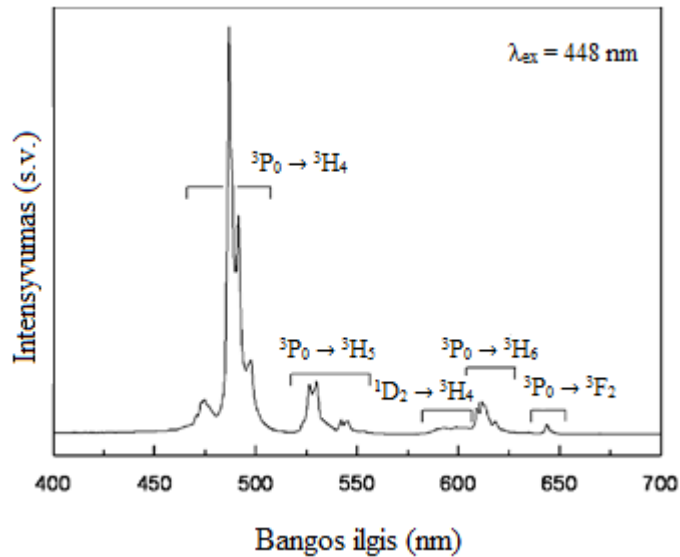


8 pav. Skirtingų Pr^{3+} jonų 4f perėjimų energijos lygmenys [4]

Pagal [48] straipsnį, esant 454 nm sužadimui ${}^3\text{P}_2$ lygmenyje, emisija atitinka ${}^3\text{P}_0$ ir ${}^3\text{P}_1$ lygmenis. Spektrai susideda iš linijų, atitinkančių šiuos perėjimus: ${}^3\text{P}_0 \rightarrow {}^3\text{H}_{4,5,6}$, ${}^3\text{P}_0 \rightarrow {}^3\text{F}_{2,3,4}$ ir ${}^3\text{P}_1 \rightarrow {}^3\text{H}_{4,5,6}$, ${}^3\text{P}_1 \rightarrow {}^3\text{F}_{2,3,4}$. Kai sužadinama 590 nm stebima ${}^1\text{D}_2 \rightarrow {}^3\text{H}_4$ ir ${}^1\text{D}_2 \rightarrow {}^3\text{H}_5$.

[43] straipsnyje tipiškos Pr^{3+} jonų emisijos linijos yra 523, 537, 604 ir 637 nm, kurios atitinka ${}^3\text{P}_1/{}^1\text{I}_6 \rightarrow {}^3\text{H}_5$, ${}^3\text{P}_0 \rightarrow {}^3\text{H}_5$, ${}^3\text{P}_0 \rightarrow {}^3\text{H}_6$ ir ${}^3\text{P}_0 \rightarrow {}^3\text{F}_2$ perėjimus. Intensyviausia smailė emisijos spektre stebima ties 604 nm.

Nors ${}^1\text{D}_2 \rightarrow {}^3\text{H}_4$ perėjimui būdingas spektras kilęs iš Pr^{3+} jonų f-f perėjimo, todėl geltona-oranžinė emisija yra silpnesnė. Skirtingi perėjimai iš skirtingų sužadintų būsenų į žemutinę būseną gali duoti skirtingas emisijos juostas. Silpniausia raudona emisija yra ${}^1\text{D}_2 \rightarrow {}^3\text{H}_4$ perėjimo [49]. Raudona ir NIR emisija stebima ties 477 nm, 612 nm, 652 nm, 711 nm ir 728 nm, kurios priklauso nuo ${}^3\text{P}_0 \rightarrow {}^3\text{H}_4$, ${}^1\text{D}_2 \rightarrow {}^3\text{H}_4$, ${}^3\text{P}_0 \rightarrow {}^3\text{F}_2$, ${}^1\text{D}_2 \rightarrow {}^3\text{H}_5$ ir ${}^3\text{P}_0 \rightarrow {}^3\text{F}_4$ perėjimų [5]. Sužadinus 448 nm bangos ilgyje, emisijos spektras susideda iš ${}^3\text{P}_0$ būsenos perėjimų į ${}^3\text{H}_{4,5,6}$ ir ${}^3\text{F}_2$ būsenas regimajame intervale atitinkamai apie 487, 530, 610 ir 644 nm. Taip pat, papildoma silpna smailė pastebėta apie 600 nm, atitinkantis ${}^1\text{D}_2 \rightarrow {}^3\text{H}_4$ perėjimą [6]. Šiuos perėjimus simbolizuoja emisijos spektras pateiktas 9 pav., kai $\lambda_{\text{ex}} = 448$ nm.



9 pav. Emisijos spektras ($\lambda_{\text{ex}} = 448 \text{ nm}$) [6]

[34] literatūros šaltinyje pateikiamas emisijos spektras, kuris simbolizuoja aštriausias Pr^{3+} emisijos smailes ties 489, 499, 532, 615 ir 653 nm, esant 238 nm sužadimui. Smailė skyla į dvi smailes: 489 nm ir 499 nm, dėl kristalinio lauko sąveikos, kuri yra priskiriama ${}^3\text{P}_0 \rightarrow {}^3\text{H}_4$ perėjimui. Kitos trys smailės priskiriamos šiems perėjimams: ${}^3\text{P}_0 \rightarrow {}^3\text{H}_5$, ${}^1\text{D}_2 \rightarrow {}^3\text{H}_4$ arba ${}^3\text{P}_0 \rightarrow {}^3\text{H}_6$ ir ${}^3\text{P}_0 \rightarrow {}^3\text{F}_2$ [50]. [51] literatūros šaltinyje stebimos 7 emisijos juostos, esančios ties 530, 594, 612, 645, 680, 703 ir 728 nm, kuriose fiksuojami šie perėjimai: ${}^3\text{P}_0 \rightarrow {}^3\text{H}_5$, ${}^1\text{D}_2 \rightarrow {}^3\text{H}_4$, ${}^3\text{P}_0 \rightarrow {}^3\text{H}_6$, ${}^3\text{P}_0 \rightarrow {}^3\text{F}_2$, ${}^3\text{P}_1 \rightarrow {}^3\text{F}_3$, ${}^3\text{P}_0 \rightarrow {}^3\text{F}_3$ ir ${}^3\text{P}_0 \rightarrow {}^3\text{F}_4$.

2. EKSPERIMENTINĖ DALIS

2.1. Reagentai

Azoto rūgštis (Eurochemicals)

HNO_3 (65 %), $M_r = 63,01 \text{ g/mol}$, $T_{\text{vir}} = 83 \text{ }^\circ\text{C}$, $\rho = 1,51 \text{ g/cm}^3$;

Boro rūgštis (Eurochemicals)

H_3BO_3 (an.gr.), $M_r = 61,83 \text{ g/mol}$, $T_{\text{lyd}} = 170,9 \text{ }^\circ\text{C}$, $\rho = 1,44 \text{ g/cm}^3$;

Citrinų rūgštis (Eurochemicals)

$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (an.gr.), $M_r = 210,14 \text{ g/mol}$, $T_{\text{lyd}} = 356 - 367 \text{ }^\circ\text{C}$, $\rho = 1,5 \text{ g/cm}^3$;

Europio(III) oksidas (Tailorlux)

Eu_2O_3 (99,99 %), $M_r = 351,93 \text{ g/mol}$, $T_{\text{lyd}} = 2350 \text{ }^\circ\text{C}$, $\rho = 7,40 \text{ g/cm}^3$;

Gadolinio(III) oksidas (Tailorlux)

Gd_2O_3 (99,99 %), $M_r = 362,50 \text{ g/mol}$, $T_{\text{lyd}} = 2420 \text{ }^\circ\text{C}$, $\rho = 7,07 \text{ g/cm}^3$;

Prazeodimio(III,IV) oksidas (Tailorlux)

Pr_6O_{11} (99,99 %), $M_r = 1021,43 \text{ g/mol}$, $T_{\text{lyd}} = 2183 \text{ }^\circ\text{C}$, $\rho = 6,5 \text{ g/cm}^3$;

Samario(III) oksidas (Tailorlux)

Sm_2O_3 (99,99 %), $M_r = 348,72 \text{ g/mol}$, $T_{\text{lyd}} = 2335 \text{ }^\circ\text{C}$, $\rho = 8,347 \text{ g/cm}^3$;

Vyno rūgštis (Eurochemicals)

$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ (an.gr.), $M_r = 150,09 \text{ g/mol}$, $T_{\text{lyd}} = 171 - 174 \text{ }^\circ\text{C}$, $\rho = 1,79 \text{ g/cm}^3$.

2.2. GdB_5O_9 zolių-gelių sintezės metodas

Pasirinktieji GdB_5O_9 , GdB_5O_9 : Eu^{3+} , GdB_5O_9 : Sm^{3+} , GdB_5O_9 : Pr^{3+} (1 %, 2,5 %, 5 %, 10 %, 25 %, 50 %, 75 %, 100 %) junginiai sintetunami zolių-gelių metodu. Stechiometriškai atsveriamos pradinės medžiagos: $\text{Gd}_2\text{O}_3/\text{Eu}_2\text{O}_3/\text{Sm}_2\text{O}_3/\text{Pr}_6\text{O}_{11}$, H_3BO_3 (5 % perteklius, kad būtų kompensuotas išgaravęs boro oksidas aukštoje temperatūroje) ir citrinų rūgštis/vyno rūgštis (santykiu 1:2). Kiekvienu atveju mišinio masė 2 g. Pirmiausia, kaitinant ir maišant, ištirpinamas Gd_2O_3 konc. HNO_3 vandeniniame tirpale, po to suberiamos likusios medžiagos ir maišoma tol, kol išgaruoja visas vanduo. Skaidrus susiformavęs homogeniškas zolis toliau dedamas į mufelinę krosnį $150 \text{ }^\circ\text{C}$ – 10 val. Gautas produktas sutrinamas agatiniame grūstuvėlyje ir kaitinamas mufelinėje krosnyje $550 \text{ }^\circ\text{C}$ – 10 val. Po to, gautas produktas vėl sutrinamas ir kaitinamas $670 \text{ }^\circ\text{C}$ – 10 val.

2.3. Tyrimų aparatūra

2.3.1. Rentgeno spindulių difraktometras

Rentgeno spindulių difraktogramų tyrimai buvo atlikti Rigaku Miniflex II difraktometru, įrengtu su vario anodu, naudojant Cu K α spinduliuotę. Šis difraktometras naudoja Bragg-Brentano ($\theta/2\theta$) konfigūraciją. Duomenys buvo renkami 2θ ruože nuo 10° iki 80° . Matavimo žingsnio dydis $0,02^\circ$, matavimo greitis $5^\circ/\text{min}$.

2.3.2. SEM analizė

Susintetintų pentaboratų morfologiniams tyrimams buvo naudojamas Hitachi TM 3000 skenuojantis mikroskopas, kurio greitinančioji įtampa 15 kV. Prieš matavimą pentaboratas sutrinamas į miltukus.

2.3.3. UV/VIS spektroskopija

Tyrimai buvo atlikti naudojant Edinburgh Instruments FLS980 spektrometrą. Susintetintų mėginių atspindžio spektrai tirti UV/VIS srityje. Spektrometro šviesos šaltinis – 450 W Xe lempa, taip pat, įrengti dvigubi sužadavimo ir emisijos monochromatoriai DTMD302. Atspindžio spektrai buvo matuojami nuo 250 iki 800 nm, matavimo žingsnis 0,5 nm, integravimo laikas Eu^{3+} ir Sm^{3+} jonais legiruočių medžiagų - 0,4 s, o Pr^{3+} - 0,1 s, Eu^{3+} : $\Delta\lambda_{\text{ex}} = 5 \text{ nm}$, $\Delta\lambda_{\text{em}} = 0,08 \text{ nm}$, o Sm^{3+} ir Pr^{3+} : $\Delta\lambda_{\text{ex}} = 4,4 \text{ nm}$, $\Delta\lambda_{\text{em}} = 0,12 \text{ nm}$.

Eu^{3+} , Sm^{3+} ir Pr^{3+} jonais legiruočių mėginių sužadavimo ir emisijos spektrai buvo tiriami UV/VIS srityje. Spektrai buvo užrašomi naudojant tą patį Edinburgh Instruments FLS980 spektrometrą.

Eu^{3+} jonais legiruočių mėginių prietaiso matavimų nustatymai: sužadavimo spektrai buvo matuojami nuo 250 iki 610 nm, matavimo žingsnis 0,5 nm, integravimo laikas 0,20 s, $\Delta\lambda_{\text{ex}} = 0,25 \text{ nm}$, $\Delta\lambda_{\text{em}} = 0,75 \text{ nm}$. Emisijos spektrai buvo matuojami nuo 500 iki 800 nm, matavimo žingsnis 0,5 nm, integravimo laikas 0,20 s, $\Delta\lambda_{\text{ex}} = 0,80 \text{ nm}$, $\Delta\lambda_{\text{em}} = 0,25 \text{ nm}$.

Sm^{3+} jonais legiruočių mėginių prietaiso matavimų nustatymai: sužadavimo spektrai buvo matuojami nuo 250 iki 610 nm, matavimo žingsnis 0,5 nm, integravimo laikas 0,20 s, $\Delta\lambda_{\text{ex}} = 0,50 \text{ nm}$, $\Delta\lambda_{\text{em}} = 5,0 \text{ nm}$. Emisijos spektrai buvo matuojami nuo 500 iki 800 nm, matavimo žingsnis 0,5 nm, integravimo laikas 0,20 s, $\Delta\lambda_{\text{ex}} = 5,0 \text{ nm}$, $\Delta\lambda_{\text{em}} = 0,50 \text{ nm}$.

Pr^{3+} jonais legiruočių mėginių prietaiso matavimų nustatymai: sužadavimo spektrai buvo matuojami nuo 250 iki 610 nm, matavimo žingsnis 0,5 nm, integravimo laikas 0,40 s, $\Delta\lambda_{\text{ex}} = 0,75 \text{ nm}$, $\Delta\lambda_{\text{em}} = 6,0 \text{ nm}$. Emisijos spektrai buvo matuojami nuo 500 iki 800 nm, matavimo žingsnis 0,5 nm, integravimo laikas 0,40 s, $\Delta\lambda_{\text{ex}} = 6,0 \text{ nm}$, $\Delta\lambda_{\text{em}} = 0,75 \text{ nm}$.

Taip pat, buvo ištirtas susintetintų medžiagų legiruočių europio ir samario jonais terminis gesimas (TQ). Matavimai buvo atlikti panaudojant kriostatą „MicrostatN“ iš „Oxford Instruments“

į spektrometro sistemą (skystas azotas buvo naudojamas kaip aušinimo skystis). Emisijos spektro priklausomybė nuo temperatūros buvo matuojama nuo 77 iki 500 K temperatūrų intervale, didinant kas 50 K. Eu^{3+} jonais legiruotų mėginių sužadinimo bangos ilgis naudotas $\lambda_{\text{ex}} = 394,5$ nm; Sm^{3+} jonais – $\lambda_{\text{ex}} = 400$ nm. Buvo nustatyti tokie parametrai: emisijos spektras buvo užrašomas nuo 500 iki 800 nm bangos ilgio intervale, $\Delta\lambda_{\text{ex}} = 5,0$ nm, $\Delta\lambda_{\text{em}} = 0,5$ nm, matavimo žingsnis 0,5 nm, integravimo laikas 0,4 s.

2.3.4. Liuminescencinės kinetikos matavimai

Eu^{3+} , Sm^{3+} , Pr^{3+} jonais legiruoto GdB_5O_9 junginio liuminescencijos gesimo matavimai buvo atlikti naudojant Edinburgh Instruments FLS980 spektrometrą. Sužadinimo šaltiniu naudota mikroimpulsų lempa $\mu\text{F}2$. Susintetinti GdB_5O_9 mėginiai, legiruoti Eu^{3+} jonais, buvo sužadinami $\lambda_{\text{ex}} = 394,5$ nm bangos ilgyje ($\lambda_{\text{em}} = 617,5$ nm), legiruoti Sm^{3+} jonais – sužadinami $\lambda_{\text{ex}} = 400$ nm bangos ilgyje ($\lambda_{\text{em}} = 597,5$ nm), legiruoti Pr^{3+} jonais – sužadinami $\lambda_{\text{ex}} = 445$ nm bangos ilgyje ($\lambda_{\text{em}} = 600$ nm).

