

VILNIAUS UNIVERSITETAS
FIZINIŲ IR TECHNOLOGINIŲ MOKSLŲ CENTRO CHEMIJOS
INSTITUTAS

RAMŪNAS SKAUDŽIUS

PAKEISTŲ ITRIO ALIUMINIO IR ITRIO GALIO GRANATŲ SINTEZĖ
IR TYRIMAS

Daktaro disertacijos santrauka

Fiziniai mokslai, Chemija (03 P)

Vilnius, 2014

Disertacija rengta 2010-2014 Vilniaus universitete.

Mokslinis vadovas:

Prof. habil. dr. Aivaras Kareiva (Vilniaus universitetas, Fiziniai mokslai, Chemija 03P).

Disertacija ginama Vilniaus universiteto Chemijos mokslo krypties gynimo taryboje:

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

Nariai:

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

prof. dr. Debbie C. Crans (Kolorado valstybinis universitetas, fiziniai mokslai, chemija – 03P);

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

dr. Ramūnas Valiokas (Fizinių ir technologijos mokslų centras, fiziniai mokslai, fizika – 02P.).

Disertacija bus ginama viešame Chemijos mokslo krypties gynimo tarybos posėdyje 2014 m. lapkričio mėn. 7 d. 14 val. Vilniaus universiteto Chemijos fakulteto Neorganinės chemijos auditorijoje.

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

Disertacijos santrauka išsiuntinėta 2014 m. spalio mėn.....d.

Disertaciją galima peržiūrėti Vilniaus universiteto ir FTMC Chemijos instituto bibliotekose.

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

RAMŪNAS SKAUDŽIUS

SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF CO-SUBSTITUTED YTTRIUM
ALUMINIUM AND YTTRIUM GALLIUM GARNETS

Summary of doctoral dissertation,
Physical Sciences, Chemistry (03 P)

Vilnius, 2014

The dissertation was carried out in Vilnius University in the period of 2010-2014.

Scientific supervisor:

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

Evaluation board:

Chairman:

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

Members:

Prof. dr. Jurgis Barkauskas (Vilnius University, Physical Sciences, Chemistry - 03 P).

Prof. Dr. Debbie C. Crans (Colorado State University, Physical Sciences, Chemistry - 03 P).

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

Dr. Ramūnas Valiokas (Center for Physical Sciences and Technology, Physical Sciences, Physics - 02 P).

The official discussion will be held on 2 p.m. 7th November 2014 at the meeting of the Evaluation Board at the Auditorium of Inorganic Chemistry of the Faculty of Chemistry of Vilnius University.

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

The summary of doctoral dissertation was mailed on the of October 2014.

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

1. ĮVADAS

Nuo 1926-ųjų metų, kai pirmą kartą buvo ištirta preliminari natūralių silikatinių mineralų, turinčių kubinę kristalinę gardelę, struktūra, granatų šeimai priskiriami junginiai tapo viena labiausiai tyrinėjamų medžiagų grupių. Mišrios oksidų sistemos sudomino mokslininkus savo stabilumu. Be to, šių oksidų įvairios fizikinės savybės lengvai keičiamos keičiant katijonus kitais junginyje. Granatai, kuriuose yra pereinamųjų metalų bei retųjų žemių metalų, pasižymi ypatingu technologiniu pritaikymu. Kaip šviečiančios medžiagos jie naudojami kietafaziuose lazeriuose, televizorių ekranuose ar dioduose. Dėl unikalių magnetinių ir optinių savybių granatai yra svarbūs komponentai kompiuterinėse atminties laikmenose, silicio saulės elementuose ar mikrobangų krosnelėse. Mišrių oksidų sistemų kristalai turi stulbinantį panašumą į deimantą, todėl iki kubinio cirkonio oksido pritaikymo, granatai buvo naudojami ir kaip brangakmeniai.

Itrio aliuminio granatas ($Y_3Al_5O_{12}$, YAG) yra populiariausias dirbtinis granatas, pasižymintis itin dideliu terminiu ir cheminiu atsparumu, todėl plačiai taikomas liuminescencijoje. Ce^{3+} , Tb^{3+} , Er^{3+} , Eu^{3+} ar Cr^{3+} legiruotas YAG panaudojamas kaip įvairiaspalvis fosforas. Atitinkamai parenkant lantanoidus gaunama raudona, žalia ir mėlyna šviesos (RGB), kurios yra baltos šviesos pagrindinės sudedamosios dalys. Be to, šie fosforai yra potencialūs junginiai tolimosios raudonos spalvos diodams, kurie galėtų būti panaudoti augalų auginimui. Nors žmogaus akis nėra jautri tolimajai raudonai šviesai, tačiau būtent šio bangos ilgio spinduliai giliai prasiskverbia į žmonių audinius. Todėl europiumu ar chromu legiruoti junginiai galėtų būti pritaikyti optiniam vaizdavimui medicinoje, kas iki šiol nebuvo daryta. Galimybė pagerinti granatų optines ir mechanines savybes bei naujos pritaikymo sritys suteikia stiprią motyvaciją tyrinėjimams.

Gerai žinoma, kad fizikinės savybės priklauso nuo medžiagos sudėties, fazinio grynumo, homogeniškumo ir dalelių dydžio. YAG visi aliuminio jonai gali būti pakeisti galio ar geležies jonais, tačiau itrio indžio ar itrio skandžio granatai nebuvo susintetinti iki šiol. Skandžio riba itrio aliuminio-skandžio ar itrio galio-skandžio granatuose jau yra tirta, tačiau tų duomenų nepakanka padaryti išvadai, ar yra kažkokia bendra elementų įvedimo riba mišrių metalų granatuose. Be to, literatūroje yra aptartos aliuminio ir galio, aliuminio ir geležies bei galio ir geležies vyraujančios padėties mišrių metalų granatuose, tačiau

katijonų pasiskirstymo tetraedrinėse ir oktaedrinėse padėtyse poveikis optinėms savybėms vis dar yra atviras klausimas.

Katijonų stechiometrinis santykis bei pasirinktas sintezės metodas tiesiogiai daro įtaką produktų susidarymui. Tradiciškai YAG milteliai ruošiami kietafazės reakcijos metodu, kur pradiniais reagentais naudojami metalų oksidai. Sintetinant šiuo metodu reikalingas tarpinis mechaninis produktų homogenizavimas, o kaitinimo temperatūros yra labai aukštos (iki 1700 °C). Dėl nepakankamo išmaišymo ir mažo pradinių medžiagų reaktingumo, sintezės metu be pagrindinės YAG fazės dažnai susidaro tarpiniai monoklininės ir/ar perovskito struktūros itrio aluminatai. Tuo tarpu, geras produktų homogeniškumas, didelis pradinių medžiagų reaktingumas, lengvesnė fazinės sudėties kontrolė, mažesnė sintezės temperatūra bei kaina lemia, jog zolių-gelių sintezės metodas yra vienas labiausiai taikomų metodų nanostruktūrintoms medžiagoms sintetinti.

