

VILNIAUS UNIVERSITETAS
FIZINIŲ IR TECHNOLOGIJOS MOKSLŲ CENTRAS
CHEMIJOS INSTITUTAS

Artūras Katelnikovas

**LIUMINESCENCINIŲ MEDŽIAGŲ SINTEZĖ, CHARAKTERIZAVIMAS IR
TAIKYMAS KIETAKŪNIAMS ŠVIESOS ŠALTINIAMS**

Daktaro disertacijos santrauka
Fiziniai mokslai, chemija (03P)

Vilnius, 2012

Disertacija rengta 2008-2012 metais Vilniaus universiteto Chemijos fakultete ir Miunsterio taikomųjų mokslų universiteto Cheminės inžinerijos fakultete.

Mokslinis vadovas:

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

Mokslinis konsultantas:

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

Disertacija ginama Vilniaus universiteto Chemijos mokslo krypties taryboje.

Pirmininkas:

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

Nariai:

doc. dr. Edita Garškaitė (Vilniaus universitetas, fiziniai mokslai, chemija – 03P);

prof. habil. dr. Vidmantas Gulbinas (Fizinių ir technologijos mokslų centras, Fizikos institutas, fiziniai mokslai, fizika – 02P);

dr. Igoris Prosyčėvas (Kauno technologijos universitetas, fiziniai mokslai, chemija – 03P);

prof. dr. Rimantas Raudonis (Vilniaus universitetas, fiziniai mokslai, chemija – 03P).

Oponentai:

doc. dr. Almira Ramanavičienė (Vilniaus universitetas, fiziniai mokslai, chemija – 03P);

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

Disertacija bus ginama viešame Chemijos mokslo krypties tarybos posėdyje 2012 m. gruodžio mėn. 21 d. 14 val. Vilniaus universiteto Chemijos fakulteto Neorganinės chemijos auditorijoje.

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

Disertacijos santrauka išsiuntinėta 2012 m. lapkričio 21 d.

Disertaciją galima peržiūrėti Vilniaus universiteto bibliotekoje.

VILNIUS UNIVERSITY
CENTRE FOR PHYSICAL SCIENCES AND TECHNOLOGY
INSTITUTE OF CHEMISTRY

Arturas Katelnikovas

**SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF LUMINESCENT MATERIALS
FOR SOLID STATE LIGHT SOURCES**

Summary of doctoral dissertation

Physical sciences, Chemistry (03P)

Vilnius, 2012

The dissertation was prepared in Vilnius University, Faculty of Chemistry, and Münster University, Department of Chemical Engineering in the period of 2008-2012.

Scientific supervisor:

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

Scientific consultant:

Prof. Dr. Thomas Jüstel (Münster University of Applied Sciences, Physical sciences, Chemistry – 03P).

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

Chairman:

Prof. Habil. Dr. Albertas Malinauskas (Centre for Physical Sciences and Technology, Institute of Chemistry, Physical Sciences, Chemistry – 03 P).

Members:

Doc. Dr. Edita Garškaitė (Vilnius University, Physical Sciences, Chemistry – 03P);

Prof. Habil. Dr. Vidmantas Gulbinas (Centre for Physical Sciences and Technology, Institute of Physics, Physical Sciences, Physics – 02P);

Dr. Igoris Prosyčėvas (Kaunas University of Technology, Physical Sciences, Chemistry – 03P);

Prof. Dr. Rimantas Raudonis (Vilnius University, Physical Sciences, Chemistry – 03P).

Opponents:

Doc. Dr. Almira Ramanavičienė (Vilnius University, Physical Sciences, Chemistry – 03P);

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

The dissertation will be defended at the public meeting of the council on the December 21st, 2012 at 2 p.m. at the Auditorium of Inorganic Chemistry at the Faculty of Chemistry of Vilnius University. Address: Naugarduko 24, LT-03225, Vilnius, Lithuania.

The summary of the dissertation was distributed on the 21st of November 2012.

The dissertation is available at the Library of Vilnius University.

IVADAS

Žmonija nuolat stengiasi prailginti dieną dirbtiniais šviesos šaltiniais, kurių evoliucija gali būti suskirstyta į keturis etapus. Pirmasis – organinio kuro deginimas. Tai neefektyvus metodas, nes didžioji dauguma energijos išsiskiria šilumos pavidalu. Beje, šis šviesos šaltinis tebėra pagrindinis besivystančiose šalyse, kuriose jaučiamas elektros energijos stygius. Antrasis etapas prasideda 1879 m. T. A. Edisono išrasta kaitrine lempute, kuri, beje, taip pat vos kelis procentus elektros energijos konvertuoja į šviesą. Likusi energijos dalis konvertuojama į šilumą. Trečiasis etapas – tai 1939 m. „General Electric“ kompanijos pradėta gaminti fluorescencinė lempa (nors patentas buvos užpildytas dar 1927 m.). Fluorescencinės lempos kelis dešimtmečius buvo našiausias šviesos šaltinis. Ketvirtasis etapas – tai S. Nakamuros 1991 m. pagamintas mėlyną šviesą emituojantis InGaN puslaidininkis diodas, kuris dabar yra baltų šviestukų pagrindas. Vis daugiau dėmesio buvo pradėta skirti medžiagoms, gebančioms mėlyną InGaN emituojamą spinduliuotę konvertuoti į kitas regimojo spektro spalvas (pvz., žalią, geltoną, oranžinę ir raudoną), kurių mišinys duotų baltą spalvą. Pirmoji liuminescencinė medžiaga panaudota baltų šviestukų gamyboje buvo itrio aliuminio granatas, legiruotas cerio jonais ($Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$). Deja, pirmieji balti šviestukai pasižymėjo melsva šviesa, nes $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$ liuminescencijos intensyvumas raudonoje regimojo spektro dalyje buvo mažas. Dėl šios priežasties tokių šviestukų spalvų atkūrimo indeksas buvo menkas, ir pirmieji produktai nesusilaukė didelio populiarumo. Norint pagerinti baltos šviesos kokybę, reikia padidinti šviestuko intensyvumą raudonoje regimojo spektro dalyje. Be to, ultravioletinę spinduliuotę emituojantys puslaidininkiai diodai taip pat buvo pradėti naudoti baltuose šviestukuose. Tokių šviestukų pranašumas yra tas, kad yra daug daugiau liuminescencinių medžiagų, kurios gali būti sužadinamos ultravioletine spinduliuote. Kol kas ultravioletinę spinduliuotę emituojantys puslaidininkiai dar nėra tokie našūs kaip mėlyni, tačiau jų našumas kas met vis didėja.

Šio darbo tikslas buvo surasti naujų ir našių neorganinių liuminescencinių medžiagų, kurios galėtų būti panaudotos baltų šviestukų gamyboje. Šiam tikslui įgyvendinti buvo suformuluoti tokie disertacijos uždaviniai:

1. Susintetinti ir ištirti bario cirkonio/hafnio silikato, legiruoto Eu^{2+} jonais, liuminescencines savybes.

2. Susintetinti ir ištirti $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{La}_3(\text{MoO}_4)_8$ optines savybes, kai dalis arba visas lantanas pakeistas Eu^{3+} jonais.
3. Susintetinti ir ištirti $(\text{Y,Lu})_3\text{Al}_3\text{MgSiO}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ junginių liuminescencines savybes.
4. Susintetinti ir ištirti $\text{CaLu}_2\text{Al}_4\text{SiO}_{12}$ junginių, legiruotų Ce^{3+} jonais, optines savybes.
5. Susintetinti ir ištirti $\text{CaY}_2\text{Al}_4\text{SiO}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ junginių liuminescencines savybes.

Ginamieji disertacijos teiginiai

Remiantis darbo metu gautais rezultatais galima pagrįsti šiuos teiginius:

1. Kietafazių reakcijų metodas yra tinkamas $\text{Ba}_2(\text{Zr,Hf})_2\text{Si}_3\text{O}_{12}:\text{Eu}^{2+}$ junginių sintezei. Vienfaziai junginiai gaunami esant bet kokiam cirkonio ir hafnio jonų santykiui. Junginiai, sužadinti ultravioletine spinduliuote, emituoja mėlyną šviesą. Emisija yra kildinama iš Eu^{2+} jonų $[\text{Xe}]4f^65d^1 \rightarrow [\text{Xe}]4f^7$ optinių šuolių. Keičiant Zr^{4+} jonus Hf^{4+} jonais, Eu^{2+} emisijos maksimumas slenkasi į trumpesnių bangos ilgių pusę.
2. $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{La}_3(\text{MoO}_4)_8:\text{Eu}^{3+}$ junginius, emituojančius raudonoje regimojo spektro dalyje, galima susintetinti 800 °C temperatūroje kietafazių reakcijų metodu. Medžiagos, turinčios 70%, 80% ir 90% Eu^{3+} jonų, sužadintos 465 nm spinduliuote, pasižymi kvantiniu našumu, artimu 100%. Be to, susintetintų junginių liuminescencinės savybes mažai priklauso nuo temperatūros.
3. $(\text{Y,Lu})_3\text{Al}_3\text{MgSiO}_{12}$ junginiai, legiruoti Ce^{3+} jonais bei emituojantys žaliame-oranžiniame regimojo spektro ruože, gali būti susintetinti vandeniniu zolių-gelių metodu, kompleksonu naudojant etilenglikolį. Keičiant itrio jonus liutecio jonais, Ce^{3+} emisijos maksimumas slenka iš oranžinės regimojo spektro dalies link žalios. Šis reiškinys aiškinamas sumažėjusiu kristalinio lauko stiprumu dodekaedrinėse granato struktūros kristalinės gardelės padėtyse.
4. Žalią šviesą emituojančius $\text{CaLu}_2\text{Al}_4\text{SiO}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ junginius galima susintetinti zolių-gelių savaiminio užsiliepsnojimo metodu, kuru naudojant THMAM. Palyginus su $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$, $\text{CaLu}_2\text{Al}_4\text{SiO}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ junginių emisija yra šiek tiek pasislinkusi link trumpesnių bangos ilgių. Šis poslinkis aiškinamas sumažėjusiu kristalinio lauko stiprumu dodekaedrinėje granato struktūros kristalinės gardelės mazge, kai dalis Lu^{3+} jonų yra pakeista Ca^{2+} jonais.
5. Vienfaziai $\text{CaY}_2\text{Al}_4\text{SiO}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ junginiai gali būti susintetinti zolių-gelių savaiminio užsiliepsnojimo metodu, kuru naudojant THMAM. Lyginant su $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$,

$\text{CaY}_2\text{Al}_4\text{SiO}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ junginių emisija yra pasislinkusi į trumpesnių bangos ilgių pusę. Pastebėtas poslinkis yra aiškinamas sumažėjusiu kristalinio lauko stiprumu dodekaedriniam granato struktūros kristalinės gardelės mazge, kai dalis Y^{3+} jonų yra pakeista Ca^{2+} jonais. Emisijos poslinkis į trumpesnių bangos ilgių pusę buvo taip pat patebėtas sužadinant junginius diesnės energijos (trumpesnių bangos ilgių) fotonais.