2.3.5. $\text{TQ}_{1/2}$ skaičiavimai

$\text{TQ}_{1/2}$ vertė simbolizuoja temperatūrą, kai tiriamas mėginys praranda pusę savo emisijos efektyvumo. Susintetintų mėginių $\text{TQ}_{1/2}$ vertės yra apskaičiuojamos pagal Boltcmano pasiskirstymo lygtį:

$$y(x) = A_2 + \frac{A_1 - A_2}{1 + e^{(x - x_0)/dx}} \quad (1)$$

kur: $y(x)$ – normalizuota emisijos integralo vertė, duotame x ;

x – temperatūra;

A_1 – pradinė vertė (šiam darbe yra lygi 1);

A_2 – galutinė vertė (šiam darbe yra lygi 0);

x_0 – centrinis kreivės taškas, atitinkantis $\text{TQ}_{1/2}$ vertę ($x_0 = \text{TQ}_{1/2}$);

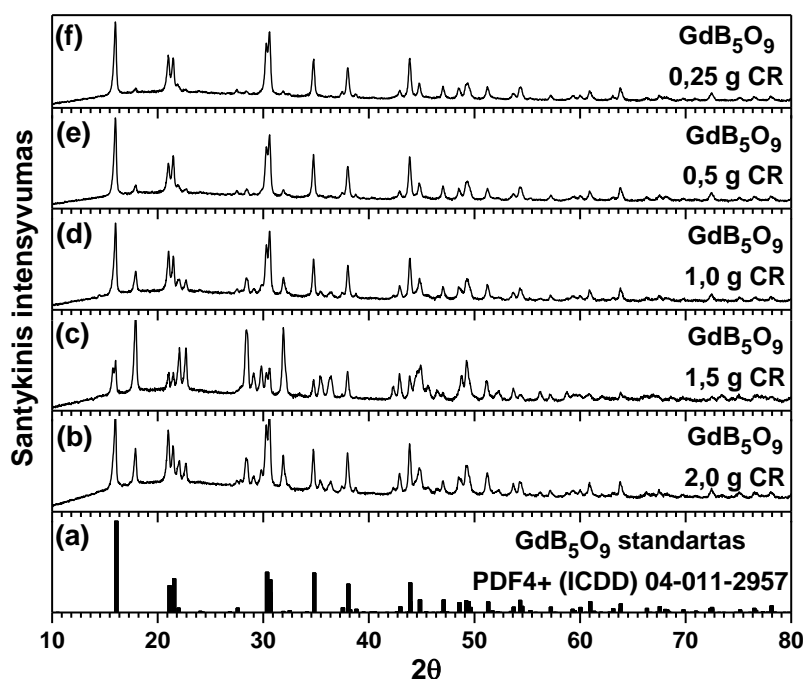
dx – x vertės pokytis.

Boltcmano pasiskirstymas buvo apskaičiuotas naudojant normalizuotos emisijos integralo vertės duomenis. Konstanta A_1 buvo nustatyta kaip žemiausia matuojamos temperatūros kinetinė konstanta, o A_2 vertė buvo nustatyta - 0.

3. DARBO REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS

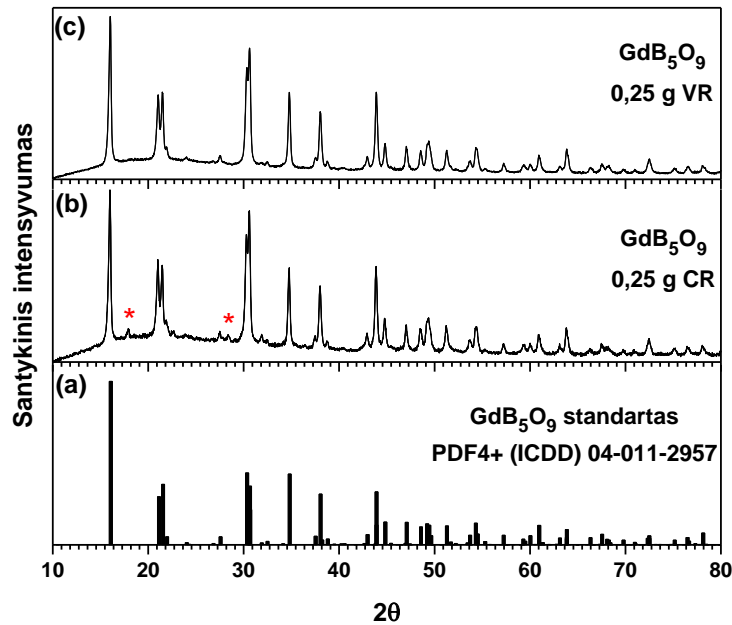
3.1. GdB_5O_9 matricos sintezė ir tyrimas

Šiame darbe GdB_5O_9 buvo susintetintas zolių-gelių metodu, parenkant optimaliausias sąlygas, pagal aprašytą metodiką (2.2.). Gauti milteliai buvo analizuojami Rentgeno spindulių difrakcine analize (XRD). Kadangi naudojant citrinų rūgštį (CR) (santykiu 1:2) buvo gavęsi juodi milteliai (iki galo nesudegusi CR) ir $Gd(BO_2)_3$, todėl toliau buvo bandyta susintetinti GdB_5O_9 mažinant tik citrinų rūgšties kiekį, nekeičiant kitų sąlygų. Buvo atliktos sintezės naudojant tokius citrinų rūgšties kiekius: 2,0; 1,5; 1,0; 0,5 ir 0,25 g. Gauti rezultatai yra stebimi 10 pav. pateiktoje difraktogramoje.



10 pav. Susintetino GdB_5O_9 Rentgeno spindulių difraktogramos, naudojant skirtingus citrinų rūgšties kiekius

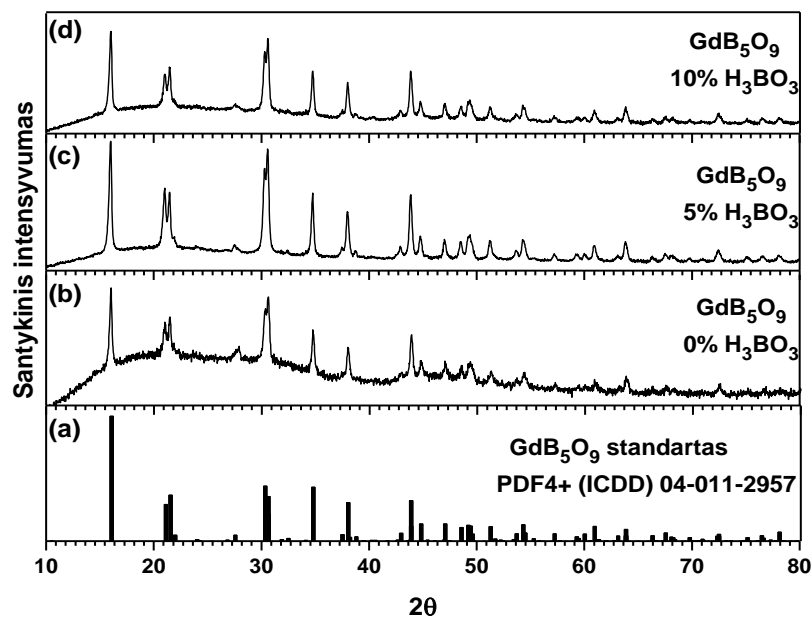
Remiantis difraktogramomis visais atvejais gavo vienfaziai $Gd(BO_2)_3$ junginiai – nuo juodos iki pilkos spalvos milteliai, išskyrus 10f pav. difraktogramoje, lyginant su Rentgeno spindulių difraktograma iš GdB_5O_9 standarto kristalografinių duomenų bazės (10a pav.) – susiformavo gadolinio pentaboratas, tačiau, taip pat susidarė pilkos spalvos milteliai. Darant prielaidą, kad citrinų rūgštis turi per daug anglies atomų ir susidaręs junginys ne visiškai sudega, buvo bandyta pakartoti analogiškas sintezes, vietoj citrinų rūgšties naudojant vyno rūgštį.



11 pav. Susintetino GdB_5O_9 Rentgeno spindulių difraktogramos, naudojant skirtingas rūgštis

Iš 11b pav. matome, kad naudojant citrinų rūgštį susidarė kelios pašalinės smailės, kurios pažymėtos raudonomis žvaigždutėmis, o naudojant vyno rūgštį – vienfazis GdB_5O_9 junginys (11c pav.). Be to, naudojant citrinų rūgštį susidarė pilkos spalvos milteliai, o naudojant vyno rūgštį – baltos spalvos milteliai. Todėl, toliau GdB_5O_9 junginiai buvo sintetinami naudojant vyno rūgštį.

Be to, tam, kad nustatyti kokią įtaką turi boro rūgšties perteklius gadolinio pentaborato susidarymui, buvo bandyta sintetinti junginį su skirtingais boro rūgšties pertekliais (be pertekliaus – 0 %; 5 %; 10 %).

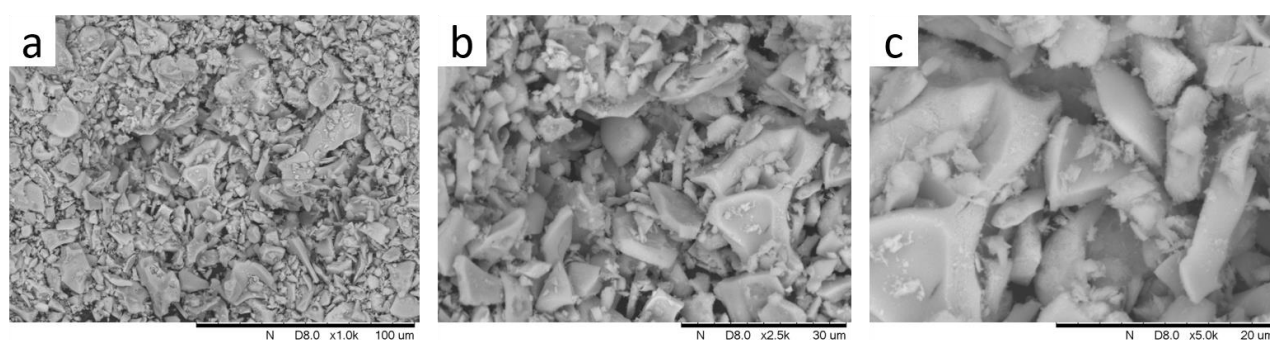


12 pav. Susintetinto junginio Rentgeno spindulių difraktogramos, esant skirtingiems H_3BO_3 pertekliams

Iš 12 pav. matyti, kad visais atvejais susiformuoja GdB_5O_9 , lyginant su Rentgeno spindulių difraktograma iš GdB_5O_9 standarto kristalografinių duomenų bazės. Gryniausias junginys susiformuoja esant 5 % boro rūgšties pertekliui.

Todėl, apibendrinant, remiantis XRD analize buvo parinktos optimaliausios sąlygos GdB_5O_9 sintezei. Nustatyta, kad tolimesnėms sintezėms bus naudojama 5 % boro rūgšties perteklius bei 0,25 g vyno rūgšties.

Skleidžiamuoju elektroniniu mikroskopu (SEM) buvo tiriamas zolių-gelių metodu susintetinto pentaborato dalelių dydis bei paviršiaus morfologija. Siekiant nustatyti susidariusių dalelių dydį bei formą nuotraukos darytos esant 1000, 2500 ir 5000 kartų priartinimui, kurios pateikiamos 13 pav.



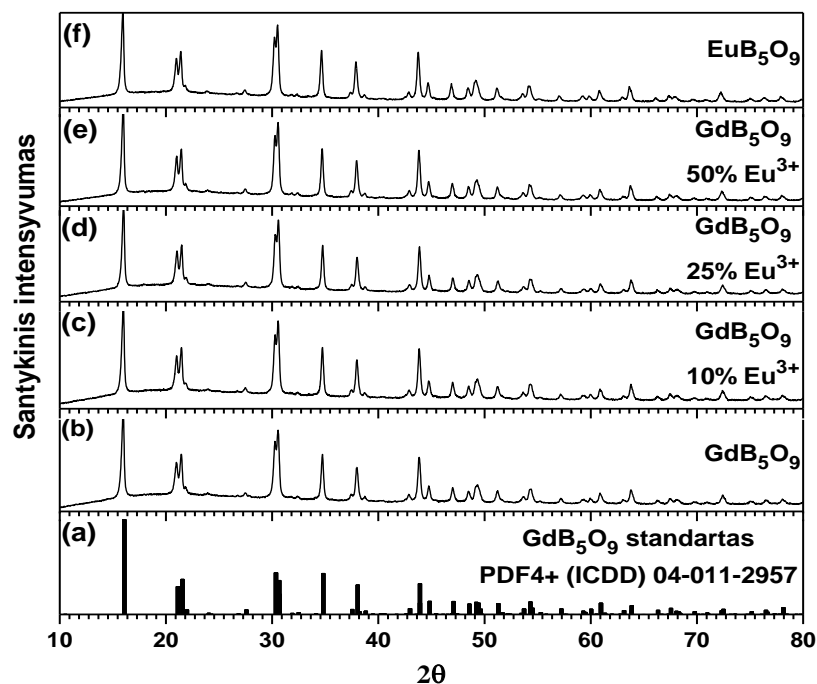
13 pav. GdB_5O_9 SEM nuotraukos esant skirtingiems didinimams: (a) x1000 kartų; (b) x2500 kartų; (c) x5000 kartų

Iš 13 pav. SEM nuotraukų matome, kad GdB_5O_9 kristalitai yra plokštuminiai, jų dydis yra nevienodas ir svyruoja intervale $\sim 1-20 \mu m$. Iš 13a pav. nuotraukos galime pastebėti, kad dalelės yra gana smulkios, tačiau yra ir stambesnių dalelių, kurių dydis gali siekti $\sim 30-40 \mu m$. Padidintoje 13c pav. nuotraukoje matome, kad dalelės yra lygios ir neturi porų.

3.2. $GdB_5O_9: Eu^{3+}$

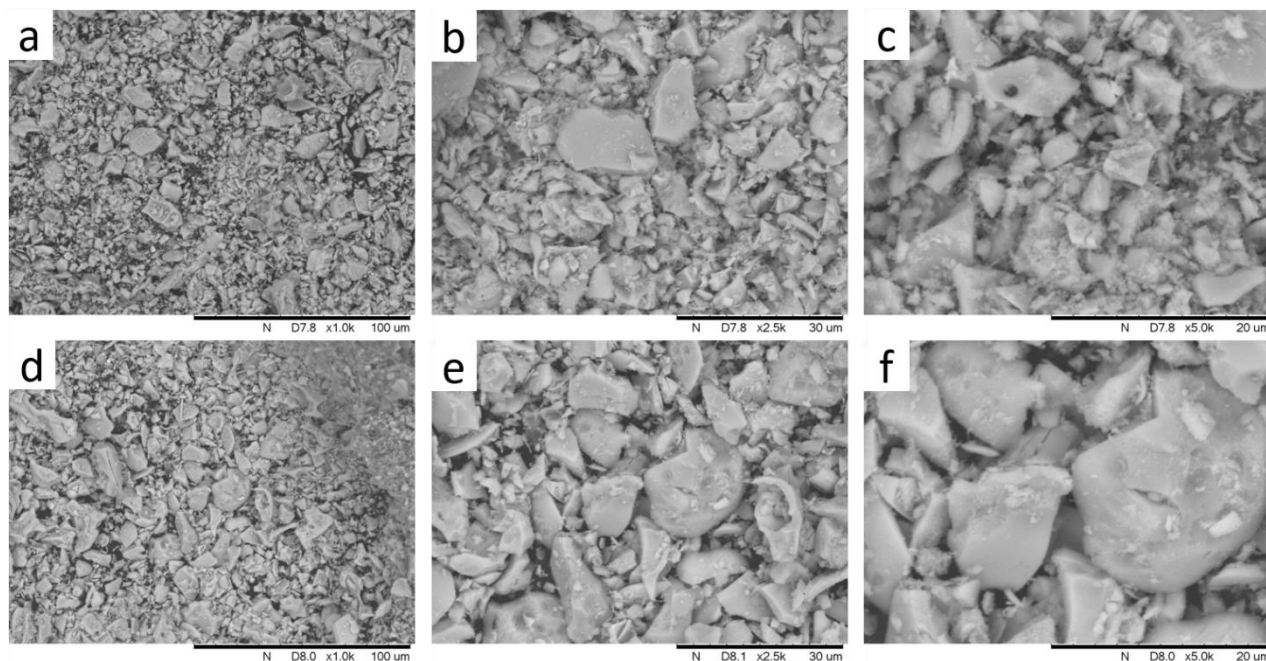
3.2.1. XRD ir SEM analizė

Parinkus optimaliausias sąlygas ir susintetinus gadolinio pentaboratą, toliau zolių-gelių metodu GdB_5O_9 buvo legiruojamas skirtingomis Eu^{3+} jonų koncentracijomis $GdB_5O_9: Eu^{3+}$ (1 %, 2,5 %, 5 %, 10 %, 25 %, 50 %, 75 %, 100 % Eu^{3+}). Atsvertos pradinės medžiagos buvo ištirpintos konc. HNO_3 vandeniniame tirpale ir kaitinamos $150^\circ C$, $550^\circ C$ ir $670^\circ C$ po 10 val. pagal aprašytą metodiką (2.2.). Visais atvejais buvo gauti vienfaziai junginiai. Tai pastebime 14 pav. Rentgeno spindulių difraktogramose, kuriose yra pavaizduoti gauti gryno gadolinio pentaborato bei legiruoto su 10 %, 25 %, 50 % ir 100 % Eu^{3+} jonais rezultatai, lyginant su Rentgeno spindulių difraktograma iš GdB_5O_9 standarto kristalografinių duomenų bazės.



14 pav. Legiruoto GdB_5O_9 : Eu^{3+} Rentgeno spindulių difraktogramos, naudojant skirtingas Eu^{3+} koncentracijas

GdB_5O_9 : Eu^{3+} morfologija buvo ištirta remiantis SEM nuotraukomis, kurios pavaizduotos 15 pav. Paveikslėliuose matome junginius, legiruotus su 50 % ir 100 % Eu^{3+} jonais, esant 1000, 2500 ir 5000 kartų padidinimui.

