

VILNIAUS UNIVERSITETAS  
CHEMIJOS FAKULTETAS  
TAIKOMOSIOS CHEMIJOS KATEDRA

Laurynas Gervė

Antrosios pakopos studijų programa Nanomedžiagų chemija – 2 kursas

**LANTANO MAGNIO PENTABORATO SINTEZĖ IR  
LEGIRAVIMAS**

Magistro studijų baigiamasis darbas

Darbo vadovas:

doc. dr. Simas Šakirzanovas

Įvertinimas

---

(Data, įvertinimas, parašas)

Vilnius, 2016

## TURINYS

TURINYS.....	2
TEKSTE NAUDOJAMŲ TRUMPINIŲ SĄRAŠAS.....	3
ĮVADAS.....	4
1. LITERATŪROS APŽVALGA .....	5
1.1. Neorganiniai fosforai.....	5
1.1.1. Įžanga – naudojamos medžiagos.....	5
1.1.2. Anti-Stokso procesai neorganiniuose fosforuose .....	6
1.2. Apkonversija.....	10
1.2.1. Apkonversijos procesai .....	10
1.2.2. Apkonversijos sensibilizatoriai ir aktyvatoriai .....	12
1.3. LaMgB <sub>5</sub> O <sub>10</sub> matrica.....	14
1.3.1. Struktūra ir savybės.....	14
1.3.2. Sintezė kietafazių reakcijų metodu.....	18
2. EKSPERIMENTO METODIKA .....	19
2.1. Naudotos medžiagos ir įranga .....	19
2.2. LaMgB <sub>5</sub> O <sub>10</sub> : Er <sup>3+</sup> , Yb <sup>3+</sup> fosforo sintezė kietafazių reakcijų metodu .....	19
3. REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS.....	21
3.1. Optimalių sąlygų vienfazio LaMgB <sub>5</sub> O <sub>10</sub> sintezei nustatymas .....	21
3.2. LaMgB <sub>5</sub> O <sub>10</sub> , legiruoto Er <sup>3+</sup> ir Yb <sup>3+</sup> jonais, sintezė .....	24
3.3. LaMgB <sub>5</sub> O <sub>10</sub> mėginių, legiruotų Er <sup>3+</sup> ir Yb <sup>3+</sup> jonais, tyrimas .....	26
3.3.1. Rentgeno spindulių difrakcinė analizė .....	26
3.3.2. Paviršiaus morfologijos tyrimas .....	28
3.3.3. Optinių savybių tyrimas .....	30
IŠVADOS.....	34
LITERATŪRA .....	35
VILNIUS UNIVERSITY .....	37

## TEKSTE NAUDOJAMŲ TRUMPINIŲ SĄRAŠAS

XRD (angl. X-ray powder diffraction) – miltelių Rentgeno spindulių difrakcinė analizė

SEM (angl. scanning electron microscopy) – skenuojanti elektroninė mikroskopija

TPA (angl. two-photon absorbtion) – dviejų fotonų absorbcija

SHG (angl. second harmonic generation) – antrinės harmonikos generacija

ESA (angl. exited state absorbtion) – sužadintosios būsenos absorbcija

ETU (angl. energy transfer upconversion or sensitized energy transfer upconversion) – energijos perdavos apkonversija arba sensibilizuota energijos perdavos apkonversija

PA (angl. photon avalanche) – fotonų griūtis

CR (angl. corss-relaxation) – kryžminė relaksacija

## ĮVADAS

Lazeriuose, šviestukuose naudojamoms liuminescencinėms medžiagoms yra keliami tam tikri reikalavimai. Ieškoma dideliu stabilumu pasižyminčių junginių, turinčių unikalių savybių, pavyzdžiui, siekiama gauti didelę liuminescencijos išeigą, esant didelėms priemaišų koncentracijoms. Įvairiems boratų klasės kristalams būdinga savybė, t.y. stabilizuoti retųjų žemių elementus. Labai įdomia sluoksnine struktūra pasižymi retųjų žemių magnio pentaboratai ( $\text{LnMgB}_5\text{O}_{10}$ , kur  $\text{Ln} = \text{La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er}$ ) [1], lantanoidų elementai tarp sluoksnių sudaro izoliuotą zigzaginę struktūrą. Jau yra susintetinti ir aprašyti artimąja ultravioletine spinduliuote sužadinami fosforai iš lantano magnio pentaborato ir gadolinio magnio pentaborato, legiruoto samariu (Sm) [2] ar artimąja infraraudonąja spinduliuote sužadinamas lantano magnio pentaborato fosforas, legiruotas iterbiu (Yb) [3], taip pat yra duomenų apie kitais lantanoidais legiruotas sistemas – europiu (Eu), neodimiu (Nd) ar terbiu (Tb) [4-6].

Lantano magnio pentaboratas, legiruotas disproziu (Dy), holmiu (Ho), erbiu (Er) ar tuliu (Tm) yra mažai ištirtas ir aprašytas, todėl yra įdomus objektas tyrimams. Dėl unikalios sluoksninės struktūros šiuose pentaboratuose, tarp lantanoidų, išsidėsčiusių toje pačioje plokštumoje, yra stipri sąveika ir galima energijos pernaša tarp metalo katijonų, todėl legiruotas retųjų žemių metalais lantano pentaboratas gali turėti įdomių optinių savybių [1, 7].

$\text{LaMgB}_5\text{O}_{10}$  matrica, legiruota keliais lantanoidų eilės elementais, gali būti naujos kartos fosforas – apkonverteris, kuris turėtų pasižymėti savybe konvertuoti artimąja infraraudonąja spinduliuotę į regimąją spinduliuotę. Šis reiškinys vadinamas apkonversija (angl. upconversion). Jau yra susintetinti ir aprašyti įvairūs neorganiniai fosforai, legiruoti tuliu, erbiu ir iterbiu, kurie pasižymi apkonversija [15-16].

Neorganinę matricą legiruojant iterbiu yra padidinama sužadinimo spinduliuotės absorbcija, todėl daugiau energijos perduodama emituojančiam jonui. [11-13, 15-16].

Šio darbo tikslas yra susintetinti vienfazio lantano magnio pentaborato ( $\text{LaMgB}_5\text{O}_{10}$ ) mėginius, legiuotus įvairiomis trivalenčių erbio ( $\text{Er}^{3+}$ ) ir iterbio ( $\text{Yb}^{3+}$ ) jonų koncentracijomis ir ištirti gautų mėginių optines savybes. Darbo uždaviniai:

1. Nustatyti optimalią kaitinimo temperatūrą, kaitinimų skaičių ir jų laiką vienfazio lantano pentaborato sintezei kietafazių reakcijų metodu.
2. Pakartoti sintezę kietafazių reakcijų metodu legiruojant  $\text{LaMgB}_5\text{O}_{10}$  matricą užduotomis  $\text{Er}^{3+}$  ir  $\text{Yb}^{3+}$  jonų koncentracijomis.
3. Atlikti gautų medžiagų miltelių Rentgeno spindulių difrakcinės analizės (XRD) skenuojančios elektroninės mikroskopijos (SEM) ir liuminescencijos tyrimus.

# 1. LITERATŪROS APŽVALGA

## 1.1. Neorganiniai fosforai

### 1.1.1. Įžanga – naudojamos medžiagos.

Žmonėms visada buvo įdomios medžiagos ir reiškiniai, kurie skleidžia šviesą, nes kėlė susižavėjimą, žadino smalsumą ir norą šiuos reiškinius valdyti. Dabar jau žinoma, kad šviesa, kurią mes matome, yra tik siauras (400 – 800 nm) elektromagnetinių bangų spektro intervalas ir sudaro mažiau nei 1 % viso elektromagnetinių bangų spektro, bet mes vis dar apie ją nežinome visko, vis dar aktyviai ieškoma naujų medžiagų, įvairių jau žinomų medžiagų modifikacijų ar būdų sukelti tam tikruose junginiuose reiškinius, kurie galėtų efektyviau ir patogiau išgauti tam tikro bangos ilgio ar bangos ilgių mišinio šviesos kvantus. Vienas iš pirmųjų atrastų cheminių elementų (atrastas 13-asis pagal eilę, kartais vadinamas „Velnio elementu“) buvo pavadintas „Fosforu“ (graikiškai – „šviesos atnėšėjas“) būtent dėl vienos šio elemento alotropinės atmainos savybės – skleisti šviesą. Baltojo fosforo molekulės  $P_4$ , reaguodamos su ore esančiu deguonimi, emituoja žalios spalvos šviesos kvantus, šis procesas vadinamas chemiliuminescencija, tai yra viena iš liuminescencijos rūšių. Medžiagos, kurios esant specifinėms sąlygoms pasižymi savybe skleisti šviesą, vadinamos fosforais. Tai nepilnas apibrėžimas, nes kalbama tik apie regimąją elektromagnetinių bangų spektro dalį. Tiksliau yra – fosforai medžiagos, pasižyminčios liuminescencija. Šiuo metu labai plačiai tyrinėjami įvairūs neorganiniai fosforai, galintys skleisti ne tik regimąją, bet ir ultravioletinę (< 400 nm) ar infraraudonąją (> 800 nm) spinduliuotes [10].

Svarbi dalis neorganinių fosforų yra įvairių pereinamųjų ar retųjų žemės elementų (lantanoidų) junginiai, legiruoti pereinamaisiais ar retaisiais žemės elementais. Plačiai tyrinėjamos įvairios neorganinės matricos, kurios gali būti legiruotos lantanoidais. Lantanoidų elementams būdingi vieni iš didžiausių atominių spindulių visoje periodinėje elementų lentelėje (didžiausias europio – 2,04 Å, mažiausias tulio 1,75 Å), kurie atsiranda dėl unikalios elektroninės struktūros – šiuose elementuose užpildytos  $6s^2$  orbitalės, tačiau 4f orbitalės užpildytos nepilnai, todėl junginiuose taip pat stebimos unikalios magnetinės ir optinės savybės. Kita vertus, lantanoidų trivalenčių jonų spinduliai yra nedideli, lyginant su pereinamųjų elementų atominiais spinduliais (didžiausias lantano  $La^{3+}$  – 1,06 Å, mažiausias iterbio  $Yb^{3+}$  – 0,86 Å, stebima tiesinė priklausomybė – mažėjat jono spinduliui nuo lantano iki iterbio), todėl junginiuose jie nesunkiai gali įsiterpti ar pakeisti kitus elementus, o dėl 4f sluoksnyje skirtinguose lantanoiduose esančių nuo vieno iki keturiolikos elektronų, junginiuose egzistuoja sudėtinga energijos lygmenų sistema [14],

dėl kurių lantanoidais legiruoti junginiai gali būti sužadunami plačia elektromagnetinės spinduliuotės sritimi – nuo ultravioletinės iki artimosios infraraudonosios spinduliuotės (1,5  $\mu\text{m}$ ), taip pat, tame tarpe ir regimąją elektromagnetine spinduliuote. Dėl šių savybių ieškoma naujų matricių legiravimui trivalenčiais lantanoidų jonais. Dėl draustinių perėjimų tarp skirtingų 4f energetinių lygmenų lantanoidų absorbcijos juostos yra siauros, o sužadintosios būsenos gyvavimo laikas trunka ne nanosekundes, kaip įprasta liuminescencijos atvejais, o milisekundes.

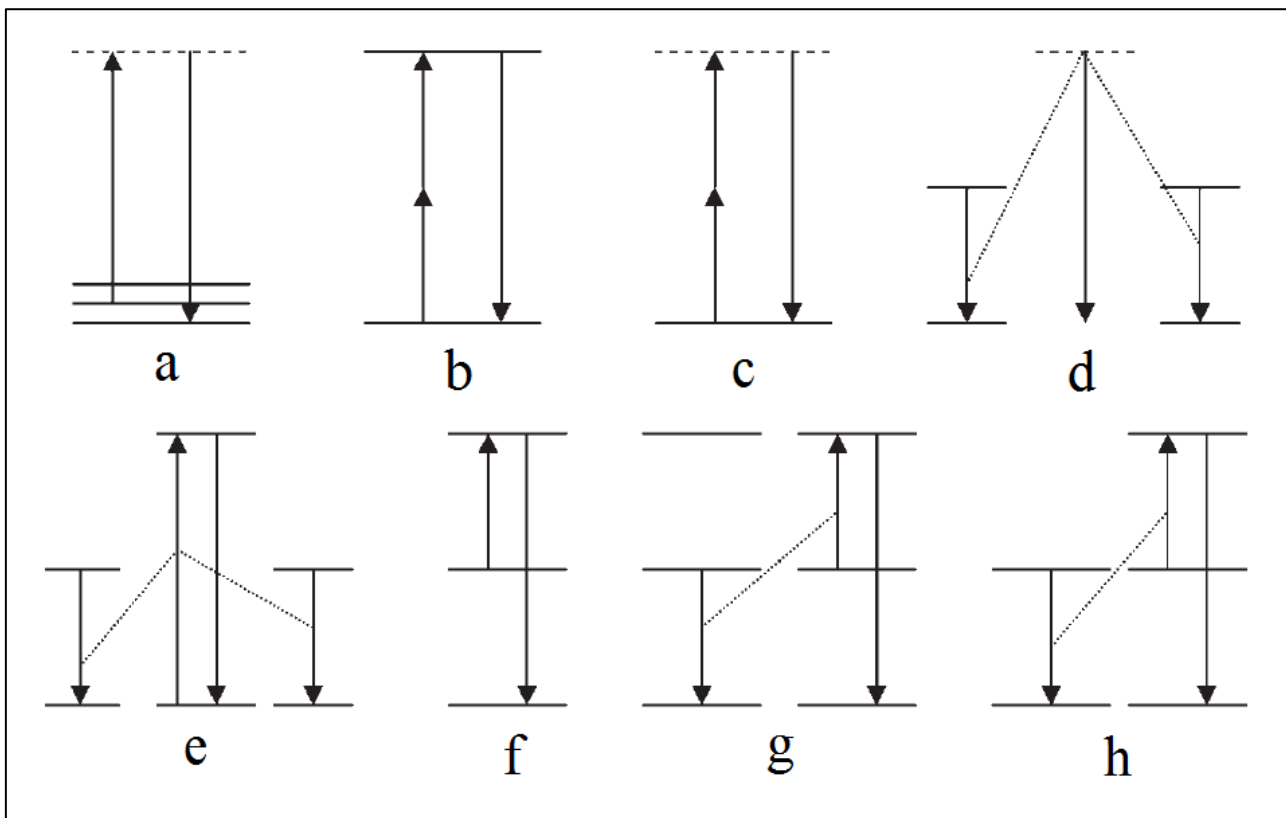
Dažnai legiravimui naudojamas vienas lantanoidų jonas, dėl kurio spinduliuotė atsiranda sugeriant mažesnio bangos ilgio šviesos kvantą ir išspinduliuojant didesnio bangos ilgio šviesos kvantą (energijos skirtumas tarp sužaditimui naudoto fotono ir išspinduliuoto fotono teigiamas – Stokso poslinkis). Galimi ir tokie atvejai, kai sugeriamas didesnio bangos ilgio šviesos kvantas, o išspinduliuojamas mažesnio bangos ilgio šviesos kvantas (energijos skirtumas tarp sužaditimui naudoto fotono ir išspinduliuoto fotono neigiamas – anti-Stokso poslinkis), tokiame procese dalyvauja daugiau nei vienas sužadavimo fotonas.

N. Blombergenas 1959 m. numatė šiuo metu plačiai tyrinėjamą procesą – fotonų apkonversiją, kuri 1966 m praktiškai stebėjo F. Auzelis. Tai netiesinės optikos reiškinys, kurio metu mažiausiai du fotonai vienas po kito absorbuojami per tarpinius energijos lygmenis į aukštesnį energijos lygmenį, iš kurio ir vyksta emisija – išspinduliuojamas fotonas. Procesas unikalus tuo, kad ilgesnio bangos ilgio fotonai konvertuojami į trumpesnio bangos ilgio fotonus (anti-Stokso procesas) [16].

### **1.1.2. Anti-Stokso procesai neorganiniuose fosforuose**

Galima išskirti aštuonis pagrindinius fizikinius procesus, kurių metu sugeriamą energiją  $E_1$ , išspinduliuojama energija  $E_2$ , o skirtumas tarp šių energijų yra neigiamas ( $E_2 > E_1$ ). Pagal tai, kiek fotonų dalyvauja procese, jie skirstomi į dvi grupes: mono-fotoninis arba multi-fotoniniai procesai. Pagrindinis mono-fotoninis procesas yra anti-Stokso emisija, šio proceso metu sugeriamas vienas mažesnės energijos fotonas ir paskui išspinduliuojamas vienas didesnės energijos fotonas, papildoma energija emisijai atsiranda dėl gardelės virpesių, anihilijuojant vienam ar daugiau fononų. anti-Stokso emisijos juostos turi labai specifines energijas ir labai priklauso nuo matricos fononų spektro, taip pat, emisija dažniausiai neefektyvi dėl to, kad tik dalis absorbcijos procesų baigiasi didesnio dažnio fononų emisija [15].