1. EKSPERIMENTO METODIKA

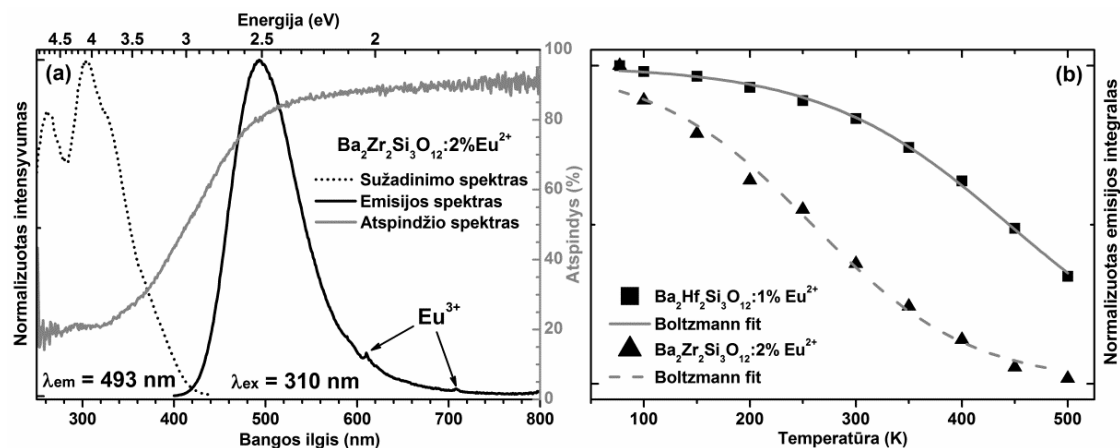
Eksperimento metodikos skyrius sudarytas iš trijų poskyrių, skirtas eksperimentinei disertacijos daliai aprašyti. Detalus disertacijoje nagrinėtų junginių sintezės aprašymas yra pateiktas pirmame poskyryje. Antrame poskyryje yra išvardintos visos sintezei naudotos medžiagos, nurodant jų grynumą bei gamintoją. Trečiame poskyryje yra išsamiai aprašyta susintetintų junginių savybių matavimams naudota įranga: terminės analizės įranga (Thermoanalyser Netzsch STA 409), Rentgeno spindulių difraktometras (Rigaku MiniFlex II), SEM mikroskopai (FE-SEM Hitachi SU-70 ir Jeol JSM 6300F), VUV spektrometras (Edinburgh Instruments FS920), fluorescencijos bei atspindžio spektrometrai (atitinkamai Edinburgh Instruments FLS920 ir FS920). Poskyryje taip pat aprašyti kvantinio našumo, šviesinio veiksmingumo ir Boltmano (Boltzmann) sigmoidinio pasiskirstymo skaičiavimo metodai.

2. REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS

2.1. *Mėlynai emituojančios $\text{Ba}_2(\text{Zr},\text{Hf})_2\text{Si}_3\text{O}_{12}:\text{Eu}^{2+}$ liuminescencinės medžiagos*

Šiame skyriuje pateikti Eu^{2+} legiruotų $\text{Ba}_2(\text{Zr},\text{Hf})_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ junginių, susintetintų kietafazių reakcijų metodu, tyrimo eksperimentiniai duomenys. Buvo paruoštos trys junginių, kurių bendrą formulę galima išreikšti $\text{Ba}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Zr}_{2-y}\text{Hf}_y\text{Si}_3\text{O}_{12}$, serijos: (1) ($y = 0$; $x = 0,01$; $0,02$; $0,04$; $0,08$ ir $0,16$); (2) ($y = 2$; $x = 0,01$; $0,02$; $0,04$; $0,08$ ir $0,16$); (3) ($y = 0$; $0,4$; $0,8$; $1,2$; $1,6$ ir 2 ; $x = 0,04$). Gerai sumaišytos pradinės medžiagos buvo kaitintos 8 val. $1450\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje CO atmosferoje. Reakcijos mišinys kaitintas antrą kartą 5 val. $1200\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje $\text{N}_2(95\%)/\text{H}_2(5\%)$ atmosferoje. Gautų junginių spalva kito nuo baltos iki gelsvos, priklausomai nuo Eu^{2+} koncentracijos. Rentgeno spindulių difrakcinės analizės rezultatai parodė, kad vienfaziai junginiai susidaro esant bet kokiam, tirtam $\text{Zr}^{4+}/\text{Hf}^{4+}$ santykiui.

Atspindžio spektrai parodė, kad Eu^{2+} legiruoti junginiai absorbuoja spinduliuotę nuo 250 iki 450 nm. Nustatyta, kad absorbcija intensyvėja didėjant Eu^{2+} koncentracijai. $\text{Ba}_2\text{Zr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}:2\%\text{Eu}^{2+}$ junginio atspindžio, sužadavimo ir emisijos spektrai yra pateikti 1a paveiksle.



1 pav. (a) $\text{Ba}_2\text{Zr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}:2\%\text{Eu}^{2+}$ atspindžio, sužadavimo ir emisijos spektrai; (b) $\text{Ba}_2\text{Zr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}:2\%\text{Eu}^{2+}$ ir $\text{Ba}_2\text{Hf}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}:1\%\text{Eu}^{2+}$ emisijos integralo priklausomybė nuo temperatūros.

Absorbcija kildinama iš $\text{Eu}^{2+} [\text{Xe}]4f^7 \rightarrow [\text{Xe}]4f^65d^1$ optinio šuolio, o emisija - iš $[\text{Xe}]4f^65d^1 \rightarrow [\text{Xe}]4f^7$. Emisijos spektrą galima keisti keičiant cirkonio ir hafnio jonų santykį bei Eu^{2+} koncentraciją. Didėjant Hf^{4+} koncentracijai Eu^{2+} emisija slenka į trumpesnių bangos ilgių pusę, o didinant europio koncentraciją – į ilgesnių. Hafnio junginiai taip pat pasižymi mažesne Eu^{2+} emisijos priklausomybe nuo temperatūros (1b paveikslas). Nors sintezė buvo atliekama redukcinėmis sąlygomis, junginiuose vis tiek buvo pabėgimai ir Eu^{3+} pėdsakai, ypač išryškėjantys, medžiagas sužadinus didelės energijos spinduliuote. Tokio sužadavimo metu taip pat buvo stebima energijos nuo $[\text{HfO}_6]^{8-}$ grupių pernaša Eu^{2+} jonams.

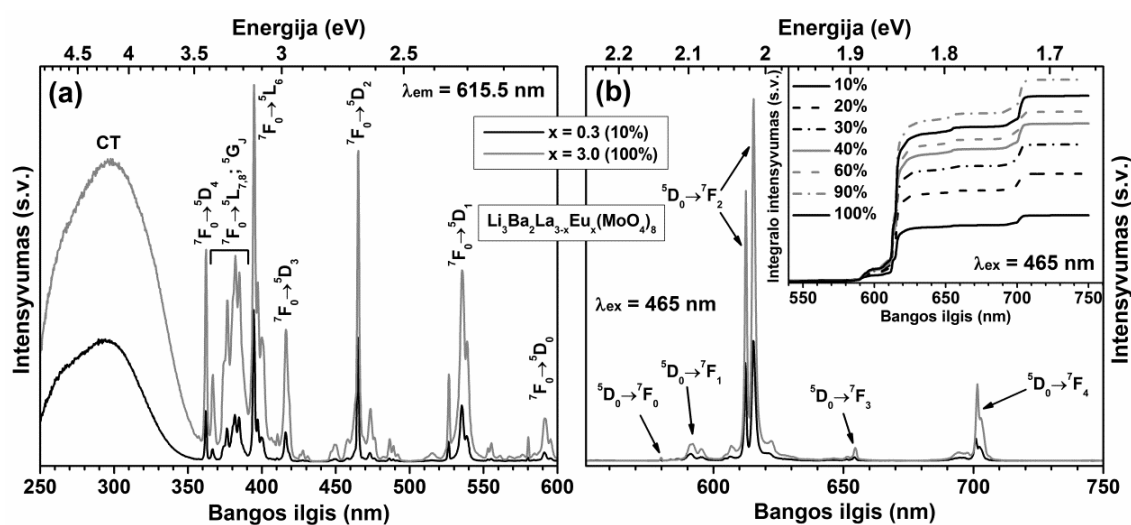
Kvantinis našumas didėja didinant Hf^{4+} bei mažinant Eu^{2+} koncentracijas. Didžiausiu (62%) kvantiniu našumu pasižymėjo $\text{Ba}_2\text{Hf}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}:0,5\%\text{Eu}^{2+}$ junginys. Hafnio jonų turinčių junginių spalvinės koordinatės taip pat rodė mažesnę priklausomybę nuo temperatūros. Tai yra labai svarbu praktiniam taikymui, nes didelės galios puslaidininkiai diodai gali įkaisti iki 150–200 °C temperatūros.

2.2. Raudonai emituojančios $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{La}_3(\text{MoO}_4)_8:\text{Eu}^{3+}$ liuminescencinės medžiagos

Šioje dalyje yra pateikti Eu^{3+} legiruotų $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{La}_3(\text{MoO}_4)_8$ junginių tyrimo eksperimentiniai duomenys. Vienuolika junginių, kuriuose Eu^{3+} koncentracija buvo

keičiama kas 10%, buvo susintetinti kietafazių reakcijų metodu. Rentgeno spindulių difrakcinės analizės rezultatai patvirtino, kad esant bet kokiam La^{3+} ir Eu^{3+} jonų santykiui susidaro vienfaziai junginiai.