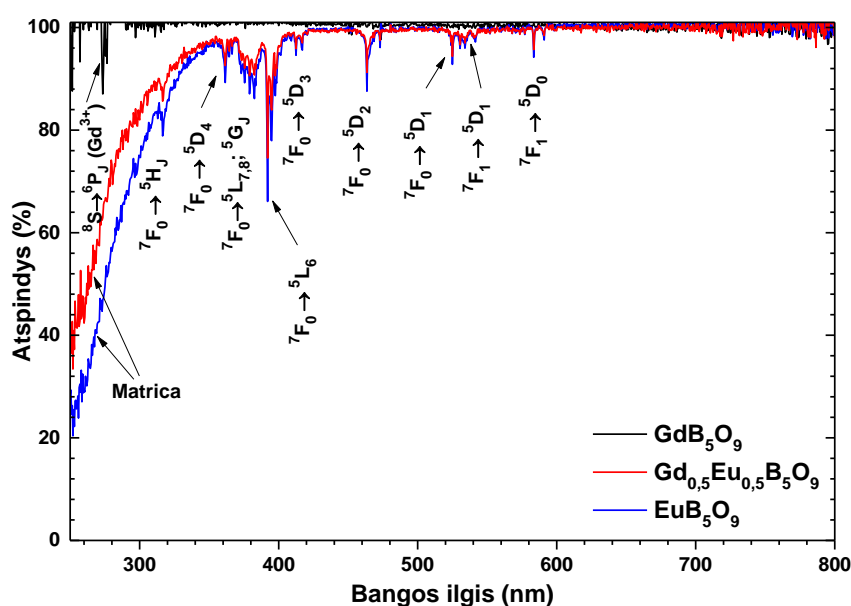


15 pav. GdB_5O_9 : Eu^{3+} SEM nuotraukos susintetintų su 50 % Eu^{3+} jonų koncentracija esant skirtingiems padidinimams: (a) x1000 kartų; (b) x2500 kartų; (c) x5000 kartų ir susintetintų su 100 % Eu^{3+} jonų koncentracija (d) x1000 kartų; (e) x2500 kartų; (f) x5000 kartų

SEM nuotraukose matome, kad susidarę kristalitai yra taip pat plokštuminiai, kaip ir nelegiruotame mėginyje. 50 % ir 100 % europio jonais legiruotų mėginių kristalitų vaizdas labai panašus, tik iš 5000 kartų padidinimo, šiek tiek matosi, kad susidaro didesnės ir taisyklingesnės formos dalelės. Susidariusios dalelės yra gana smulkios ir jų dydis svyruoja ~1-50 μm .

3.2.2. Optinės savybės

Susintetintų GdB_5O_9 junginių legiruotų Eu^{3+} jonais optinių savybių eksperimentiniai duomenys yra pateikiami šioje dalyje. Pirmiausia buvo ištirti serijos junginių atspindžio spektrai, kurie suteikia informacijos apie gautų junginių absorbuojamą šviesą.

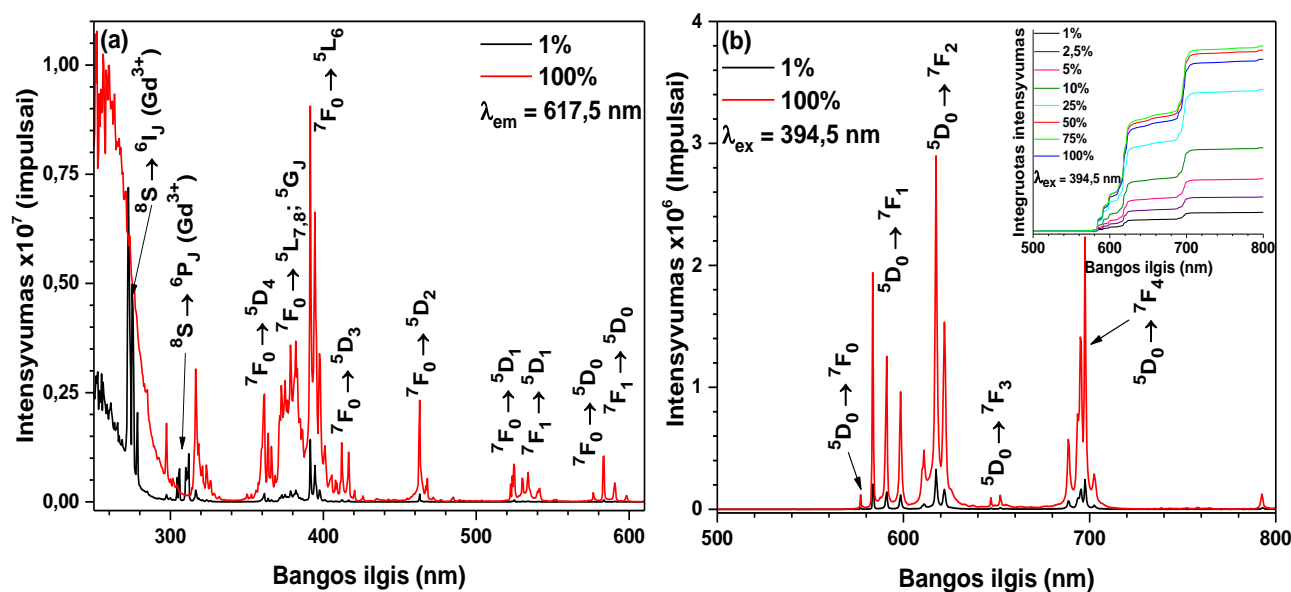


16 pav. GdB_5O_9 , $\text{Gd}_{0,5}\text{Eu}_{0,5}\text{B}_5\text{O}_9$ ir EuB_5O_9 atspindžio spektrai

Iš 16 pav. matome, kad GdB_5O_9 susintetinti junginiai legiruoti 50 % ir 100 % Eu^{3+} jonais yra labai panašūs ir beveik sutampa, išskyrus 250-320 nm srityje. Ši plati juosta priskiriama GdB_5O_9 matricos absorbcijai. 260-280 nm srityje yra stebima Gd^{3+} būdinga absorbcijos juosta ($^8\text{S} \rightarrow ^6\text{P}_j$). Kai visi Gd^{3+} jonai yra pakeičiami Eu^{3+} jonais, yra stipriausiai sugerama šviesa. Prie didesnių bangos ilgių yra stebimas beveik 100 % atspindys, tai rodo, kad susintetintos medžiagos yra labai geros kokybės. Taip pat kiekvienai smailei yra priskiriami energijos lygmenys, į kuriuos peršoka elektronas šviesos srauto sugėrimo metu. $\text{Gd}_{0,5}\text{Eu}_{0,5}\text{B}_5\text{O}_9$ ir EuB_5O_9 absorbcijos spektrai susideda iš Eu^{3+} būdingų absorbcijos linijų, atsirandančių iš $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{H}_j$, $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_j$, $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_j$ ir $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{G}_j$ perėjimų.

17 pav. yra pateikiami 1 % ir 100 % europio(III) jonais legiruoto GdB_5O_9 junginio sužadavimo (a) ir emisijos (b) spektrai. Sužadavimo spektrai buvo matuojami esant $\lambda_{\text{em}} = 617,5$ nm emisijos bangos ilgiui, kuris atitinka $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ perėjimą. Linijos ties 275 ir 315 nm yra priskiriamos $^8\text{S} \rightarrow ^6\text{I}_j$

ir $^8S \rightarrow ^6P_J$ perėjimams, būdingiems Gd^{3+} jonams. Kitos sužadavimo smailės yra aptinkamos 350-600 nm intervale, kurios atitinka vidinius $[Xe]4f^6 Eu^{3+}$ jonų elektronų perėjimus: $^7F_0 \rightarrow ^5D_4$, $^7F_0 \rightarrow ^5L_{7,8}$; 5G_J , $^7F_0 \rightarrow ^5L_6$, $^7F_0 \rightarrow ^5D_3$, $^7F_0 \rightarrow ^5D_2$, $^7F_0 \rightarrow ^5D_1$, $^7F_1 \rightarrow ^5D_1$, $^7F_0 \rightarrow ^5D_0$ ir $^7F_1 \rightarrow ^5D_0$.



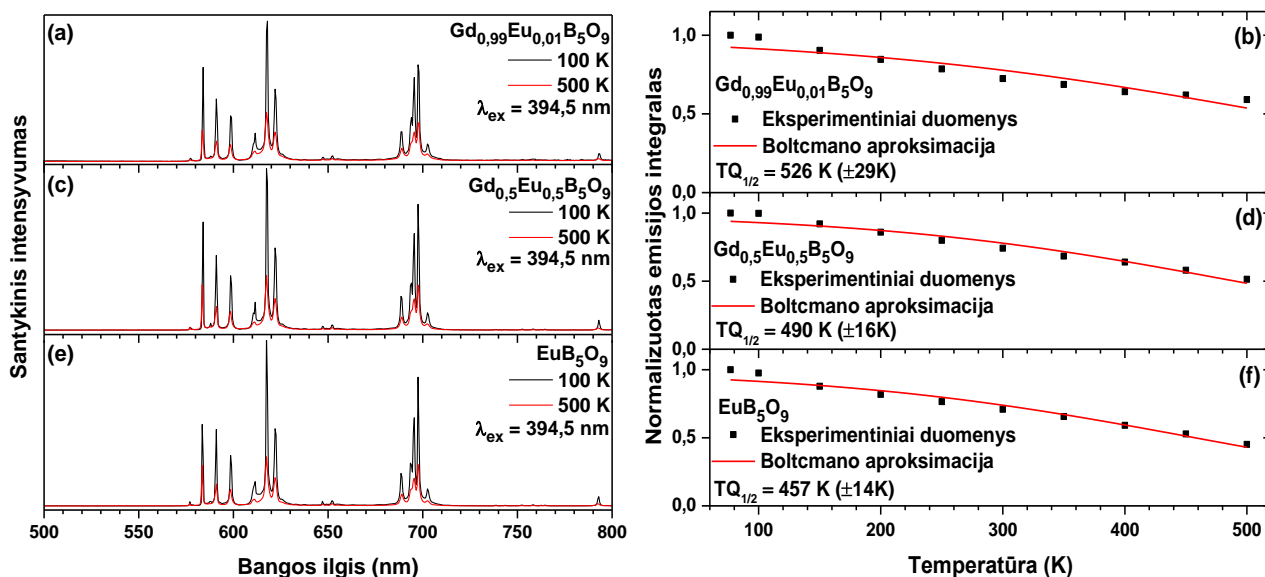
17 pav. GdB₅O₉: Eu³⁺ junginių (a) sužadavimo (λ_{em} = 617,5 nm) ir (b) emisijos spektrai (λ_{ex} = 394,5 nm). Įterptas skirtingomis Eu³⁺ koncentracijomis legiruotų GdB₅O₉ junginių integruotas emisijos spektras (λ_{ex} = 394,5 nm)

GdB₅O₉: Eu³⁺ junginių emisijos spektrai buvo užrašomi nuo 500 iki 800 nm bangos ilgių intervale, juos sužadinant λ_{ex} = 394,5 nm artimąja ultravioletine spinduliuote. Stipriausia emisijos smailė stebima 617,5 nm bangos ilgyje, kas atitinka $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ perėjimą. 17b pav. emisijos spektre matoma kitų, Eu³⁺ jonų emisijai būdingų smailių, kurios priskiriamos elektronų perėjimui tarp lygmenų, intensyvumas yra šiek tiek arba ženkliai mažesnis: 579 nm $^2D_0 \rightarrow ^7F_0$ (vienguba smailė), 582-605 nm $^2D_0 \rightarrow ^7F_1$ (trys aštrios atskiros smailės, intensyvumu panašios į $^2D_0 \rightarrow ^7F_2$ perėjimą), 610-630 nm $^2D_0 \rightarrow ^7F_2$ (trys smailės) ir 685-710 nm $^2D_0 \rightarrow ^7F_4$ (keturios smailės).

Integruotas emisijos spektras, išmatuotas skirtingoms Eu³⁺ jonų koncentracijoms (1 %, 2,5 %, 5 %, 10 %, 25 %, 50 %, 75 %, 100 %), esant λ_{ex} = 394,5 nm sužadimui, yra įterptas 17b pav. dešinės pusės viršuje. Iš šio spektro matome, kad didėjant europio jonų koncentracijai iki 75 %, palaipsniui didėja ir intensyvumas. Mėginys, legiruotas 100 % Eu³⁺, rodo šiek tiek mažesnę emisiją, todėl yra koncentracijos gesinimo galimybė.

1 %, 50 % ir 100 % Eu³⁺ jonais legiruotų GdB₅O₉ junginių emisijos spektrų priklausomybė nuo temperatūros (λ_{ex} = 394,5 nm) ir jų normalizuoti emisijos integralai su Boltzmano funkcijomis yra vaizduojami 18 pav. Mėginiai buvo matuojami nuo 77 iki 500 K temperatūros intervale. Iš

18a, c, e pav. spektrų matome, kad visais atvejais keliant temperatūrą emisijos intensyvumas mažėja. Tai yra dėl to, kad temperatūros padidėjimas skatina nespindulinių šuolių tikimybę.

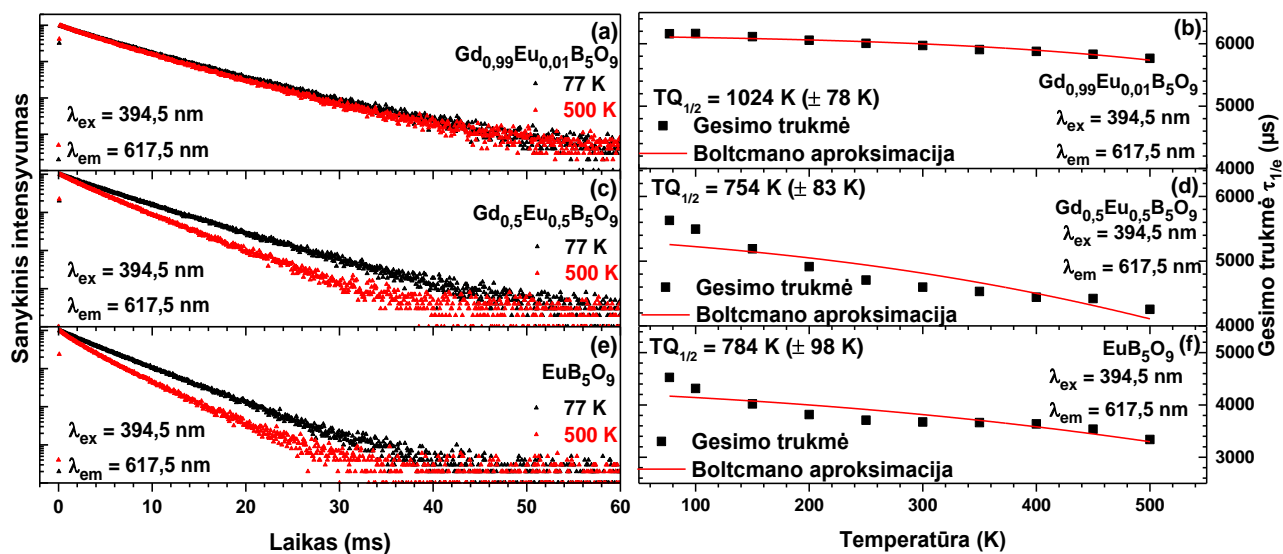


18 pav. $\text{GdB}_5\text{O}_9:\text{Eu}^{3+}$ emisijos spektrų priklausomybė nuo temperatūros ($\lambda_{\text{ex}} = 394,5 \text{ nm}$) ir normalizuoti emisijos integralai su Boltzmano funkcijomis. (a) legiruoti su 1 % Eu^{3+} ir jo (b) $\text{TQ}_{1/2}$ vertės įvertinimas; (c) legiruoti su 50 % Eu^{3+} ir jo (d) $\text{TQ}_{1/2}$ vertės įvertinimas; (e) legiruoti su 100 % Eu^{3+} ir jo (f) $\text{TQ}_{1/2}$ vertės įvertinimas

Iš normalizuoto emisijos integralo grafiko, taip pat, matome mažėjantį intensyvumą. $\text{TQ}_{1/2}$ vertė simbolizuoja temperatūrą, kai tiriamas mėginys praranda pusę savo emisijos efektyvumo. Apskaičiuojant $\text{TQ}_{1/2}$ vertę buvo naudojama Boltzmano aproksimacija. Rezultatai parodė, kad 1 %, 50 %, 100 % Eu^{3+} jonais legiruoti mėginiai praranda pusę savo emisijos efektyvumo, atitinkamai 526 K, 490 K ir 457 K. Iš to galima daryti išvadą, kad legiruojant 1 % Eu^{3+} yra atspariausias šilumai ir yra tinkamiausias pritaikymui aplinkose, kuriose yra didelė temperatūra.