Vykstant multi-fotoniniams procesams du ar daugiau fotonų sugeriami ir išspinduliuojamas vienas žymiai didesnės energijos fotonas. Mono-fotoninių ir multi-fotoninių procesų schemos pateiktos 1 pav.:



**1 pav.** Aštuoni pagrindiniai fizikiniai procesai, kurių metu sužadimui reikalingas (-i) ilgesnio bangos ilgio fotonas(-ai), o emisija vyksta išspinduliuojant trumpesnio bangos ilgio fotoną(-us). *a* – anti-Stokso emisija, *b* – dviejų fotonų lygiagrečius sužadimas, *c* – antrinės harmonikos generacija, *d* – kooperacinė liuminescencija, *e* – kooperacinė sensibilizacija, *f* – sužadintosios būsenos absorbcija, *g* – energijos perdavos apkonversija, *h* – sensibilizuota energijos perdavos apkonversija. Brūkšninė horizontali linija žymi virtualius energijos lygmenis, vientisa horizontali linija – realius energijos lygmenis. Rodyklė nukreipta į viršų – sugerties procesas, rodyklė nukreipta į apačią – sužadintosios būsenos perėjimas į nesužadintąją. Taškinė linija žymi energijos perdavos procesus, kurių metu nevyksta emisija. [15]

**1 pav. a:** anti-Stokso Ramano emisija. Medžiaga, esanti vibracinėje sužadintojoje būsenoje, absorbuoja vieną fotoną į virtualų energijos lygmenį, iš kurio, elektronui pereinant į nesužadintąjį vibracinį lygmenį, vyksta didesnio dažnio fotono emisija. Energijos skirtumas ( $\Delta E$ ) dažniausiai yra ribose nuo 100 iki 1000  $\text{cm}^{-1}$ . Kadangi sužadinta būsena yra virtuali, emisija vyksta iš karto, sužadintoji būsena gyvuoja nanosekundes. Silicio kristalai yra tipinis anti-Stokso Ramano emisijos pavyzdys, sužadinto lazeriu emisijos efektyvumas yra apie  $10^{-13} \text{ cm}^2 \text{ W}^{-1}$ .

**1 pav. b:** iliustruoja dviejų fotonų lygiagrečią absorbciją (angl. two-photon absorption, TPA). Tarpinė pereinamoji būsena yra virtualiame energijos lygmenyje, bet nesužadinta ir sužadinta būsenos yra realiuose energijos lygmenyse, šis procesas atsiranda tada, kai vieno fotono energijos

neužtenka medžiagos sužaditimui, bet dviejų fotonų energija yra pakankama elektrono šuoliui medžiagoje tarp realių energijos lygmenų. Sužaditimui reikalingi fotonai gali būti skirtingų bangos ilgių (gali būti nekoherentiniai), bet spinduliuotė turi būti intensyvi, todėl procesas mažiau efektyvus už vieno fotono absorbciją, pvz.,  $\text{CaF}_2:\text{Eu}^{2+}$  fosforas emituoja mėlyną spinduliuotę sužadintas rubino lazeriu, sužadintimo efektyvumas yra apie  $10^{-12} \text{ cm}^2 \text{ W}^{-1}$ .

**1 pav. c:** antrinės harmonikos generacijos (angl. second harmonic generation, SHG) proceso metu sugeriami du vienodo bangos ilgio fotonai (būtina sąlyga – sugeriami fotonai koherentiniai), o išspinduliuojama dvigubai didesnio bangos ilgio ir dvigubai mažesnio dažnio fotonai, pvz., 532 nm žalios spalvos emisija stebima  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  kristalus sužadinus 1064 nm bangos ilgio infraraudonąja spinduliuote, emisijos efektyvumas  $10^{-11} \text{ cm}^2 \text{ W}^{-1}$ . Kadangi sužadintoji ir pereinamoji būsenos yra virtualios, sužadintosios būsenos gyvavimo laikas lygus nuliui.

**1 pav. d:** kooperatyviosios liuminescencijos metu du fotonai nuosekliai absorbuojami dviejų skirtingų jonų (jonai gali būti ir tokie pat), tuomet abu jonai pereina į dvi realias tų jonų sužadintąsias būsenas (jonai gali būti toje pačioje arba skirtingose sužadintose būsenose), abiem jonams vienu metu pereinant į nesužadintąsias būsenas įvyksta vieno fotono emisija iš virtualios sužadintosios būsenos, o emituojamas fotonas turi kombinuotą dviejų absorbuotų fotonų energiją. Kadangi emisija vyksta iš virtualios sužadintosios būsenos, tikimybė jai įvykti yra gana maža. Kooperatyvios emisijos sužadintosios būsenos gyvavimo laikas lygus absorbuojančių jonų sužadintųjų būsenų gyvavimo trukmių sumos pusei, kadangi užtenka tik vienam jonui grįžti į nesužadintąją būseną ir emisija nustoja vykti.  $\text{YbPO}_4:\text{Yb}^{3+}$  fosforas pasižymi kooperatyviają liuminescencija, kurios aktyvumas apytiksliai lygus  $10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ W}^{-1}$ , du sužadinti  $\text{Yb}^{3+}$  jonai generuoja vieną žalios spalvos fotoną.

**1 pav. e:** schema vaizduoja kooperatyviają sensibilizaciją, procesas panašus į kooperatyviają liuminescenciją, tik čia emisija vyksta iš realaus sužadintojo lygmens: du sužadinti jonai energiją perduoda trečiam jonui, kuris tada iš nesužadintosios būsenos pereina į sužadintąją, trečiojo jono sužaditimui reikalinga energija turi būti lygi sensibilizuojančių jonų sugertų fotonų energijų sumai. Kaip ir kooperatyvios liuminescencijos atveju, pradiniai absorbuojantys jonai gali būti skirtingi arba tos pačios rūšies bei būti tose pačiose arba skirtingose sužadintose būsenose. Kooperatyviosios sensibilizacijos fosforas –  $\text{YF}_3:\text{Yb}^{3+},\text{Tm}^{3+}$ , kur  $\text{Tm}^{3+}$  jonui savo energiją perduoda du sužadinti  $\text{Yb}^{3+}$  jonai, šio fosforo emisijos efektyvumas yra  $10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ W}^{-1}$ . Kadangi emisija vyksta iš realaus energijos lygmens, šiuo atveju – tulio sužadintosios būsenos, tokia emisija – kooperatyviosios sensibilizacijos – yra efektyvesnė už kooperatyviosios liuminescencijos proceso metu vykstančią emisiją.



**1 pav. f-h:** schemas atitinkamai vaizduoja sužadintosios būsenos absorbciją (angl. excited state absorption, ESA), energijos perdavos apkonversiją (angl. energy transfer upconversion, ETU) ir sensibilizuotą energijos perdavos apkonversiją (angl. sensitized energy transfer upconversion, ETU), šie trys procesai skiriasi nuo 1 pav. a-e dalyse pavaizduotų procesų tuo, kad visi pereinamieji energijos lygmenys yra realūs: kad vyktų apkonversijos procesas jonų sužadintosios būsenos turi turėti baigtinę gyvavimo trukmę, kurios pakaktų įvykti kitai fotono absorbcijai ar energijos perėjimui toliau sužadinant fosforą į dar aukštesnį energijos lygmenį, dažnai šis laikas yra bent apie 1  $\mu$ s. Kadangi energijos lygmenys yra realūs, t.y. žadinami jonai, tokios emisijos (1 pav. f-h) efektyvumas yra daug didesnis, negu 1 pav. a-e dalyse aptartų emisijos procesų, be to, apkonversijos procesų sužadinimui reikalingos daug mažesnės energijos  $10^5$ - $10^{10}$  kartų. 1 pav. f atveju apkonversijoje dalyvauja vienas, jau esantis sužadintoje būsenoje, jonas, kuris didesnio dažnio fotoną emituoja po mažesnio dažnio fotono absorbcijos. 1 pav. g atveju apkonversijos procese dalyvauja du jonai, kurie gali būti skirtingi, ar tos pačios rūšies, būtina emisijai sąlyga – vienas iš tų jonų jau turi būti aukštesniame energijos lygmenyje. 1 pav. h atveju apkonversijos procese dalyvauja keletas jonų, du ar daugiau tos pačios rūšies jonai – sensibilizatoriai – absorbuoja ilgesniųjų bangų spektro fotonus (absorbuojančių jonų kiekis priklauso nuo energijos kiekio, reikalingo sužadinti emituojančiam šviesą jonui), perėję į aukštesnį energijos lygmenį savo energiją perduoda kitos rūšies jonui – aktyvatoriui, kuris ir liuminescuoja. Tipiniai pavyzdžiai:

a)  $\text{SrF}_2$ :  $\text{Er}^{3+}$  kristaluose stebima sužadintosios būsenos absorbcijos apkonversija, kurios efektyvumas yra apie  $10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ W}^{-1}$ , 1  $\mu\text{m}$  bangos ilgio fotonai sugeriami  $\text{Er}^{3+}$  jonų, kurie pereidami į nesužadintąją būseną, gali emituoti raudoną, žalią ar mėlyną šviesą.

b)  $\text{YF}_3$ :  $\text{Er}^{3+}$  fosfore stebima energijos perdavos apkonversija, jos efektyvumas apie  $10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ W}^{-1}$ . Čia  $\text{Er}^{3+}$  jonas perduoda energiją kitam, jau sužadintam,  $\text{Er}^{3+}$  jonui, ko pasekoje 1,5  $\mu\text{m}$  bangos ilgio fotonai apkonvertuojami į žalią šviesą.

c)  $\text{NaYF}_4$ :  $\text{Tm}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$  fosfore vyksta sensibilizuota energijos perdavos apkonversija, efektyvumas yra apie  $10^{-1} \text{ cm}^2 \text{ W}^{-1}$ . Trys arba keturi  $\text{Yb}^{3+}$  jonai, sužadinti artimąja infraraudonąja spinduliuote, savo energiją perduoda vienam  $\text{Tm}^{3+}$  jonui, kuris emituoja regimąją (violetinės spalvos) arba ultravioletinę spinduliuotę.

Aukščiau aprašytų procesų (1 pav. a-h) efektyvumai palyginami 1 lentelėje.

**1 lent.** 1 pav. pateiktų procesų efektyvumų palyginimas [15]

Paveikslėlio dalis	Procesas	Junginio pavyzdys	Efektyvumas, $\text{cm}^2 \text{ W}^{-1}$
a	anti-Stokso Ramano emisija	Silicio kristalas	$10^{-13}$

b	dviejų fotonų lygiagreti absorbcija	CaF <sub>2</sub> : Eu <sup>2+</sup>	10 <sup>-12</sup>
c	antrinės harmonikos generacija	KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> kristalas	10 <sup>-11</sup>
d	kooperatyvioji liuminescencija	YbPO <sub>4</sub> : Yb <sup>3+</sup>	10 <sup>-8</sup>
e	kooperatyvioji sensibilizacija	YF <sub>3</sub> : Yb <sup>3+</sup> , Tm <sup>3+</sup>	10 <sup>-6</sup>
f	sužadintosios būsenos absorbcija	SrF <sub>2</sub> : Er <sup>3+</sup>	10 <sup>-5</sup>
g	energijos perdavos apkonversija	YF <sub>3</sub> : Er <sup>3+</sup>	10 <sup>-3</sup>
h	sensibilizuota energijos perdavos apkonversija	NaYF <sub>4</sub> : Tm <sup>3+</sup> , Yb <sup>3+</sup>	10 <sup>-1</sup>

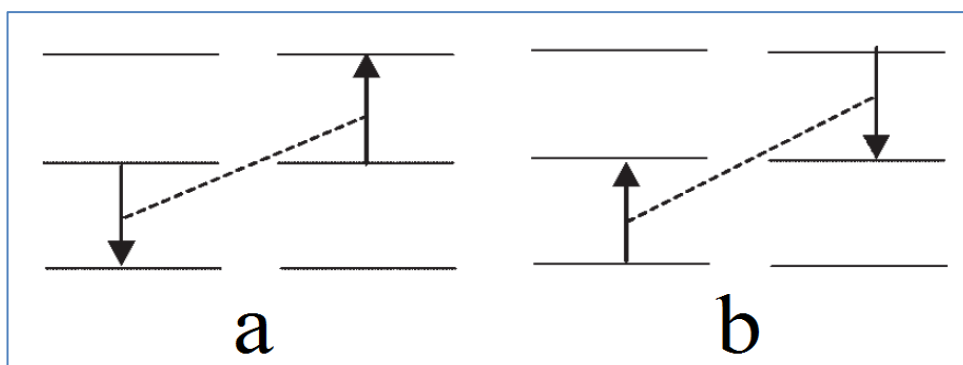
Apibendrinant procesus, vykstančius neorganiniuose fosforuose, kurių metu sužadimui reikalinga energija yra mažesnė už emituojamų fotonų energiją, galima teigti, kad sensibilizacija smarkiai padidina emisijos tikimybę, nes padidėja absorbcijos tikimybė, taigi, tuo pačiu padidėja ir emisijos efektyvumas. Kadangi sensibilizacijai reikalingas jonas, kurio sužadintosios būsenos gyvavimo trukmė būtų pakankamai ilga, kad laiko užtektų energijos perdavai jonui, galinčiam emituoti apkonvertuotos energijos fotoną – aktyvatoriui, sensibilizuojantis jonas turi pasižymėti gera sugertimi ilgesniųjų bangų spektro srityje bei turėti paprastą energijos diagramą. O aktyvuojantis emisiją jonas turi turėti keletą realių stabilių sužadintųjų būvių. Taigi, efektyviausia emisija, sužadimui naudojant ilgesniųjų bangų spektro dalį, gaunama apkonversijos procesu metu fosforuose, legiruotuose aktyvatoriaus ir sensibilizatoriaus jonais. Sensibilizuotai energijos perdavos apkonversijos liuminescencijai gauti įvairios neorganinės matricos legiruojamos skirtingais trivalenčiais lantanoidų eilės elementais [15].

## 1.2. Apkonversija

### 1.2.1. Apkonversijos procesai

Apkonversijos procesus galima suskirstyti į dvi grupes: tai procesai kuriuose dalyvauja vienas arba keli jonai. Abiem atvejais fosforas turi nuosekliai absorbuoti ne mažiau, kaip du sužadinančius fotonus, kad įvyktų trumpesnio bangos ilgio fotono emisija. Tačiau, tai dar nereiškia, kad fosforui absorbavus du sužadinančius fotonus iškart įvyks fotono emisija, dažnai tarp absorbcijos ir emisijos yra energijos perdava tarp tarpinių energetinių jono lygmenų, iš kurių nevyksta emisija. Taip pat, be jau minėtų anti-Stokso procesu – sužadintosios būsenos absorbcijos, energijos perdavos apkonversijos ir sensibilizuotos energijos perdavos, apkonversijos metu gali vykti ir fotonų griūtis (angl. photon avalanche, PA) bei kryžminė relaksacija (angl. cross-relaxation, CR), pastarasis procesas dažniausiai laikomas nepageidautinu apkonversijos metu.

Kryžminės relaksacijos procesas gali sukelti stiprų koncentracinį gesinimą neorganiniame fosfore. Procesas pasireiškia tarp dviejų šalia esančių jonų, kurie gali būti tos pačios ar skirtingų rūšių. Aukštesniame energetiniame lygmenyje esantis jonas perduoda dalį savo energijos kitam, žemesniame energetiniame lygmenyje esančiam jonui, taip pats grįždamas į žemesnį energetinį lygmenį ir sužadindamas žemesniame energetiniame lygmenyje buvusį joną. Sužadintas jonas pereina į aukštesnį energetinį lygmenį, bet žemesnį, už tą energetinį lygmenį, kuriame buvo jį sužadinęs jonas. Jei sužadintas jonas pereina į aukštesnį energijos lygmenį, negu buvo energiją perdavęs jonas – gali įvykti energijos perdavos apkonversija (2 pav.).

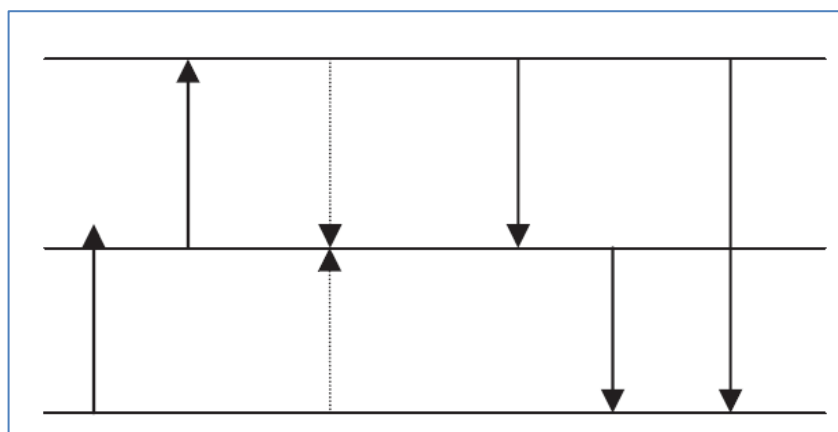


**2 pav.** energijos perdavos apkonversija (a) ir kryžminė relaksacija (b). Vientisa horizontali linija žymi realius energijos lygmenis. Rodyklė nukreipta į viršų – sugerties procesas, rodyklė nukreipta į apačią – sužadintosios būsenos perėjimas į nesužadintąją. Brūkšninė linija žymi energijos perdavos procesus, kurių metu nevyksta emisija.