Naujų mišrių metalų oksidų sintezė zolių-gelių metodu bei jų ribinio spindulio paieška yra pagrindinė šio darbo motyvacija. Legiruotų naujų mišrių metalų granatų liuminescencinių savybių tyrimas taip pat yra labai dominanti sritis. Galiausiai, pastangos buvo sutelktos į europiumo legiruotų junginių liuminescencinių savybių ir granato struktūros sąsajos tyrimą, nes yra galimybė šias medžiagas pritaikyti artimosios IR spinduliuotės lazerių gamybai ar optiniam vaizdavimui medicinoje.

Disertacinio darbo pagrindiniai tikslai:

1. Zolių-gelių metodu susintetinti ir apibūdinti mišrių metalų $Y_3(Al,M)_5O_{12}$ granatus ($M = Ga, In, Cr, Mn, Fe, Co, Ni$ arba Cu) ir ištirti įvedamo metalo ribą junginyje.
2. Susintetinti ir ištirti liuminescencines savybes YAG, kur dalis itrio ir/arba aliuminio pakeista lantanoidu ($Ln = Ce^{3+}, Eu^{3+}, Tb^{3+}$ ir Er^{3+}) bei indžiu arba lantanoidu bei chromu ($Y_3(Al,In)_5O_{12}:Ln$ ir $Y_3(Al,Cr)_5O_{12}:Ln$).
3. Ištirti emisijos, atsirandančios dėl $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ elektronų perėjimų, priklausomybę nuo Eu^{3+} vietinės aplinkos skirtinguose granatuose.
4. Užauginti ir apibūdinti $YAG:Eu^{3+}$, $YGG:Eu^{3+}$, $Y_3(Al,In)_5O_{12}:Eu^{3+}$ bei $Y_3(Ga,In)_5O_{12}:Eu^{3+}$ kristalus.

2. EKSPERIMENTO METODIKA

Visi miltelių pavidalo junginiai buvo sintetinti zolių–gelių metodu. Kietafazės reakcijos metodu paruošti milteliai, kurie buvo naudoti kristalų auginimui keliaujančio lydalo slankioje zonoje metodu.

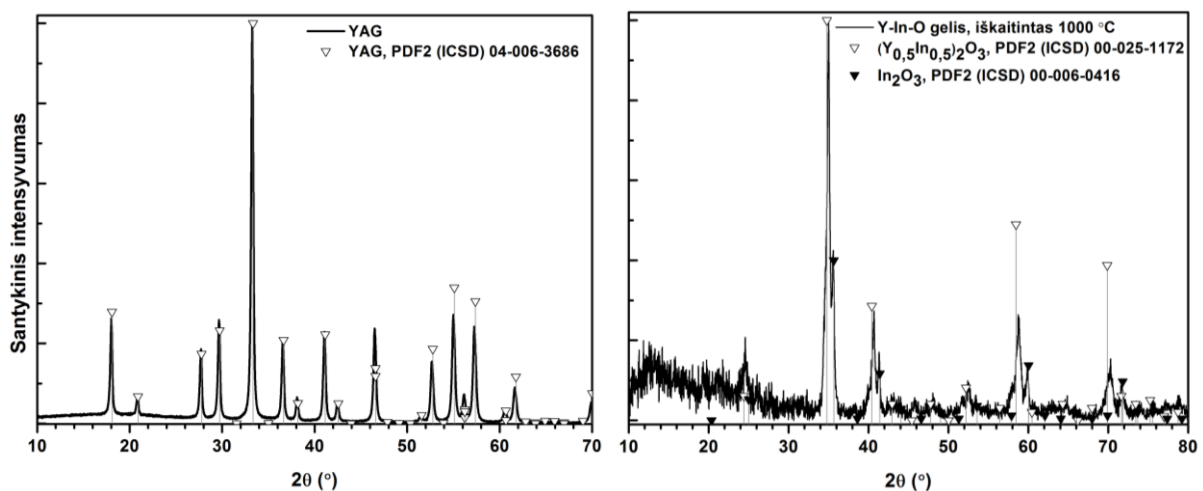
3. REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS

3.1. Mišrių metalų granatų ribinis spindulys

Ribinis katijonų spindulys – tai katijonų, užimančių tetraedrines ir oktaedrines tuštumas kristalinėje gardelėje, vidutinis joninis spindulys, kurį pasiekus pradeda ardyti granato struktūra.

3.1.1. Fazinės sudėties kitimas $Y_3Al_{5-x}In_xO_{12}$ ir $Y_3Ga_{5-x}In_xO_{12}$ junginiuose

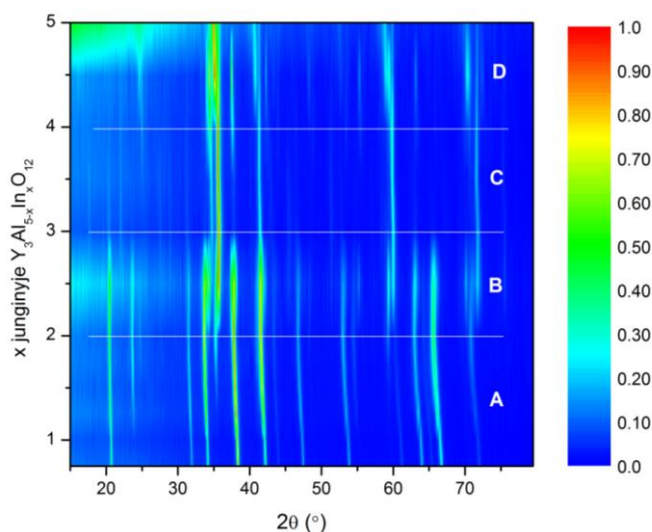
Itrio aliuminio bei itrio indžio gelių, atkaitintų 1000 °C temperatūroje, Rentgeno spindulių difraktogramos pateikiamos 1 paveiksle.



1 pav. Y-Al-O (kairėje) ir Y-In-O (dešinėje) gelių, atkaitintų 1000 °C temperatūroje, Rentgeno spindulių difraktogramos.

1 paveikslas patvirtina, jog 1000 °C temperatūroje gaunamas vienfazis itrio aliuminio granatas. Itrio indžio granato fazė nesiformuoja. Vietoje jos gaunamas indžio-itrinio oksido ir indžio oksido mišinys. Gautus rezultatus patvirtina standartiniai duomenų bazės duomenys.