Tam, kad geriau suvoktume terminius gesimo procesus, yra atliekami gesimo kreivių priklausomybės nuo temperatūros matavimai. 19a, c, e pav. yra pavaizduoti GdB_5O_9 junginių, legiruotų atitinkamai 1 %, 50 % ir 100 % Eu^{3+} jonų koncentracijomis, liuminescencijos gesimo kreivių priklausomybė nuo temperatūros, kai sužadinama $\lambda_{\text{ex}} = 394,5 \text{ nm}$. Iš šių kreivių pastebime, kad didinant temperatūrą mažėja gesimo trukmė, todėl trumpėja ir fotoluminescencijos gyvavimo trukmė. Be to, esant 1 % Eu^{3+} jonų koncentracijai yra mažiausias gesimo pokytis, kreivės skirtingose temperatūrose beveik vienodos, o didėjant koncentracijai (50 % ir 100 % Eu^{3+}) pokytis didesnis. Taip pat, iš Boltzmano funkcijų buvo apskaičiuotos $\text{TQ}_{1/2}$ vertės, naudojantis apskaičiuotomis fotoluminescencijos gesimo trukmėmis, skirtingose temperatūrose. Apskaičiuotos $\text{TQ}_{1/2}$ vertės 1 %, 50 % ir 100 % atitinkamai yra $1024 \pm 78 \text{ K}$, $754 \pm 83 \text{ K}$ ir $784 \pm 98 \text{ K}$. Iš 19b, d, f pav. matome, kad

keliant temperatūrą, gesimo trukmė mažėja. Lyginant gautas $TQ_{1/2}$ vertes iš emisijos spektrų priklausančių nuo temperatūros integralų ir gesimo kreivių priklausomybės nuo temperatūros duomenų, šiuo atveju gauname žymiai didesnes vertes.



19 pav. $GdB_5O_9: Eu^{3+}$ liuminescencijos gesimo kreivių priklausomybė nuo temperatūros ir apskaičiuotos gesimo konstantos ($\lambda_{ex} = 394,5$ nm), (a) legiruoti su 1 % Eu^{3+} ir jo (b) $TQ_{1/2}$ vertės įvertinimas; (c) legiruoti su 50 % Eu^{3+} ir jo (d) $TQ_{1/2}$ vertės įvertinimas; (e) legiruoti su 100 % Eu^{3+} ir jo (f) $TQ_{1/2}$ vertės įvertinimas

Skirtingose temperatūrose apskaičiuotos $GdB_5O_9: Eu^{3+}$ junginių, esant 1 %, 50 % ir 100 % Eu^{3+} koncentracijai, vidutinės gesimo trukmės yra pateiktos 1 lentelėje. Iš šių duomenų galime daryti išvadą, kad didėjant temperatūrai ir Eu^{3+} koncentracijai, gesimo trukmės mažėja.

1 lentelė. $GdB_5O_9: Eu^{3+}$ vidutinės gesimo trukmės, esant skirtingoms temperatūroms ir 1 %, 50 % ir 100 % Eu^{3+} koncentracijoms ($\lambda_{ex} = 394,5$ nm)

T (K)	Vidutinės gesimo trukmės $\tau_{1/e}$ (μs)		
	1 % Eu^{3+}	50 % Eu^{3+}	100 % Eu^{3+}
77	6160	5629	4527
100	6163	5494	4314
150	6114	5190	4019
200	6056	4915	3816
250	6007	4707	3708
300	5972	4599	3673
350	5908	4532	3662
400	5878	4442	3636
450	5831	4423	3537
500	5765	4256	3338

Buvo ištirta Eu^{3+} emisijos gesimo trukmių GdB_5O_9 : Eu^{3+} priklausomybės nuo koncentracijos, naudojant 1 %, 25 %, 50 %, 75 % ir 100 % Eu^{3+} koncentracijas. Matavimai buvo atlikti esant 394,5 nm sužaditimui, kambario temperatūroje. Kreivės yra pateiktos 20 pav. Iš jų matome, kad didėjant Eu^{3+} koncentracijai, gesimo trukmė mažėja, dėl energijos perdavimų tarp Eu^{3+} jonų. Visos gesimo kreivės gali būti bieksponentinės, jei atitinka gesimo lygtį:

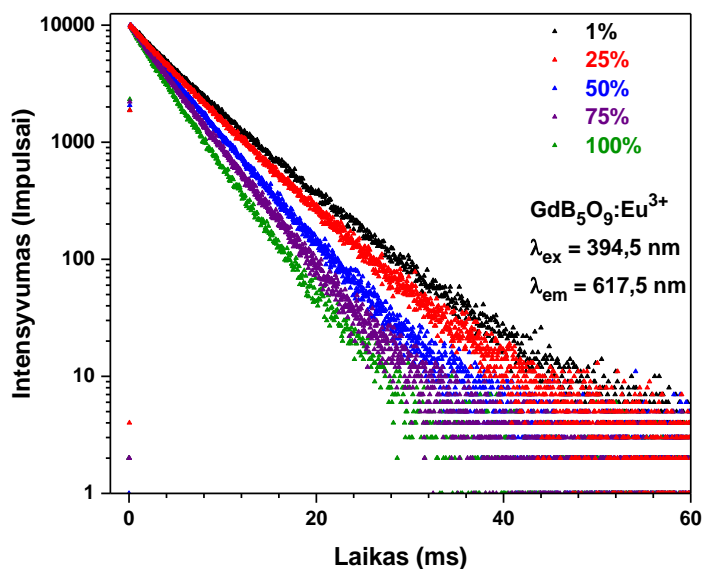
$$I(t) = A_1 e^{-\frac{t}{\tau_1}} + A_2 e^{-\frac{t}{\tau_2}} \quad (1)$$

Čia: $I(t)$ – liuminescencijos intensyvumas laike t ;

A_1 ir A_2 – konstantos;

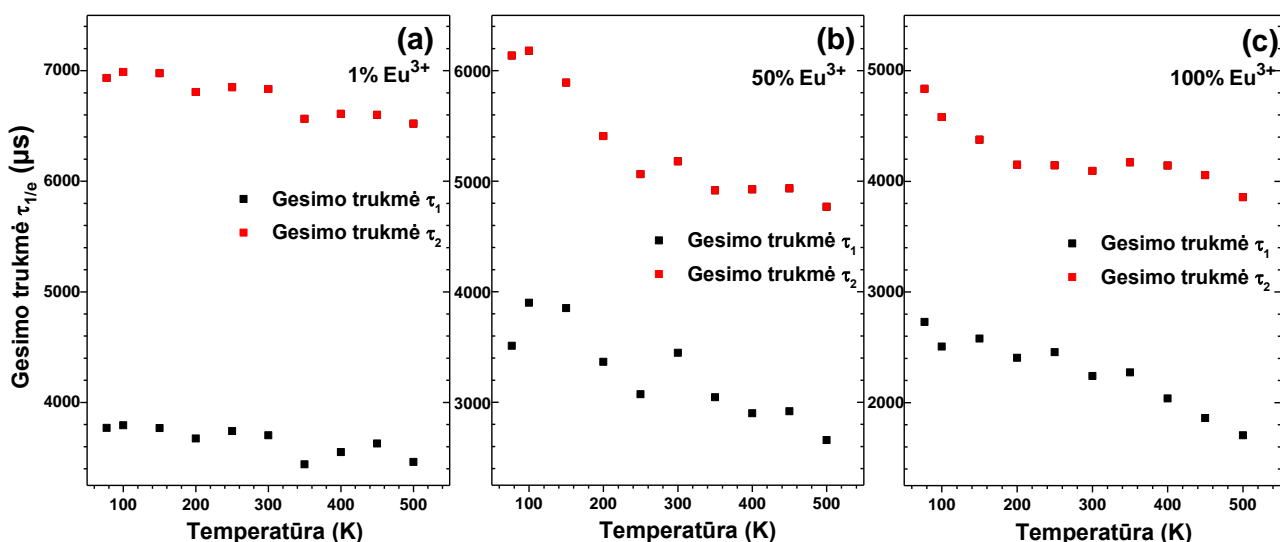
τ_1 ir τ_2 – gesimo trukmės.

Iš bieksponentinės gesimo lygties galima nustatyti, jog matricioje yra dvi emisijos vietos, kuriose liuminescencijos centras (Eu^{3+}) skirtingu metu atpalaiduoja energiją.



20 pav. GdB_5O_9 : Eu^{3+} liuminescencinio gesimo kreivės esant skirtingoms Eu^{3+} koncentracijoms ($\lambda_{\text{ex}} = 394,5 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 617,5 \text{ nm}$)

Liuminescencinio gesimo gyvavimo trukmės buvo apskaičiuotos esant $\lambda_{\text{ex}} = 394,5 \text{ nm}$ ir 1 %, 50 %, 100 % Eu^{3+} koncentracijai, kurios yra pateiktos 21 pav. Juodi kvadračiukai simbolizuoja gesimo trukmę τ_1 , o raudoni – τ_2 . Iš grafikų galima pastebėti, kad didėjant Eu^{3+} koncentracijai gesimo trukmė mažėja.



21 pav. $GdB_5O_9:Eu^{3+}$ mėginių liuminescencijos gesimo priklausomybė nuo temperatūros

Tačiau, remiantis 2 lentelės rezultatais, matome, kad visais atvejais keliant temperatūrą nėra vienodo gesimo trukmės didėjimo ar mažėjimo, todėl abiem atvejais aiškios tendencijos nėra.

2 lentelė. Apskaičiuotų gesimo trukmių konstantų priklausomybės nuo temperatūros (τ_1 ir τ_2) rezultatai

T (K)	1 % Eu^{3+}		50 % Eu^{3+}		100 % Eu^{3+}	
	$\tau_1, \mu s$	$\tau_2, \mu s$	$\tau_1, \mu s$	$\tau_2, \mu s$	$\tau_1, \mu s$	$\tau_2, \mu s$
77	3769	6933	3511	6135	2729	4836
100	3794	6987	3901	6179	2507	4581
150	3768	6976	3852	5892	2578	4376
200	3674	6807	3366	5407	2405	4150
250	3741	6850	3073	5063	2456	4145
300	3702	6833	3448	5180	2240	4094
350	3440	6563	3046	4917	2272	4171
400	3551	6609	2901	4934	2037	4142
450	3628	6600	2919	4925	1860	4055
500	3462	6520	2658	4768	1705	3857

Iš emisijos spektrų buvo apskaičiuoti susintetintų $GdB_5O_9:Eu^{3+}$ junginių spalvinės koordinatės CIE 1931 sistemoje. Gauti rezultatai pateikti 3 ir 4 lentelėje. Iš 3 lentelėje pateiktų duomenų matome, kad didinant Eu^{3+} kiekį junginiuose x vertė didėja, o y – mažėja.

3 lentelė. GdB₅O₉: Eu³⁺ spalvinių koordinačių duomenys, esant skirtingoms Eu³⁺ koncentracijoms

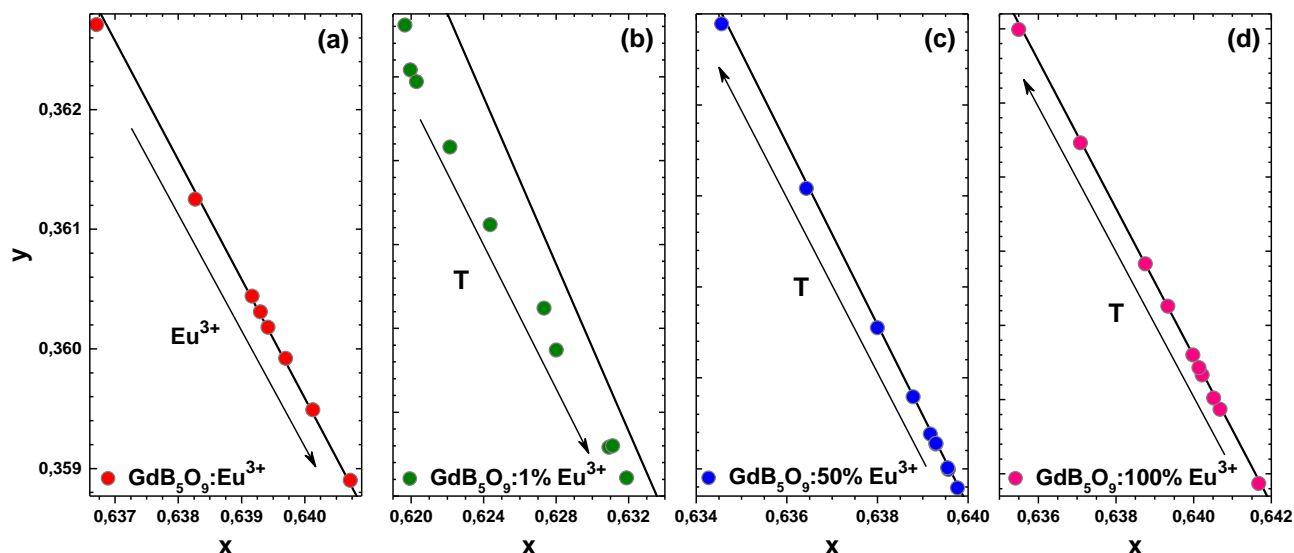
GdB₅O₉: Eu³⁺		
Eu³⁺ (%)	X	y
1	0,637	0,363
2,5	0,638	0,361
5	0,639	0,360
10	0,639	0,360
25	0,639	0,360
50	0,640	0,360
75	0,640	0,359
100	0,641	0,359

Iš 4 lentelės duomenų matome, kad keliant temperatūrą skirtingų koncentracijų junginiams x, y verčių tendencija nėra aiški.

4 lentelė. GdB₅O₉: Eu³⁺ spalvinių koordinačių duomenys

T (K)	GdB₅O₉: 1 % Eu³⁺		GdB₅O₉: 50 % Eu³⁺		GdB₅O₉: 100 % Eu³⁺	
	x	y	x	y	x	y
77	0,620	0,376	0,639	0,360	0,641	0,359
100	0,620	0,376	0,639	0,360	0,641	0,358
150	0,622	0,374	0,640	0,360	0,640	0,359
200	0,624	0,372	0,640	0,360	0,640	0,359
250	0,628	0,369	0,640	0,360	0,640	0,359
300	0,631	0,367	0,639	0,360	0,640	0,360
350	0,632	0,366	0,639	0,361	0,639	0,360
400	0,631	0,367	0,638	0,362	0,639	0,361
450	0,627	0,370	0,636	0,363	0,637	0,362
500	0,620	0,377	0,635	0,365	0,636	0,364

GdB₅O₉: Eu³⁺ spalvinės koordinatės yra pateikiamos CIE 1931 spalvinių koordinačių diagramose, kurios pavaizduotos 22 pav. Spalviniai taškai buvo nagrinėjami 77 K ir 100-500 K temperatūros intervale. Visais atvejais, atsižvelgiant į Eu³⁺ koncentracijos didėjimą, spalvinės koordinatės yra labai stabilios. Tai reiškia, kad šios fosforinės medžiagos yra tinkamos praktiniam panaudojimui. Kadangi, didinant Eu³⁺ kiekį junginiuose x vertė didėja, o y – mažėja, vadinasi spektras slenkasi į raudoną spalvinės diagramos sritį. Be to, 50 % ir 100 % Eu³⁺ koncentracijos junginių spalviniai taškai yra išsidėstę ant CIE 1931 spalvinės diagramos briaunos, tai rodo didelį spalvos grynumą.