Junginių spalva kito nuo baltos iki rausvos, priklausomai nuo Eu^{3+} koncentracijos. Atspindžio spektrai parodė, kad keičiant La^{3+} jonus Eu^{3+} jonais, junginių draustinės juostos energija mažėja. Atspindžio spektruose buvo stebimos tipiškos Eu^{3+} absorbcijos linijos, kurios kildinamos iš ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_J$, ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_J$ ir ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{G}_J$ optinių šuolių. Kaip ir buvo tikėtasi, absorbcijos linijų intensyvumas didėjo didėjant Eu^{3+} koncentracijai. Pavyzdžių sužadavimo ir emisijos spektrai yra pateikti 2 paveiksle.



2 pav. 10% ir 100% Eu^{3+} legiruotų junginių sužadavimo ($\lambda_{em} = 615,5 \text{ nm}$) (a) ir emisijos ($\lambda_{ex} = 465 \text{ nm}$) (b) spektrai.

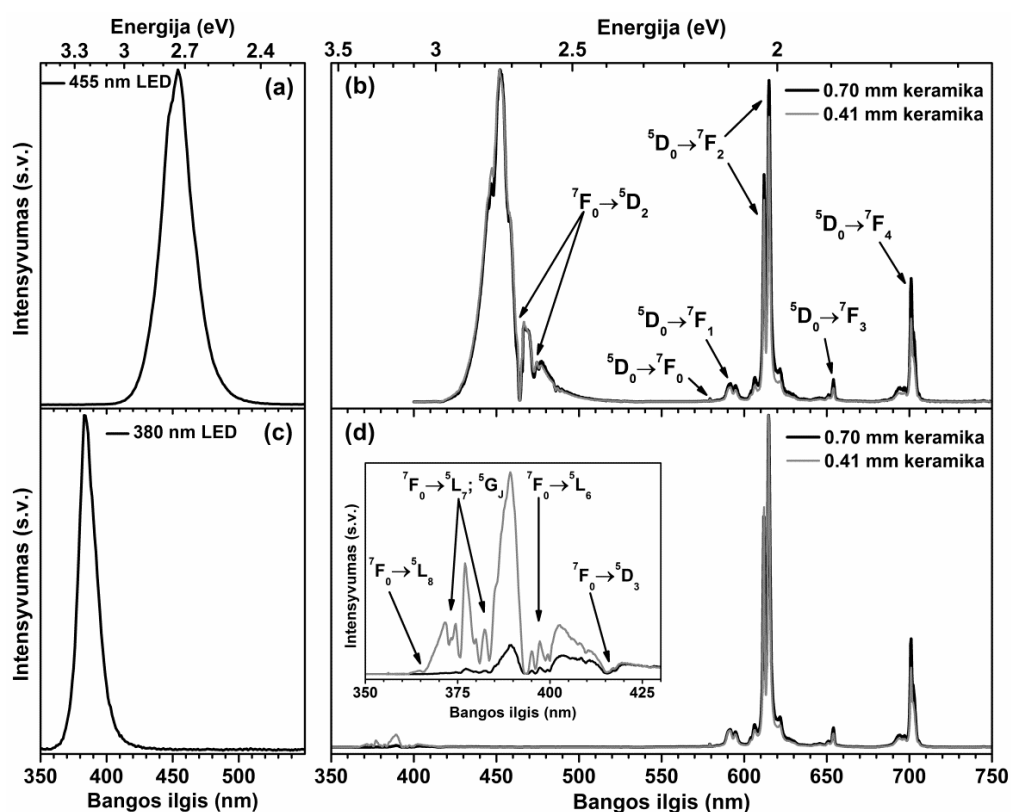
Sužadinus junginius ultravioletine arba mėlyna spinduliuote buvo stebima Eu^{3+} emisija raudonoje regimojo spektro dalyje. Intensyviausios emisijos linijos ties 612,5 ir 615,5 nm priskiriamos elektrinio dipolio ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ perėjimui. Junginys, turintis 90% Eu^{3+} , pasižymėjo didžiausiu emisijos intensyvumu. Toliau didinant Eu^{3+} koncentraciją emisijos intensyvumas pradėjo mažėti dėl koncentracinio gesinimo.

Tiriant emisijos priklausomybę nuo temperatūros buvo nustatyta, kad temperatūrinis gesinimas pasireiškia gana aukštose temperatūrose. Pastaroji savybė yra didelis privalumas. Beje, 100% Eu^{3+} legiruotas pavyzdys pasižymėjo didžiausia $\text{TQ}_{1/2}$ verte, kuri yra lygi $242 \text{ }^\circ\text{C}$. Taip pat buvo tirta Eu^{3+} luminescencijos gesimo trukmių priklausomybė nuo temperatūros. Nustatyta, kad temperatūra gesimo trukmės įtakoja dar mažiau nei emisiją. Remiantis šiais rezultatais, buvo padaryta išvada, kad šių luminescencinių medžiagų vidinis našumas, keliant temperatūrą mažėja lėčiau nei

išorinis našumas. Buvo apskaičiuota, kad junginiai, legiruoti 70%, 80% ir 90% Eu^{3+} , pasižymi artimu 100% kvantiniu našumu.

Buvo pastebėta, kad spalvinės koordinatės praktiškai nepriklauso nuo temperatūros, tačiau slenka į gilesnės raudonos spalvos sritį didinant europio koncentraciją junginiuose. Šis poslinkis buvo priskirtas suintensyvėjusiam ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$ optiniam šuoliui (≈ 705 nm).

Norint padidinti $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Eu}_3(\text{MoO}_4)_8$ junginių absorbciją, iš jų miltelių buvo pagaminti dviejų storių keraminiai diskai, kurie buvos sužadinti 380 ir 455 nm puslaidininkiais diodais. Gauti rezultatai (žr. 3 pav.) parodė, kad $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Eu}_3(\text{MoO}_4)_8$ keramika labai efektyviai absorbuoja 380 nm spinduliuotę.



3 pav. Mėlyno diodo emisijos spektras (a). Mėlyno diodo ir skirtingų storių $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Eu}_3(\text{MoO}_4)_8$ keramikos emisijos spektrai (b). Ultravioletinio diodo emisijos spektras (c). Ultravioletinio diodo ir skirtingų storių $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Eu}_3(\text{MoO}_4)_8$ keramikos emisijos spektrai (d).

Todėl ši keramika gali būti taikoma raudonuose konversijos šviestukuose arba raudona komponente baltuose šviestukuose, kurių pagrindą sudaro ultravioletinę spinduliuotę emituojantis diodas. 380 nm spinduliuotė yra intensyviai absorbuojama, nes šios energijos ruože yra daug Eu^{3+} optinių šuolių, pvz. ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_7$, ${}^5\text{G}_J$. O ties 455 nm tėra

vienas $\text{Eu}^{3+} \text{ } ^7\text{F}_0 \rightarrow \text{ } ^5\text{D}_2$ optinis šuolis, todėl didžioji dauguma mėlynos šviesos lieka neabsorbuota.

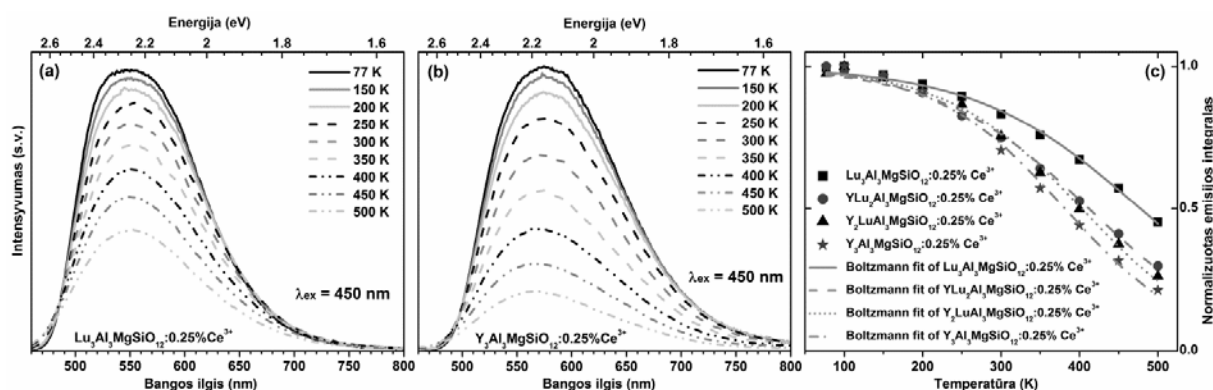
2.3. Ce^{3+} liuminescencinės savybės $(\text{Y,Lu})_3\text{Al}_3\text{MgSiO}_{12}$ matricose

Šioje dalyje pateikti Ce^{3+} legiruotų $(\text{Y,Lu})_3\text{Al}_3\text{MgSiO}_{12}$ junginių tyrimo eksperimentiniai duomenys. Vandenių zolių-gelių metodu buvo susintetintos keturios junginių, kurių bendrą formulę galima išreikšti $\text{Y}_{3-x}\text{Lu}_x\text{Al}_3\text{MgSiO}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ ($x = 0, 1, 2$ ir 3 ; kiekvienas junginys su išvardintomis „ x “ reikšmėmis buvo legiruotas $0,25\%$, $0,5\%$, $0,75\%$ ir $1,0\%$ Ce^{3+}), serijos. Gauti geliai buvo pirmiausia kaitinti $1000 \text{ } ^\circ\text{C}$ temperatūroje 2 val. ore. Gauti gelsvi milteliai buvo dar kartą kaitinti $1600 \text{ } ^\circ\text{C}$ temperatūroje 4 val. CO atmosferoje. Rentgeno spindulių difrakcinės analizės rezultatai patvirtino, kad esant bet kokiam Y^{3+} ir Lu^{3+} jonų santykiui susidaro vienfaziai junginiai.