Kitas tyrimo žingsnis – nustatyti indžio ribą $Y_3(Al,In)_5O_{12}$ sistemoje. $Y_3Al_{5-x}In_xO_{12}$ junginių su skirtingu indžio kiekiu ($x = 0,75, 1,0, 1,25, 1,5, 1,75, 2,0, 2,5, 3,0, 3,5, 4,0, 4,5$ ir $5,0$) difraktogramos pateikiamos 2 paveiksle.

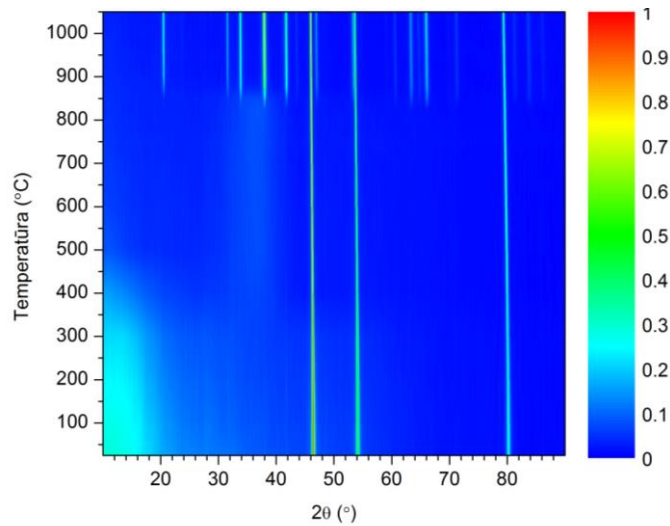


2 pav. $Y_3Al_{5-x}In_xO_{12}$ junginių, turinčių skirtingą indžio kiekį, Rentgeno spindulių difraktogramos.

2 paveikslas suskirstytas į keturias sritis (pažymėta raidėmis A-D). A srityje ($0,75 \leq x < 2,0$) įvedant didesnį indžio kiekį smailės, priskiriamos granato fazei, palaipsniui slenkasi į kairę pusę. Tai rodo, jog kristalinė gardelė šiek tiek padidėja. Rezultatai sutampa su ribinio spindulio teorija, kuri teigia, jog indžio jono spindulys yra per didelis užimti tetraedrinės padėtis. Taigi, smailių poslinkis stebimas iki indis užima visas oktaedrinės padėtis ($x = 2,0$). Gryno $Y_3(Al,In)_5O_{12}$ formavimasis kiek problematiškas įvedant ir mažesnius indžio kiekius. Kai indžio kiekis junginyje $x > 1,25$, stebimi atspindžiai ties $23,8^\circ$ ir $36,0^\circ$, priskiriami pašalinei indžio oksido fazei. Verta pažymėti, kad granato struktūrai priskiriamų smailių intensyvumas pradeda mažėti, kai mišrių metalų granato junginio formulė yra $Y_3Al_{3,25}In_{1,75}O_{12}$. Tad $1,75 \leq x \leq 2$ yra indžio riba $Y_3(Al,In)_5O_{12}$ sistemoje.

B srityje ($2 < x < 3$) smailės priskiriamos ne tik granato fazei, bet ir In_2O_3 (PDF2 (ICSD) 00-006-0416) bei $Al_2Y_4O_9$ (PDF2 (ICSD) 00-034-368) junginiams. Šių dvejų produktų smailės dominuoja C srityje ($3 < x < 4$), o D srityje ($4 < x < 5$) vyrauja ($Y_{0,5}In_{0,5}$) $_2O_3$ (PDF (ICSD) 00-025-1172) ir In_2O_3 (PDF (ICSD) 00-006-0416) mišinys.

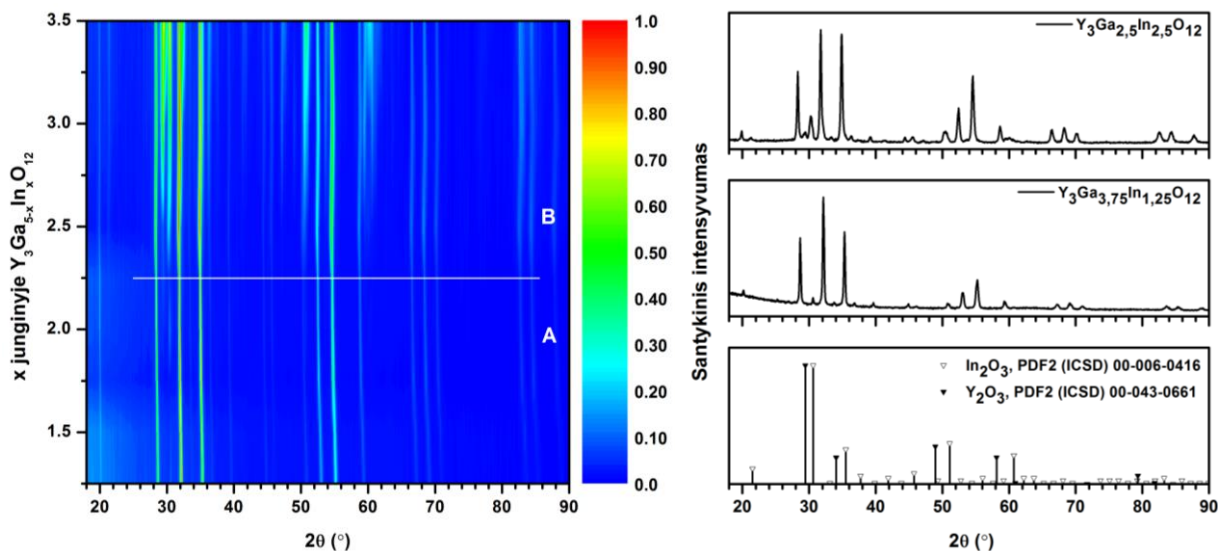
3 paveikslas parodo Y-Al-In-O sistemos, kai indžio kiekis yra $x = 1$, fazinės sudėties priklausomybę nuo temperatūros.



3 pav. $Y_3Al_4In_1O_{12}$, iškaitinto skirtingose temperatūrose, Rentgeno spindulių difraktogramos.

Visose difraktogramose stebimi platininio mėginio laikiklio smailės ties $46,4^\circ$, $54,1^\circ$ ir $80,2^\circ$. Granato struktūrai būdingų smailių ties $33,8^\circ$, $22,8^\circ$, $41,7^\circ$, $20,5^\circ$ ir t.t. atsiradimas stebimas, kai temperatūra pasiekia $850^\circ C$. Keliant temperatūrą nuo $850^\circ C$ iki $1050^\circ C$, fazinės sudėtis nesikeičia, tačiau padidėja kristališkumo laipsnis (smailių intensyvumas auga, siaurėja plotis pusiniame aukštyje).