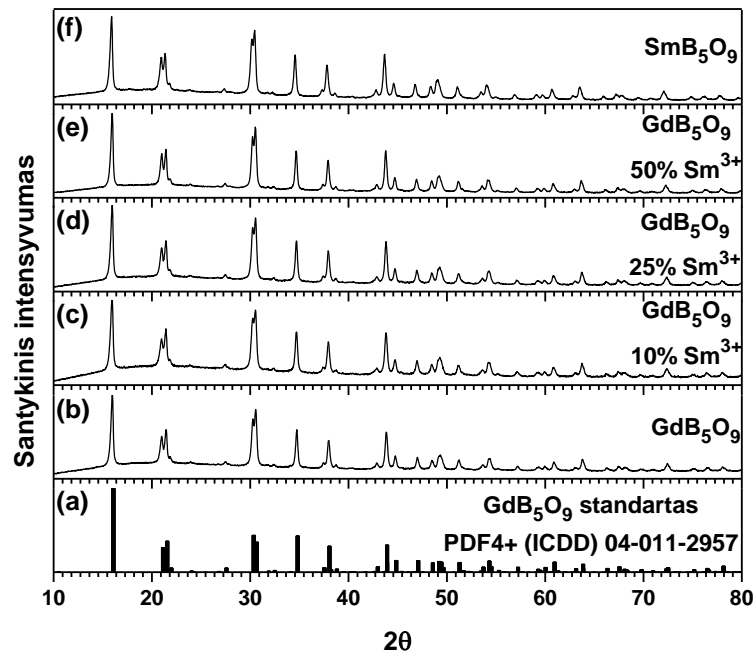


22 pav. CIE 1931 spalvinių koordinatų diagrama. (a) $\text{GdB}_5\text{O}_9:\text{Eu}^{3+}$ priklausomybė nuo koncentracijos ir nuo temperatūros (b) 1 %, (c) 50 % ir (d) 100 % Eu^{3+} jonais legiruočių mėginių spalviniai taškai. Visi mėginiai buvo sužadinti 394,5 nm bangos ilgyje

3.3. $\text{GdB}_5\text{O}_9:\text{Sm}^{3+}$

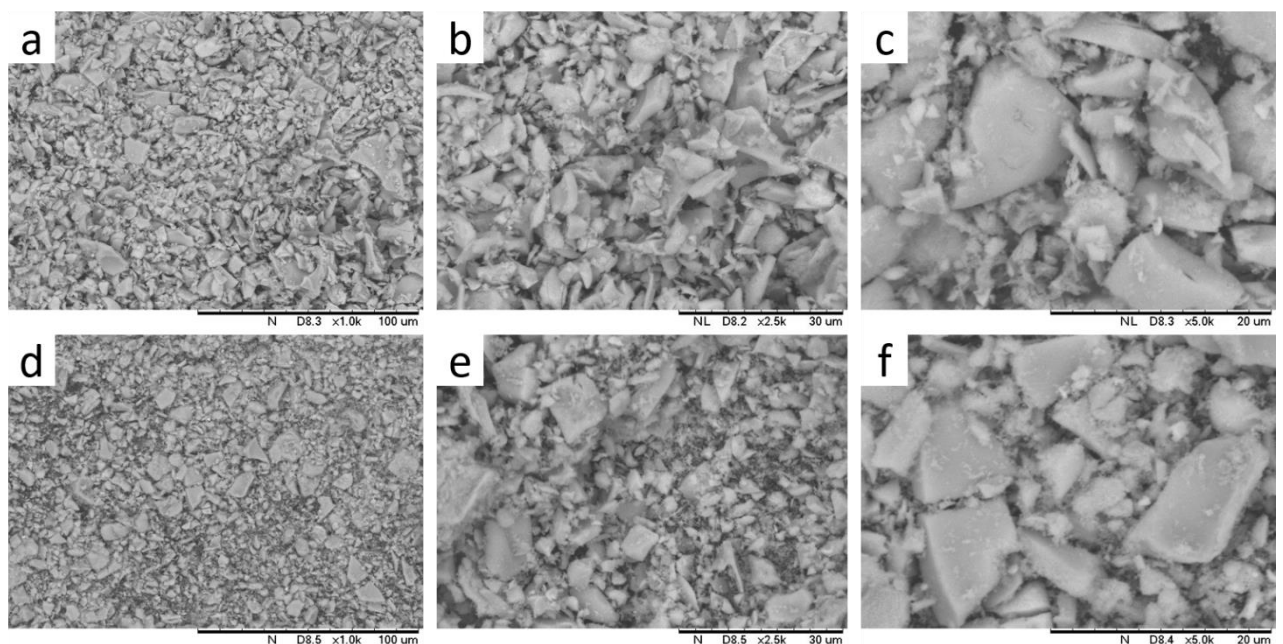
3.3.1. XRD ir SEM analizė

Serijs GdB_5O_9 mėginių buvo legiruoti skirtingomis Sm^{3+} jonų koncentracijomis $\text{GdB}_5\text{O}_9:\text{Sm}^{3+}$ (1 %, 2,5 %, 5 %, 10 %, 25 %, 50 %, 75 %, 100 % Sm^{3+}) tokiu pat zolių-gelių metodu kaip ir $\text{GdB}_5\text{O}_9:\text{Eu}^{3+}$ - atsvertos pradinės medžiagos buvo ištirpintos konc. HNO_3 vandeniniame tirpale ir kaitinamos 150 °C, 550 °C ir 670 °C po 10 val. Visais atvejais buvo gauti vienfaziai junginiai. Tai pastebime 23 pav. pavaizduotose difraktogramose, kuriose yra nelegiruoto GdB_5O_9 bei GdB_5O_9 junginiai legiruoti su 10 %, 25 %, 50 % ir 100 % Sm^{3+} jonais.



23 pav. Legiruoto GdB_5O_9 : Sm^{3+} Rentgeno spindulių difraktogramos, naudojant skirtingas Sm^{3+} koncentracijas

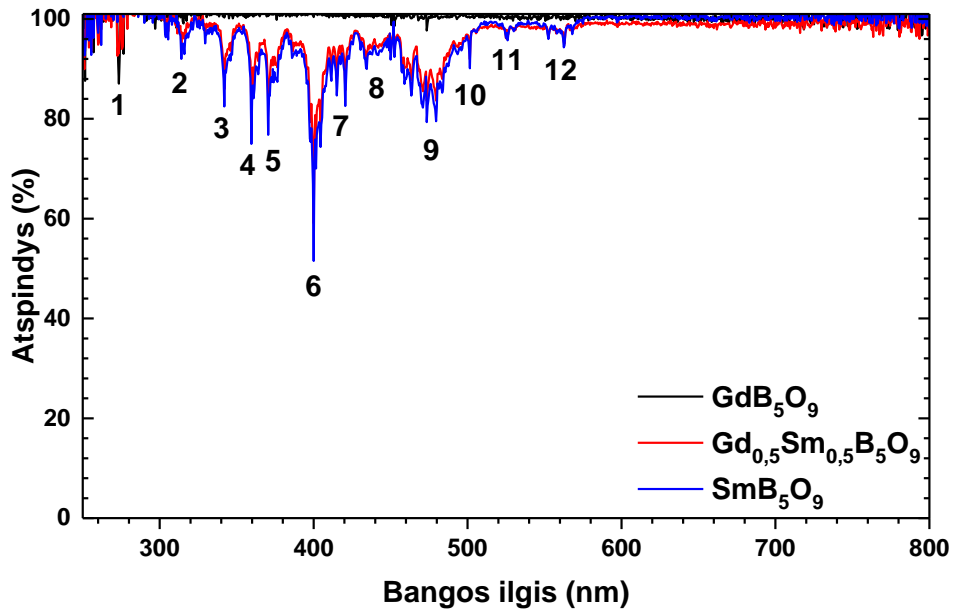
Iš SEM nuotraukų, pateiktų 24 pav., matome, kad GdB_5O_9 : Sm^{3+} susidaro labai smulkios dalelės, kurių dydis svyruoja nuo 1 iki 15 μm . Legiruotų mėginių, tiek 50 % Sm^{3+} , tiek 100 % Sm^{3+} nuotraukos tarpusavyje yra labai panašios, susidarę kristalitai yra plokštuminiai, lygūs ir stipriai susiglomeravę.



24 pav. GdB_5O_9 : Sm^{3+} SEM nuotraukos susintetintų su 50 % Sm^{3+} jonų koncentracija esant skirtingam didinimui: (a) x1000 kartų; (b) x2500 kartų; (c) x5000 kartų ir susintetintų su 100 % Sm^{3+} jonų koncentracija (d) x1000 kartų; (e) x2500 kartų; (f) x5000 kartų

3.3.2. Optinės savybės

Susintetintų serijos GdB_5O_9 legiruotų Sm^{3+} jonais junginių buvo išnagrinėtos optinės savybės. 25 pav. pateiktame atspindžio spektre juoda linija simbolizuoja nelegiruotos GdB_5O_9 medžiagos atspindį, o atitinkamai raudona ir mėlyna linijos simbolizuoja 50 % ir 100 % Sm^{3+} jonais legiruotas medžiagas.



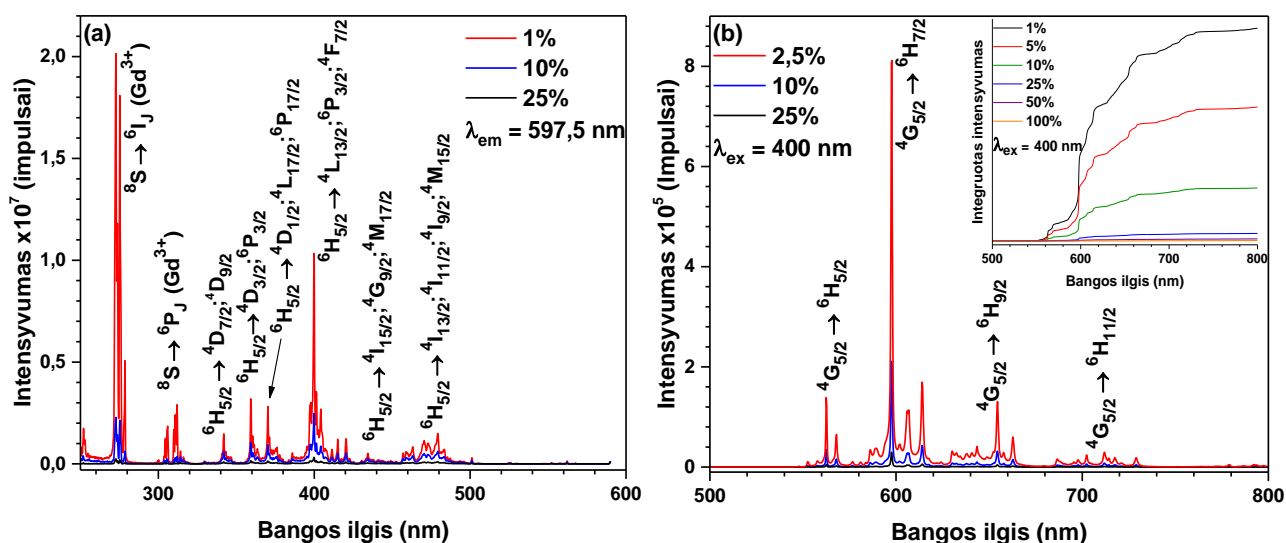
25 pav. GdB_5O_9 , $\text{Gd}_{0.5}\text{Sm}_{0.5}\text{B}_5\text{O}_9$ ir SmB_5O_9 atspindžio spektrai

Gd^{3+} keičiant tiek europio jonais, tiek ir samario jonais – didėjant Sm^{3+} jonų koncentracijai, absorbcijos intensyvumas didėja. Šiuo atveju, sutampa 50 % ir 100 % legiruotų medžiagų intensyvumas bei elektronų perėjimai tarp energijos lygmenų, sužadinimo metu. Absorbcijos linijos atsiranda dėl vidinių f-f elektronų perėjimų, kuriuos įtakoja vidiniai lantanoidų jonai. 5 lentelėje yra pateikiami Sm^{3+} absorbcijos smailėms priskiriami vidiniai perėjimai tarp energijos lygmenų.

5 lentelė. Optiniai šuoliai, atitinkantys sugerties smailes [52]

Numeris	Bangos ilgis (nm)	Perėjimas
1	~ 280	$^8S \rightarrow ^6I_J (Gd^{3+})$
2	300-320	$^8S \rightarrow ^6P_J (Gd^{3+})$
3	~ 340	$^6H_{5/2} \rightarrow ^4D_{7/2}; ^4D_{9/2}$
4	~ 360	$^6H_{5/2} \rightarrow ^4D_{3/2}; ^4P_{3/2}$
5	~ 380	$^6H_{5/2} \rightarrow ^4D_{11/2}; ^4L_{17/2}; ^4P_{7/2}$
6	390-410	$^6H_{5/2} \rightarrow ^4L_{13/2}; ^6P_{3/2}; ^4F_{7/2}$
7	~ 420	$^6H_{5/2} \rightarrow ^4M_{19/2}; ^6P_{5/2}$
8	430-440	$^6H_{5/2} \rightarrow ^4I_{15/2}; ^4G_{9/2}; ^4M_{17/2}$
9	450-490	$^6H_{5/2} \rightarrow ^4I_{13/2}; ^4I_{11/2}; ^4I_{9/2}; ^4M_{15/2}$
10	~ 500	$^6H_{5/2} \rightarrow ^4G_{7/2}$
11	530-540	$^6H_{5/2} \rightarrow ^4F_{3/2}$
12	550-570	$^6H_{5/2} \rightarrow ^4G_{5/2}$

26 pav. yra pateikiami 1 %, 10 % ir 100 % Sm^{3+} jonais legiruoto GdB_5O_9 junginio sužadinimo (a) ir emisijos (b) spektrai. Sužadinimo spektre išmatuotame esant $\lambda_{em} = 597,5$ nm, 275-315 nm bangos ilgio juostos yra priskiriamos $^8S \rightarrow ^6I_J$ ir $^8S \rightarrow ^6P_J$ perėjimams, būdingiems Gd^{3+} jonams, o tai rodo $Gd^{3+} \rightarrow Sm^{3+}$ energijos pernašą. Likusios smailės (320-600 nm) yra priskiriamos vidiniams f-f perėjimams: $^6H_{6/2} \rightarrow ^4D_{7/2}; ^4D_{9/2}$, $^6H_{6/2} \rightarrow ^4D_{3/2}; ^4P_{3/2}$, $^6H_{6/2} \rightarrow ^4D_{1/2}; ^4L_{17/2}; ^6P_{17/2}$, $^6H_{6/2} \rightarrow ^4L_{13/2}; ^6P_{3/2}; ^4F_{7/2}$, $^6H_{6/2} \rightarrow ^4I_{16/2}; ^4G_{9/2}; ^4M_{17/2}$ ir $^6H_{6/2} \rightarrow ^4I_{13/2}; ^4I_{11/2}; ^4I_{9/2}; ^4M_{15/2}$.

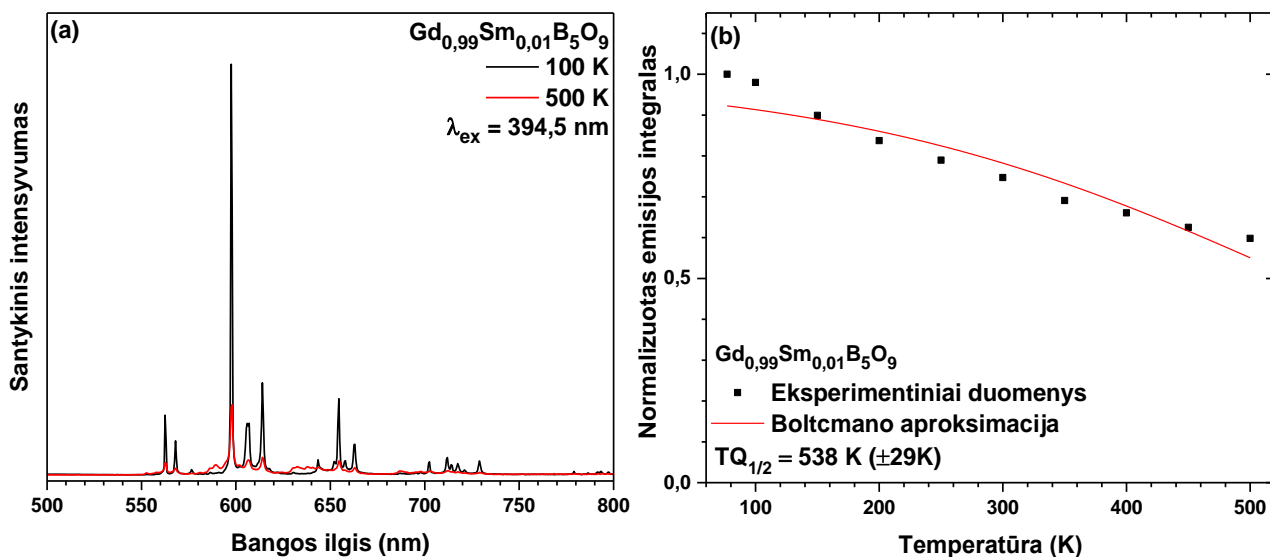


26 pav. $GdB_5O_9: Sm^{3+}$ junginių (a) sužadinimo ($\lambda_{em} = 597,5$ nm) ir (b) emisijos spektrai ($\lambda_{ex} = 400$ nm)

26b pav. emisijos spektre, esant $\lambda_{\text{ex}} = 400$ nm sužadiniui, nuo 510 iki 750 nm bangų ilgių intervale yra matomos keturios smailės. Šios smailės atsiranda dėl f-f perėjimų iš $^4G_{5/2}$ sužadintos būsenos į įvairius žemesnius energijos lygmenis 6H_J ($J = 5/2, 7/2, 9/2$ ir $11/2$). Intensyviausia smailė stebima 597,5 nm bangos ilgyje, kuri yra priskiriama $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{7/2}$ perėjimui. Didėjant Sm^{3+} jonų koncentracijai, aiškiai matome, kad emisijos intensyvumas mažėja.

Integruotas emisijos spektras ($\lambda_{\text{ex}} = 400$ nm) yra įterptas 26b pav. dešinės pusės viršuje. Matuojant skirtingų Sm^{3+} jonų koncentracijų (1 %, 2,5 %, 5 %, 10 %, 25 %, 50 %, 75 %, 100 %) medžiagas buvo nustatyta kokią įtaką koncentracija turi intensyvumui. Iš šio spektro matome, kad didėjant koncentracijai intensyvumas mažėja.