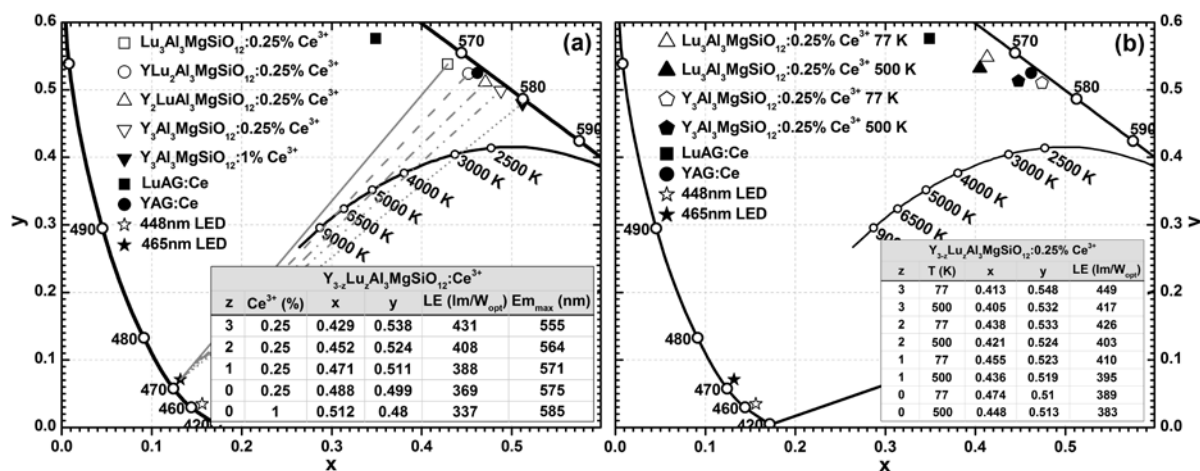
Susintetintų junginių spalva kito nuo žalios iki oranžinės, priklausomai nuo $\text{Y}^{3+}/\text{Lu}^{3+}$ santykio. Spalva intensyvėjo didinant Ce^{3+} koncentraciją. Atspindžio spektruose buvo stebimos plačios absorbcijos juostos, charakteringos Ce^{3+} jonams. Kaip ir buvo tikėtasi, absorbcijos juostų intensyvumas didėjo didinant Ce^{3+} koncentraciją. Emisijos spektre buvo stebima plati asimetriška juosta, kildinama iš $\text{Ce}^{3+} [\text{Xe}]5\text{d}^1 \rightarrow [\text{Xe}]4\text{f}^1$ optinio šuolio. Juostos asimetriškumas yra orbitos ir sukinio sąveikos pasekmė, dėl kurios $[\text{Xe}]4\text{f}^1$ konfigūracijos terminas (^2F) suskyla į du polygmenis ($^2\text{F}_{5/2}$ ir $^2\text{F}_{7/2}$). Todėl gaunamos dvi emisijos juostos, pasižyminčios šiek tiek skirtingomis energijomis (apie 2000 cm^{-1}). Juostų intensyvumas skiriasi, dėl ko šių juostų suma yra asimetriška. Keičiant itrį liutecio jonais, emisijos juostos slinkosi į trumpesnių bangos ilgių pusę dėl silpnėjančio kristalinio lauko stiprumo.

Tiriant susintetintų junginių emisijos spektrų priklausomybę nuo temperatūros (4 pav.), buvo nustatyta, kad medžiagos, kurių emisijos spektrai yra pasislinkę į didesnių bangos ilgių pusę, yra labiau jautrios terminiam gesinimui, t.y. jų emisijos intensyvumas mažėja greičiau keliant temperatūrą. Kadangi visų junginių Stoukso (Stokes) poslinkis buvo beveik toks pats ($\approx 3100 \text{ cm}^{-1}$), stiprėjantis terminis gesinimas didėjant itrio daliai junginiuose buvo priskirtas fotojonizacijai. Didėjant itrio kiekiui junginiuose, medžiagų draustinės juostos plotis mažėja, o kristalinio lauko stiprumas didėja, todėl Ce^{3+} didesnės energijos 5d orbitalės atsiduria arti (arba viduj) laidumo juostos ir fotojonizacija pasireiškia žemesnėje temperatūroje. Iš emisijos spektrų apskaičiuotos spalvinės

koordinatės yra pateiktos 5 paveiksle. Didinant irio bei cerio koncentraciją junginiuose, spalvinės koordinatės slenka į oranžinę sritį. Tuo pačiu metu šviesinis efektyvumas mažėja, nes emisijos spektrui slenkant į didesnių bangos ilgių sritį, jo persiklojimas su žmogaus akies jautrumo kreive (maksimumas ties 555 nm) mažėja. Taip pat buvo nustatyta, kad $\text{Lu}_3\text{Al}_3\text{MgSiO}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ junginių spalvinės koordinatės mažiau priklauso nuo temperatūros nei $\text{Y}_3\text{Al}_3\text{MgSiO}_{12}:\text{Ce}^{3+}$.



4 pav. $\text{Lu}_3\text{Al}_3\text{MgSiO}_{12}:0,25\%\text{Ce}^{3+}$ (a) ir $\text{Y}_3\text{Al}_3\text{MgSiO}_{12}:0,25\%\text{Ce}^{3+}$ (b) emisijos spektrų priklausomybė nuo temperatūros. Normalizuoti emisijos integralai su Boltzmanno funkcijomis (c).



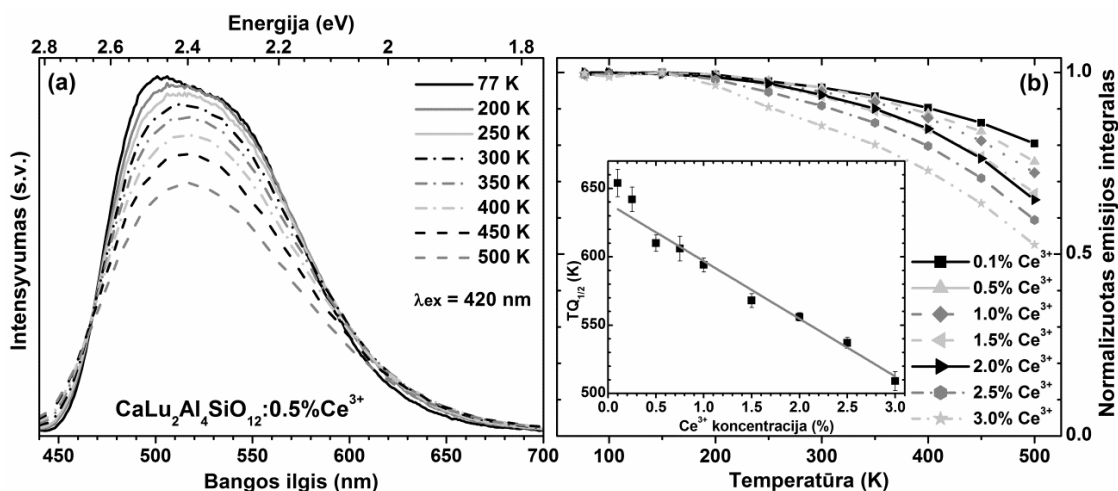
5 pav. Spalvinių koordinatžių priklausomybė nuo Y/Lu santykio bei Ce^{3+} koncentracijos (a) ir temperatūros (įterptose lentelėse pateiktos tikslios spalvinių koordinatžių ir šviesinio efektyvumo reikšmės) (b).

Didžiausiu kvantinio našumu pasižymi junginiai, kuriuose Ce^{3+} koncentracija yra 0,25%. Didinant Ce^{3+} kiekį junginiuose našumas palaipsniui mažėjo. Našumas taip pat mažėjo didinant irio kiekį medžiagoje, t.y. stumiant emisijos spektrą į didesnių bangos ilgių pusę. Iš visų serijos junginių našiausias buvo $\text{Lu}_3\text{Al}_3\text{MgSiO}_{12}:0,25\%\text{Ce}^{3+}$ – 86%.

2.4. Žaliai emituojančios $\text{CaLu}_2\text{Al}_4\text{SiO}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ liuminescencinės medžiagos

Šioje dalyje pateikti Ce^{3+} legiruočių $\text{CaLu}_2\text{Al}_4\text{SiO}_{12}$ junginių tyrimo eksperimentiniai duomenys. $\text{CaLu}_2\text{Al}_4\text{SiO}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ junginiai buvo susintetinti zolių-gelių savaiminio užsiliepsnojimo metodu. Seriją sudarė dešimt junginių, kuriuose Ce^{3+} koncentracija dodekaedrinėje „ CaLu_2 “ kristalinės gardelės padėtyje buvo 0; 0,1; 0,25; 0,5; 0,75; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5 ir 3,0%. Gauti geliai buvo škaitinti 2 val. 1000 °C temperatūroje ore. Susidarę žalsvi milteliai (išskyrus nelegiruotą junginį, kuris buvo baltas) buvo sutrinti ir kaitinti 4 val. 1400, 1450 arba 1500 °C temperatūroje CO atmosferoje. Kaitinant aukštesnėse temperatūrose junginiai išsilydė. Rentgeno spindulių difrakcinės analizės rezultatai patvirtino, kad 1400–1500 °C temperatūroje susidaro vienfaziai junginiai.

Po kaitinimo CO atmosferoje junginių spalva labai suintensyvėjo. Tas rodo padidėjusią mėlynos spinduliuotės absorbciją. Junginių atspindžio spektruose buvo stebimos dvi intensyvios Ce^{3+} jonų absorbcijos juostos, kildinamos iš $[\text{Xe}]4f^1 \rightarrow [\text{Xe}]5d^1$ optinių šuolių. Absorbcija stiprėjo didinant Ce^{3+} koncentraciją. Junginiai, sužadinti mėlyna spinduliuote (400–480 nm), emitavo žalioje regimojo spektro dalyje (~520 nm). Didinant Ce^{3+} koncentraciją emisijos spektras šiek tiek slinko į didesnių bangos ilgių pusę. Šis reiškinys buvo priskirtas reabsorbcijai. 6 paveiksle pateikti $\text{CaLu}_2\text{Al}_4\text{SiO}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ emisijos priklausomybės nuo temperatūros tyrimo rezultatai.