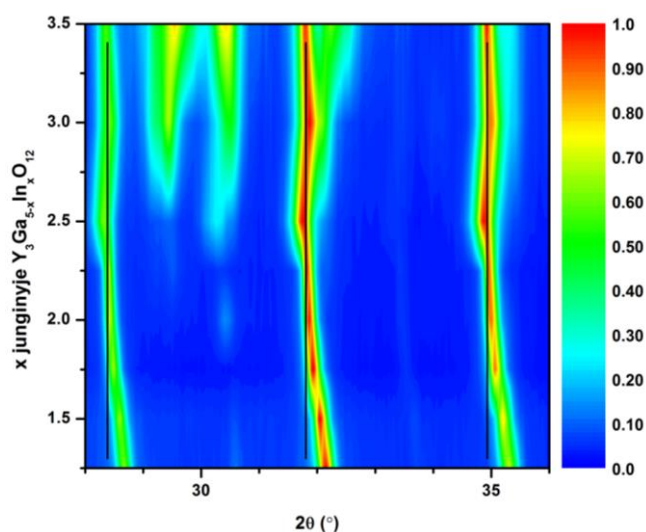
Indžio riba Y-Ga-In-O sistemoje rasta analogišku būdu. $Y_3Ga_{5-x}In_xO_{12}$ ($x = 1,25, 1,5, 1,75, 2,0, 2,25, 2,5, 3,0$ ir $3,5$) junginių, 10 val. iškaitintų $1000^\circ C$ temperatūroje, difraktogramos pateikiamos 4 paveiksle.



4 pav. $Y_3Ga_{5-x}In_xO_{12}$ junginių, turinčių skirtingą indžio kiekį, Rentgeno spindulių difraktogramos.

Kai indžio kiekis junginyje 1,25, intensyviausios smailės priskiriamos kubinei granato struktūrai. Tiesa, stebima ir smailė ties $30,31^\circ$, būdinga In_2O_3 (PDF2 (ICSD) 00-006-0416). Šio atspindžio intensyvumas didėja įvedant didesnę indžio kiekį. Taip pat kai indžio kiekis padidinamas nuo 2,25 iki 3,5 atsiranda ir naujos šiai fazei būdingos smailės ties $21,25^\circ$, $35,33^\circ$ ir $60,33^\circ$. Be to, atsiranda smailės, būdingos itrio oksidui, ties $29,42^\circ$, $32,27^\circ$ ir $61,50^\circ$, rodančios jog indžio riba Y-Ga-In-O sistemoje viršyta (B sritis 4 paveiksle).

Smailės, esančios $28\text{--}36^\circ$ srityje, pateikiamos 5 paveiksle. Intensyviausių smailių poslinkis į kairę Y-Ga-In-O sistemoje nėra taip stipriai išreikštas kaip Y-Al-In-O sistemoje, matyt, dėl to, jog Ga^{3+} ir In^{3+} spinduliai yra artimesniu dydžiu nei Al^{3+} ir In^{3+} spinduliai.



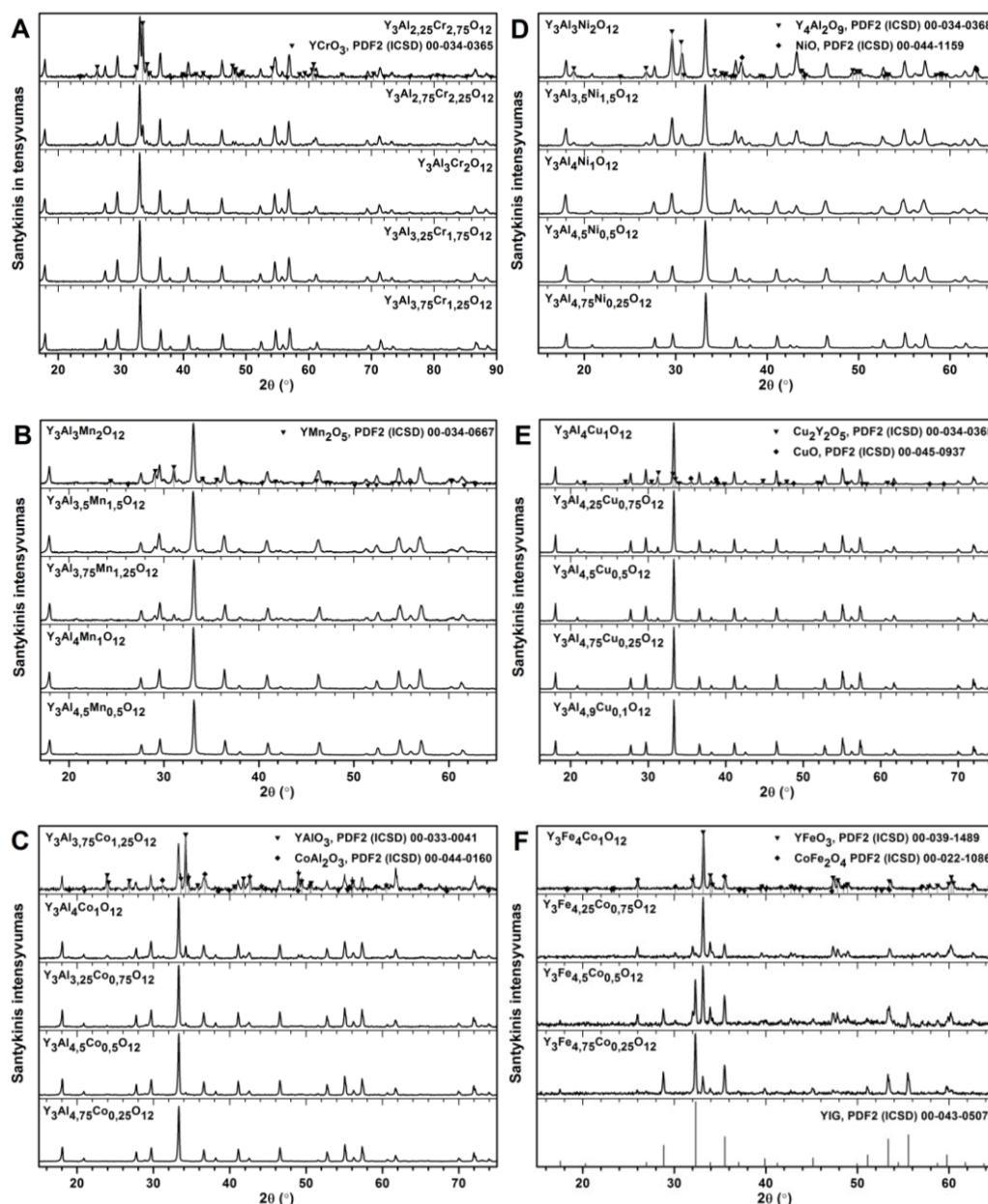
5 pav. Trys intensyviausios granato struktūros junginių smailės $28\text{--}36^\circ$ srityje.