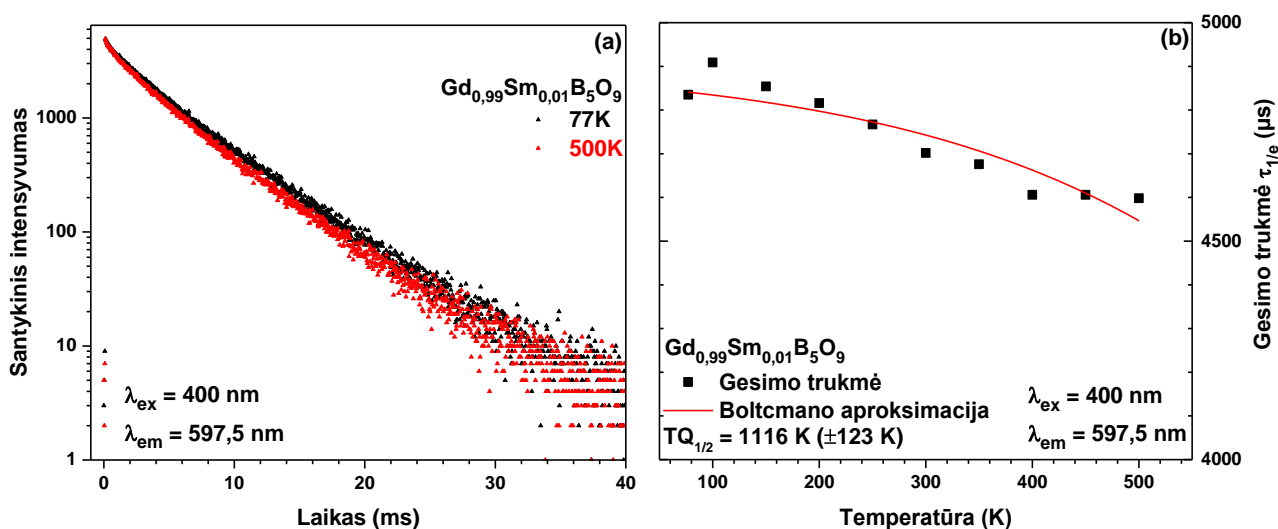
Taip pat, buvo ištirta 1 % Sm^{3+} jonais legiruotų GdB_5O_9 junginių emisijos spektrų priklausomybė nuo temperatūros, kurie yra pateikiami 27a pav. Emisijos spektrai buvo matuojami ($\lambda_{\text{ex}} = 400$ nm) nuo 77 iki 500 K temperatūros intervale. Iš spektrų akivaizdu, kad keliant temperatūrą emisijos intensyvumas mažėja. Normalizuotų emisijos integralų priklausomybė nuo temperatūros yra pateikiama 27b pav., iš kurio, taip pat, yra stebimas intensyvumo mažėjimas. Panaudojant Boltcmano aproksimaciją buvo apskaičiuota $TQ_{1/2}$ vertė, kuri kaip ir buvo minėta anksčiau, simbolizuoja temperatūrą, kai tiriamas mėginys praranda pusę savo emisijos efektyvumo. Rezultatai parodė, kad $\text{Gd}_{0,99}\text{Sm}_{0,01}\text{B}_5\text{O}_9$ mėginio $TQ_{1/2}$ vertė yra 538 K (± 29 K). Kadangi, ši vertė yra gana aukšta, todėl galima daryti išvadą, kad GdB_5O_9 legiruojant 1 % Sm^{3+} jonais yra tinkamas naudoti aukštos temperatūros prietaisams gaminti. Be to, gautus rezultatus lyginant su Eu^{3+} jonais, Sm^{3+} yra atsparesnis šilumai.



27 pav. (a) $\text{Gd}_{0,99}\text{Sm}_{0,01}\text{B}_5\text{O}_9$ emisijos spektrų priklausomybė nuo temperatūros ($\lambda_{\text{ex}} = 400$ nm) ir (b) jo $TQ_{1/2}$ vertės įvertinimas

GdB_5O_9 junginio, legiruoto su 1 % Sm^{3+} jonais liuminescencijos gesimo kreivių priklausomybė nuo temperatūros ($\lambda_{\text{ex}} = 400$ nm) yra pavaizduoti 28a pav. Iš kreivių matyti, kad didinant temperatūrą

mažėja gesimo trukmė, todėl trumpėja fotoluminescencijos gyvavimo trukmė. Tačiau, pokytis tarp gesimo kreivių skirtingose temperatūrose yra labai mažas, beveik persikloja viena su kita. Iš 28b pav. matome, kad keliant temperatūrą, gesimo trukmė mažėja. Remiantis Boltmano funkcija buvo apskaičiuota $TQ_{1/2}$ vertė, naudojantis apskaičiuotomis fotoluminescencijos gyvavimo trukmėmis, skirtingose temperatūrose. Apskaičiuota $TQ_{1/2}$ vertė yra 1116 ± 123 K. Didesnes vertes gauname iš temperatūros gyvavimo trukmės duomenų lyginant $TQ_{1/2}$ vertes gautas iš emisijos spektrų priklausančių nuo temperatūros integralų.



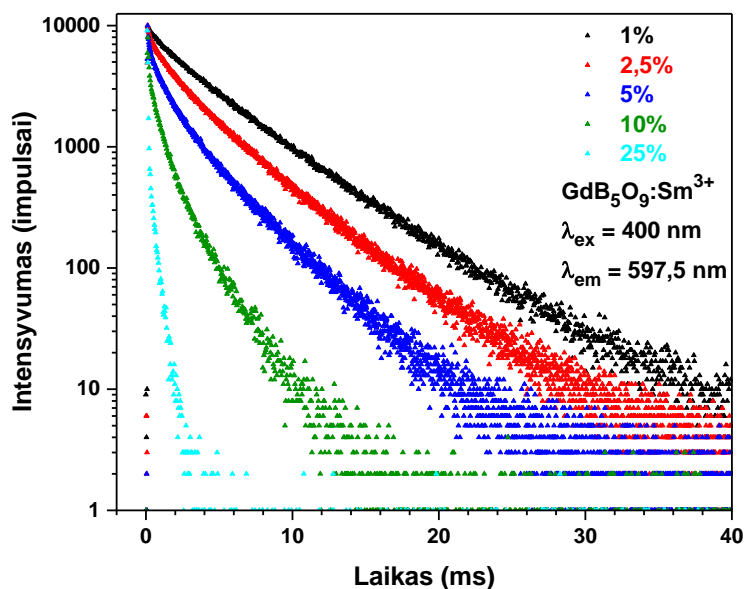
28 pav. (a) $Gd_{0,99}Sm_{0,01}B_5O_9$ gesimo kreivių priklausomybė nuo temperatūros ($\lambda_{ex} = 400$ nm) ir (b) jo $TQ_{1/2}$ vertės įvertinimas

6 lentelėje yra pateiktos vidutinės gesimo trukmės apskaičiuotos GdB_5O_9 : Sm^{3+} junginio, esant 1 % Sm^{3+} koncentracijai, skirtingose temperatūrose. Iš šių duomenų galime daryti tokią pat išvadą, kaip ir legiruojant Eu^{3+} jonais, kad keliant temperatūrą gesimo trukmės mažėja.

6 lentelė. GdB_5O_9 : 1 % Sm^{3+} vidutinės gesimo trukmės skirtingose temperatūrose ($\lambda_{ex} = 400$ nm)

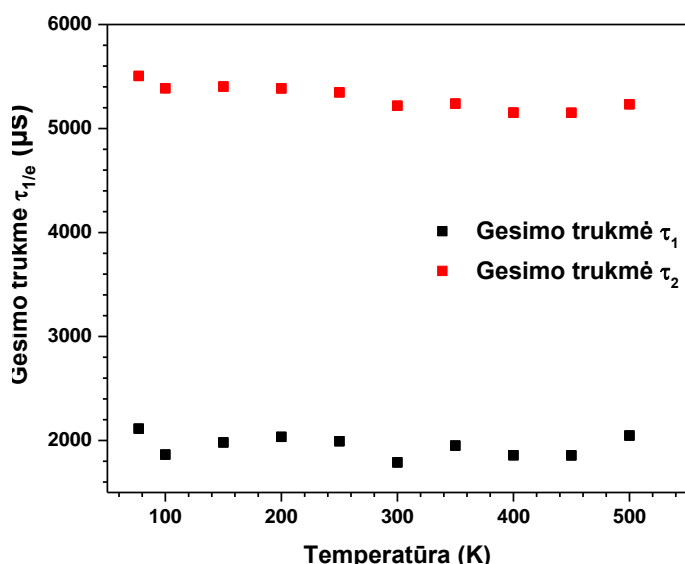
T (K)	Vidutinė gesimo trukmė $\tau_{1/e}$ (μs)
77	4835
100	4909
150	4854
200	4816
250	4767
300	4702
350	4676
400	4606
450	4606
500	4598

29 pav. pateikiamas liuminescencijos gesimo kreivės $\text{GdB}_5\text{O}_9:\text{Sm}^{3+}$ junginiuose, esant 1 %, 2,5 %, 5 %, 10 % it 25 % Sm^{3+} jonų koncentracijoms. Matavimai atlikti sužadinus $\lambda_{\text{ex}} = 400$ nm bangos ilgiu ($\lambda_{\text{em}} = 597,5$ nm), kambario temperatūroje. Iš kreivių pastebima, kad didėjant koncentracijai, liuminescencijos gesimo trukmė žymiai sutrumpėja. Kreivės buvo priskiriamos biekspontinėms, apskaičiuojant pagal anksčiau minėtą (1) lygtį.



29 pav. $\text{GdB}_5\text{O}_9:\text{Sm}^{3+}$ liuminescencijos gesimo kreivės esant skirtingoms Sm^{3+} koncentracijoms ($\lambda_{\text{ex}} = 400$ nm, $\lambda_{\text{em}} = 597,5$ nm)

Taip pat, buvo apskaičiuotos $\text{Gd}_{0,99}\text{Sm}_{0,01}\text{B}_5\text{O}_9$ liuminescencijos gesimo trukmės esant $\lambda_{\text{ex}} = 400$ nm sužadimui, kurių priklausomybės nuo temperatūros ir gauti rezultatai yra pateikti 30 pav. Juodi kvadratiukai simbolizuoja gesimo trukmę τ_1 , o raudoni – τ_2 . Iš pateiktų duomenų, kaip ir Eu^{3+} atveju, taip ir Sm^{3+} - aiškios tendencijos nėra.



T (K)	$\tau_1, \mu\text{s}$	$\tau_2, \mu\text{s}$
77	2113	5505
100	1864	5386
150	1981	5403
200	2034	5385
250	1992	5347
300	1789	5219
350	1951	5239
400	1858	5153
450	1856	5151
500	2047	5232

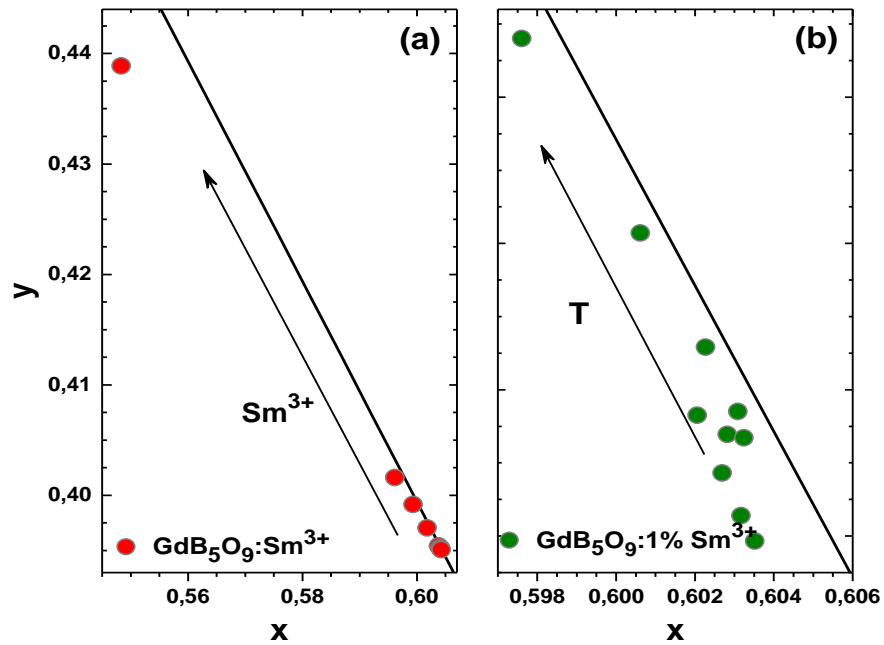
30 pav. $\text{Gd}_{0,99}\text{Sm}_{0,01}\text{B}_5\text{O}_9$ mėginių liuminescencijos gesimo priklausomybė nuo temperatūros. Šalia įterpta lentelė su gesimo trukmių konstantų priklausomybės nuo temperatūros (τ_1 ir τ_2) apskaičiuotais rezultatais

Iš emisijos spektrų buvo apskaičiuoti susintetintų $\text{GdB}_5\text{O}_9: \text{Sm}^{3+}$ junginių spalvinės koordinatės CIE 1931 sistemoje. Gauti rezultatai pateikti 7 lentelėje. Iš gautų duomenų matome, kad didinant Sm^{3+} kiekį junginiuose x vertė mažėja, o y – didėja.

7 lentelė. $\text{GdB}_5\text{O}_9: \text{Sm}^{3+}$ spalvinės koordinatės

$\text{GdB}_5\text{O}_9: \text{Sm}^{3+}$			$\text{GdB}_5\text{O}_9: 1\% \text{Sm}^{3+}$		
Sm^{3+} (%)	x	y	T (K)	x	y
1	0,604	0,395	77	0,604	0,394
2,5	0,604	0,395	100	0,603	0,394
5	0,604	0,395	150	0,603	0,395
10	0,604	0,395	200	0,602	0,396
25	0,602	0,397	250	0,603	0,395
50	0,599	0,399	300	0,603	0,395
75	0,596	0,402	350	0,603	0,396
100	0,548	0,439	400	0,602	0,397
			450	0,601	0,398
			500	0,598	0,401

$\text{GdB}_5\text{O}_9: \text{Sm}^{3+}$ junginių spalvinės koordinatės yra pateikiamos CIE 1931 spalvinių koordinatėjų diagramose, kurios pavaizduotos 31 pav. Spalviniai taškai buvo nagrinėjami 77 K ir 100-500 K temperatūros intervale. Pagal spalvinių taškų išsidėstymą diagramoje galima daryti išvadą, kad spalviniai taškai yra išsidėstę oranžinėje srityje. Be to, junginio spalviniai taškai yra išsibarstę toliau nuo spalvinės diagramos briaunos, todėl susintetinto $\text{GdB}_5\text{O}_9: 1\% \text{Sm}^{3+}$ junginio spalva nėra gryna.

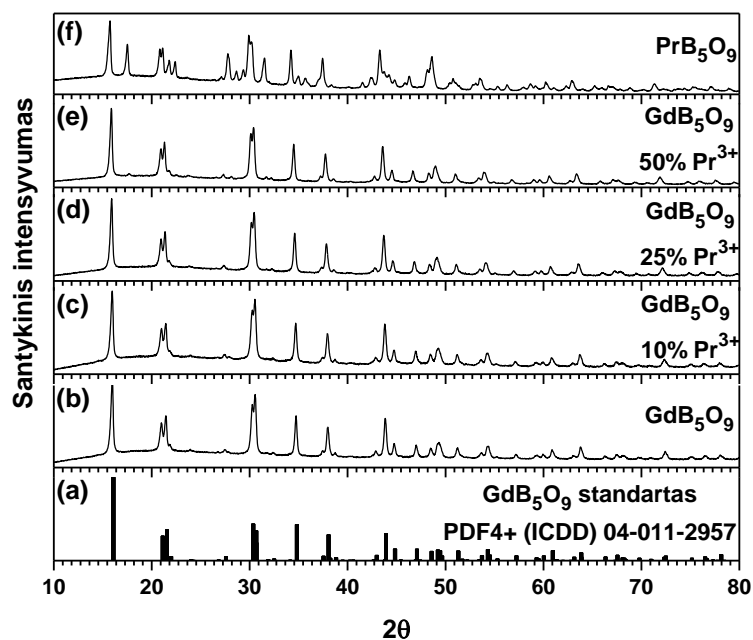


31 pav. CIE 1931 spalvinių koordinacių diagrama. (a) $\text{GdB}_5\text{O}_9:\text{Sm}^{3+}$ priklausomybė nuo koncentracijos ir nuo temperatūros (b) 1 % Sm^{3+} jonais legiruoto junginio spalviniai taškai

3.4. $\text{GdB}_5\text{O}_9:\text{Pr}^{3+}$

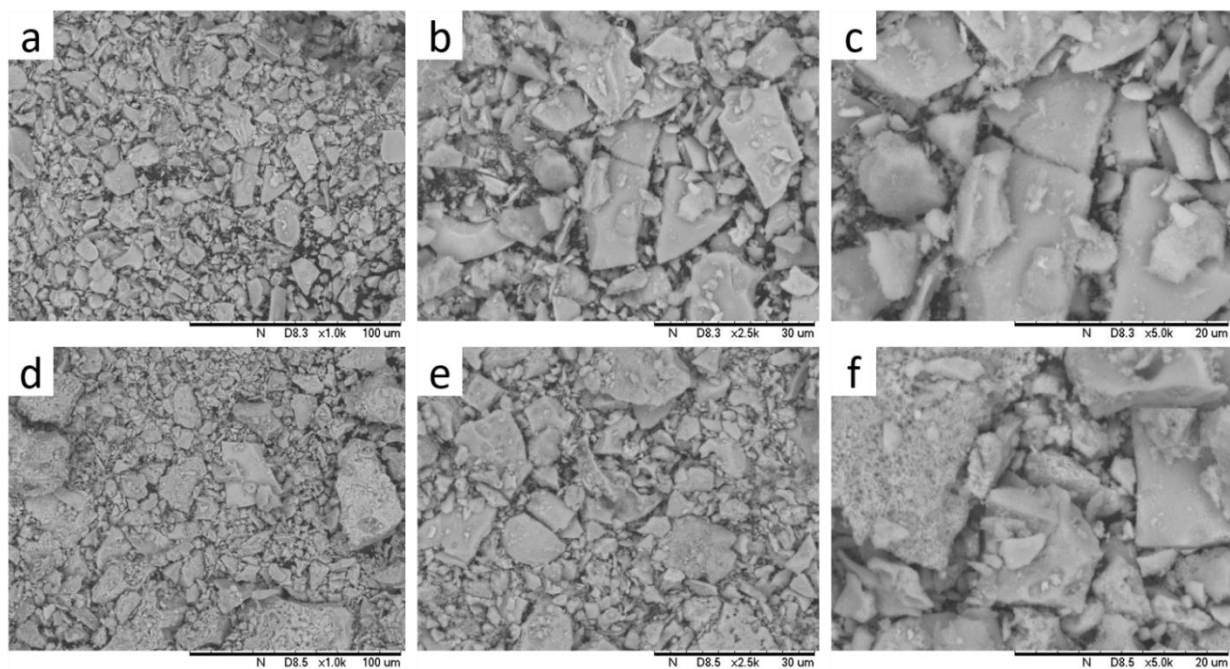
3.4.1. XRD ir SEM analizė

$\text{GdB}_5\text{O}_9:\text{Pr}^{3+}$ mėginiai legiruoti su skirtingomis Pr^{3+} jonų koncentracijomis (1 %, 2,5 %, 5 %, 10 %, 25 %, 50 %, 75 %, 100 % Pr^{3+}) buvo susintetinti tokiu pat zolių-gelių metodu kaip ir $\text{GdB}_5\text{O}_9:\text{Eu}^{3+}$ ir $\text{GdB}_5\text{O}_9:\text{Sm}^{3+}$, pagal aprašytą metodiką (2.2.). Gautų miltelių kristalinė struktūra buvo analizuojama Rentgeno spindulių difrakcine analize (XRD). Visais atvejais buvo gauti vienfaziai junginiai, tačiau legiruojant 100 % Pr^{3+} jonais (32f pav.) pradeda formuotis kitos fazės junginys, lyginant su GdB_5O_9 standartu iš kristalografinių duomenų bazės.