Fotonų griūties procesui atsirasti būtinas intensyvus sužadavimo šaltinis. Jis gali pasireikšti fosfore, kuris pasižymi sužadintosios būsenos absorbcijos apkonversija, esant efektyviai kryžminei relaksacijai. Reikalingos trys sąlygos fotonų griūties apkonversijos atsiradimui (3 pav.):

- 1) vienas apkonversijos procese dalyvaujantis jonas turi absorbuoti šiek tiek daugiau energijos, nei jam reikia pereiti į tarpinę sužadintąją būseną;
- 2) turi nuosekliai vykti antrojo jono sužadintosios būsenos absorbcijos procesas ir nevykti fotonų emisija;
- 3) tarp pirmojo ir antrojo jonų turi vykti kryžminė relaksacija, pirmajam ir antrajam jonams pereinant į tarpines sužadintąsias būsenas.

Esant šioms sąlygoms labai sustiprinama kryžminė relaksacija ir, dėl sužadintosios būsenos absorbcijos proceso, eksponentiškai padidėja jonų skaičius, esantis aukščiausiam sužadintame lygmenyje, iš kurio pradeda vykti fotonų emisija – fotonų griūties procesas.



**3 pav.** Fotonų griūties procesas. Vientisa horizontali linija žymi realius energijos lygmenis. Rodyklė nukreipta į viršų – sugerties procesas, rodyklė nukreipta į apačią – sužadintosios būsenos perėjimas į nesužadintąją. Rodyklė su taškine linija žymi kryžminę relaksaciją.

### 1.2.2. Apkonversijos sensibilizatoriai ir aktyvatoriai

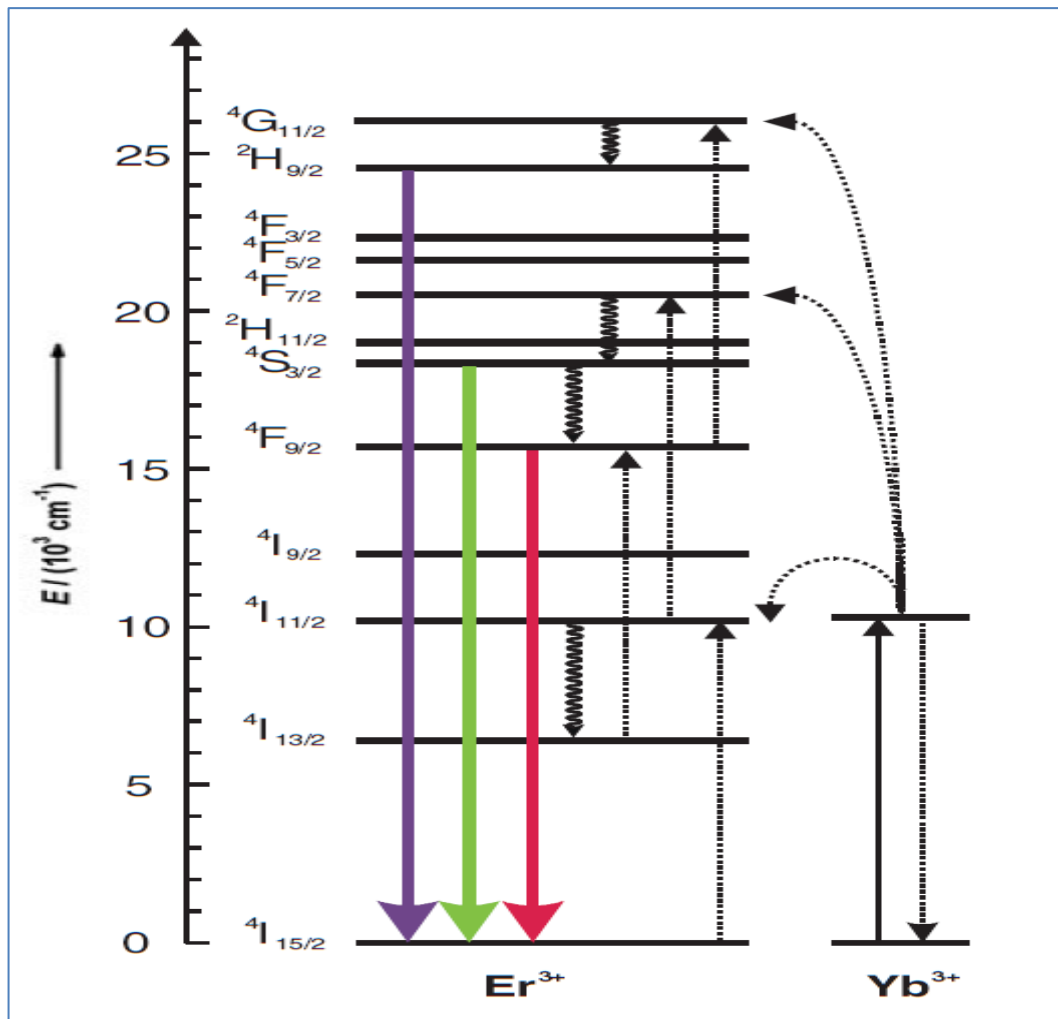
Dauguma jau žinomų apkonvertuojančių fosforų yra legiruoti trivalenčiais  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$  ar  $\text{Yb}^{3+}$  lantanoidų jonais (taip pat žinoma ir tokių, kuriuose naudojami aktinoidai –  $\text{U}^{3+}$  ir  $\text{U}^{4+}$ ) [15], iš visos periodinės elementų lentelės, daug dėmesio skiriama šiems retųjų žemių elementų jonams būtent dėl spektroskopiškai patogių perėjimų tarp jų dalinai užpildytų vidinių 4f elektronų energetinių lygmenų, tarp kurių yra nedideli energijos skirtumai. Išoriniai šių elementų 5s ir 6p elektronų sluoksniai dalyvauja cheminio ryšio susidaryme, todėl 4f elektronai mažai jautrūs kristalinės gardelės poveikiui. Taip pat, didelė dalis šių jonų turi sužadintuosius būvius, kurių pakankamai ilga gyvavimo trukmė (iki 0,1 s), pakankama apkonversijos procesui įvykti.

Aktyvatoriais apkonversijoje gali būti tie lantanoidai, kurie turi sudėtingas energetines diagramas, o labiausiai tinkami būtent tie elementai, tarp kurių nesužadintojo ir tarp kiekvieno sužadintojo būvio yra panašus energijos skirtumas, todėl aktyvatoriais nenaudojami  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$  ir  $\text{Lu}^{3+}$ . Vienų geriausio ir šiuo metu labai plačiai naudojamo apkonversijos aktyvatoriaus –  $\text{Er}^{3+}$  jono energetinė diagrama, kartu su  $\text{Yb}^{3+}$  jono energetine diagrama, pateikta 4 pav.

Norint fosfore gauti sensibilizuotą energijos perdavos apkonversiją, fosforas dažnai legiruojamas kartu ir sensibilizatoriaus jonais, kurie jautrina fosforą, todėl jis gali būti sužadinamas visai kita elektromagnetinių bangų sritimi, negu yra žadinamas aktyvatorius. Tam naudojami jonai, turintys paprasta energijos diagramą, t.y. gerai sugeriantys siaurą elektromagnetinių bangų sritį, kuri gali žadinti aktyvatoriaus tarpinius energijos lygmenis. Kai energijos skirtumai tarp aktyvatoriaus energijos lygmenų yra panašūs, padidėja liuminescencijos tikimybė, nes sužadinti aktyvatoriaus tarpiniai energijos lygmenys vėl gali būti sužadinti sensibilizatoriaus jonais, vykstant energijos

pernašos procesams. Pavyzdžiui,  $\text{Yb}^{3+}$  jono 4f energetinis lygmuo  $^2\text{F}_{7/2}$  sužadintas apie 980 nm bangos ilgio spinduliuote pereina į  $^2\text{F}_{5/2}$  energetinį lygmenį, ši energetinių lygmenų pora atitinkamai sutampa su  $\text{Er}^{3+}$  jono energetiniais lygmenimis  $^4\text{I}_{15/2}$  ir  $^4\text{I}_{11/2}$ , o skirtumas tarp šių lygmenų sutampa su skirtumu tarp  $^4\text{F}_{7/2}$  ir  $^4\text{I}_{11/2}$  bei skirtumu tarp  $^4\text{G}_{11/2}$  ir  $^4\text{F}_{9/2}$  energetinių lygmenų, kuriems energija gali būti perduodama per tarpinius energetinius lygmenis (4 pav.).

Efektyvus energijos perdavimas taip pat labai priklauso nuo matricos, kuri legiruojama aktyvatoriaus ir sensibilizatoriaus jonų pora, ku mažesni gardelės pakitimai po legiravimo bei gardelės fononų energija ( $300\text{-}600\text{ cm}^{-1}$ ), tuo efektyvesnę liuminescenciją galima gauti [16].



4 pav.  $\text{Er}^{3+}$  ir  $\text{Yb}^{3+}$  jonų energetiniai lygmenys [15]

## 1.3. LaMgB<sub>5</sub>O<sub>10</sub> matrica

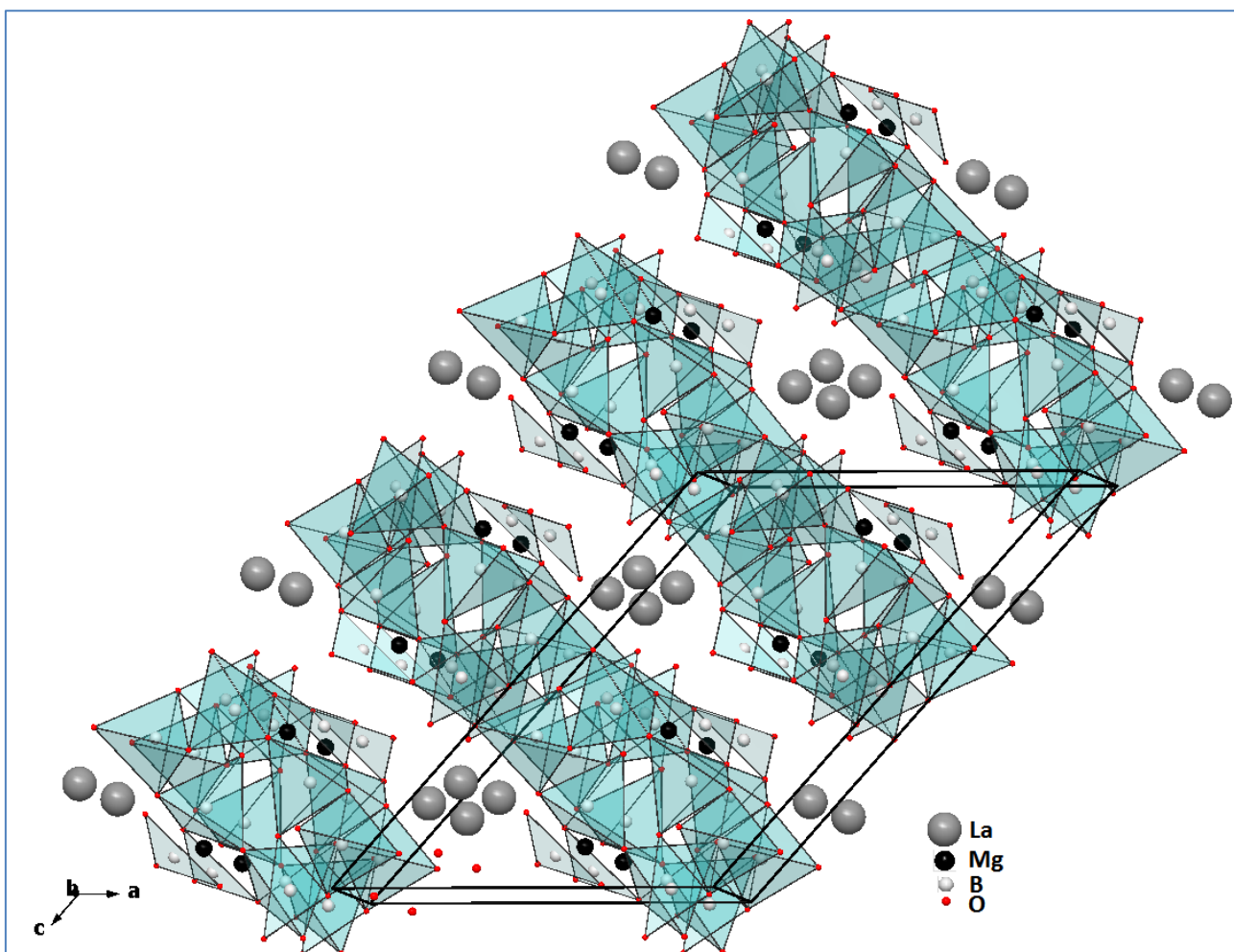
### 1.3.1. Struktūra ir savybės

Weisenbergas [1] ir kiti 1980 m. nustatė, kad LaMgB<sub>5</sub>O<sub>10</sub> monokristalas priklauso monoklininei kristalografinei sistemai (5 pav.), pasižymi Laue simetrija 2/m ir priklauso P2<sub>1</sub>/c erdvinei grupei. Šiai erdvinei grupei būdinga periodinė ir tam tikra Milerio indeksų konfigūracija visame kristale: h0l, kur l = 2n + 1, arba 0k0, kur k = 2n + 1. LaMgB<sub>5</sub>O<sub>10</sub> elementariojo narvelio parametrai pateikti 2 lentelėje, kur jie palyginami su kita, tai pačiai boratų klasei priklausančia, matrica – GdMgB<sub>5</sub>O<sub>10</sub>.

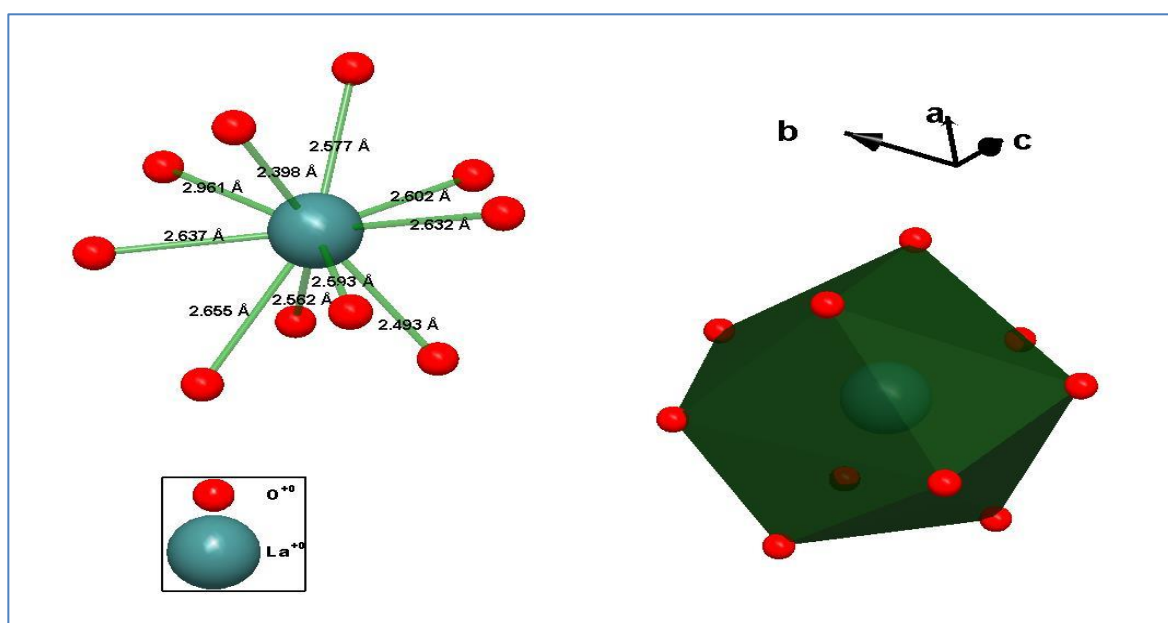
2 lent. LaMgB<sub>5</sub>O<sub>10</sub> bei GdMgB<sub>5</sub>O<sub>10</sub> kristalinių gardelių parametų palyginimas

Ln	a, Å	b, Å	c, Å	β, °	V, Å <sup>3</sup>
La	8,807	7,611	12,731	131,52	638,93
Gd	8,798	7,612	12,653	131,50	634,65

LaMgB<sub>5</sub>O<sub>10</sub> ir GdMgB<sub>5</sub>O<sub>10</sub> matricos labai panašios, jose dalis La jonų galėtų būti pakeistos Gd jonais ir atvirkščiai, todėl jos idealiai tinka legiravimui kitais lantanoidais. Šioje matricoje kiekvienas lantanoido atomas yra apsuptas dešimties deguonies atomų – koordinacijos skaičius dešimt. LaMgB<sub>5</sub>O<sub>10</sub> kristale aštuoni iš dešimties atstumų tarp lantano ir deguonies atomų yra nuo 2,493 Å iki 2,655 Å, du atstumai išsiskiria iš šio intervalo – ilgiausias 2,961 Å ir trumpiausias 2,398 Å. Koordinacinis poliedras tarp lantano ir deguonies atomų yra netaisyklinga kvadratinė antiprizmė su netaisyklingomis dvejomis kvadratinėmis piramidėmis (angl. bicapped square antiprism) (6 pav.). Kiekvienas lantano atomas apsuptas trimis plokščiais BO<sub>3</sub> trikampiais ir trimis BO<sub>4</sub> tetraedrais.