Trys juodos linijos ties $28,4^\circ$, $31,8^\circ$ ir $34,9^\circ$ padeda vizualiai pamatyti, jog intensyviausių smailių poslinkis, kai indžio kiekis junginyje yra $2 < x < 2,25$, baigiasi. Taigi, ši sritis galėtų būti priskirta ir indžio ribai, kurią pasiekus ar viršijus, granato struktūra pradeda irti. Verta pažymėti, kad tuomet dalis indžio jonų teoriškai turėtų užimti jam per mažas tetraedrinės padėtis.

3.1.2. Fazinės sudėties kitimas $\text{Y}_3\text{A}_{5-x}\text{B}_x\text{O}_{12}$ (A = Al arba Fe; B = Cr, Mn, Co, Ni arba Cu) junginiuose

Y–A–B–O (A = Al arba Fe; B = Cr, Mn, Co, Ni arba Cu) gelių, atkaitintų 1000°C temperatūroje, rentgenogramos pateikiamos 6 paveiksle. Atitinkamų elementų ribos

mišrių metalų granatuose, nustatytos analogišku būdu kaip ir Y–Al–In–O bei Y–Ga–In–O sistemose, yra lygios: $1,00 < Cr < 1,25$, $1,00 < Mn < 1,25$, $0,25 < Co < 0,50$, $0,5 < Ni < 1,00$ ir $0,10 < Cu < 0,25$. Vienfazis $Y_3(Fe,Co)_5O_{12}$ granatas nesusidaro net ir įvedant nedidelį Co kiekį vietoje Fe itrio geležies granate.

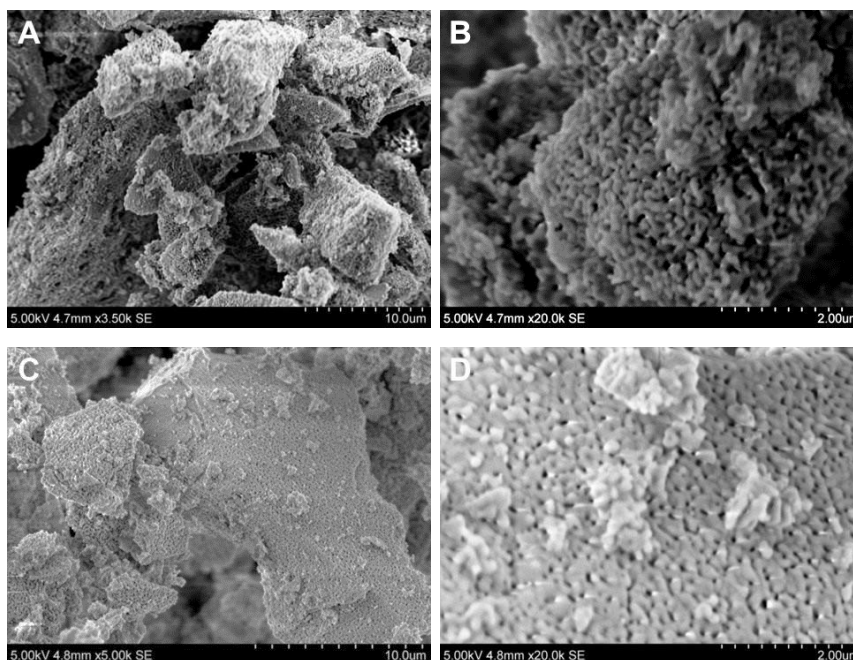


6 pav. $Y_3A_{5-x}B_xO_{12}$ (A = Al arba Fe; B = Cr, Mn, Co, Ni arba Cu) mišrių metalų granatų Rentgeno spindulių difraktogramos.

3.1.3. Sintezės produktų morfologija

$Y_3A_{5-x}B_xO_{12}$ (A = Al, Ga arba Fe; B = Cr, Mn, Co, Ni, Cu arba In) miltelių paviršius tirtas skenuojančiu elektroniniu mikroskopu (SEM). Kristalitų forma ir dydis panašus

visose SEM nuotraukose, todėl kaip pavyzdys pateikiamos tik $Y_3Ga_{3,75}In_{1,25}O_{12}$ ir $Y_3Ga_3In_2O_{12}$ granatų skenuojančios elektroninės mikroskopijos nuotraukos (7 pav.). Matyti, kad ovalios ~200 nm dydžio dalelės sudaro ~1–50 μm dydžio porėtus aglomeratus.



7 pav. $Y_3Ga_{3,75}In_{1,25}O_{12}$ (A), (B) ir $Y_3Ga_3In_2O_{12}$ (C), (D) junginių SEM nuotraukos esant skirtingam didinimui.

3.1.4. Ribinis $Y_3A_{5-x}B_xO_{12}$ (A = Al, Ga arba Fe; B = Cr, Mn, Co, Ni, Cu arba In) spindulys

Bet kurio $Y_3A_{5-x}B_xO_{12}$ granato spindulys gali būti apskaičiuotas pagal formulę (1):

$$R_{A,B}^x = \frac{(5-x) \times R_A + x \times R_B}{5} \quad (1)$$

R_A ir R_B yra vidutiniai joniniai spinduliai. Atsižvelgus į tai, jog R_A ir R_B gali užimti tiek tetraedrinės, tiek oktaedrinės padėtis, granato bendroji formulė $Y_3A_{5-x}B_xO_{12}$ gali būti išreikšta taip:

$$\{Y\}_3[A_{1-p}B_p]_2(A_{(3-x+2p/3)}B_{(x-2p)/3})_3O_{12}$$

kur p ir x yra atitinkamai B^{3+} katijonų kiekis oktaedrinėse padėtyse bei bendras įvesto B elemento kiekis. Tuomet formulė (1) gali būti modifikuota į formulę (2):

$$R_{A^iB^ii}^{x,p} = \frac{2(1-p)R_{A_{oct.}} + 2pR_{B_{oct.}} + (3-x+2p)R_{A_{tetr.}} + (x-2p)R_{B_{tetr.}}}{5} \quad (2)$$

Naudojant 1 lentelės duomenis apskaičiuoti ribiniai spinduliai, kurių vertės pateiktos 2 lentelėje, kur pirmame stulpelyje pateikiama B^{3+} kiekio riba, antrame – ribinis jono spindulys apskaičiuotas pagal formulę (1) ir trečiame – ribinis jono spindulys apskaičiuotas pagal formulę (2). Skaičiuojant pagal formulę (2), padaryta prielaida, jog įvedami katijonai pirmiausiai užima tik oktaedrinės padėtis.