32 pav. Legiruoto $\text{GdB}_5\text{O}_9: \text{Pr}^{3+}$ Rentgeno spindulių difraktogramos, naudojant skirtingas Pr^{3+} koncentracijas

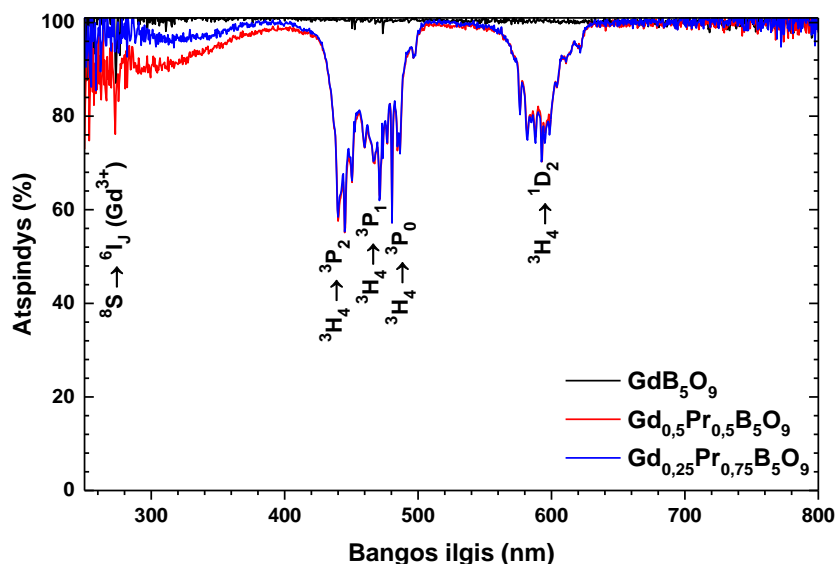
Iš 33 pav. SEM nuotraukų matome, kad $\text{GdB}_5\text{O}_9: \text{Pr}^{3+}$ kristalitai yra šiek tiek didesni nei $\text{GdB}_5\text{O}_9: \text{Sm}^{3+}$, tačiau savo dydžiu labai panašūs į $\text{GdB}_5\text{O}_9: \text{Eu}^{3+}$ susintetintus junginius. Jų dydis yra nevienodas ir svyruoja intervale $\sim 1\text{-}50 \mu\text{m}$. Tarpusavyje, junginiai legiruoti 50 % ir 100 % Pr^{3+} jonais, taip pat, yra panašūs, tačiau iš 33a-c pav. nuotraukų matome, kad kristalitai yra plokštuminiai ir lygūs, o 33d-f pav. – porėti ir nelygūs. Be to, šios dalelės yra linkusios aglomeruotis.



33 pav. $\text{GdB}_5\text{O}_9: \text{Pr}^{3+}$ SEM nuotraukos susintetintų su 50 % Pr^{3+} jonų koncentracija esant skirtingam didinimui: (a) x1000 kartų; (b) x2500 kartų; (c) x5000 kartų ir susintetintų su 100 % Pr^{3+} jonų koncentracija (d) x1000 kartų; (e) x2500 kartų; (f) x5000 kartų

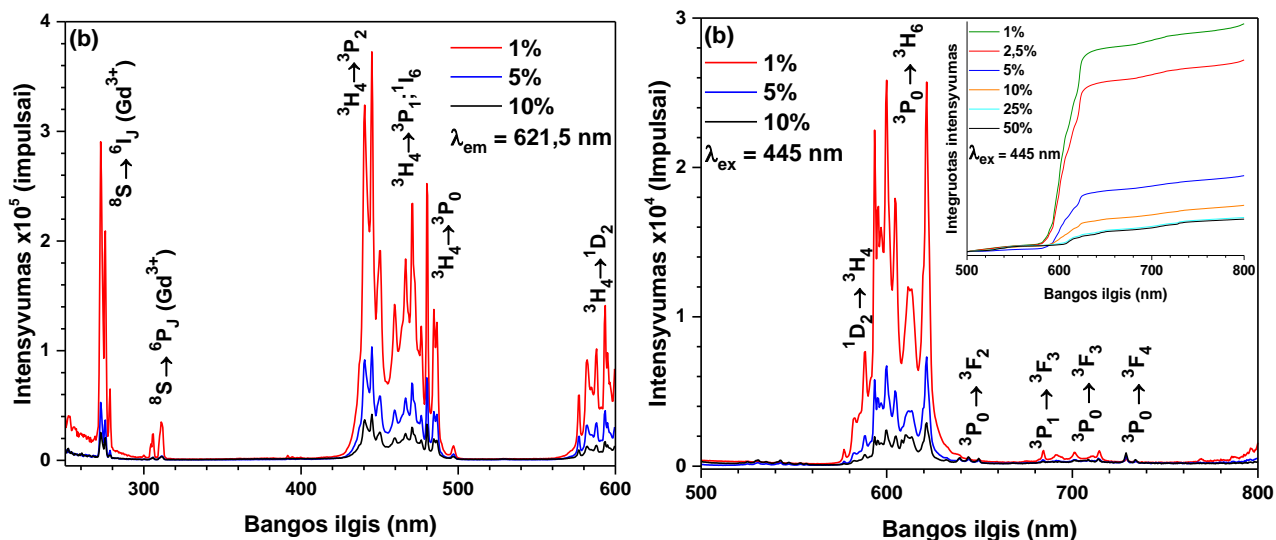
3.4.2. Optinės savybės

Šiame poskyryje pateikiami Pr^{3+} legiruotų GdB_5O_9 junginių optinių savybių eksperimentiniai duomenys. 34 pav. matome, nelegiruotų (juoda linija), 50 % Pr^{3+} jonais legiruotų (raudona linija) ir 75 % Pr^{3+} jonais legiruotų (mėlyna linija) junginių atspindžio spektrus. Skirtingai nei visų kitų spektrų, minėtų anksčiau, yra vaizduojamas atspindžio spektras su 75 % Pr^{3+} , kadangi visiškai pakeičiant Gd^{3+} pradeda formuotis kita fazė. 275-280 nm srityje yra stebima Gd^{3+} būdinga absorbcijos juosta ($^8\text{S} \rightarrow ^6\text{P}_J$), o kitos smailės priskiriamos Pr^{3+} jonų absorbcijai. Būtent šiame intervale skiriasi šių junginių absorbcijos intensyvumai. Kaip ir anksčiau aprašytais atvejais, didėjant prazeodimio(III) jonų koncentracijai - intensyvumas didėja. Beveik visoje spektro dalyje matomas 100 % atspindys. Dėl f-f perėjimų atsiranda tipiškos Pr^{3+} būdingos absorbcijos linijos: apie 440-500 nm atitinka $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{P}_J$ ($J = 0-2$) perėjimus, o plati juosta apie 600 nm atitinka $^3\text{H}_4 \rightarrow ^1\text{D}_2$ perėjimą.



34 pav. GdB_5O_9 , $\text{Gd}_{0,5}\text{Pr}_{0,5}\text{B}_5\text{O}_9$ ir $\text{Gd}_{0,25}\text{Pr}_{0,75}\text{B}_5\text{O}_9$ atspindžio spektrai

GdB_5O_9 : Pr^{3+} sužadavimo (a) ir emisijos (b) spektrai yra pateikti 35 pav. Sužadavimo spektrai buvo matuojami esant $\lambda_{\text{em}} = 621,5$ nm emisijos bangos ilgiui. Spektrą galima padalinti į dvi dalis: 275-320 nm intervalą, kuris priskiriamas $^8\text{S} \rightarrow ^6\text{I}_J$ ir $^8\text{S} \rightarrow ^6\text{P}_J$ perėjimams, būdingiems Gd^{3+} jonams ir 300-750 nm intervalą, kuriame esančios smailės yra priskiriamos f-f perėjimams: $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{P}_2$, $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{P}_1$; $^1\text{I}_6$, $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{P}_0$, $^3\text{H}_4 \rightarrow ^1\text{D}_2$.

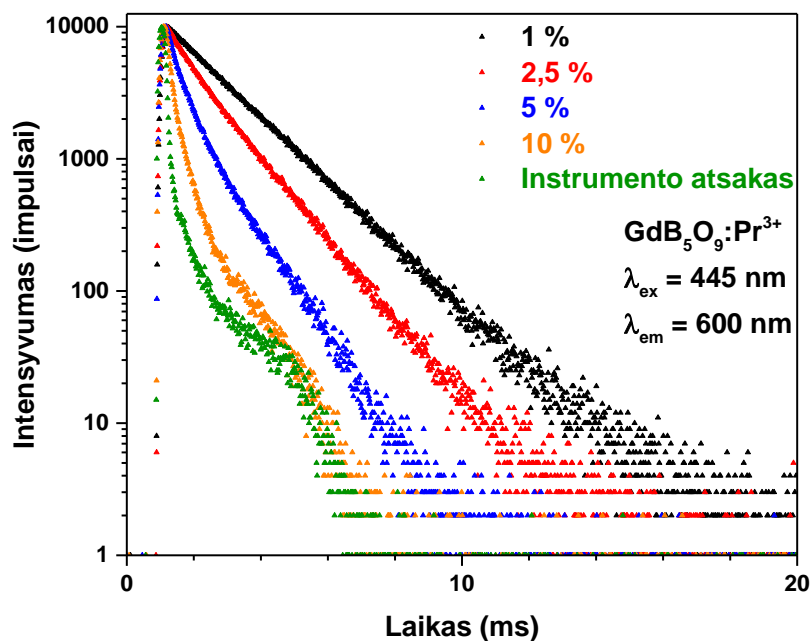


35 pav. GdB₅O₉: Pr³⁺ junginių (a) sužadavimo ($\lambda_{em} = 621,5$ nm) ir (b) emisijos spektrai ($\lambda_{ex} = 445$ nm)

GdB₅O₉: Pr³⁺ junginių emisijos spektrai buvo užrašomi nuo 500 iki 800 nm bangos ilgių intervale, juos sužadinant $\lambda_{ex} = 445$ nm spinduliuote. Stipriausios emisijos smailės stebimos 590-625 nm bangos ilgyje, kurios atitinka $^3P_0 \rightarrow ^3H_6$ perėjimą. Taip pat yra stebimos silpnos smailės: $^1D_2 \rightarrow ^3H_4$, $^3P_0 \rightarrow ^3F_2$, $^3P_1 \rightarrow ^3F_3$, $^3P_0 \rightarrow ^3F_3$ ir $^3P_0 \rightarrow ^3F_4$.

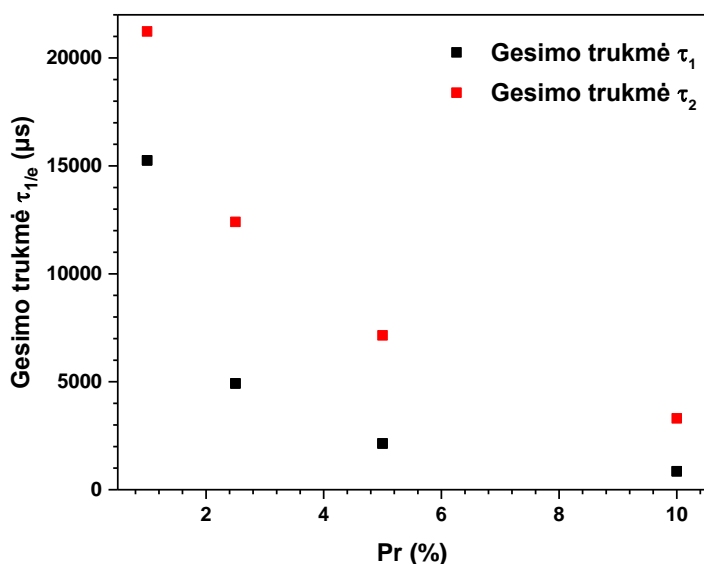
Integruotas emisijos spektras, išmatuotas skirtingoms Pr³⁺ jonų koncentracijoms (1 %, 2,5 %, 5 %, 10 %, 25 %, 50 %, 75 %, 100 %), esant $\lambda_{ex} = 445$ nm sužadimui, yra įterptas 35b pav. dešinės pusės viršuje. Iš šio spektro matome, kad didėjant Pr³⁺ jonų koncentracijai iki 50 %, palaispniui intensyvumas mažėja.

36 pav. pateikiamas liuminescencijos gesimo kreivės GdB₅O₉: Pr³⁺ junginiuose, esant 1 %, 2,5 %, 5 %, 10 % it 25 % Pr³⁺ jonų koncentracijoms bei palygimui yra pateiktas instrumento atsakas, kuris beveik sutampa su 25 % koncentracija. Matavimai atlikti sužadinus $\lambda_{ex} = 445$ nm bangos ilgiu ($\lambda_{em} = 600$ nm), kambario temperatūroje. Iš kreivių pastebima, kad didėjant koncentracijai, liuminescencijos gesimo trukmė žymiai sutrumpėja. Kreivės buvo priskiriamos biekspontinėms, apskaičiuojant pagal anksčiau minėtą (1) lygtį.



36 pav. GdB₅O₉: Pr³⁺ liuminescencijos gesimo kreivės esant skirtingoms Pr³⁺ koncentracijoms ($\lambda_{ex} = 445 \text{ nm}$, $\lambda_{em} = 600 \text{ nm}$)

Taip pat, buvo apskaičiuotos GdB₅O₉: Pr³⁺ liuminescencijos gesimo trukmės esant $\lambda_{ex} = 445 \text{ nm}$ sužaditimui, kurių priklausomybės nuo koncentracijos ir gauti rezultatai yra pateikti 37 pav. Juodi kvadratai simbolizuoja gesimo trukmę τ_1 , o raudoni – τ_2 . Iš pateiktų duomenų, matome, kad abejais atvejais didėjant Pr³⁺ koncentracijai gesimo trukmė staigiai sumažėja.