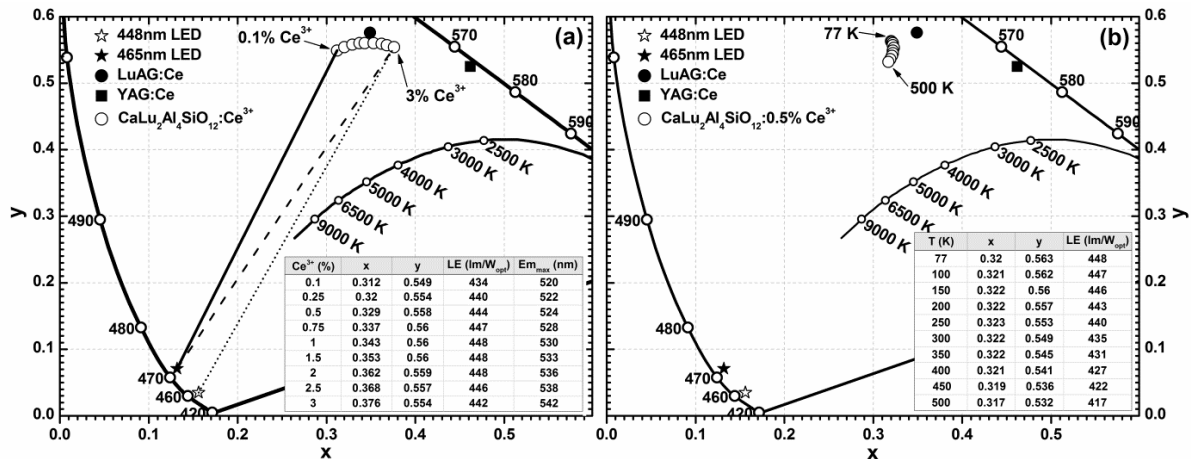


6 pav. $\text{CaLu}_2\text{Al}_4\text{SiO}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ emisijos spektro priklausomybė nuo temperatūros (a) ir emisijos integralo priklausomybė nuo temperatūros (įterptas grafikas rodo $TQ_{1/2}$ priklausomybę nuo Ce^{3+} koncentracijos) (b).

Žemose temperatūrose (77 K) matuoti emisijos spektrai turi petį ties ~510 nm, kuris išnyksta keliant temperatūrą. Šis reiškinys aiškinamas energijos pernaša iš didesnės energijos emisijos juostos mažesnės energijos emisijos juostai. Kylant temperatūrai

energijos pernašos efektyvumas didėja, todėl didesnės energijos emisijos juostos intensyvumas mažėja. Tai pat buvo nustatyta, kad didėjant Ce^{3+} koncentracijai junginiuose emisijos temperatūrinis gesinimas prasideda žemesnėje temperatūroje. $TQ_{1/2}$ vertės mažėjo tiesiškai didėjant Ce^{3+} koncentracijai.

Iš emisijos spektrų apskaičiuotos spalvinės koordinatės yra pateiktos 7 paveiksle.



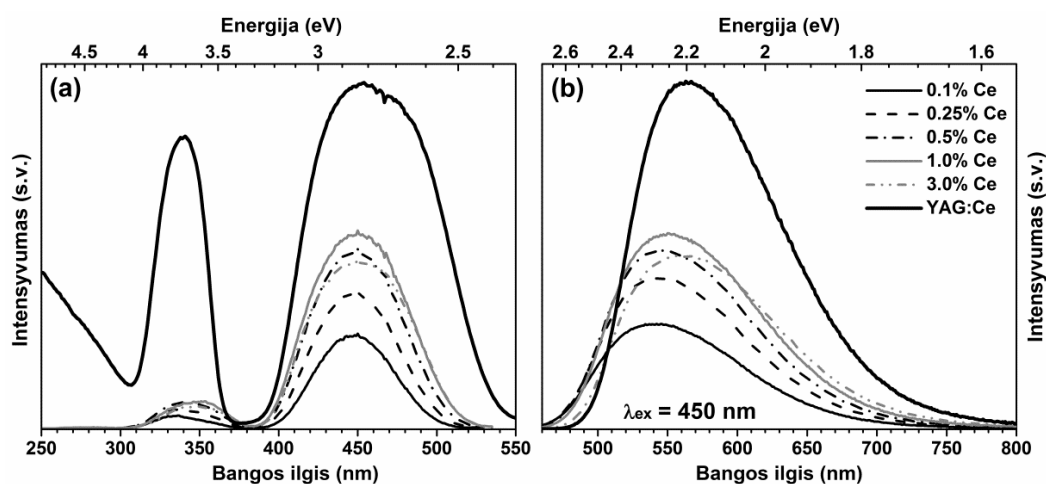
7 pav. Spalvinių koordinatų priklausomybė nuo Ce^{3+} koncentracijos (a) ir temperatūros (įterptose lentelėse pateiktos tikslios spalvinių koordinatų ir šviesinio efektyvumo reikšmės) (b).

Didinant cerio koncentraciją, spalvinės koordinatės slenka iš gelsvai žalio į žalią–geltoną sritį. Didinant temperatūrą spalvinių koordinatų y reikšmė kito nežymiai, o x vertės stipriai mažėjo. Iš pateiktų duomenų matyti, kad kombinuojant mėlyno puslaidininkio diodo ir $CaLu_2Al_4SiO_{12}:Ce^{3+}$ emisijos spektrus, neįmanoma gauti baltos šviesos, nes linija, jungianti atitinkamas spalvines koordinates, nekerta juodo kūno kreivės pavaizduotos 7 paveiksle. Todėl norint išgauti baltą šviesą, būtų reikalinga papildoma luminescencinė medžiaga, emituojanti oranžinėje arba raudonoje regimojo spektro dalyje.

Kvantinio našumo duomenys leidžia teigti, kad našiausi yra junginiai, legiruoti 0,25 ir 0,5% Ce^{3+} (≈ 80 – 86%). Didinant Ce^{3+} koncentraciją, kvantinis našumas palaipsniui mažėjo. Beje, reikia pažymėti, kad šių junginių optinės savybės nebuvo iki galo optimizuotos, todėl kvantiniai našumai dar gali būti pagerinti, pvz. pasirinkus kitą sintezės metodą, optimizavus Ce^{3+} koncentraciją, dalelių morfologiją ir t.t.

2.5. Ce^{3+} liuminescencinės savybės $CaY_2Al_4SiO_{12}$ matricose

Šioje dalyje pateikti Ce^{3+} legiruočių $CaY_2Al_4SiO_{12}$ medžiagų tyrimo eksperimentiniai duomenys. $CaY_2Al_4SiO_{12}:Ce^{3+}$ junginiai sintetinti zolių-gelių savaiminio užsiliepsnojimo metodu. Seriją sudarė dešimt junginių, kuriuose Ce^{3+} koncentracija buvo 0; 0,1; 0,25; 0,5; 0,75; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5 ir 3,0%. Gauti geliai buvo kaitinti 2 val. 1000 °C temperatūroje ore. Gelsvi milteliai (išskyrus nelegiruotą junginį, kuris buvo baltas) buvo sutrinti ir kaitinti 4 val. 1400 arba 1450 °C temperatūroje CO atmosferoje. Kaitinant aukštesnėse temperatūrose junginiai išsilydė. Rentgeno spindulių difrakcinės analizės rezultatai patvirtino, kad 1400–1450 °C temperatūroje susidaro vienfaziai junginiai. $CaY_2Al_4SiO_{12}:Ce^{3+}$ junginių sužadinimo ir emisijos spektrų priklausomybė nuo Ce^{3+} koncentracijos yra pavaizduota 8 paveiksle.

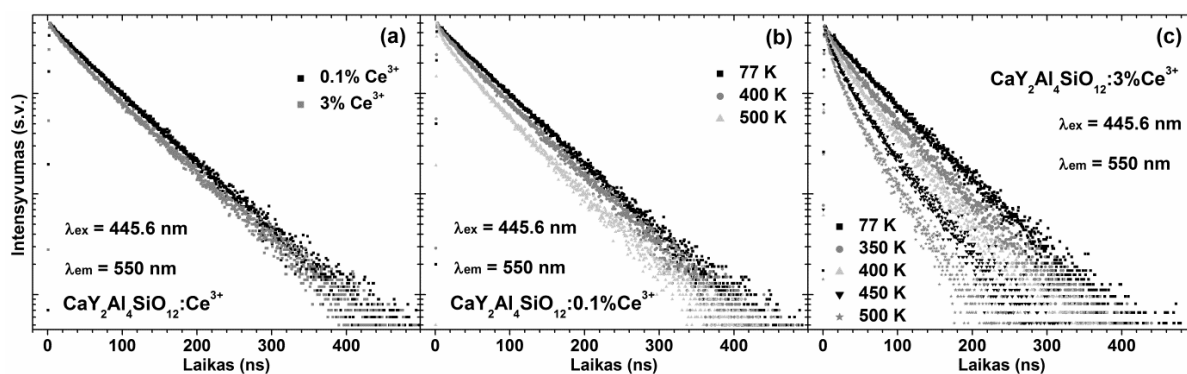


8 pav. $CaY_2Al_4SiO_{12}:Ce^{3+}$ junginių sužadinimo (a) ir emisijos (b) spektrai.

Sužadinimo spektre buvo stebimos dvi plačios absorbcijos juostos, kurios kildinamos iš Ce^{3+} optinių šuolių iš žemutinės būsenos į skirtingų energijų 5d orbitales. Didesnės energijos absorbcijos juostos intensyvumas yra keliskart mažesnis nei mažesnės energijos. Šis intensyvumų skirtumas buvo priskirtas fotojonizacijai. Intensyviausia absorbcijos juosta yra ties 450 nm, kur našiai veikia InGaN pagrindu gaminami puslaidininkiai šviestukai. Todėl susintetintos medžiagos gali būti pritaikytos baltų šviestukų gamyboje. Emisijos spektrą sudarė viena plati asimetriška juosta, kildinama iš Ce^{3+} optinių šuolių tarp žemiausios energijos 5d orbitalės ir žemutinės būsenos, kuri dėl sukinio ir orbitos sąveikos yra suskilusi į du lygmenis. Be to, susintetinti junginiai emituoja šiek tiek trumpesnių bangos ilgių šviesą, todėl galima teigti, kad $CaY_2Al_4SiO_{12}$ junginiuose kristalinio lauko stiprumas dodekaedriniame kristalines gardelės mazge yra

mažesnis nei YAG. Didinant Ce^{3+} koncentraciją emisijos juosta šiek tiek slinko į didesnių bangos ilgių pusę. Tai pat buvo nustatyta, kad emisijos spektro maksimumas priklauso nuo sužadavimo bangos ilgio. Kai sužadimui naudojama trumpesnių bangos ilgių spinduliuotė, emisijos spektras slenkasi į trumpesnių bangos ilgių pusę ir atvirkščiai.