1 lentelė. Įvairių katijonų ir deguonies joninis elektroneigiamumas (**EN**), Ahrens'o joninis spindulys (**A-IR**) ir efektyvusis joninis spindulys pagal Shannon'ą (**SH-IR**). Skliausteliuose nurodytas koordinacinis skaičius (**CN**) ir/arba elektrono sukinio būseną (aukšto sukinio būseną – **HS**, žemo sukinio būseną **LS**).

Katijonas / Anijonas	Joninis EN (CN)	A-IR	SH-IR, Å (CN)
Al^{3+}	1,691 (IV)	0,51	0,39 (IV)
	1,513 (VI)		0,535 (VI)
Ga^{3+}	1,755 (IV)	0,62	0,47 (IV)
	1,579 (VI)		0,62 (VI)
In^{3+}	1,627 (IV)	0,81	0,620 (IV)
	1,480 (VI)		0,800 (VI)
Cr^{3+}	1,587 (VI)	0,63	0,615 (VI)
Mn^{3+}	-	0,66	0,58 (VI, LS) 0,65 (VI, HS)
Fe^{3+}	1,726 (IV)	0,64	0,49 (IV)
	1,651 (VI, LS)		0,55 (VI, LS)
	1,556 (VI, HS)		0,645 (VI, HS)
Co^{3+}	1,693 (VI, LS)	0,63	0,545 (VI, LS)
	1,621 (VI, HS)		0,61 (VI, HS)
Ni^{3+}	1,695 (VI, LS)	0,60	0,56 (VI, LS)
	1,650 (VI, HS)		0,60 (VI, HS)
Y^{3+}	1,291 (VIII)	1,22	1,019 (VIII)
La^{3+}	1,281 (VIII)	1,10	1,16 (VIII)
Eu^{3+}	1,337 (VIII)	1,20	1,066 (VIII)
Gd^{3+}	1,336 (VIII)	1,20	1,056 (VIII)
Lu^{3+}	1,372 (VIII)	1,27	0,977 (VIII)
O^{2-}	-	-	1,378(4) (IV)
			1,396(9) (VI)

Vidutinis ribinis katijonų, esančių tetraedrinėse ir oktaedrinėse padėtyse, spindulys, priklausomai atsižvelgiama į užimamas padėtis ar ne, svyruoja nuo 0,516 Å iki 0,706 Å arba nuo 0,452 Å iki 0,610 Å. Galima daryti išvadą, kad granato struktūros junginiams nėra griežtos ribinio spindulio vertės, tačiau įvedamo elemento riba galėtų būti apytiksliai nuspėjama atsižvelgus į katijono spindulį, pagrindinį oksidacijos laipsnį bei būdingą koordinacinį skaičių.

2 lentelė. $Y_3Al_{5-x}B_xO_{12}$ (B = In, Cr, Mn, Co arba Ni) ir $Y_3Ga_{5-x}In_xO_{12}$ junginių ribinis spindulys.

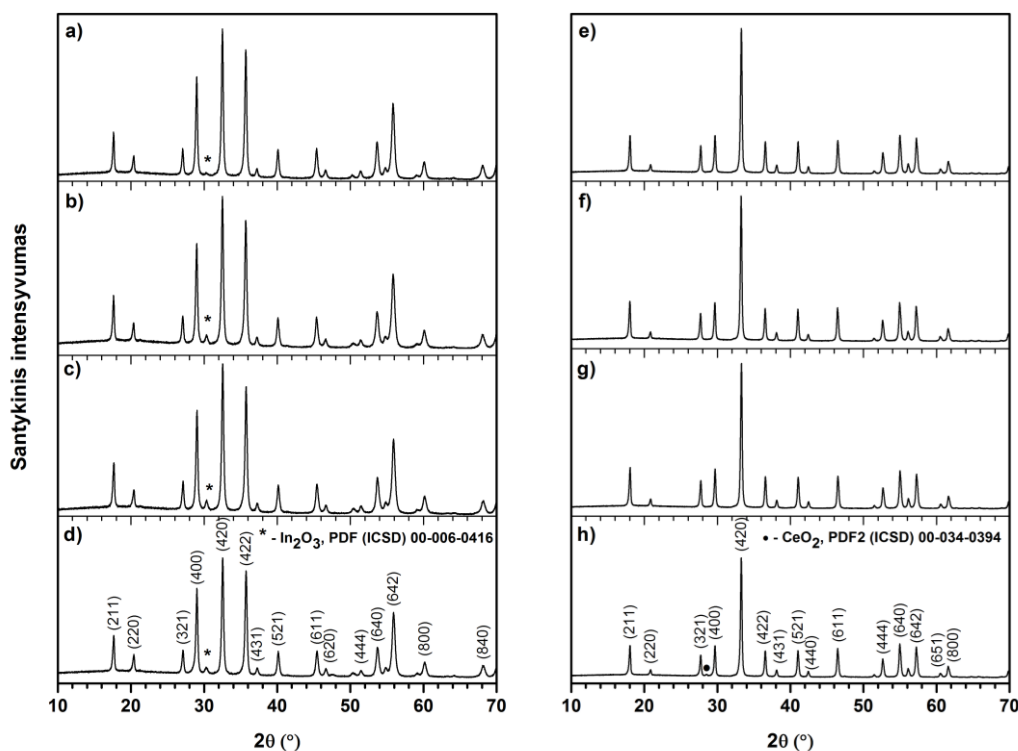
B^{3+} kiekis	$R_{A,B}^x, \text{Å}$	$R_{A^{ii}B^{ii}}^{x,p}, \text{Å}$
$1,75 < In < 2,00$ ($Y_3(Al,In)_5O_{12}$)	0,615-0,630	0,541-0,554
$1,00 < Cr < 1,25$	0,534-0,540	0,464-0,468
$1,00 < Mn < 1,25$	0,540-0,548	0,471-0,477
$0,25 < Co < 0,50$	0,516-0,522	0,452-0,456
$0,50 < Ni < 1,00$	0,519-0,528	0,455-0,461
$2,00 < In < 2,25$ ($Y_3(Ga,In)_5O_{12}$)	0,696-0,706	0,602-0,610

3.2. Pakeisto itrio aliuminio granato liuminescencinės savybės

Remiantis literatūros analize bei eksperimentiniais rezultatais, Y–Al–In–O ir Y–Al–Cr–O matricos buvo pasirinktos cerio, europio, terbio ir erbio liuminescencinėms savybėms plėtoti ir tirti. Itrio aliuminio granate aliuminis (keičiamas indžiu arba chromu) užima tetraedrines ir/arba oktaedrines padėtis, o itris, esantis dodekaedrinėse padėtyse, pakeičiamas lantanoidu.