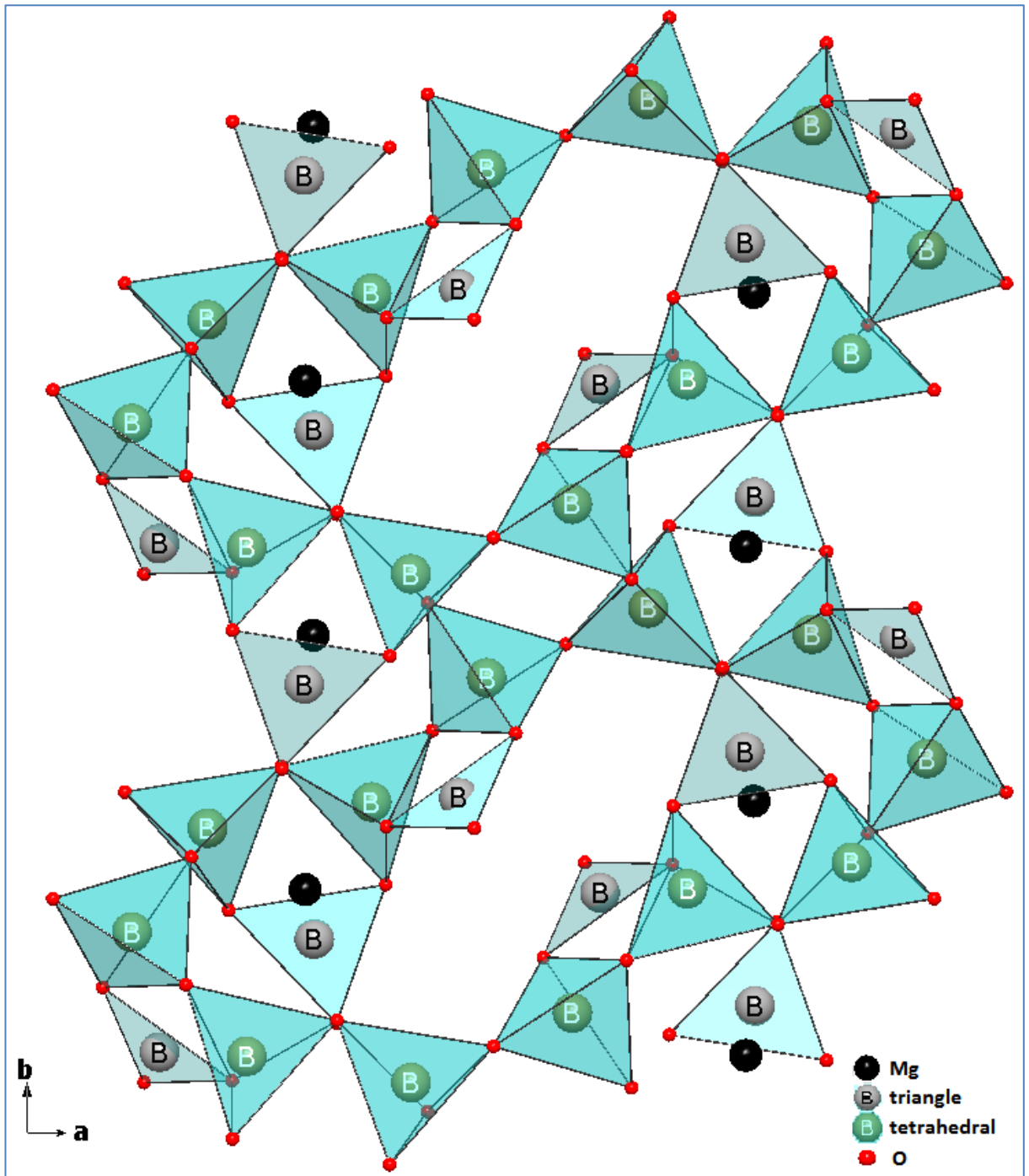


5 pav. Monoklininė  $\text{LaMgB}_5\text{O}_{10}$  gardelė:  $a \neq b \neq c$ ,  $\alpha = \gamma = 90^\circ$ ,  $\beta > 90^\circ$



6 pav. Atstumai ir koordinacinis poliedras tarp lantano ir deguoniės atomų  $\text{LaMgB}_5\text{O}_{10}$  gardelėje

Vienas pagrindinių  $\text{LaMgB}_5\text{O}_{10}$  kristalo struktūros elementų yra begaliniai dvidimensiniai deguonies-boro sluoksniai, ir juos jungiantys lantano ir magnio atomai. Borato anijoną  $(\text{B}_5\text{O}_{10})^{5-}$  sudaro du  $\text{BO}_3$  plokšti trikampiai ir trys  $\text{BO}_4$  tetraedrai, kurie tarpusavyje dalinasi deguonies atomais (7 pav.), periodinis pasikartojimas erdveje suteikia unikalią boratams būdingą struktūrą.

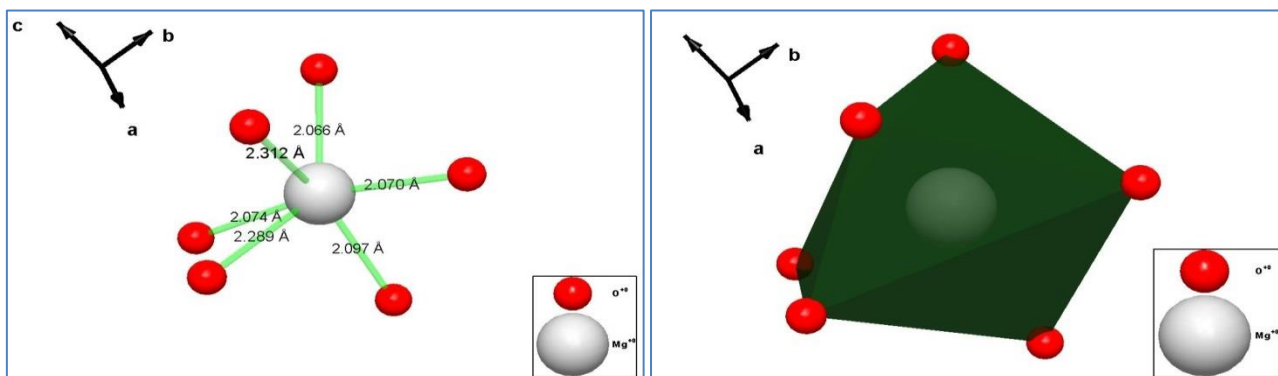


7 pav. Boratų tinklas  $\text{LaMgB}_5\text{O}_{10}$  gardelėje

Magnio atomai tarp sluoksnių, kaip ir lantano atomai, yra lygiagrečiuose plokštumose, o esantys tame pačiame sluoksnyje – toje pačioje plokštumoje. Magnio atomą supa šeši deguonies



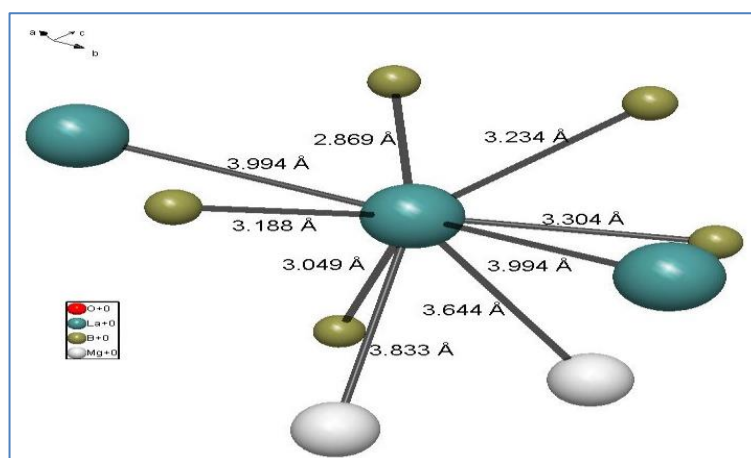
atomai – koordinacinis skaičius šeši, dėl skirtingų atstumų, kurie yra nuo 2,066 Å iki 2,312 Å, tarp deguonis atomų. Koordinacinis poliedras magnio atomui yra netaisyklingas oktaedras (8 pav.). Magnį supantys deguonies atomai yra iš trijų  $BO_4$  tetraedrų ir dviejų plokščiųjų  $BO_3$  trikampių. Taip pat, galima sakyti, kad du gretimi Mg atomai suformuoja tam tikrą dimerą Mg-Mg, tarp kurių atstumas yra 3,220 Å, bei dalinasi du deguonies atomus.



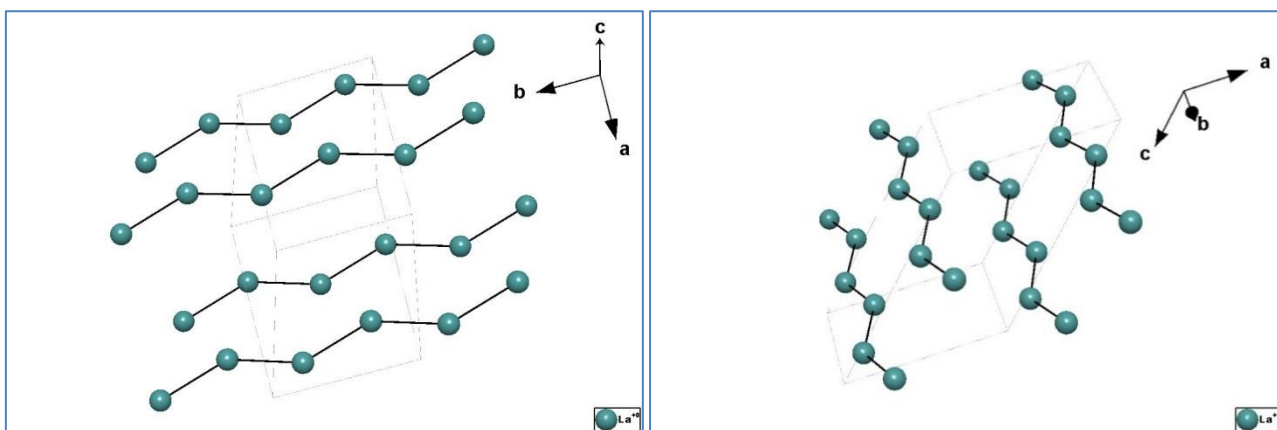
**8 pav.** Atstumai ir koordinacinis poliedras tarp magnio ir deguoniės atomų  $LaMgB_5O_{10}$  gardelėje

Lantano atomai išilgai b ašiai suformuoja tam tikrą zigzagą, kuriame tarp gretimų lantano atomų atstumas pastovus visoje grandinėje ir yra 3,994 Å, o tarp grandinių lygiagretūs lantano atomai nutolę per 6,430 Å. Iš to galima daryti išvadą, kad tarp lantano atomų, esančių vienoje zigzagineje grandinėje, sąveika yra stipri ir toje grandinėje egzistuoja tik tarp tos grandinės atomų, o ne tarp grandinių. Atstumas tarp lantano ir magnio atomų yra 3,644 arba 3,833 Å (9 pav.).

Tokios struktūros fosforas, legiruotas kitais lantanoidais, dėl kovalentinėje matricijoje izoliuotų zigzaginių (10 pav.) lantano grandinių, tarp kurių galima sąlyginai lengva krūvio pernaša, turėtų pasižymėti mažu koncentraciniu gesinimu [1]



**9 pav.** Atstumai tarp gretimų lantano atomų ir kitų lantaną supančių elementų atomų

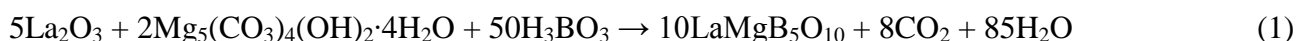


**10 pav.** Izoliuotos zigzaginės lantano grandininės  $\text{LaMgB}_5\text{O}_{10}$  gardelėje

### 1.3.2. Sintezė kietafazių reakcijų metodu

Daug neorganinių medžiagų galima gauti kietafazių reakcijų metodu, tame tarpe ir daugumą neorganinių fosforų. Tai sintezės metodas be skysto tirpiklio, dažnai vykdomas aukštoje temperatūroje. Kietafazei sintezei naudojami oksidai arba medžiagos, kurios esant aukštoms temperatūroms skyla, pavyzdžiui, karbonatai ar nitratai. Dažnai gautas produktas nėra vienfazis, gautos dalelės būna polidispersinės ir įvairių formų.

Lantano magnio pentaboratas kietafazių reakcijų metodu gali būti sintetinamas iš lantano oksido ( $\text{La}_2\text{O}_3$ ) hidromagnezito ( $\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) ir boro rūgšties ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ), terminio skilimo reakcijų metu gaunami oksidai ( $\text{MgO}$  ir  $\text{B}_2\text{O}_3$ ), iš kurių ir susidaro galutinis grynos fazės produktas, taip pat šie reagentai pasirenkami ir dėl kainos: boro rūgštis ir hidromagnezitas yra pigesni už grynus boro oksidą ir magnio oksidą, reagentus, kurie teoriškai taip pat galėtų būti naudojami sintezei. Pradinių medžiagų milteliai trinami grūstuvėje, taip padidinamas jų sąlyčio paviršius ir homogenizuojamas mišinys, iš kurio sintezės temperatūroje išsiskiria vanduo ir anglies dioksidas, kurie išgaruoja į aplinką. Gaunami įvairių matmenų  $\text{LaMgB}_5\text{O}_{10}$  kristalai, kurie reakcijos metu suauga tarpusavyje, o gautų, iš daugybės  $\text{LaMgB}_5\text{O}_{10}$  kristalų suaugusių, dalelių dydis priklauso nuo kaitimo laiko ir kaitimų skaičiaus. Reakcijos lygtis:



## 2. EKSPERIMENTO METODIKA

### 2.1. Naudotos medžiagos ir įranga

Naudotos medžiagos: lantano (III) oksidas ( $\text{La}_2\text{O}_3$ , 99 %, Tailorlux) erbio (III) oksidas ( $\text{Er}_2\text{O}_3$ , 99,9 %), iterbio (III) oksidas ( $\text{Yb}_2\text{O}_3$ , 99,9 %) boro rūgštis ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ,  $\geq 99\%$  Riedel de-Haen), hidromagnezitas ( $\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , 99% Eurochemicals). acetonas ( $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ , 99% Eurochemicals).

Milteliai buvo ruošiami agatinėje grūstuvėje su agatiniu grūstuvėliu. Medžiagų sintezei naudotos mufelinės aukštatemperatūrinės krosnys SNOL (maksimali kaitinimo temperatūra  $1150\text{ }^\circ\text{C}$ ). Rentgeno spindulių difrakcinė analizė (XRD) atlikta Rigaku MiniFlex II Rentgeno spindulių difraktometru (Cu anodas,  $K_\alpha = 1,54\text{ \AA}$ ). Skenuojančiu elektroniniu mikroskopu (SEM) Hitachi TM 3000 buvo tirta miltelių pavyzdžių paviršiaus morfologija. Atspindžio, sužadavimo ir emisijos spektrai buvo matuoti su Edinburgh Instruments FLS980 spektrofluorimetru. Milteliai sverti analitinėmis svarstyklėmis KERN (tikslumas  $0,0001\text{ g}$ ).

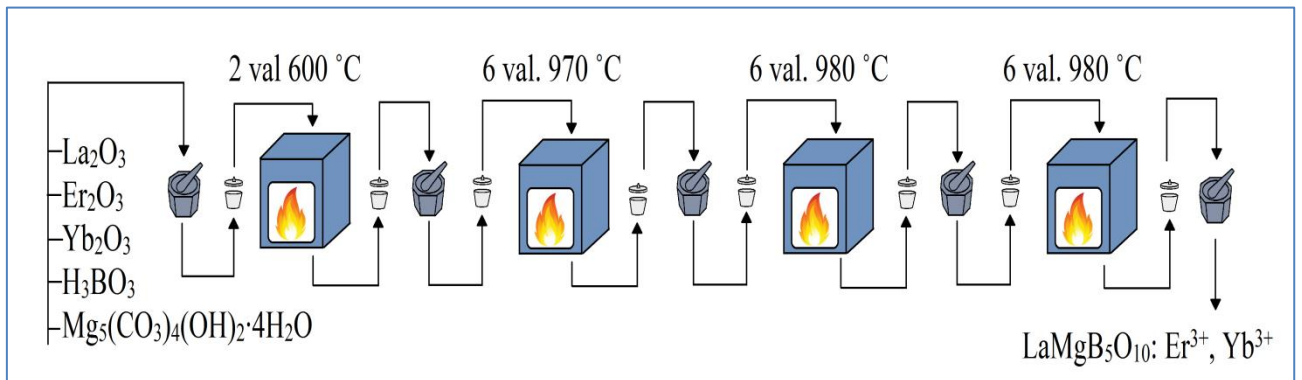
### 2.2. $\text{LaMgB}_5\text{O}_{10}$ : $\text{Er}^{3+}$ , $\text{Yb}^{3+}$ fosforo sintezė kietafazių reakcijų metodu

Nors šiuo metu jau žinomi būdai  $\text{LaMgB}_5\text{O}_{10}$  matricai gauti savaiminio užsiliepsnojimo metodu [8], lantano magnio pentaboratas, legiruotas trivalenčiais erbio ir iterbio jonais, kietafazių reakcijų metodu sintetintas iš boro rūgšties, hidromagnezito, lantano (III), erbio (III) bei iterbio (III) oksidų. Medžiagų kiekiai imti stochiometriniai, pagal reakcijos lygtį (1). Atsižvelgiant į tai, kad erbio ir iterbio jonai keičia lantano jonus, sintezei naudotas lantano oksido kiekis atitinkamai sumažintas pagal įdedamus erbio ir iterbio oksidų kiekius.