Buvo tirtos Ce^{3+} emisijos gesimo trukmių $CaY_2Al_4SiO_{12}$ junginiuose priklausomybės nuo koncentracijos ir temperatūros. Dalis rezultatų pateikta 9 paveiksle. Kambario temperatūroje Ce^{3+} liuminescencijos gesimo kreivės yra beveik identiškos, kas rodo, kad cerio jonų našumas yra vienodas esant skirtingoms koncentracijoms. Tačiau išmatavus šių junginių gesimo kreivių priklausomybę nuo temperatūros paaiškėjo, kad kylant temperatūrai gesimo trukmė labiausiai mažėja junginiuose, turinčiuose didelę Ce^{3+} koncentraciją, o tai reiškia, kad kvantinis našumas taip pat mažėja. Šis reiškinys gali būti paaiškintas termiškai aktyvuotu koncentraciniu gesimu bei didesne defektų koncentracija.



9 pav. Liuminescencijos gesimo kreivės esant skirtingoms Ce^{3+} koncentracijoms (kambario temperatūra) (a), skirtingoms temperatūroms ($0,1\%Ce^{3+}$) (b) ir skirtingoms temperatūroms ($3\%Ce^{3+}$) (c).

Didžiausiu kvantiniu našumu ($\approx 86\%$) pasižymi junginys, legiruotas $0,25\% Ce^{3+}$ ir kaitintas $1450\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje. Toliau didinant cerio koncentraciją našumas palaipsniui mažėja ir lygu 59% , kai Ce^{3+} koncentracija lygi 3% . Junginių kvantinis našumas dar gali būti keliamas parinkus kitą sintezės metodą, kaitinimo laiką, atmosferą, cerio koncentraciją.

IŠVADOS

1. Vienfaziai $\text{Ba}_2(\text{Zr,Hf})_2\text{Si}_3\text{O}_{12}:\text{Eu}^{2+}$ junginiai, esant bet kokiam cirkonio ir hafnio jonų santykiui, buvo susintetinti kietafazių reakcijų metodu.
2. $\text{Ba}_2(\text{Zr,Hf})_2\text{Si}_3\text{O}_{12}:\text{Eu}^{2+}$ junginiai, sužadinti ultravioletine spinduliuote, pasižymi mėlyna emisija. Emisija kildinama iš divalenčio europio $[\text{Xe}]4f^65d^1 \rightarrow [\text{Xe}]4f^7$ optinio šuolio ir gali būti reguliuojama keičiant Zr/Hf santykį bei Eu^{2+} jonų koncentraciją junginyje. Junginiuose buvo aptikta Eu^{3+} jonų, nors sintezė buvo atliekama redukciniėje atmosferoje.
3. $\text{Ba}_2\text{Zr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}:2\%\text{Eu}^{2+}$ ir $\text{Ba}_2\text{Hf}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}:1\%\text{Eu}^{2+}$ junginiai pusę kvantinio našumo praranda atitinkamai $-13\text{ }^\circ\text{C}$ ir $172\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūrose. Iš šios serijos junginių didžiausiu kvantiniu našumu (62%) pasižymi $\text{Ba}_2\text{Hf}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}:0,5\%\text{Eu}^{2+}$.
4. Vienfaziai raudonai emituojantys $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{La}_3(\text{MoO}_4)_8:\text{Eu}^{3+}$ junginiai, esant bet kokiam $\text{La}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ santykiui, buvo susintetinti $800\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje.
5. Intensyviausios linijos $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{La}_3(\text{MoO}_4)_8:\text{Eu}^{3+}$ emisijos spektre kildinamos iš Eu^{3+} elektrinio dipolio $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ optinio šuolio. Junginiai, kuriuose 70%, 80% ir 90% lantano jonų buvo pakeista europio jonais, pasižymėjo kvantiniu našumu, artimu 100%, kai sužadinimui buvo naudojama 465 nm spinduliuotė. Buvo apskaičiuota, kad $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Eu}_3(\text{MoO}_4)_8$ praranda pusę kvantinio našumo tik $242\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje.
6. $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Eu}_3(\text{MoO}_4)_8$ keramika gali būti efektyviai sužadinta 380 nm emituojančiu puslaidininkiu diodu ir todėl gali būti naudojama bangos ilgio keitikliu ultravioletinę spinduliuotę emituojančiuose dioduose.
7. Vienfaziai granato struktūros $(\text{Y,Lu})_3\text{Al}_3\text{MgSiO}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ junginiai, esant bet kokiam $\text{Y}^{3+}/\text{Lu}^{3+}$ jonų santykiui, buvo susintetinti vandeniniu zolių-gelių metodu $1600\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje, kompleksus sudarančiu reagentu naudojant etilenglokolį.
8. Šios liuminescencinės medžiagos pasižymi intensyvia Ce^{3+} jonų emisija, kuri gali būti pastumta nuo žalios iki oranžinės regimojo spektro dalies keičiant $\text{Y}^{3+}/\text{Lu}^{3+}$ santykį ir Ce^{3+} koncentraciją. Keliant temperatūrą emisijos intensyvumas labiausiai mažėjo junginiuose, kuriuose Ce^{3+} emisija buvo pasislinkusi į didesnių bangos ilgių pusę. $\text{Lu}_3\text{Al}_3\text{MgSiO}_{12}$, legiruotas 0,25% Ce^{3+} , pasižymėjo 86% kvantiniu našumu.
9. Vienfaziai granato struktūros $\text{CaLu}_2\text{Al}_4\text{SiO}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ junginiai buvo susintetinti zolių-gelių savaiminio užsiliepsnojimo metodu $1500\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje, kuru naudojant THMAM.

10. Sužadinus 450 nm spinduliuote, šios medžiagos emituoja žalioje regimojo spektro dalyje. Keičiant Lu^{3+} jonus Ca^{2+} jonais dodekaedrinėse padėtyse mažėja kristalinio lauko stiprumas, todėl $\text{CaLu}_2\text{Al}_4\text{SiO}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ medžiagų emisija yra šiek tiek pasislinkusi link trumpesnių bangos ilgių nei $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$. Didžiausiu kvantiniu našumu pasižymėjo $\text{CaLu}_2\text{Al}_4\text{SiO}_{12}:0,25\%\text{Ce}^{3+}$ junginys (86%).
11. Vienfaziai granato struktūros $\text{CaY}_2\text{Al}_4\text{SiO}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ junginiai buvo susintetinti zolių-gelių savaiminio užsiliepsnojimo metodu 1450 °C temperatūroje, kuru naudojant THMAM.
12. Sužadinus 450 nm spinduliuote, šios medžiagos emituoja geltonoje regimojo spektro dalyje. Dėl dalies Y^{3+} jonų pakeitimo Ca^{2+} jonais, dodekaedrinėse padėtyse sumažėja kristalinio lauko stiprumas, todėl $\text{CaY}_2\text{Al}_4\text{SiO}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ medžiagų emisija yra šiek tiek pasislinkusi į trumpesnių bangų ilgių pusę nei $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$. Didinant Ce^{3+} koncentraciją buvo pastebėtas emisijos intensyvumo mažėjimas didėjant temperatūrai. Be to, apskaičiuotos spalvinės koordinatės didėjant temperatūrai kito nežymiai, tačiau stipriai kito didėjant Ce^{3+} koncentracijai. Didžiausiu kvantiniu našumu pasižymėjo $\text{CaY}_2\text{Al}_4\text{SiO}_{12}:0,25\%\text{Ce}^{3+}$ junginys (86%).

Autoriaus mokslinių darbų, apibendrintų daktaro disertacijoje, sąrašas

Straipsniai recenzuojamuose žurnaluose:

1. **A. Katelnikovas**, H. Winkler, A. Kareiva, T. Jüstel. Synthesis and optical properties of green to orange tunable garnet phosphors for pcLEDs. *Optical Materials* **33** (2011) 992.
2. V. Tomkute, **A. Katelnikovas**, H. Bettentrup, A. Kareiva, T. Jüstel. Synthesis and luminescent properties of novel $Ba_{2-x}Eu_xZr_{2-y}Hf_ySi_3O_{12}$ phosphor. *Optical Materials* **33** (2011) 1272.
3. **A. Katelnikovas**, J. M. Ogiegło, H. Winkler, A. Kareiva, T. Jüstel. Synthesis of $Y_{3-x}Lu_xAl_3MgSiO_{12}$ garnet powders by sol-gel method. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **59** (2011) 311.
4. **A. Katelnikovas**, J. Plewa, D. Dutczak, S. Möller, D. Enseling, H. Winkler, A. Kareiva, T. Jüstel. Synthesis and optical properties of green emitting garnet phosphors for phosphor-converted light emitting diodes. *Optical Materials* **34** (2012) 1195.
5. **A. Katelnikovas**, J. Plewa, S. Sakirzanovas, D. Dutczak, D. Enseling, F. Baur, H. Winkler, A. Kareiva, T. Jüstel. Synthesis and optical properties of $Li_3Ba_2La_3(MoO_4)_8:Eu^{3+}$ powders and ceramics for pcLEDs. *Journal of Materials Chemistry* **22** (2012) 22126.
6. **A. Katelnikovas**, S. Sakirzanovas, D. Dutczak, J. Plewa, D. Enseling, H. Winkler, A. Kareiva, T. Jüstel. Synthesis and optical properties of yellow emitting garnet phosphors for pcLEDs. *Journal of Luminescence* (2012) (priimtas spausdinimui).

Pranešimų mokslinėse konferencijose tezės:

1. **A. Katelnikovas**, H. Winkler, A. Kareiva, T. Jüstel. Synthesis and optical properties of $CaY_2Al_4SiO_{12}:Ce^{3+}$. *ICfE 7 – 7th International Conference on f Elements*. Cologne, Germany, August 23-27, (2009) P05-33-201.
2. **A. Katelnikovas**, T. Jüstel, A. Kareiva. Synthesis and optical properties of $Ba_2Zr_2Si_3O_{12}:Eu^{2+}$. *Chemija 2009: Lietuvos 9-oji chemikų konferencija skirta akademinio Juozo Matulio 110 metų gimimo sukakčiai*. Vilnius, Lietuva, spalio 16 d., (2009) 30.