Pr ³⁺ (%)	$\tau_1, \mu\text{s}$	$\tau_2, \mu\text{s}$
1	15253	21226
2,5	4924	12406
5	2138	7146
10	853	3303

37 pav. Liuminescencijos gesimo priklausomybė nuo Pr³⁺ koncentracijos. Šalia įterpta lentelė su gesimo trukmių konstantų priklausomybės nuo koncentracijos (τ_1 ir τ_2) apskaičiuotais rezultatais

IŠVADOS

1. Iš Gd_2O_3 , H_3BO_3 ir vyno rūgšties, zolių-gelių metodu, susintetinti vienfaziai GdB_5O_9 pentaboratai, kurie legiruoti serija (1 %, 2,5 %, 5 %, 10 %, 25 %, 50 %, 75 %, 100 %) Eu^{3+} , Sm^{3+} ir Pr^{3+} jonais. XRD analize nustatytas susintetintų junginių fazinis grynumas.
2. Remiantis SEM nuotraukomis, nustatyta, kad visų legiruotų pentaboratų dalelės yra tarpusavyje panašios, nevienodo dydžio ir formos.
3. Iš atspindžio spektrų nustatyta, kad gauti junginiai yra labai gryni ir aukštos kokybės.
4. GdB_5O_9 : Eu^{3+} fosforai sužadinti ultravioletine spinduliuote ($\lambda_{ex} = 394,5$ nm), pasižymi raudona emisija. GdB_5O_9 : Sm^{3+} junginių emisija stebima oranžinėje srityje, sužadinus $\lambda_{ex} = 400$ nm bangos ilgyje. GdB_5O_9 : Pr^{3+} fosforai sužadinti mėlyna spinduliuote ($\lambda_{ex} = 445$ nm), pasižymi raudona-oranžine emisija.
5. Išnagrinėjus GdB_5O_9 : Eu^{3+} , GdB_5O_9 : Sm^{3+} emisijos spektrų priklausomybę nuo temperatūros, nustatyta, kad keliant temperatūrą emisijos intensyvumas mažėja.
6. Apskaičiuotos legiruotų junginių $TQ_{1/2}$ vertės: didėjant Eu^{3+} koncentracijai, GdB_5O_9 : Eu^{3+} yra nuo $526\text{ K} \pm 29\text{ K}$ iki $457\text{ K} \pm 14\text{ K}$; GdB_5O_9 : Sm^{3+} - $538\text{ K} \pm 29\text{ K}$. Tai rodo, kad šių junginių liuminescencija yra stabili.
7. Remiantis liuminescencinio gesimo kreivėmis ir gyvavimo trukmės matavimais, nustatyta, kad Eu^{3+} , Sm^{3+} ir Pr^{3+} jonais legiruotų junginių gesimo kreivės yra biekspontinės. Atlikus liuminescencijos gesimo priklausomybės nuo temperatūros matavimus 77-500 K temperatūros intervale, nustatyta, kad keliant temperatūrą gesimo trukmės mažėja.

Synthesis and characterization of rare earth doped GdB₅O₉

Aistė Kruopytė

Graduation thesis carried out in Department of Analytical and Environment Chemistry of
Vilnius University

SUMMARY

GdB₅O₉ doped with Eu³⁺, Sm³⁺ and Pr³⁺ ions were prepared by sol-gel synthesis method. The concentration of dopants in compounds was 1,0 %, 2,5 %, 5 %, 10 %, 25 %, 50 %, 75 % and 100 %. XRD of synthesized materials showed that all the investigated compounds are of single phase. SEM microscopy was used to determine the particle size and morphology, which photos gives information that all samples particle are similar of each other, small and have different size.

Using Edinburgh Instruments FLS980 spectrometer reflection, excitation and emission spectra were recorded in UV/VIS range. GdB₅O₉: Eu³⁺ phosphors showed emission in red region under ultraviolet excitation ($\lambda_{\text{ex}} = 394,5$ nm), GdB₅O₉: Sm³⁺ phosphors exhibit emission in orange region under excitation $\lambda_{\text{ex}} = 400$ nm, GdB₅O₉: Pr³⁺ phosphors showed emission in red-orange region under $\lambda_{\text{ex}} = 445$ nm excitation.

Emission measurements were investigated in temperature range from 77 to 500 K, when excitation for Eu³⁺ doped samples was $\lambda_{\text{ex}} = 394,5$ nm, for Sm³⁺ samples was $\lambda_{\text{ex}} = 400$ nm. Temperature impact on emission intensity results showed that emission intensity decreases with the increasing temperature. Moreover, was calculated TQ_{1/2} value for GdB₅O₉ doped with lanthanides, which for Eu³⁺ doped samples is from 526 K ± 29 K to 457 K ± 14 K and for Sm³⁺ doped samples is 538 K ± 29 K. The results obtained shows that these compounds are resistant to high temperatures. In temperature range from 77 to 500 K, temperature dependent lifetime measurements of luminescence decay revealed that temperature had significant impact on decay time.

LITERATŪROS SĄRAŠAS

1. Wiley J. & Sons., First Edition. Edited by Gus Gunn. Rare earth elements. *Critical Metals Handbook*, 2014, p. 313–338.
2. Vidyadharan V., Remya M. P., Gopi S., Thomas S., Joseph C., Unnikrishnan N.V., Biju P.R. Synthesis and Luminescence Characterization of $\text{Sr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{TiO}_3:\text{Sm}^{3+}$ Phosphor. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2015, p. 1–24.
3. Bünzli Jean-Claude G. Benefiting from the Unique Properties of Lanthanide Ions. *Acc. Chem. Res.*, 39, 2006, p. 53–61.
4. Jordan J., Rothamer D.A. Thermographic phosphor based planar thermometry using the trivalent Praseodymium ion (Pr^{3+}) doped into a yttrium aluminum garnet (YAG) crystal. *Spring Technical Meeting of the Central States Section of the Combustion Institute*, 2012, p. 1–11.
5. Miranda M. G., Ordoñez C. V., Fonseca R. S. Study of absorption, emission and EDS properties of Pr^{3+} incorporated in a SiO_2 matrix by sol-gel method. *Journal of Physics: Conference Series*, 582, 2015, p. 1–5.
6. Lia Y.-C., Changa Y.-H., Lina Y.-F., Changb Y.-S., Lina Y.-J. Luminescent properties of trivalent praseodymium-doped lanthanum aluminum germanate $\text{LaAlGe}_2\text{O}_7$. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 68, 2007, p. 1940–1945.
7. Yi X., Cong R., Zhou Z., Jiang P., Gao W., Yang T. Syntheses and luminescence of complete solid solutions $\text{Gd}_{1-x}\text{Eu}_x[\text{B}_6\text{O}_9(\text{OH})_3]$ and $\alpha\text{-Gd}_{1-x}\text{Eu}_x\text{B}_5\text{O}_9$. *New J. Chem.*, 38, 2014, p. 122–131.
8. Li L., Jin X., Li G., Wang Y., Yao G., Lin J. Novel Rare Earth Polyborates. 2. Syntheses and Structures. *Chem. Mater*, 15, 2003, p. 2253–2260.
9. Sun X., Gao W., Yang T., Cong R. Sol-gel syntheses, luminescence, and energy transfer properties of $\alpha\text{-GdB}_5\text{O}_9:\text{Ce}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ phosphors. *Dalton Trans.*, 44, 2015, p. 2276–2284.
10. Nagpure P.A., Bajaj N.S., Sonekar R.P., Omanwar S.K. Synthesis and luminescence studies of novel rare earth activated lanthanum pentaborate. *Indian Journal of Pure & Applied Physics*, Vol. 49, 2011, p. 799–802.
11. Sun X., Gao W., Cong R., Yang T. Syntheses and luminescence of $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x[\text{B}_8\text{O}_{11}(\text{OH})_5]$ and $\beta\text{-La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{B}_5\text{O}_9$ ($0 \leq x \leq 0.135$). *New J. Chem.*, 39, 2015, p. 9886–9893.
12. Rajesh D., Naidu M. D., Ratnakaram Y.C. Synthesis and photoluminescence properties of $\text{NaPbB}_5\text{O}_9:\text{Dy}^{3+}$ phosphor materials for white light applications. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 75, 2014, p. 1210–1216.
13. Dillip G.R., Reddy C. M., Mallikarjuna K., Ravi O., Dhoble S.J., Joo S.W., Raju B. D. P., Ramesh B. X-ray analysis and optical studies of Dy^{3+} doped NaSrB_5O_9 microstructures for white light generation. *Journal of Alloys and Compounds*, 615, 2014, p. 719–727.

14. Li L., Lu P., Wang Y., Jin X., Li G., Wang Y., You L., Lin J. Synthesis of Rare Earth Polyborates Using Molten Boric Acid as a Flux. *Chem. Mater.*, 2002, p. 4963–4968.
15. Lu P., Wang Y., Lin J., Youb L. A novel synthesis route to rare earth polyborates. *Chem. Commun.*, 2001, p. 1178–1179.
16. Sun X., Zhou Z., Yang H., Gao W., Cong R., Yang T. Syntheses and luminescence study for $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x[\text{B}_5\text{O}_8(\text{OH})_2] \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ ($0 \leq x \leq 0.40$) and the dehydrated products $\beta\text{-La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{B}_5\text{O}_9$ ($0 \leq x \leq 0.15$). *Journal of Solid State Chemistry*, 2015, p. 1–25.
17. Barbosa H. P., Felinto M. C. F. C., Kai J., Hölsä J., Silva I. G. N., Malta O. L., Rodrigues L. C. V., Brito H. F. Luminescence investigation of R^{3+} -doped alkaline earth tungstates prepared by a soft chemistry method. *Journal of Luminescence*, 170, 2016, p. 736–742.
18. Rasu K. K., Balaji D., Babu S. M. Spectroscopic properties of $\text{Eu}^{3+}:\text{KLa}(\text{WO}_4)_2$ novel red phosphors. *Journal of Luminescence*, 170, 2016, p. 547–555.
19. Li Y., Liu X. Energy transfer and luminescence properties of $\text{Ba}_2\text{CaMoO}_6:\text{Eu}^{3+}$ phosphors prepared by sol–gel method. *Optical Materials*, 42, 2015, p. 303–308.
20. Durairajan A., Hayakawa Y., Balaji D., Rasu K. K., Babu S. M., Valente M. A., Thangaraju D. Sol–gel synthesis and photoluminescence analysis of $\text{Sm}^{3+}:\text{NaGd}(\text{WO}_4)_2$ phosphors. *Journal of Luminescence*, 170, 2016, p. 743–748.
21. Yi X., Cong R., Yue M., Chai Y., Jiang P., Gao W., Yang T. Coordination environment evolution of Eu^{3+} during the dehydration and re-crystallization processes of $\text{Sm}_{1-x}\text{Eu}_x[\text{B}_9\text{O}_{13}(\text{OH})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ by photoluminescent characteristics. *Dalton Trans.*, 42, 2013, p. 16318–16327.
22. Szpikowska-Sroka B., Pisarski W. A., Pawlik N., Swinarew A. S. Luminescence of $\text{Eu}^{3+}/\text{Gd}^{3+}$ co-doped silicate sol–gel powders. *Journal of Luminescence*, 166, 2015, p. 356–360.
23. Jean-Claude, Bünzli G., Piguet C. Taking advantage of luminescent lanthanide ions. *Chem. Soc. Rev.*, 34, 2005, p. 1048–1077.
24. Zhanga X., Seo H. J. Luminescence properties of novel Sm^{3+} , Dy^{3+} doped LaMoBO_6 phosphors. *Journal of Alloys and Compounds*, 509, 2011, p. 2007–2010.
25. Ekmekçi M. K., İlhan M., Başak A. S., Deniz S. Structural and Luminescence Properties of Sm^{3+} Doped TTB -Type BaTa_2O_6 Ceramic Phosphors. *J Fluoresc*, 25, 2015, p. 1757–1762.
26. Szpikowska-Sroka B., Pawlik N., Pisarski W. A. Influence of Gd^{3+} concentration on luminescence properties of Eu^{3+} ions in sol-gel materials. *Journal of Molecular Structure*, 2016, p. 1–22.
27. Hebbink G. A. Luminescent Materials based on Lanthanide Ions. *Ph.D. thesis University of Twente*, 2002, p. 1–163.

28. Kolesov R., Xia K., Reuter R., Stöhr R., Zappe A., Meijer J., Hemmer P. R., Wrachtrup J. Optical detection of a single rare-earth ion in a crystal. *Nature Communications*, 2012, p. 1–7.
29. Li Z.-M., Deng L.-G., Zhao S.-C., Zhang S.-Q., Guo C.-Y., Liang J.-Y., Yue H., Wan C.-Y. Photoluminescence properties of a new orange–red-emitting Sm^{3+} - La_3SbO_7 phosphor. *Luminescence*, 31, 2016, p. 462–467.
30. Maheshwary, Singh B. P., Singh R. A. Color tuning in thermally stable Sm^{3+} -activated CaWO_4 nanophosphors. *New J. Chem.*, 2015.
31. Peters J. A. The Lanthanides. *Chemical Sciences & Technology*, 2003, p. 136–137.
32. Vuojola J. Luminescent Lanthanide Reporters: New Concepts for Use in Bioanalytical Applications. Dissertation, Finland, 2013.
33. Silva I. G. N., Brito H. F., Mustafa D., Andreoli B., Felinto M. C. F. C., Malta O. L. Highly luminescent Eu^{3+} -doped benzenetricarboxylate based materials. *Journal of Luminescence*, 170, 2016, p. 364–368.
34. Antić Ž., Đorđević V., Dramićanin M. D., Thundata T. Photoluminescence of europium(III)-doped $(\text{Y}_x\text{Sc}_{1-x})_2\text{O}_3$ nanoparticles: Linear relationship between structural and emission properties. *Ceramics International*, 42, 2016, p. 3899–3906.
35. Turro C., Fu P. K.-L., Bradley P. M. Lanthanide Ions as Luminescent Probes of Proteins and Nucleic Acids. *Department of Chemistry, The Ohio State University, Columbus, OH 43210, USA* p. 323–353.
36. Faulkner S., Pope S. J. A., Burton-Pye B. P. Lanthanide Complexes for Luminescence Imaging Applications. *Applied Spectroscopy Reviews*, 40, 2005, p. 1–31.
37. Selvaraju K., Marimuthu K. Structural and spectroscopic studies on concentration dependent Sm^{3+} doped boro-tellurite glasses. *Journal of Alloys and Compounds*, 553, 2013, p. 273–281.
38. Luxian Z., Feng H., Junlin X., Jia L. Structure and Luminescent Properties of Sm^{3+} Doped SrO-MgO-SiO_2 Glass Ceramics. *Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed.*, Vol.30 No.2, 2015, p. 282–287.
39. Singh L. P., Luwang M. N., Srivastava S. K. Luminescence and photocatalytic studies of Sm^{3+} ion doped SnO_2 nanoparticles. *New J. Chem.*, 38, 2014, p. 115–121.
40. Lunstroot K., Nockemann P., Hecke K. V., Meervelt L. V., Görrler-Walrand C., Binnemans K., Driesen K. Visible and Near-Infrared Emission by Samarium(III)-Containing Ionic Liquid Mixtures. *Inorg. Chem.*, 48, 2009, p. 3018–3026.

41. Zhang Y., Wu M., Zhang W. F. Enhanced Photoluminescence of Sm³⁺/Bi³⁺ co-doped La₂O₃ Nanophosphors by Combustion Synthesis. *Modern Physics Letters B*, Vol. 24, No. 4 & 5, 2010, p. 475–485.
42. Manzanía D., Pabœufb D., Ribeiroa S. J. L., Goldnerc P., Bretenakerb F. Orange emission in Pr³⁺-doped fluorindate glasses. *Preprint submitted to Optical Materials*, 24, 2012.
43. Guan Y., Tsuboi T., Huang Y., Huang W. Broadband infrared emission of Pr³⁺-doped BaGd₂(MoO₄)₄ for optical amplifier. *Journal of Applied Physics*, 115, 213104, 2014.
44. Malinowski M., Kaczkan M., Turczynski S., Pawlak D. Concentration effects on Pr³⁺ luminescence in LaAlO₃ crystals. *Optical Materials*, 33, 2011, p. 1004–1007.
45. Cybinska J., Legendziewicz J., Boulon G., Bensalah A., Meyer G. Assignment of spectroscopic properties in praseodymium-doped and praseodymium/ytterbium-co-doped ternary K₂LaX₅ (X = Cl, Br, I) Halides. *Optical Materials*, 28, 2006, p. 41–52.
46. Petersen L. High-resolution spectroscopy of praseodymium ions in a solid matrix: towards single-ion detection sensitivity. Dissertation, *Diss. ETH*, No. 20063, German, 2011.
47. Mahlik S., Kukliński B., Grinberg M. Luminescence and Luminescence Kinetics of Gd₃Ga₅O₁₂ Polycrystals Doped with Cr³⁺ and Pr³⁺. *ACTA PHYSICA POLONICA A*, Vol. 117, No.1, 2010, p. 117–121.
48. Balda R., Fernández J., Mendioroz A., Al-Saleh M. Infrared to Visible Upconversion in Praseodymium Doped Potassium Lead Chloride Crystal.
49. Yan B., Wang W., Song Y. Photophysical properties of praseodymium complexes with aromatic carboxylic acids: Double light conversion both in ultraviolet and visible region. *Spectrochimica Acta Part A*, 66, 2007, p. 1115–1121.
50. Jin Y., Hu Y., Chen L., Wang X., Ju G., Mou Z. Luminescence Properties of Dual-Emission (UV/Visible) Long Afterglow Phosphor SrZrO₃: Pr³⁺. *J. Am. Ceram. Soc.*, 96 [12], 2013, p. 3821–3827.
51. Lakshminarayana G., Qiu J. Enhancement of Pr³⁺ luminescence in TeO₂–ZnO–Nb₂O₅–MoO₃ glasses containing silver nanoparticles. *Journal of Alloys and Compounds*, 478, 2009, p. 630–635.
52. Baur F., Katelnikovas A., Sakirzanovas S., Petry R., Jüstel T. Synthesis and Optical Properties of Li₃Ba₂La₃(MoO₄)₈:Sm³⁺ Powders for pcLEDs. *Z. Naturforsch*, 69b, 2014, p. 183 – 192.