3.2.1. Pakeisto YAG sintezė ir fazių atpažinimas

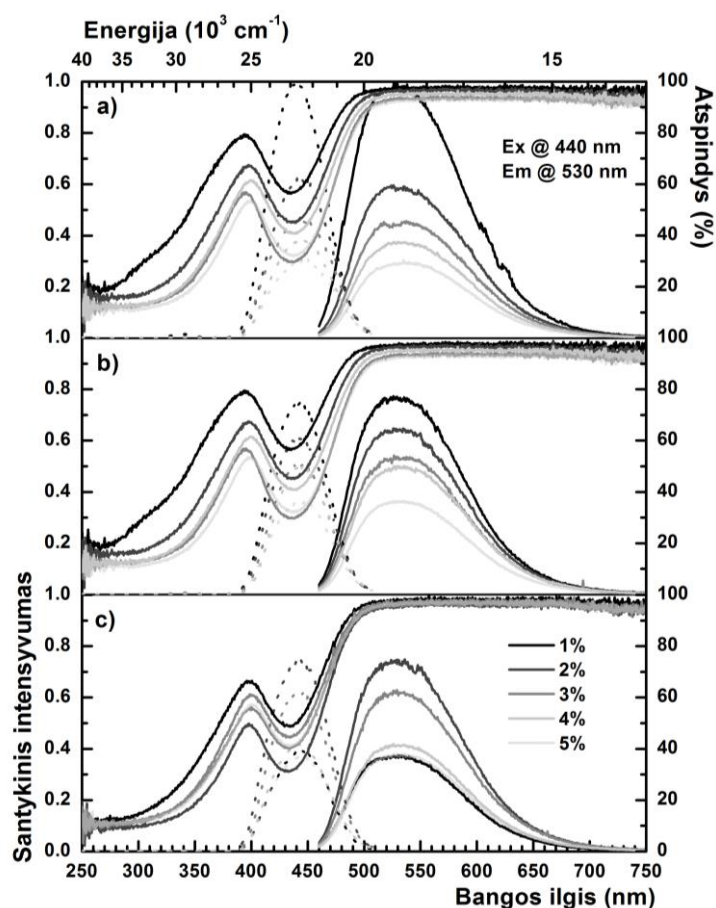
$Y_3Al_{3,5}In_{1,5}O_{12}$, $Y_3Al_{3,25}In_{1,75}O_{12}$, $Y_3Al_3In_2O_{12}$ ir $Y_3Al_{4,75}Cr_{0,25}O_{12}$ granatai, kuriuose 1%, 2%, 3%, 4% arba 5% itrio pakeista Ln^{3+} susintetinti zolių-gelių metodu bei tirti Rentgeno spindulių difrakcija. $Y_3Al_{3,5}In_{1,5}O_{12}:3\%Ln^{3+}$ ir $Y_3Al_{4,75}Cr_{0,25}O_{12}:3\%Ln^{3+}$ junginių difraktogramos pateikiamos 8 paveiksle. Difraktogramos parodė, kad itrio aliuminio–indžio granatai turi indžio oksido priemaišą. In_2O_3 priskiriamos smailės intensyvėja įvedant didesnę indžio kiekį. $Y_3Al_{4,75}Cr_{0,25}O_{12}$ junginių, kuriuose dalis itrio pakeista europiu, terbiu arba erbiu, visos Rentgeno difraktogramų smailės priskiriamos granato struktūros junginiui. Tačiau junginiuose $Y_3Al_{4,75}Cr_{0,25}O_{12}:Ce^{3+}$ situacija kiek kitokia. Kai Ce^{3+} dalis junginyje 2 mol–%, gaunamas vienfazis produktas, tačiau įvedus didesnę cerio kiekį Rentgeno spindulių difraktogramose stebimos CeO_2 junginiui būdingos smailės.



8 pav. $Y_3Al_{3,5}In_{1,5}O_{12}:3\%Ln^{3+}$ ir $Y_3Al_{4,75}Cr_{0,25}O_{12}:3\%Ln^{3+}$ junginių, atkaitintų 10 val. $1000\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje, Rentgeno spindulių difraktogramos: a) $Y_3Al_{3,5}In_{1,5}O_{12}:Tb^{3+}$, b) $Y_3Al_{3,5}In_{1,5}O_{12}:Eu^{3+}$, c) $Y_3Al_{3,5}In_{1,5}O_{12}:Er^{3+}$, d) $Y_3Al_{3,5}In_{1,5}O_{12}:Ce^{3+}$, e) $Y_3Al_{4,75}Cr_{0,25}O_{12}:Tb^{3+}$, f) $Y_3Al_{4,75}Cr_{0,25}O_{12}:Eu^{3+}$, g) $Y_3Al_{4,75}Cr_{0,25}O_{12}:Er^{3+}$ ir h) $Y_3Al_{4,75}Cr_{0,25}O_{12}:Ce^{3+}$.

3.2.2. $Y_3(Al,In)_5O_{12}:Ce^{3+}$ fosforai

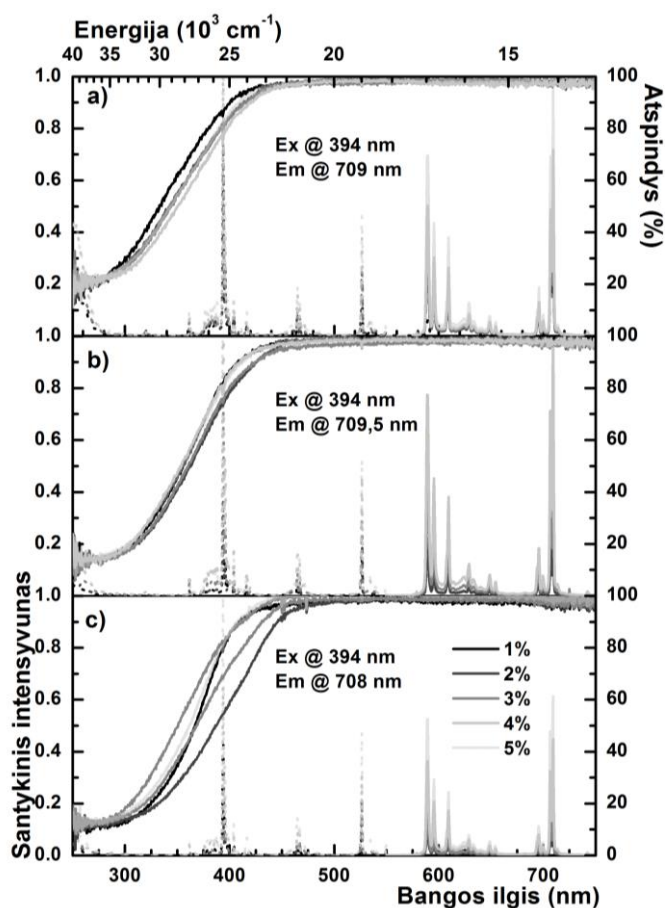
9 paveikslas rodo atspindžio, sužadavimo ir emisijos spektrų priklausomybę nuo cerio koncentracijos itrio aluminio–indžio granate. Kai Ce^{3+} kiekis junginyje yra 3 mol-%, sugerties maksimumas stebimas ties 440 nm bangos ilgiu. Atspindžio minimumas visiškai atitinka sužadavimo spektro juostos maksimumą. Sužadavimo spektras užrašytas kambario temperatūroje 530 nm emisijai. Minėta sužadavimo juosta priklauso $[Xe]4f^1 \rightarrow [Xe]5d^1$ elektronų šuoliams. Sužadintos būsenos elektronai sugrįžta į pradinę būseną, todėl emisijos spektre stebima plati juosta ties 530 nm bangos ilgiu, priskiriama $5d^1 \rightarrow {}^2F_{5/2}$ ir $5d^1 \rightarrow {}^2F_{7/2}$ perėjimams. Emisijos juostos padėtis 9 paveikslo a, b ir c dalyse sutampa su literatūroje minima ceriui būdinga emisija. Įvedant didesnę indžio kiekį, emisijos ar sužadavimo juostų poslinkis nepastebėtas. Tačiau, didinant cerio koncentraciją nuo 1 iki 5 mol-% bei indžio kiekį junginyje, cerio emisija slopinama.