3. **A. Katelnikovas**, H. Winkler, A. Kareiva, T. Jüstel. Synthesis and optical properties of green to orange tunable garnet phosphors for pcLEDs. *European Materials Research Society (E-MRS) Spring Meeting*. Strasbourg, France, June 7-11, (2010) K-5.
4. **A. Katelnikovas**, D. Uhlich, H. Bettentrup, J. Plewa, A. Kareiva, T. Jüstel. On the correlation between the composition of garnet type materials and their photoluminescence properties. *6th Laser Ceramics Symposium*. Münster, Germany, December 6-8, (2010) 27.
5. **A. Katelnikovas**, A. Kareiva, T. Jüstel. Synthesis and optical properties of $\text{CaLu}_2\text{Al}_4\text{SiO}_{12}$ doped by Ce^{3+} . *Chemistry 2011. 10th International Conference of Lithuanian Chemists*. Vilnius, Lithuania, October 14-15, (2011) 83.
6. **A. Katelnikovas**, H. Winkler, A. Kareiva, T. Jüstel. On the efficient luminescence of rare earth doped molybdates. *ICfE 8 - 8th International Conference on f-Elements*. Udine, Italy, August 26-31, (2012) OPT 320.

Autoriaus mokslinių darbų, neįtrauktų į daktaro disertaciją, sąrašas

Straipsniai recenzuojamuose žurnaluose:

1. **A. Katelnikovas**, L. Grigorjeva, D. Millers, V. Pankratov, A. Kareiva. Sol-gel preparation of nanocrystalline CaWO_4 . *Lithuanian Journal of Physics* **47** (2007) 63.
2. **A. Katelnikovas**, J. Barkauskas, F. Ivanauskas, A. Beganskiene, A. Kareiva. Aqueous sol-gel synthesis route for the preparation of YAG: evaluation of sol-gel process by mathematical regression model. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **41** (2007) 193.
3. E. Garskaite, N. Dubnikova, **A. Katelnikovas**, J. Pinkas, A. Kareiva. Syntheses and characterisation of $\text{Gd}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ and $\text{La}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ garnets. *Collection of Czechoslovak Chemical Communications* **72** (2007) 321.
4. **A. Katelnikovas**, P. Vitta, P. Pobedinskas, G. Tamulaitis, A. Žukauskas, J.-E. Jørgensen, A. Kareiva. Photoluminescence in sol-gel-derived YAG:Ce phosphors. *Journal of Crystal Growth* **304** (2007) 361.
5. **A. Katelnikovas**, A. Kareiva. Low-temperature synthesis of lutetium gallium garnet (LGG) using sol-gel technique. *Materials Letters* **62** (2008) 1655.

6. **A. Katelnikovas**, T. Jüstel, D. Uhlich, J.-E. Jørgensen, S. Sakirzanovas, A. Kareiva. Characterization of cerium-doped yttrium aluminium garnet nanopowders synthesized via sol-gel process. *Chemical Engineering Communications* **195** (2008) 758.
7. J. Plewa, **A. Katelnikovas**, T. Jüstel. On the luminescence of $\text{Lu}_{3-x}\text{Pr}_x\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ceramic bodies. *Materiały Ceramiczne / Ceramic Materials* **60** (2008) 229.
8. **A. Katelnikovas**, H. Bettentrup, D. Uhlich, S. Sakirzanovas, T. Jüstel, A. Kareiva. Synthesis and optical properties of Ce^{3+} -doped $\text{Y}_3\text{Mg}_2\text{AlSi}_2\text{O}_{12}$ phosphors. *Journal of Luminescence* **129** (2009) 1356.
9. **A. Katelnikovas**, T. Bareika, P. Vitta, T. Jüstel, H. Winkler, A. Kareiva, A. Žukauskas, G. Tamulaitis. $\text{Y}_{3-x}\text{Mg}_2\text{AlSi}_2\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}_x$ phosphors – prospective for warm-white light emitting diodes. *Optical Materials* **32** (2010) 1261.
10. S. Sakirzanovas, **A. Katelnikovas**, H. Bettentrup, A. Kareiva, T. Jüstel. Synthesis and photoluminescence properties of Sm^{3+} -doped $\text{LaMgB}_5\text{O}_{10}$ and $\text{GdMgB}_5\text{O}_{10}$. *Journal of Luminescence* **131** (2011) 1525.
11. **A. Katelnikovas**, J. Jurkevičius, K. Kazlauskas, P. Vitta, T. Jüstel, A. Kareiva, A. Žukauskas, G. Tamulaitis. Efficient cerium-based sol-gel derived phosphors in different garnet matrices for light-emitting diodes. *Journal of Alloys and Compounds* **509** (2011) 6247.
12. S. Sakirzanovas, **A. Katelnikovas**, D. Dutczak, A. Kareiva, T. Jüstel. Synthesis and $\text{Sm}^{2+}/\text{Sm}^{3+}$ doping effects on photoluminescence properties of $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$. *Journal of Luminescence* **131** (2011) 2255.
13. **A. Katelnikovas**, H. Bettentrup, D. Dutczak, A. Kareiva, T. Jüstel. On the correlation between the composition of Pr^{3+} doped garnet type materials and their photoluminescence properties. *Journal of Luminescence* **131** (2011) 2754.
14. S. Sakirzanovas, **A. Katelnikovas**, D. Dutczak, A. Kareiva, T. Jüstel. Concentration influence on temperature-dependent luminescence properties of samarium substituted strontium tetraborate. *Journal of Luminescence* **132** (2012) 141.
15. D. Dutczak, A. Milbrat, **A. Katelnikovas**, A. Meijerink, C. Ronda, T. Jüstel. Yellow persistent luminescence of $\text{Sr}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$. *Journal of Luminescence* **132** (2012) 2398.

Patentai:

1. H. Winkler, R. Petry, T. Vosgroene, T. Jüstel, D. Uhlich, **A. Katelnikovas**. New compound of 1-1-2-alkaline earth silicon nitride type with europium-doping and additionally with co-dopants of e.g. manganese and magnesium, useful as a phosphor or a conversion phosphor. WO2010057572–A3
2. H. Winkler, R. Petry, T. Vosgroene, T. Jüstel, D. Uhlich, **A. Katelnikovas**. New europium doped 6-3-6-4-alkaline earth-silicon oxynitride type compounds containing thorium, ruthenium, osmium, fluoride and/or chloride, as codopants, useful e.g. as conversion fluorescent material and for producing a molded body. WO2011006565–A1
3. H. Winkler, P. Barnekow, K. Kuehn, R. Petry, T. Vosgroene, T. Jüstel, D. Uhlich, **A. Katelnikovas**, D. Dutczak. New europium-silicon-oxygen containing metallic compounds, useful as conversion luminescent substances for partial or complete conversion of blue or in near-UV emission of light emitting diode and in light source for lighting unit. WO2011091839–A1
4. H. Winkler, T. Jüstel, **A. Katelnikovas**, O. Darcanova. New metal compound useful as a conversion luminescent material for partial or complete conversion of the blue or near-UV lying emission of a light emitting diode. WO2012034625–A1
5. H. Winkler, T. Jüstel, **A. Katelnikovas**, F. Baur. Silicat-Leuchtstoff. EP application No. 12002867.5 (24th April 2012)

Pranešimų mokslinėse konferencijose tezės:

1. R. Skaudžius, S. Šakirzanovas, **A. Katelnikovas**, A. Beganskienė, A. Kareiva. Spectroscopic evaluation and characterization of different mixed-metal garnets. *European seminar on infrared spectroscopy*. Lyon, France, April 4-6 (2006).
2. **A. Katelnikovas**, A. Kareiva. Sol-gel chemistry approach to the preparation of nanocrystalline CaWO₄. *Neorganiniai junginiai: sintezė, savybės ir panaudojimas: Vilniaus universiteto jaunųjų chemikų konferencija*. Vilnius, Lietuva, Gruodžio 16-17 (2006) 9.
3. A. Stanulis, **A. Katelnikovas**, A. Beganskiene, D. Miksys. Sol-gel derived antireflective coatings. *Neorganiniai junginiai: sintezė, savybės ir panaudojimas: Vilniaus universiteto jaunųjų chemikų konferencija*. Vilnius, Lietuva, Gruodžio 16-17 (2006) 21.

4. P. Vitta, T. Bareika, G. Tamulaitis, A. Žukauskas, **A. Katelnikovas**, A. Kareiva. Photoluminescence analysis of sol-gel derived YAG:Ce phosphors. *The 9th International Conference-School "Advanced Materials and Technologies*. Palanga, Lithuania, August 27-31 (2007).
5. **A. Katelnikovas**, L. Vilčiauskas, L. Grigorjeva, D. Millers, V. Pankratov, A. Sternberg, A. Kareiva. „Sol-gel chemistry approach to the preparation of nanocrystalline CaWO₄”. *Advanced materials as studied by spectroscopic and diffraction techniques: specialized colloque AMPERE and Alexander von Humboldt workshop*. Vilnius, Lithuania, September 16-21 (2007).
6. **A. Katelnikovas**, H. Bettentrup, T. Jüstel. Luminescence of Pr³⁺ doped Lu₃Al_{5-x}Ga_xO₁₂ garnet powders. *8th Conference on Solid State Chemistry*. Bratislava, Slovak Republic, July 6-11 (2008) 86.
7. **A. Katelnikovas**, A. Kareiva, T. Jüstel. Synthesis and optical properties of Y_{3-x}Lu_xMg₂AlSi₂O₁₂:Ce³⁺. *ECSSC XII – 12th European Conference on Solid State Chemistry*. Münster, Germany, September 20-23, (2009) 187.
8. A. Žalga, R. Sažinas, **A. Katelnikovas**, A. Selskis, J. Pinkas, A. Kareiva. Influence of doping effect on the crystallization of RE₂Mo₃O₁₂ (RE = Gd, Eu) prepared by aqueous sol-gel citrate complex route. *Chemija 2009: Lietuvos 9-oji chemikų konferencija skirta akademiko Juozo Matulio 110 metų gimimo sukakčiai*. Vilnius, Lietuva, spalio 16 d., (2009) 51.
9. A. Žalga, **A. Katelnikovas**, A. Selskis, J. Pinkas, A. Kareiva. Phase purity of Eu³⁺ and Ce⁴⁺ activated MMo_xW_{1-x}O₄ based (M = Ba, Ca) red – emitting phosphors. *Chemija 2009: Lietuvos 9-oji chemikų konferencija skirta akademiko Juozo Matulio 110 metų gimimo sukakčiai*. Vilnius, Lietuva, spalio 16 d., (2009) 52.
10. J. Jurkevicius, **A. Katelnikovas**, P. Vitta, A. Zukauskas, A. Kareiva, T. Jüstel, G. Tamulaitis. Investigation of quantum efficiency of YMASG:Ce phosphor. *The 12th International Conference „Advanced Materials and Technologies” and Summer School „European Doctorate in Physics and Chemistry of Advanced Materials”*. Palanga, Lithuania, August 27-31, (2010) 101.
11. **A. Katelnikovas**, H. Winkler, T. Jüstel. Orange to red emitting (Ca,Sr,Ba)SiN₂:Eu²⁺ luminescent materials for phosphor converted LEDs. *ICLL-1 – First International*