Keturių reikšminių po kablelio skaitmenų tikslumu pasverti pradiniai reagentai buvo suberiami į agatinę grūstuvę ir užpilami acetonu. Mišinys trinamas siekiant padidinti pradinių medžiagų sąlyčio paviršių ir dalelių paviršiaus plotą (miltelių mišinio laisvąją paviršiaus energiją). Smulkinimo procesas vykdomas traukos spintoje apie 45 – 60 min. intensyviai maišant, kol išgaruoja visas užpiltas acetonas, išgaravus acetoniui milteliai toliau trinami, tada vėl užpilama acetonu. Procesas kartojamas 2-3 kartus, kol gautas mišinys pasidaro labai birus. Tada išmaišytas ir homogenizuotas pradinių miltelių mišinys perkeliamas į glazūruotą porcelianinį tiglą ir kaitinamas uždengus porcelianiniu dangteliu.

Siekiant gauti gryną  $\text{LaMgB}_5\text{O}_{10}$ :  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$  fazę, legiruotą tam tikromis erbio ir iterbio koncentracijomis, buvo vykdomi keturi kaitinimai ore. Sutrintų reagentų milteliai pirmiausia

atkaitinami 600 °C (temp. kėlimo greitis 5 °C·min<sup>-1</sup>) temperatūroje 2 val., šio kaitinimo metu sudega organinių medžiagų likučiai (acetonas). Praėjus kaitinimo laikui, tiglis savaime atvėsinamas krosnyje. Atkaitinti milteliai sukietėja, kartais papilkėja dėl mišinyje likusios nesudegusios anglies. Dar kartą trinama agatinėje grūstuvėje, paimamas nedidelis kiekis miltelių tyrimams. Likę milteliai toliau kaitinami ore, tame pačiame porcelianiniame tiglyje 970 °C temperatūroje (temp. kėlimo greitis 3 °C·min<sup>-1</sup>) 6 val., miltelius tvirtai prispaudžiant prie tiglio dugno. Antro kaitinimo metu vyksta kietafazė reakcija *in situ*, susidaro pirminiai lantano magnio metaborato fazės, legiruotos erbiu ir iterbiu, kristalizacijos centrai. Norint palengvinti jonų difuziją per susidariusio produkto sluoksnius, atvėsinti milteliai vėl sutrinami ir kaitinimas kartojamas 980 °C temperatūroje 6 val. Kaitinimas 980 °C temperatūroje iš viso atliekamas du kartus, po kiekvieno kaitinimo pakartojant sutrynimo (homogenizavimo) procedūrą. Po paskutinio kaitinimo gaunami balti polidispersiniai lantano magnio pentaborato, legiruoto erbiu ir iterbiu, milteliai, priklausomai nuo įdėto erbio oksido kiekio, turintys arba neturintys nedidelį rausvos spalvos atspalvį, taip pat, dalis miltelių gali prikepti prie sintezei naudoto tiglio. Neprikepę prie tiglio milteliai sutrinami ir paruošiami tolesniems tyrimams. 11 pav. pateikta sintezės schema:



**11 pav.** LaMgB<sub>5</sub>O<sub>10</sub>: Er<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup> fosforo sintezės schema kietafazių reakcijų metodu

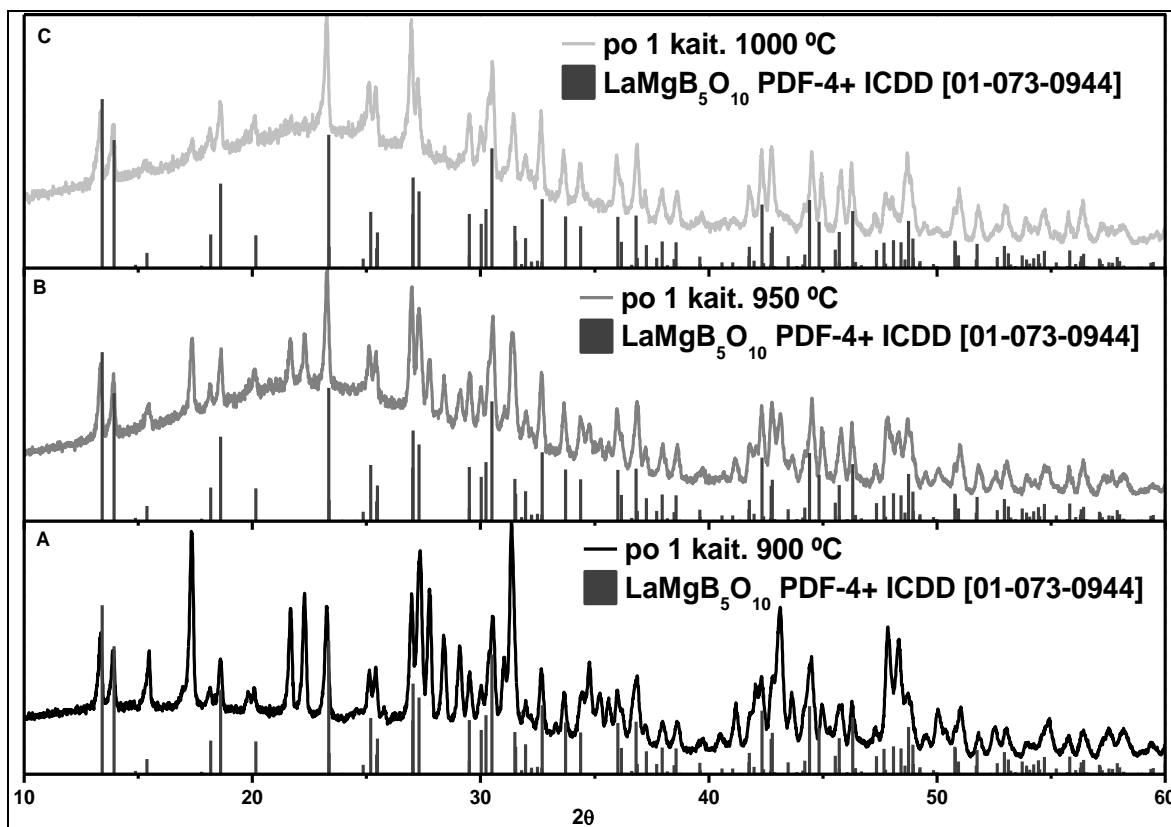
### 3. REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS

Šio darbo metu buvo sintetinti  $\text{LaMgB}_5\text{O}_{10}$  milteliai kietafazių reakcijų metodu. Vykdamas kietafazės reakcijas keista kaitinimo temperatūra ir laikas, nustatytos optimalios sąlygos vienfazio lantano magnio pentaborato sintezei, taip pat sintezė kietafazių reakcijų metodu pakartota legiruojant junginį tam tikrais kiekiais trivalenčių erbio ir iterbio jonais. Tirta kaip legiravimas daro įtaką fazės grynumui, paviršiaus morfologijai. Ištirtos  $\text{LaMgB}_5\text{O}_{10}$  mėginių, legiruotų tam tikromis erbio ir iterbio koncentracijomis, optinės savybės.

#### 3.1. Optimalių sąlygų vienfazio $\text{LaMgB}_5\text{O}_{10}$ sintezei nustatymas

Visiškai normalu, kad laboratorijose, kurios sintetina įvairius junginius aukštatemperatūrinėse krosnyse, naudojamos skirtingų gamintojų ir nevienodų galingumų aukštatemperatūrinės krosnys bei skirtingos kokybės reagentai, todėl sintetinant tokius pačius junginius, esant nustatytai tai pačiai temperatūrai, galima gauti skirtingus rezultatus, skirtingos kokybės galutinį produktą. Taip pat, net ir kaitinimus atliekant tos pačios rūšies krosnyse, kaitinant aukštesse temperatūrose galimos kelių kelvinių paklaidos. Lantano magnio pentaboratas formuojasi temperatūroje, kuri yra arti jo lydymosi temperatūros, todėl buvo nustatyta, kada kepinami milteliai išsilydo ir kokiose temperatūrose formuojasi lantano magnio pentaborato fazė. Buvo pagamintas homogenizuotas pradinių reagentų mišinys, kurio dalys vieną kartą kaitintos skirtingose temperatūrose.

Atlikus gautų mėginių analizę, nustatyta, kad laboratorijoje naudojamomis aukštatemperatūrinėmis krosnimis SNOL galima pradinių medžiagų mišinį kaitinti 950-1010 °C temperatūrų intervale, norint gauti lantano magnio pentaborato fazę ( $\text{LaMgB}_5\text{O}_{10}$ , PDF-4+ ICDD [01-073-0944]). Temperatūra pakėlus aukščiau 1010 °C, milteliai visiškai prikepa ir išsilydo, gaunamas sutankėjusios lantano pentaborato keramikos ir lantano magnio pentaborato stikliškosios fazės mišinys, kurį sudėtinga sutrinti arba iškrapštyti iš sintezei naudojamų tiglių. Pradinių reagentų mišinį kaitinant 950-980 °C temperatūrų intervale, milteliai neprikepa, bet gaunama ne tokia gryna fazė, kaip kaitinant 980-1010 °C temperatūrų intervale, tačiau, gaunama geresnė miltelių išėiga, nes milteliai mažai prisilydo prie tiglio šonų ir dugno, kaip kaitinimą atliekant 980-1010 °C temperatūrų intervale. Kaitinant žemesnėje negu 950 °C temperatūroje lantano magnio pentaborato fazė formuojasi sunkiai. Dalis gautų mėginių difraktogramų pateikta 12 pav. (B ir C dalyse matomas fonas nuo 10° iki 30° 2θ reikšmių intervale yra nuo XRD matavimams naudotų stiklinių padėklų).

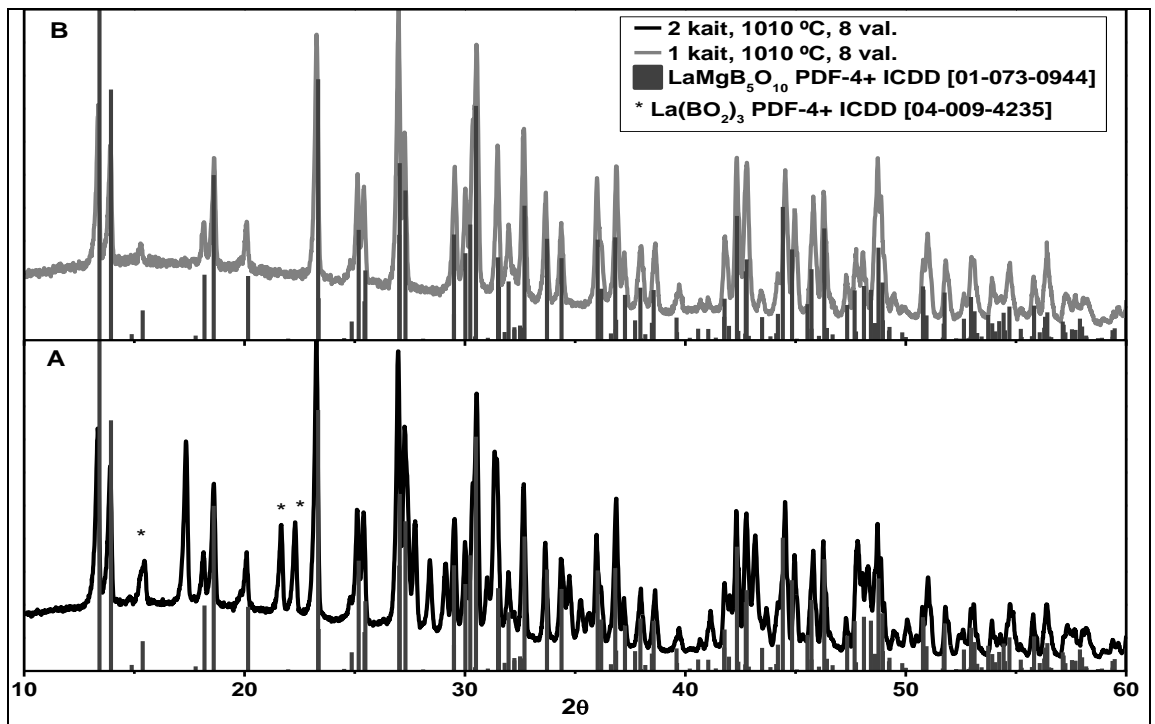


12 pav.  $\text{LaMgB}_5\text{O}_{10}$  fazės formavimasis esant skirtingoms temperatūroms, kaitinimo laikas 8 val.

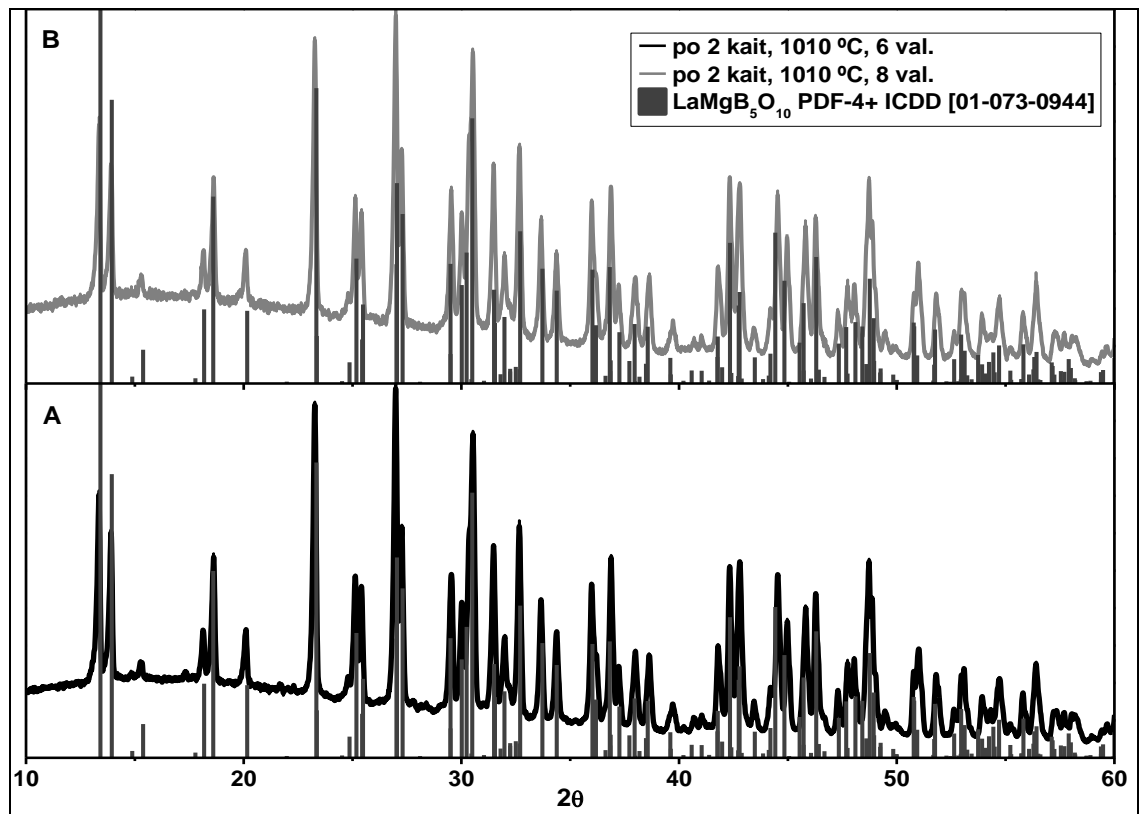
Nustačius optimalią sintezės temperatūrą, buvo nustatytas optimalus kaitinimų skaičius ir kaitinimo laikas  $\text{LaMgB}_5\text{O}_{10}$  fazei gauti, sintezę atliekant 1010 °C temperatūroje. 12 pav. pateiktos dvi difraktoframos, kurios gautos atlikus miltelių XRD analizę po pirmojo kaitinimo (12 pav. A dalis) ir po antrojo kaitinimo 1010 °C temperatūroje.

Iš 13 pav. esančių dviejų difraktogramų matyti, kad vienfazį lantano magnio pentaboratą galima gauti atlikus po antrojo kaitinimo (kaitinimai atliekami ore), 1010 °C temperatūroje. Kiekvienas kaitinimas vykdomas po aštuonias valandas. Atlikus vieną kaitinimą (13 pav. A dalis) susiformuoja monoklininei kristalografiniai sistemai priklausanti  $\text{La}(\text{BO}_2)_3$  fazė (PDF-4+ ICDD [04-009-4235], kuri išnyksta po antrojo aštuonių valandų kaitinimo 1010 °C temperatūroje. Šių dviejų kaitinimų metu, temperatūra iki 1010 °C buvo pakeliama per 5 valandas 40 minučių – temperatūros kėlimo greitis 3 °C·min<sup>-1</sup>.

Norint optimizuoti sintezės sąlygas ir patikrinti, kiek laiko reikia  $\text{LaMgB}_5\text{O}_{10}$  fazei susiformuoti, kaitinimo laikas sutrumpintas, išlaikant tokį pati temperatūros kilimo greitį. Nustatyta, kad sutrumpinus sintezės laiką iki šešių valandų ir kaitinimą 1010 °C temperatūroje kartojant du kartus, fazinis grynumas išlieka panašus, kaip ir kaitinimą kartojant du kartus po aštuonias valandas 1010 °C temperatūroje. Miltelių, atkaitintų du kartus po aštuonias valandas 1010 °C temperatūroje, ir miltelių, atkaitintų du kartus po šešias valandas 1010 °C temperatūroje, difraktogramos pateiktos 14 pav.



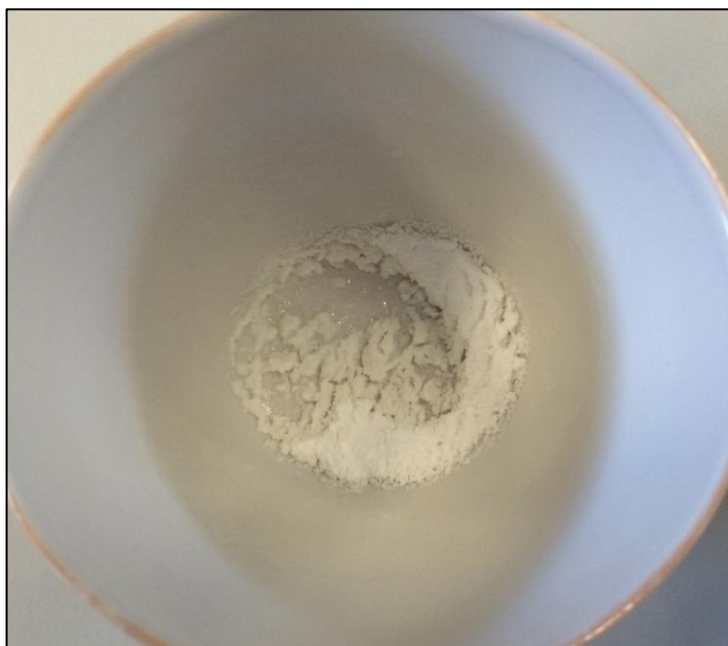
**13 pav.**  $\text{LaMgB}_5\text{O}_{10}$  fazės formavimasis po pirmojo (A) ir antrojo (B) kaitinimų 1010 °C temperatūroje, kiekvieną atliekant 8 val.



**14 pav.**  $\text{LaMgB}_5\text{O}_{10}$  fazės susiformavimas po dviejų kaitinimų, esant skirtingiems kaitinimo laikams

Nors ir atliekant du kaitinimus po šešias valandas 1010 °C temperatūroje gaunamas vienfazis  $\text{LaMgB}_5\text{O}_{10}$ , kaitinant šioje temperatūroje pernelyg didelė miltelių dalis prikepa prie sintezei naudojamą tiglo, todėl gaunama maža išeiga. 15 pav. pateikta tiglo, atkaitinto du kartus po šešias valandas 1010 °C temperatūroje, nuotrauka. Joje matyti, kad dalis tiglyje buvusių miltelių prikepė ir suaugo į porėtą keramiką – nedidelė dalis liko galutinio produkto.

Norint gauti didesnę sintetinamų miltelių išeigą, t.y. išvengti jų prikepimo prie vidinių sintezei naudojamų tiglių paviršių, eksperimentiškai buvo nustatyta, kad sintezę atliekant 970-980 °C temperatūrų intervale, milteliai mažai prikepa ir, po 3-4 kaitinimų ore, priemaišinės  $\text{La}(\text{BO}_2)_3$  fazės  $\text{LaMgB}_5\text{O}_{10}$  milteliuose lieka nežymus kiekis.



*15 pav. po dviejų kaitinimų 1010 °C temperatūroje prie porcelianinio glazūruoto tiglo dugno prikepę milteliai*

### **3.2. $\text{LaMgB}_5\text{O}_{10}$ , legiruoto $\text{Er}^{3+}$ ir $\text{Yb}^{3+}$ jonais, sintezė**

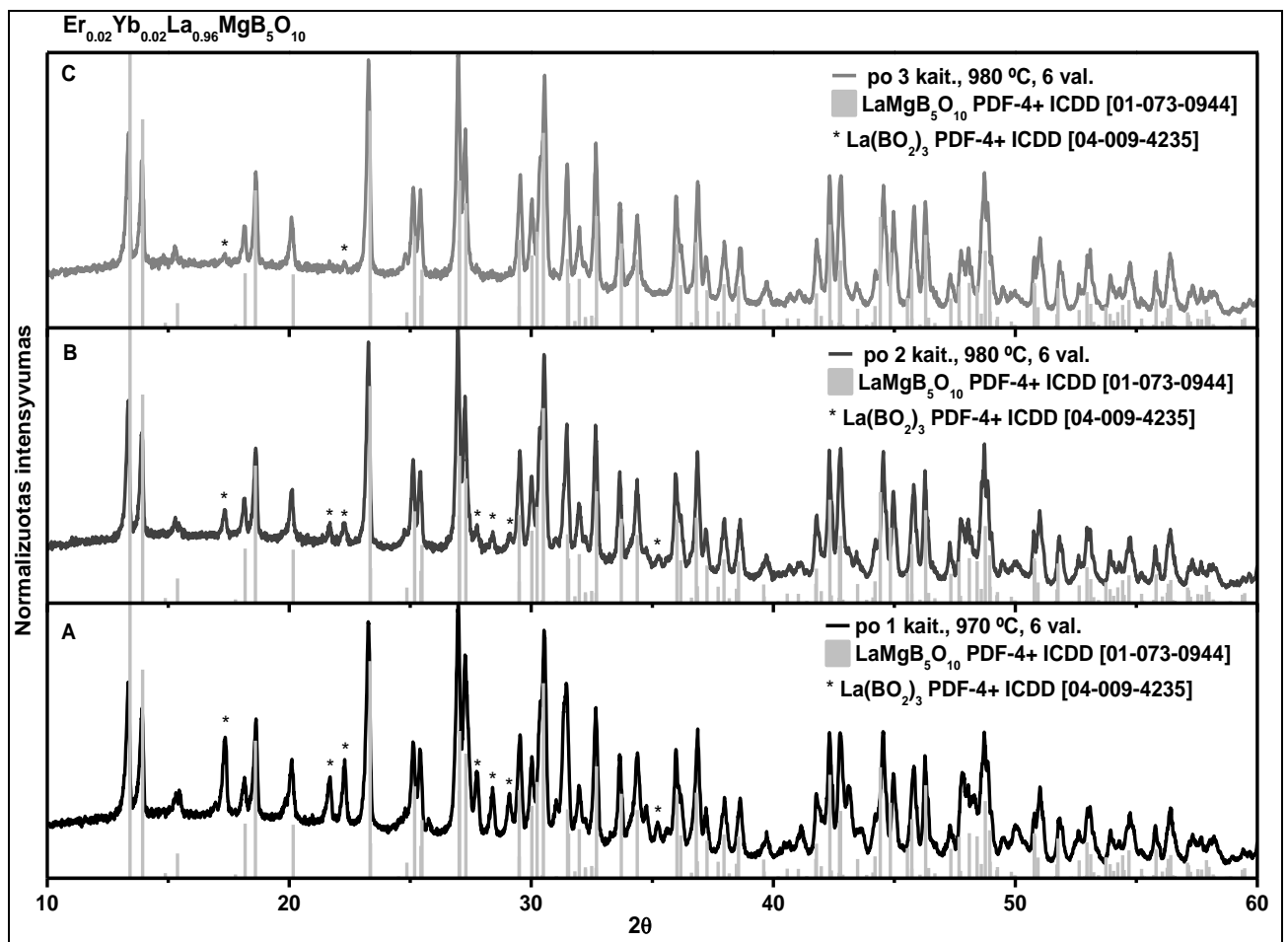
Tomis pačiomis sąlygomis kietafazių reakcijų metodu buvo sintetintos trys serijos  $\text{LaMgB}_5\text{O}_{10}$  miltelių mėginių, legiuotų tam tikromis  $\text{Er}^{3+}$  ir  $\text{Yb}^{3+}$  jonų koncentracijomis. Dviejų serijų sintezės metu buvo keičiama  $\text{Er}^{3+}$  jonų koncentracija, nekeičiant  $\text{Yb}^{3+}$  jonų koncentracijos, paskutinė serija mėginių buvo sintetinta keičiant  $\text{Yb}^{3+}$  jonų koncentraciją, išlaikant pastovią  $\text{Er}^{3+}$  jonų koncentraciją, duomenys pateikti 3 lentelėje.



3 lent. Erblio ir iterbio jonų koncentracijos sintetintuose  $\text{LaMgB}_5\text{O}_{10}$ :  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$  mėginiuose

Serija	Mėginių skaičius	Erblio jonų ( $\text{Er}^{3+}$ ) konc., mol <sub>La</sub> %					Iterbio jonų ( $\text{Yb}^{3+}$ ) konc., mol <sub>La</sub> %		
		0,5	3	6	9	12	15		
1	6	0,5	3	6	9	12	15	2	
2	3	1		2		4		5	
3	2	2					2	10	

Visi 3 lentelėje pateiktomis koncentracijomis legiruoti  $\text{LaMgB}_5\text{O}_{10}$  mėginiai buvo ruošti atliekant keturis kaitinimus ore: pirmojo kaitinimo 600 °C pasišalino organinių medžiagų likučius, trijų tolesnių kaitinimų metu 970-980 °C temperatūrų intervale susiformavo  $\text{LaMgB}_5\text{O}_{10}$  fazė. Difraktogramos gautos po paskutinių trijų kaitinimų pateiktos 16 pav.



16 pav.  $\text{LaMgB}_5\text{O}_{10}$  fazės formavimasis po pirmojo (A), antrojo (B) ir trečiojo (C) kaitinimų, kai 4 mol<sub>La</sub> %  $\text{La}^{3+}$  jonų pakeista 2 mol<sub>La</sub> %  $\text{Er}^{3+}$  ir 2 mol<sub>La</sub> %  $\text{Yb}^{3+}$  jonų

### 3.3. LaMgB<sub>5</sub>O<sub>10</sub> mėginių, legiruotų Er<sup>3+</sup> ir Yb<sup>3+</sup> jonais, tyrimas

#### 3.3.1. Rentgeno spindulių difrakcinė analizė

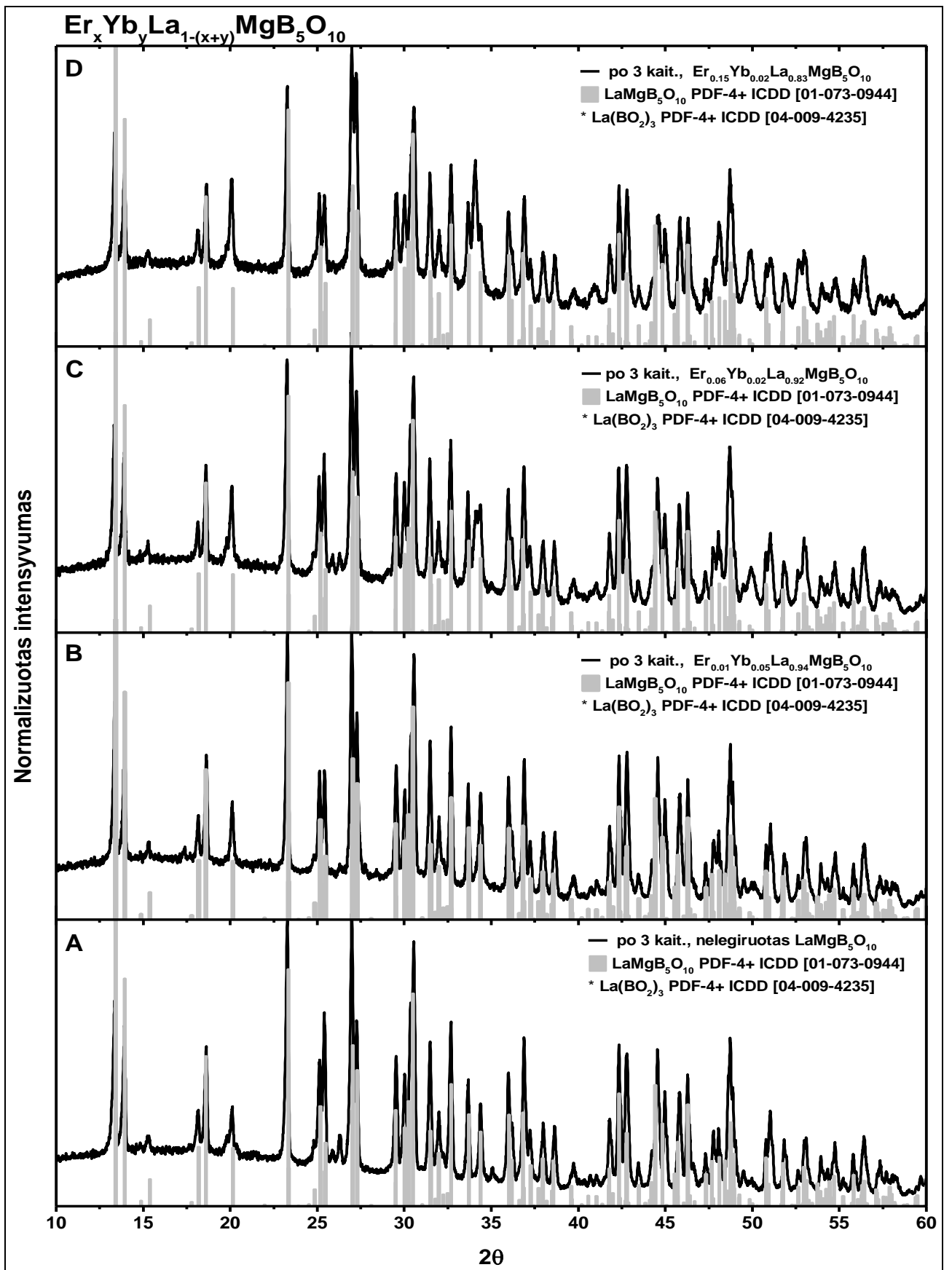
Visi LaMgB<sub>5</sub>O<sub>10</sub> mėginiai, legiruoti 3 lentelėje pateiktomis Er<sup>3+</sup> ir Yb<sup>3+</sup> jonų koncentracijomis, buvo ištirti Rigaku MiniFlex II staliniu difraktometru, kuriame Rentgeno spindulių šaltinis turi fiksuotą padėtį, o Bragg-Brentano geometrija išlaikoma judant detektoriumi (2θ) ir padėklui su analizuojamu mėginiu (θ). Dalis gautų difraktogramų pateikta 17 pav.

Analizei pasirinkti legiruoti LaMgB<sub>5</sub>O<sub>10</sub> mėginiai, po trijų kaitinimų 970-980 °C temperatūrose, kuriuose dalis La<sup>3+</sup> jonų pakeista 1 mol<sub>La</sub> % Er<sup>3+</sup> jonų ir 5 mol<sub>La</sub> % Yb<sup>3+</sup> jonų (17 pav. B), 6 mol<sub>La</sub> % Er<sup>3+</sup> jonų ir 2 mol<sub>La</sub> % Yb<sup>3+</sup> jonų (17 pav. C) bei 15 mol<sub>La</sub> % Er<sup>3+</sup> jonų ir 2 mol<sub>La</sub> % Yb<sup>3+</sup> jonų (17 pav. D). Difraktogramos palygintos tarpusavyje ir su nelegiruoto LaMgB<sub>5</sub>O<sub>10</sub> mėginio, gauto po trijų kaitinimų 970-980 °C temperatūrose, difraktograma.

Iš 13 pav. pateiktų difraktogramų, užrašytų 10-60° 2θ intervale, matyti, kad visų sintezių metu susiformavo LaMgB<sub>5</sub>O<sub>10</sub> fazė. Difraktogramose nematyti smaيليų, kurios priklausytų Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ar Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fazėms, todėl galima teigti, kad LaMgB<sub>5</sub>O<sub>10</sub> matrica gerai stabilizuoja retųjų žemės elementų jonus, šiuo atveju, Er<sup>3+</sup> ir Yb<sup>3+</sup> jonus. Tai sutampa su literatūroje pateiktais duomenimis [1,7].