- Conference on Luminescence of Lanthanides*. Odessa, Ukraine, September 5-9, (2010) 63.
12. **A. Katelnikovas**, H. Bettentrup, A. Kareiva, T. Jüstel. Pr³⁺ – The multitasking ion. *Phosphor Global Summit 2011*. San Antonio, Texas, USA, March 22-24, 2011.
 13. **A. Katelnikovas**, A. Kareiva, H. Winkler, T. Jüstel. On the PL efficiency and stability of (Ca,Sr,Ba)SiN₂:Eu²⁺ phosphors for solid state light sources. *ICL'11 – 16th International Conference on Luminescence*. Ann Arbor, Michigan, USA, June 26 - July 1, (2011) 60.
 14. **A. Katelnikovas**, D. Dutczak, A. Kareiva, T. Jüstel. A closer look at Pr³⁺ luminescence in garnets. *ICLA-2012 – 4th International Conference on Luminescence and its Applications*. Hyderabad, India, February 7-10, (2012) 42.
 15. D. Jasaitis, A. Akelis, T. Jüstel, A. Kareiva, **A. Katelnikovas**, R. Skaudzius. Matrix induced differences in luminescence properties of lanthanide-substituted mixed-metal L:Y₃Al_{5-x}M_xO₁₂ (M = In, Cr; L = Ce, Eu, Er, and Tb; 0.50 < x < 2.25) garnets synthesized by sol-gel method. *10th CMCEE – International Symposium on Ceramic Materials and Components for Energy and Environment Applications*. Dresden, Germany, May 20-23, (2012) 85.
 16. S. Möller, **A. Katelnikovas**, D. Knaut, T. Jüstel. Luminescence of Nd³⁺ in sensitized Sr₂Si₅N₈ powders. *REEC – 1st Rare Earth Elements and Compounds*. Münster, Germany, September 4-6, (2012) 21.
 17. F. Baur, **A. Katelnikovas**, H. Winkler, T. Jüstel. A novel Eu²⁺ activated blue emitting silicate phosphor. *REEC – 1st Rare Earth Elements and Compounds*. Münster, Germany, September 4-6, (2012) 24.

GYVENIMO APRAŠYMAS

Gimimo data: 1984 m. vasario 25 d.; Gimimo vieta: Skuodas, Lietuva

Išsilavinimas:

- 2002–2006** Vilniaus universiteto Chemijos fakultetas, įgytas chemijos bakalauro kvalifikacinis laipsnis.
- 2006–2008** Vilniaus universiteto Chemijos fakultetas, įgytas chemijos magistro kvalifikacinis laipsnis.
- 2008–2012** Vilniaus universiteto Chemijos fakultetas, doktorantūros studijos.

Darbo patirtis:

- 2006–2007** Specialistas, Vilniaus universiteto Bendrosios ir neorganinės chemijos katedra.
- 2007–2012** Tyrėjas specialistas, Miunsterio taikomųjų mokslų universitetas, Vokietija
- 2012–** Lektorius, Analizinės ir aplinkos chemijos katedra, VU Chemijos fakultetas

Mokslinės stažuotės:

- 2005 m.** (1 mėnuo) Prof. Dr. J.-E. Jørgensen mokslinė grupė. Orhuso universitetas, Danija (Vilniaus universiteto stipendija).
- 2006 m.** (4 mėnesiai) Prof. Dr. J.-E. Jørgensen mokslinė grupė. Orhuso universitetas, Danija (Danijos vyriausybės stipendija).
- 2007 m.** (5 mėnesiai) Prof. Dr. T. Jüstel mokslinė grupė, Miunsterio taikomųjų mokslų universitetas, Vokietija (Erasmus/Socrates stipendija).

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF LUMINESCENT MATERIALS FOR SOLID STATE LIGHT SOURCES

SUMMARY

This thesis presents the detailed study of zirconates/hafnates, molybdates and garnet type inorganic materials doped with Eu^{2+} , Eu^{3+} , and Ce^{3+} , respectively. The main aim of this work was to find new luminescent materials with potential for application in solid state light sources. In total five systems were investigated: one zirconate/hafnate, one molybdate, and three garnet structures. Europium doped $\text{Ba}_2(\text{Zr,Hf})_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ samples were prepared by high temperature two step solid state synthesis from metal oxides or carbonates employing 0.5 wt-% of H_3BO_3 as flux. After the annealing under N_2/H_2 atmosphere the europium was reduced to Eu^{2+} . However, VUV measurements also revealed the presence of Eu^{3+} traces in the materials. The powder XRD measurements revealed that single phase materials were obtained at any $\text{Zr}^{4+}/\text{Hf}^{4+}$ ratio. Phosphors showed luminescence in the blue-cyan spectral region upon near-UV excitation. The emission originates from the $[\text{Xe}]4f^65d^1 \rightarrow [\text{Xe}]4f^7$ transition of divalent europium and can be tuned by selecting the appropriate Zr/Hf ratio and/or Eu^{2+} concentration. The Zr derivative suffers more from TQ ($\text{TQ}_{1/2} = -13^\circ\text{C}$) in comparison with Hf counterpart ($\text{TQ}_{1/2} = 172^\circ\text{C}$). The highest QE value was obtained for the $\text{Ba}_2\text{Hf}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}:0.5\%\text{Eu}^{2+}$ sample (62%). Moreover, the colour points of both Zr and Hf derivatives are highly sensitive to the temperature. The red emitting $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{La}_3(\text{MoO}_4)_8:\text{Eu}^{3+}$ phosphors were synthesized by solid state reaction from metal oxides and carbonates at 800°C . The samples with high Eu^{3+} concentration possessed moderate reddish body colour. Few sets of emission lines originating from the $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ transitions of Eu^{3+} were observed in the emission spectra. The electric-dipole $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ transition was the dominant one. The emission intensity increased with increasing Eu^{3+} concentration and reached maximum at 90%. The QE of the phosphors also followed the same trend and samples doped with 70%, 80%, and 90% of Eu^{3+} showed QE values close to 100%. The prepared samples showed little TQ ($\text{TQ}_{1/2} = 515\text{ K}$ (242°C) for $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Eu}_3(\text{MoO}_4)_8$ specimen (calculated from emission integrals)) and high colour point stability in the temperature range of 100–500 K. The green to orange emitting $(\text{Y,Lu})_3\text{Al}_3\text{MgSiO}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ phosphors were prepared by aqueous sol-gel method with 1,2-ethanediol as complexing agent. The

powder XRD confirmed that sintering gels at 1600 °C yielded single phase garnet structure materials with any Y/Lu ratio in the structure. The Ce³⁺ emission spectra contained one broad band originating from the spin and parity allowed [Xe]5d¹ → [Xe]4f¹ transition. The maximum of emission band was tuned by differing the Y/Lu ratio and/or Ce³⁺ concentration in the structure. The temperature dependent PL measurements revealed that TQ sets in at lower temperatures if the emission of Ce³⁺ is red-shifted. The 0.25% and 0.5% Ce³⁺ doped Lu₃Al₃MgSiO₁₂ possessed QE values ~ 85%. The efficiency decreased with the red shift of emission (with increasing Y and/or Ce³⁺ content). CaLu₂Al₄SiO₁₂:Ce³⁺ phosphors were prepared by aqueous sol-gel combustion method. Annealing gels at 1500 °C yielded single phase materials. The samples showed green emission upon 450 nm excitation. The emission shifted to the longer wavelengths if Ce³⁺ concentration was increased. The PL measurements revealed that CaLu₂Al₄SiO₁₂:Ce³⁺ emission is shifted towards shorter wavelengths if compared to LuAG:Ce. The shift is assigned to the reduced crystal field splitting onto dodecahedral garnet site due to substitution of Lu³⁺ by Ca²⁺. The TQ sets in at lower temperature if Ce³⁺ concentration is increased (TQ_{1/2} ≈ 655 K (382 °C) for 0.1% doped sample and TQ_{1/2} ≈ 510 K (237 °C) for 3% doped sample (calculated from emission integrals)). The highest obtained QE value was 86% for the sample doped with 0.25% of Ce³⁺. Phosphors with the composition of CaY₂Al₄SiO₁₂:Ce³⁺ were prepared by aqueous sol-gel method employing THMAM as both complexing agent and fuel. Sintering gels under CO atmosphere at 1450 °C resulted in single phase garnet materials with yellow body colour. The synthesized phosphors shows emission in the yellow spectral region under 450 nm excitation, however, at slightly shorter wavelengths than YAG:Ce due to lower crystal field strength onto dodecahedral lattice site where Ce³⁺ is located. Emission band shifted to the longer wavelengths with increasing Ce³⁺ concentration accompanied by stronger TQ. Moreover, the emission shift to shorter wavelengths was observed when phosphors were excited at higher energies (shorter wavelengths). The highest QE value of 86% was achieved for the sample doped with 0.25% of Ce³⁺. The calculated colour points showed good stability in the temperature range 77–500 K.