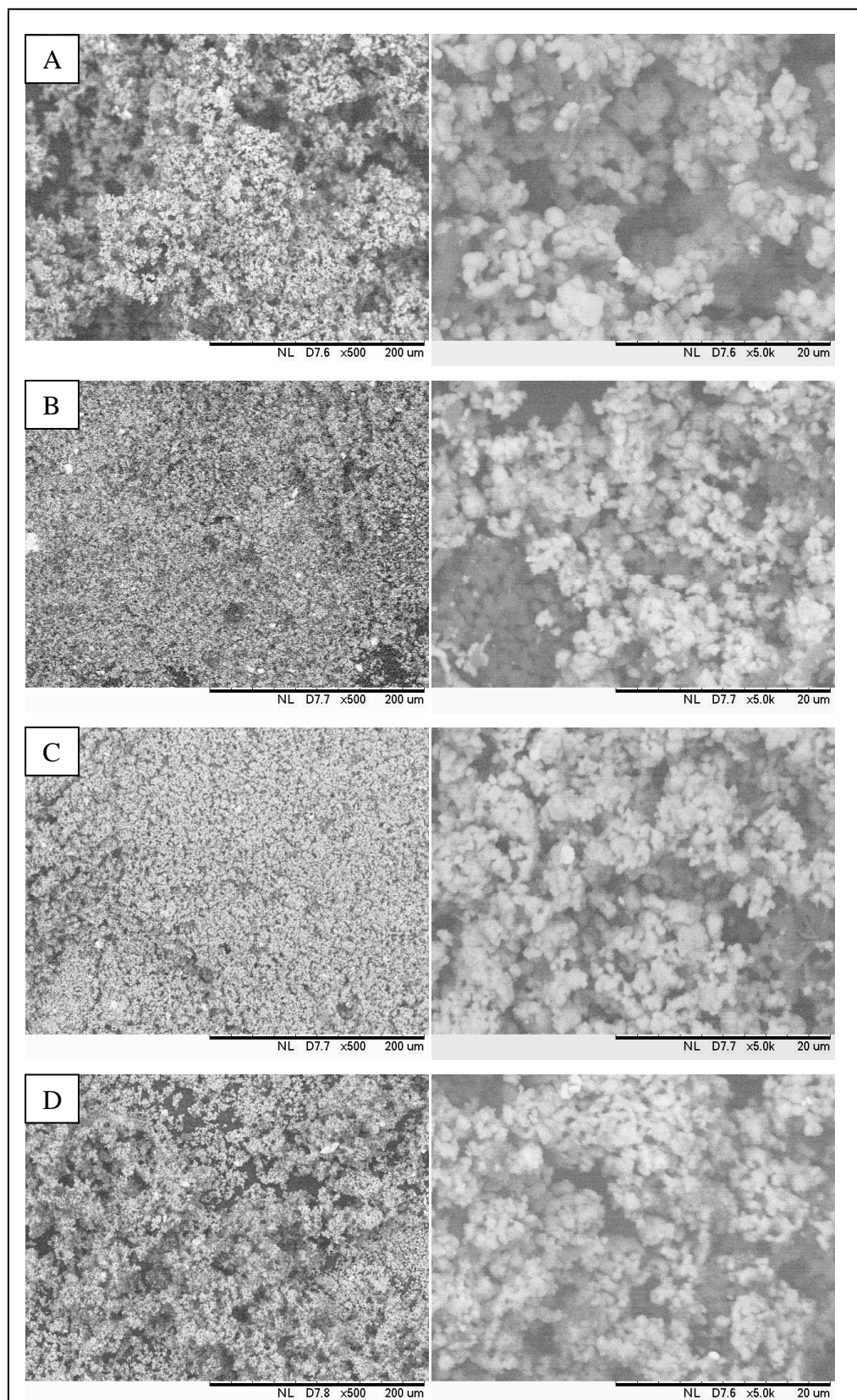
Apdorojant duomenis, kiekvienoje gautoje difraktogramoje santykiniai smaيليų intensyvumai buvo padalinti iš didžiausios toje difraktogramoje (intensyviausios) smaিলės reikšmės – normalizuoti. Lyginant smailes tarpusavyje, matyti, kad ties tokiais pačiais 2θ reikšmėmis esančių normalizuotų smaيليų aukščiai ir pločiai nevysiškai sutampa. Taip yra dėl to, kad vykdant kietafazę sintezę LaMgB<sub>5</sub>O<sub>10</sub> kristalai formuojasi dėl difuzijos judant pradinių medžiagų mišiniui per jau susidariusią produkto – LaMgB<sub>5</sub>O<sub>10</sub> fazę. Sintezės metu gaunamos iš daugybės kristalų suaugusios dalelės, kurių paviršius yra nevienodai tekstūruotas, o Rentgeno spinduliai, apšviesti į mėginį kampų θ, difraguoja ir interferuoja nuo skirtingų kristalografinių plokštumų. Atliekant sintezes, LaMgB<sub>5</sub>O<sub>10</sub> fazei būdingų kristalografinių plokštumų pasiskirstymas susintetintų dalelių paviršiuje gaunamas nevienodas, todėl ties tam tikromis 2θ stebimos intensyvesnės smaিলės. O smaيليų išplatėjimas difraktogramose kinta (atmetus išplatėjimą dėl polichromatinių Rentgeno spindulių, fokusavimo, detektoriaus paklaidų bei gardelės įtempimų) dėl skirtingo dalelių dydžio, gaunamo po kiekvienos sintezės. Tai priklauso nuo medžiagų sutrynimo ir homogenizavimo, bet nepriklauso nuo priemaišinių Er<sup>3+</sup> ir Yb<sup>3+</sup> jonų koncentracijų.

Lyginant nelegiruoto LaMgB<sub>5</sub>O<sub>10</sub> mėginio difraktogramą su legiruotų mėginių difraktogramomis, matyti, kad legiruotų mėginių difraktogramos nepasislinkusios nei į mažesnių 2θ, nei į didesnių 2θ sritį. Taigi, LaMgB<sub>5</sub>O<sub>10</sub> gardelės parametrai po legiravimo pasikeitė nežymiai.

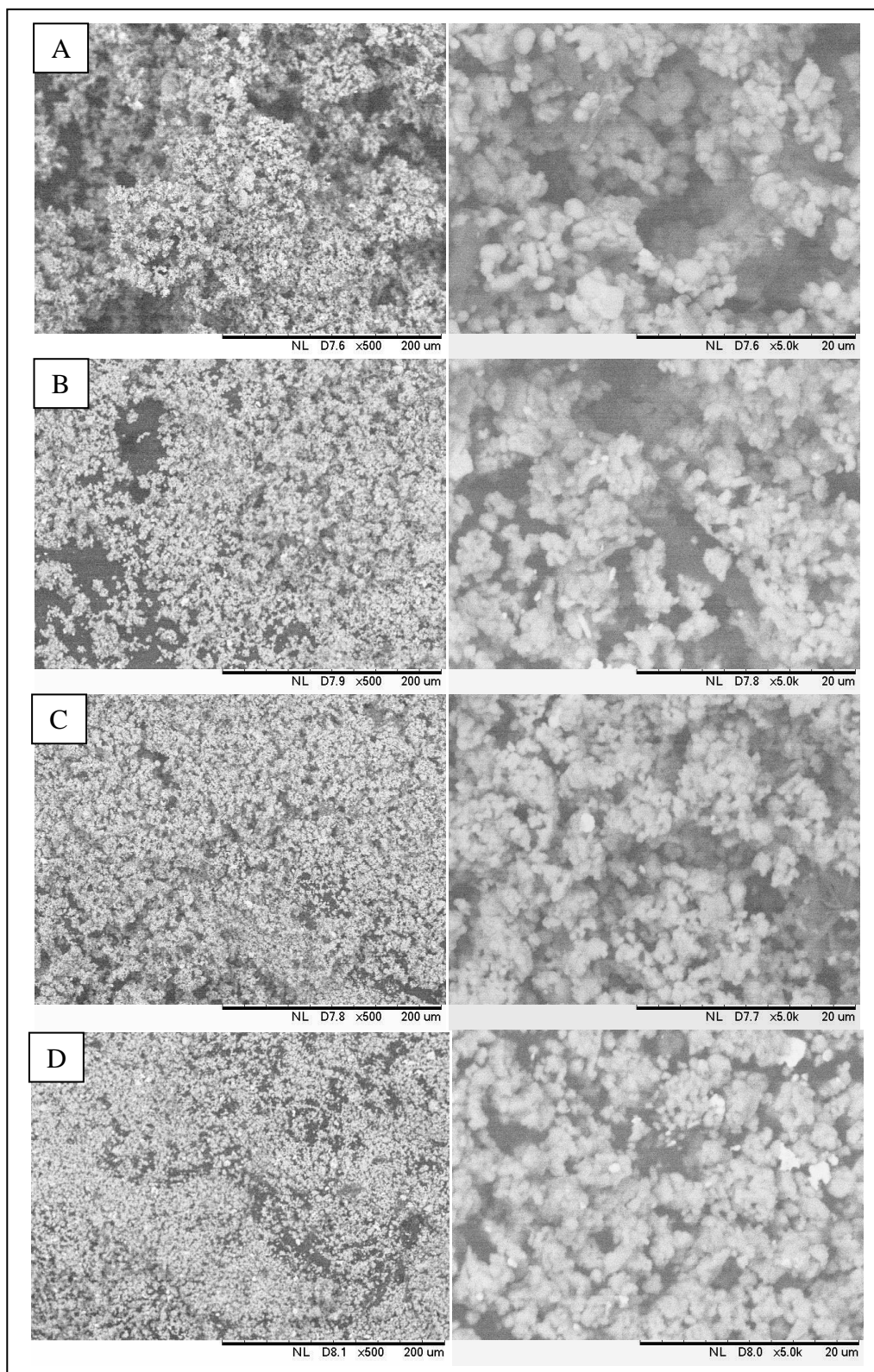


17 pav. Legiruotų  $\text{LaMgB}_5\text{O}_{10}$  mėginių difraktogramų palyginimas su nelegiruoto  $\text{LaMgB}_5\text{O}_{10}$  mėginio difraktograma

### 3.3.2. Paviršiaus morfologijos tyrimas



**18 pav.**  $Er_{0.02}Yb_{0.02}La_{0.96}MgB_5O_{10}$  fazės formavimas. B – po pirmojo kaitinimo, C – antrojo kaitinimo, D – po trečiojo kaitinimo. A – nelegiruotas mėginys po trečiojo kaitinimo. Didinimas kairėje – 500 kartų, dešinėje 5000 kartų



**19 pav.** *Legiruotų  $\text{LaMgB}_5\text{O}_{10}$  mėginių mitelių paviršiaus morfologijų (B, C ir D) palyginimas su nelegiruoto  $\text{LaMgB}_5\text{O}_{10}$  mėginio (A) paviršiaus morfologija. Didinimas – kairėje 500 kartų, dešinėje 5000 kartų*

Siekiant nustatyti, kaip legiravimas daro įtaką  $\text{LaMgB}_5\text{O}_{10}$  miltelių paviršiaus morfologijai, buvo atlikta legiruotų ir nelegiruotų mėginių analizė.

Pirmausia, buvo nustatyta kaip kinta paviršiaus morfologija formuojantis  $\text{LaMgB}_5\text{O}_{10}$  fazei legiruotame mėginyje, t.y. tarpinių kaitinimų metu. 18 pav. palygintos SEM nuotraukos nelegiruoto  $\text{LaMgB}_5\text{O}_{10}$  miltelių mėginio po trijų kaitinimų su legiruotu mėginiu, kuriame 4 mol<sub>La</sub> %  $\text{La}^{3+}$  jonų buvo pakeista 2 mol<sub>La</sub> %  $\text{Er}^{3+}$  ir 2 mol<sub>La</sub> %  $\text{Yb}^{3+}$  jonais, (18 pav. B po pirmojo kaitinimo, C po antrojo kaitinimo, D – po trečio kaitinimo). Iš SEM nuotraukų matyti, kad kiekvienu atveju susiformuoja įvairių formų ir dydžių aglomeruotos dalelės, kurių forma ir dydis kinta kaitinimų metu. Legiruotame ir nelegiruotame mėginyje po trečiojo kaitinimo kietafazių reakcijų metodu susintetintos  $\text{LaMgB}_5\text{O}_{10}$  dalelės gaunamos panašaus dydžio.

Nustatyta, kaip kinta paviršiaus morfologija didėjant priemaišinių  $\text{Er}^{3+}$  ir  $\text{Yb}^{3+}$  jonų koncentracijoms  $\text{LaMgB}_5\text{O}_{10}$  gardelėje. Šiai analizei pasirinkti legiruoti  $\text{LaMgB}_5\text{O}_{10}$  mėginiai, gauti kietafazių reakcijų metodu po trijų kaitinimų 970-980 °C temperatūrose, kuriuose dalis  $\text{La}^{3+}$  jonų pakeista 1 mol<sub>La</sub> %  $\text{Er}^{3+}$  jonų ir 5 mol<sub>La</sub> %  $\text{Yb}^{3+}$  jonų (19 pav. B dalis), 6 mol<sub>La</sub> %  $\text{Er}^{3+}$  jonų ir 2 mol<sub>La</sub> %  $\text{Yb}^{3+}$  jonų (19 pav. C dalis) bei 15 mol<sub>La</sub> %  $\text{Er}^{3+}$  jonų ir 2 mol<sub>La</sub> %  $\text{Yb}^{3+}$  jonų (19 pav. D dalis). Gautos nuotraukos palygintos tarpusavyje ir su nelegiruoto, kietafazių reakcijų metodu gauto  $\text{LaMgB}_5\text{O}_{10}$  po trijų kaitinimų 970-980 °C temperatūrose, mėginio SEM nuotraukomis. 19 pav. B, C ir D dalyse matyti, kad legiruotų mėginių paviršiaus morfologija panaši ir  $\text{Er}^{3+}$  ar  $\text{Yb}^{3+}$  kiekis nedaro įtakos dalelių dydžiui ar formai. Nors legiruojant nežymiai turi keistis gardelės parametrai, to nesimato SEM nuotraukose. Visais atvejais kietafazių reakcijų metodu susintetintos, įvairiais  $\text{Er}^{3+}$  ar  $\text{Yb}^{3+}$  kiekiais legiruotos,  $\text{LaMgB}_5\text{O}_{10}$  dalelės gaunamos įvairių formų ir dydžių, panašios tarpusavyje, kurios šiek tiek skiriasi nuo nelegiruoto, kietafazių reakcijų metodu gautų  $\text{LaMgB}_5\text{O}_{10}$  dalelių, mėginio SEM nuotraukų. Dalelių dydis priklauso nuo pradinių medžiagų miltelių sutrynimo, homogenizavimo bei jų kaitinimų laiko ir kaitinimų skaičiaus.

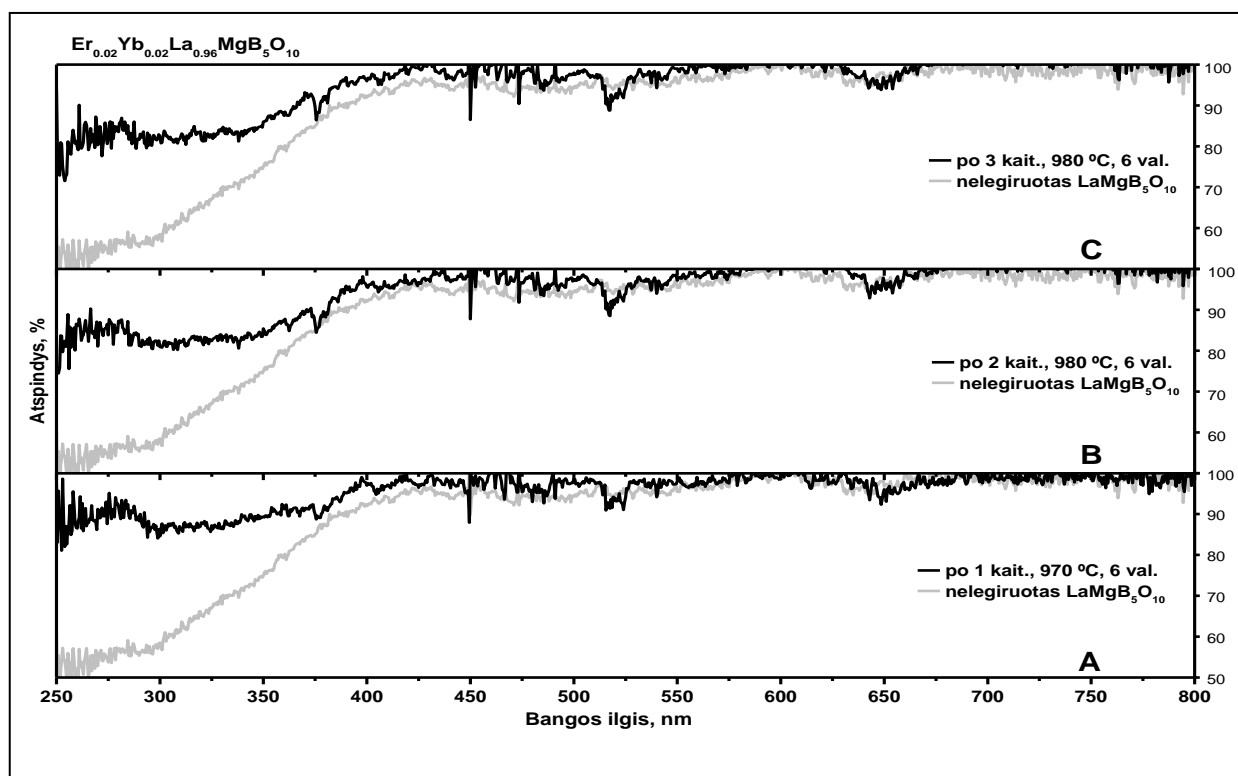
### 3.3.3. Optinių savybių tyrimas

Norint patikrinti, ar gautuose  $\text{LaMgB}_5\text{O}_{10}$  milteliuose, legiruotuose tam tikromis  $\text{Er}^{3+}$  ar  $\text{Yb}^{3+}$  jonų koncentracijomis, iš tikrųjų į  $\text{LaMgB}_5\text{O}_{10}$  matricą yra įsiterpę  $\text{Er}^{3+}$  ar  $\text{Yb}^{3+}$  jonai, buvo atlikti elektromagnetinių bangų atspindžio matavimai nuo vidurinėsios ultravioletinės srities (250 nm) iki artimosios infraraudonosios srities pradžios (800 nm), kurie buvo padalinti iš standartinės medžiagos ( $\text{BaSO}_4$ ) atspindžio spektro minėtame elektromagnetinių bangų intervale. Taip pat, buvo atliktas nelegiruotų  $\text{LaMgB}_5\text{O}_{10}$  miltelių mėginio atspindžio spektro matavimas

(250-800 nm intervale), kuris, apdorojus visus duomenis, buvo sulyginamas su legiruotų miltelių atspindžio spektrais.

Pirmiausia, buvo nustatyta kaip keičiasi atspindžio spektrai tarpinių kaitinimų metu, vykstant  $\text{LaMgB}_5\text{O}_{10}$  miltelių, legiruotų tam tikromis  $\text{Er}^{3+}$  ar  $\text{Yb}^{3+}$  jonų koncentracijomis, sintezei. Tyrimui pasirinktas mėginys, kuriame 4 mol<sub>La</sub> %  $\text{La}^{3+}$  pakeista 2 mol<sub>La</sub> %  $\text{Er}^{3+}$  ir 2 mol<sub>La</sub> %  $\text{Yb}^{3+}$  jonų. 20 pav. A, B ir C dalyse atitinkamai pateikti atspindžio spektrai tu pačių miltelių, vieną kartą kaitintų 6 val. 970 °C temperatūroje, du kartus kaitintų po 6 val. 970-980 °C temperatūrose ar tris kartus kaitintų po 6 val. 970-980 °C temperatūrose (20 pav., juodos kreivės). Atspindžio spektrai palyginti su nelegiruotų  $\text{LaMgB}_5\text{O}_{10}$  miltelių, tris kartus kaitintų po 6 val. 970-980 °C temperatūrose, atspindžio spektru (20 pav., pilka kreivė).

Iš 20 pav. (taip pat, 21 pav.) esančių nelegiruotų  $\text{LaMgB}_5\text{O}_{10}$  miltelių mėginio atspindžio spektrų matyti, kad susintetinti nelegiruoti  $\text{LaMgB}_5\text{O}_{10}$  milteliai sugeria dalį ultravioletinės bei regimosios spinduliuotės elektromagnetinių bangų, ribose nuo 250 nm iki 425 nm, didžiausia sugertis stebima ties 250 nm. (y ašyje – atspindys, nuo 50 iki 100 %). Toliau, nuo 425 nm iki 800 nm intervale, stebima nežymi sugertis – atspindys šioje srityje stebimas didesnis negu 90 % ir kinta iki 100 %. Taigi, nelegiruoti  $\text{LaMgB}_5\text{O}_{10}$  milteliai (baltos spalvos) gerai atspindi regimąją spinduliuotę.



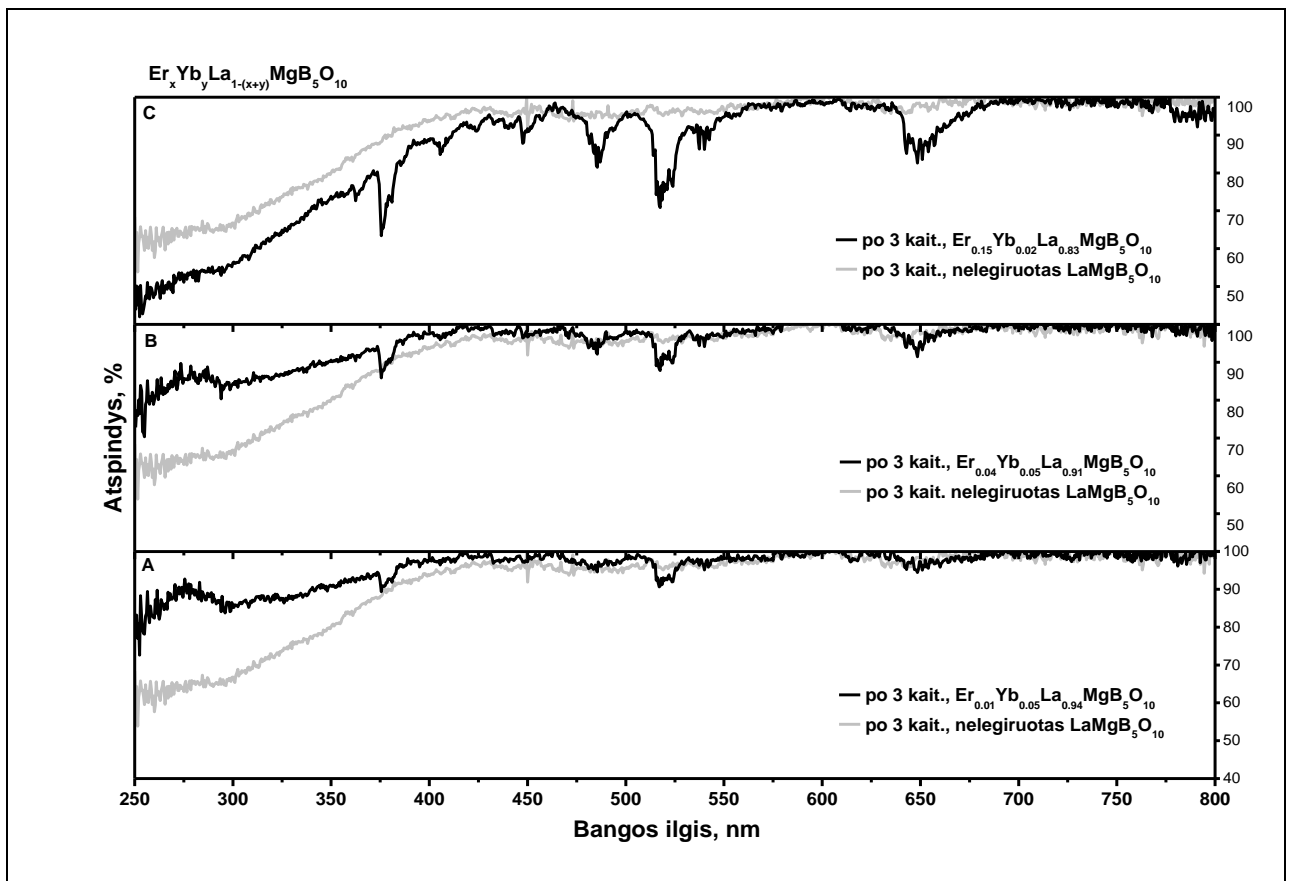
20 pav. Legiruotų 2 mol<sub>La</sub> %  $\text{Er}^{3+}$  ir 2 mol<sub>La</sub> %  $\text{Yb}^{3+}$  jonų  $\text{LaMgB}_5\text{O}_{10}$  miltelių atspindžio spektrai (juoda kreivė) po pirmojo – A, antrojo – B ir trečiojo – C kaitinimų, kurie palyginti su nelegiruotų  $\text{LaMgB}_5\text{O}_{10}$  (po trijų kaitinimų) miltelių atspindžio spektru (pilka kreivė)

Iš 20 pav. taip pat matoma, kad  $\text{LaMgB}_5\text{O}_{10}$  miltelių, legiruotų 2 mol<sub>La</sub> %  $\text{Er}^{3+}$  ir 2 mol<sub>La</sub> %  $\text{Yb}^{3+}$  jonais, kurie gauti po pirmojo 6 val. kaitinimo 970 °C temperatūroje, atspindžio spektras pakito. Atspindžio spektruose, pateiktuose 20 pav. A, B ir C dalyse, ribose nuo 500 nm iki 550 nm, matomi absorbcijos suintensyvėjimai, kurie parodo, kad į  $\text{LaMgB}_5\text{O}_{10}$  yra įsiterpę  $\text{Er}^{3+}$  jonai – stebimi tam tikri  $\text{Er}^{3+}$  jonų elektronų perėjimų tarp energetinių lygmenų (4 pav.) [17]. Šie absorbcijos suintensyvėjimai, 20 pav. esančiuose atspindžio spektruose, taip pat stebimi ir po antrojo bei trečiojo kaitinimų 6 val. 970-980 °C temperatūrose, kurie beveik nepakinta po pirmojo kaitinimo. Taip pat, legiruotas mėginys geriau atspindi elektromagnetinių bangų sritį intervale nuo 250 iki 375 nm, lyginant su nelegiruotu mėginiu.

21 pav. pateikti atspindžio spektrai  $\text{LaMgB}_5\text{O}_{10}$  mėginių, legiruotų 1 mol<sub>La</sub> %  $\text{Er}^{3+}$  jonų ir 5 mol<sub>La</sub> %  $\text{Yb}^{3+}$  jonų (21 pav. A dalis), 4 mol<sub>La</sub> %  $\text{Er}^{3+}$  jonų ir 5 mol<sub>La</sub> %  $\text{Yb}^{3+}$  jonų (21 pav. B dalis) bei 15 mol<sub>La</sub> %  $\text{Er}^{3+}$  jonų ir 2 mol<sub>La</sub> %  $\text{Yb}^{3+}$  jonų (21 pav. C dalis), kaitintų 3 kartus po 6 val. 970-980 °C temperatūrose, kurie palyginti su nelegiruoto  $\text{LaMgB}_5\text{O}_{10}$  mėginio, kaitinto 3 kartus po 6 val. 970-980 °C temperatūrose, atspindžio spektru. Iš jų matyti, kad sugerties intensyvumai didėja ir tiesiogiai priklauso nuo  $\text{Er}^{3+}$  jonų koncentracijos mėginyje. Mažiausias atspindys stebimas  $\text{LaMgB}_5\text{O}_{10}$  mėginyje, legiruotame 15 mol<sub>La</sub> %  $\text{Er}^{3+}$  jonų.

Norint nustatyti, ar gauti  $\text{LaMgB}_5\text{O}_{10}$  mėginiai, legiruoti įvairiomis  $\text{Er}^{3+}$  ir  $\text{Yb}^{3+}$  koncentracijomis, pasižymi liuminescencinėmis savybėmis ir tinkami naudoti kaip neorganiniai fosforai, buvo atlikti emisijos spektrų matavimai, sužaditimui pasirinkus 380 nm artimąją ultravioletinę spinduliuotę ir 980 nm artimąją infraraudonąją spinduliuotę. Nustatyta, kad visuose  $\text{LaMgB}_5\text{O}_{10}$  mėginiuose, legiruotuose 3 lentelėje pateiktomis  $\text{Er}^{3+}$  ir  $\text{Yb}^{3+}$  koncentracijomis, pasireiškia stiprus liuminescencijos gesinimas. Todėl  $\text{LaMgB}_5\text{O}_{10}$  matrica yra netinkama legiruoti  $\text{Er}^{3+}$  ir  $\text{Yb}^{3+}$  lantanoidų jonais.





21 pav. Skirtingomis  $Er^{3+}$  ir  $Yb^{3+}$  jonų koncentracijomis legiruotų  $LaMgB_5O_{10}$  mėginių atspindžio spektrai

## IŠVADOS

1. Vienfazio  $\text{LaMgB}_5\text{O}_{10}$  miltelius kietafazių reakcijų metodu galima gauti oro atmosferoje, atlikus tris kaitinimus po 6 val. 970-980°C temperatūrų intervale.
2. Legiuotus įvairiomis  $\text{Er}^{3+}$  ir  $\text{Yb}^{3+}$  jonų koncentracijomis  $\text{LaMgB}_5\text{O}_{10}$  miltelius galima gauti oro atmosferoje atlikus tris kaitinimus po 6 val. 970-980°C temperatūrų intervale.
3.  $\text{LaMgB}_5\text{O}_{10}$  matrica gerai stabilizuoja  $\text{Er}^{3+}$  ir  $\text{Yb}^{3+}$  jonus, todėl  $\text{LaMgB}_5\text{O}_{10}$  matricą galima legiuoti įvairiomis jų koncentracijomis.
4.  $\text{LaMgB}_5\text{O}_{10}$  milteliai, legiuoti tam tikromis  $\text{Er}^{3+}$  ir  $\text{Yb}^{3+}$  jonų koncentracijomis, ir, sužadinti 380 arba 980 nm bangos ilgių spinduliuote, fotoluminescencinėmis savybėmis nepasižymi, todėl yra netinkami naudoti kaip neorganinis fosforas ar apkonverteris.

## LITERATŪRA

1. Saubat, B.; Vlasse, M.; Fouassier, C., Synthesis and structural study of the new rare earth magnesium borates  $\text{LnMgB}_5\text{O}_{10}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \dots, \text{Er}$ ). *Journal of Solid State Chemistry* **1980**, *34* (3), 271-277.
2. Sakirzanovas, S.; Katelnikovas, A.; Bettentrup, H.; Kareiva, A.; Jüstel, T., Synthesis and photoluminescence properties of  $\text{Sm}^{3+}$ -doped  $\text{LaMgB}_5\text{O}_{10}$  and  $\text{GdMgB}_5\text{O}_{10}$ . *Journal of Luminescence* **2011**, *131* (7), 1525-1529.
3. Huang, Y.; Zhou, W.; Sun, S.; Yuan, F.; Zhang, L.; Zhao, W.; Wang, G.; Lin, Z., Growth, structure, spectral and laser properties of  $\text{Yb}^{3+}:\text{LaMgB}_5\text{O}_{10}$  - a new laser material. *CrystEngComm* **2015**, *17* (38), 7392-7397.
4. Fouassier, C.; Saubat, B.; Hagenmuller, P., Self-quenching of  $\text{Eu}^{3+}$  and  $\text{Tb}^{3+}$  luminescence in  $\text{LaMgB}_5\text{O}_{10}$ : A host structure allowing essentially one-dimensional interactions. *Journal of Luminescence* **1981**, *23* (3), 405-412.
5. Huang, Y.; Chen, H.; Sun, S.; Yuan, F.; Zhang, L.; Lin, Z.; Zhang, G.; Wang, G., Growth, thermal, spectral and laser properties of  $\text{Nd}^{3+}:\text{LaMgB}_5\text{O}_{10}$  crystal – A new promising laser material. *Journal of Alloys and Compounds* **2015**, *646*, 1083-1088.
6. Fu, Y.; Zhang, G.; Wu, W.; Qi, Z.; Chen, Y.; Wang, D.; Shi, C., The energy transfer processes in  $\text{LaMgB}_5\text{O}_{10}:\text{Pr}^{3+}, \text{Mn}^{2+}$ . *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **2007**, *68* (9), 1779-1784.
7. Lafjij, M.; El Jouhari, N.; Benarafa, L.; Lautie, A.; Le Flem, G., Caractérisation et approche structurale de verres du système  $\text{La}_2\text{O}_3\text{--MgO--B}_2\text{O}_3$ . *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **2003**, *59* (7), 1643-1653.
8. Thakare, D. S.; Omanwar, S. K.; Moharil, S. V.; Dhopte, S. M.; Muthal, P. L.; Kondawar, V. K., Combustion synthesis of borate phosphors. *Optical Materials* **2007**, *29* (12), 1731-1735.
9. Buijs, M.; Blasse, G., Luminescence and energy migration in a one-dimensional system:  $\text{EuMgB}_5\text{O}_{10}$ . *Journal of Luminescence* **1986**, *34* (5), 263-278.
10. Srivastava, A. M., Phosphors A2 - Meyers, Robert A. In *Encyclopedia of Physical Science and Technology (Third Edition)*, Academic Press: New York, 2003; pp 855-872.
11. Stoffel, M.; Rinnert, H.; Kokanyan, E.; Demirkhanyan, G.; Demirkhanyan, H.; Aillerie, M., Green up-converted luminescence in  $(\text{Er}^{3+}\text{--Yb}^{3+})$  co-doped  $\text{LiNbO}_3$  crystals. *Optical Materials* **2016**, *57*, 79-84.
12. Zhuang, J.; Lei, B.; Zhang, H.; Liu, Y., A facile route to the synthesis of sub-5 nm monodispersed cubic  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$  nanocrystals. *Materials Letters* **2016**, *178*, 260-263.

13. Shen, X.; Xing, M.; Tian, Y.; Fu, Y.; Peng, Y.; Luo, X., Upconversion photoluminescence properties of SrY<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Er<sup>3+</sup>,Yb<sup>3+</sup> under 1550 and 980 nm excitation. *Journal of Rare Earths* **2016**, *34* (5), 458-463.
14. Peijzel, P. S.; Meijerink, A.; Wegh, R. T.; Reid, M. F.; Burdick, G. W., A complete energy level diagram for all trivalent lanthanide ions. *Journal of Solid State Chemistry* **2005**, *178* (2), 448-453.
15. Suijver, J. F., Upconversion Phosphors. In *Luminescence*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: 2007; pp 133-177.
16. Zhang, F. a., *Photon Upconversion Nanomaterials*. 2015.
17. Efryushina, N. P.; Poluektov, N. S., Measurement of crystal field optical parameters using the diffuse reflectance spectra of Er<sup>3+</sup> in several compounds. *Journal of Applied Spectroscopy* **1973**, *19* (5), 1480-1483.

VILNIUS UNIVERSITY  
FACULTY OF CHEMISTRY  
DEPARTMENT OF APPLIED CHEMISTRY

Laurynas Gervė

# **SYNTHESIS AND ANALYSIS OF DOPED LANTHANUM PENTABORATE**

Master's Thesis

Research supervisor:

doc. dr. Simas Šakirzanovas

## **SUMMARY**

High quality powders of  $\text{Er}^{3+}$  and  $\text{Yb}^{3+}$  co-doped lanthanum magnesium pentaborate ( $\text{LaMgB}_5\text{O}_{10}$ ) have been synthesized by the solid state reaction. Phase purity and morphology of obtained powders were measured with XRD and SEM methods, emission and reflectance spectra were measured with an Edinburgh FLS980 fluorescence spectrometer. The results showed, that these  $\text{Er}^{3+}$  and  $\text{Yb}^{3+}$  codoped  $\text{LaMgB}_5\text{O}_{10}$  powders are not suitable as upconversion phosphors.