9 pav. Liuminescencinių savybių bei atspindžio spektro priklausomybė nuo cerio bei indžio kiekio junginyje $Y_3Al_5O_{12}$: a) $Y_3Al_{3,5}In_{1,5}O_{12}:1-5\%Ce^{3+}$, b) $Y_3Al_{3,25}In_{1,75}O_{12}:1-5\%Ce^{3+}$ ir c) $Y_3Al_3In_2O_{12}:1-5\%Ce^{3+}$.

3.2.3. $Y_3(Al,In)_5O_{12}:Eu^{3+}$ fosforai

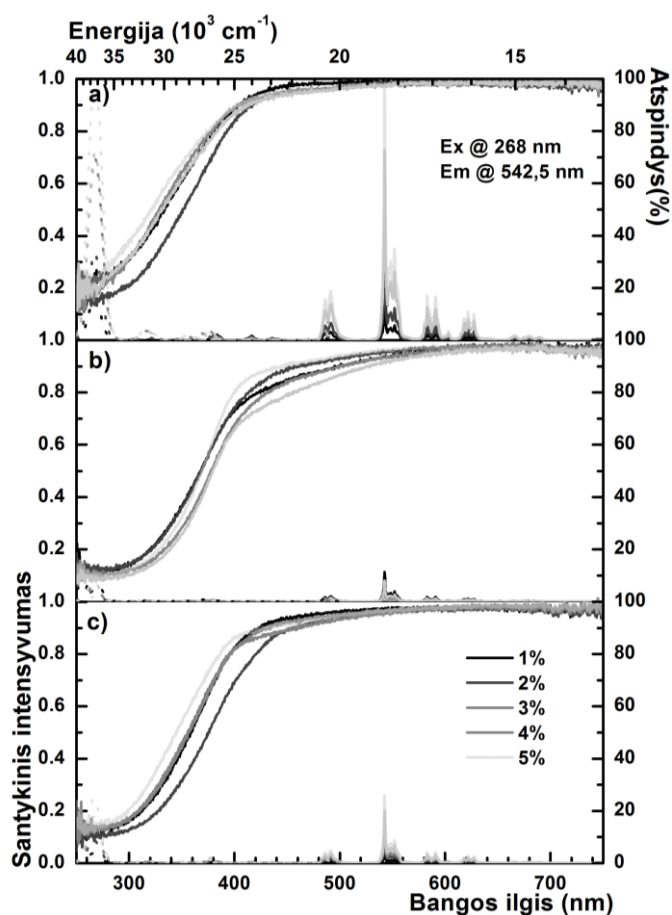
10 paveiksle matome, kad išmatuotas fosforų regimosios šviesos srityje atspindys yra artimas 100%. Tai rodo gerą junginių kokybę. $Y_3Al_{3,5}In_{1,5}O_{12}$, $Y_3Al_{3,25}In_{1,75}O_{12}$ ir $Y_3Al_3In_2O_{12}$ junginių su įvairiais europio kiekiais sužadinimo spektrai buvo matuoti atitinkamai 709 nm, 709,5 nm 708 nm emisijai. Sužadinimo spektro linijos stebimos 360–420, 450–490 ir 520–545 nm srityse dėl ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_3$, ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ ir ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$ elektronų šuolių. 250–280 nm srityje plati sužadinimo juosta priskiriama $Eu^{3+}-O^{2-}$ krūvio pernašai (angl. „charge-transfer band“, CTB). Europiui būdingos emisijos smailės matomos 570–720 nm srityje, atsirandančios dėl ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$ ir ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ elektronų perėjimų. Didėjant indžio kiekiui junginyje, europio emisija silpnėja. Optimali europio koncentracija nepasiekta, nes įvedant europį nuo 1 iki 5 mol-% emisija palaipsniui stiprėja.



10 pav. Liuminescencinių savybių bei atspindžio spektro priklausomybė nuo europio bei indžio kiekio junginyje $Y_3Al_5O_{12}$: a) $Y_3Al_{3,5}In_{1,5}O_{12}:1-5\%Eu^{3+}$, b) $Y_3Al_{3,25}In_{1,75}O_{12}:1-5\%Eu^{3+}$ ir c) $Y_3Al_3In_2O_{12}:1-5\%Eu^{3+}$.

3.2.4. $Y_3(Al,In)_5O_{12}:Tb^{3+}$ fosforai

11 paveiksle matoma, kad 250–400 nm srityje tik ~20% šviesos yra atspindima dėl matricos sugerties. Sužadavimo spektras matuotas 542,5 nm emisijai. Stebimos juostos ties 267 nm ir 317 nm priskiriamos žemo ir aukšto sukinio $[Xe]4f^8 \rightarrow [Xe]4f^75d^1$ elektronų šuoliams. Emisijos smailės stebimos ties 487, 492, 543, 552, 583, 591, 618, 622 ir 628 nm. Iš jų intensyviausia smailė ties 543 nm, atsirandanti dėl $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ perėjimų, išskiria terbio turinčius junginius kaip žalios-gelsvos spalvos fosforus. Didėjant indžio kiekiui junginyje terbio emisija stipriai gesinama.

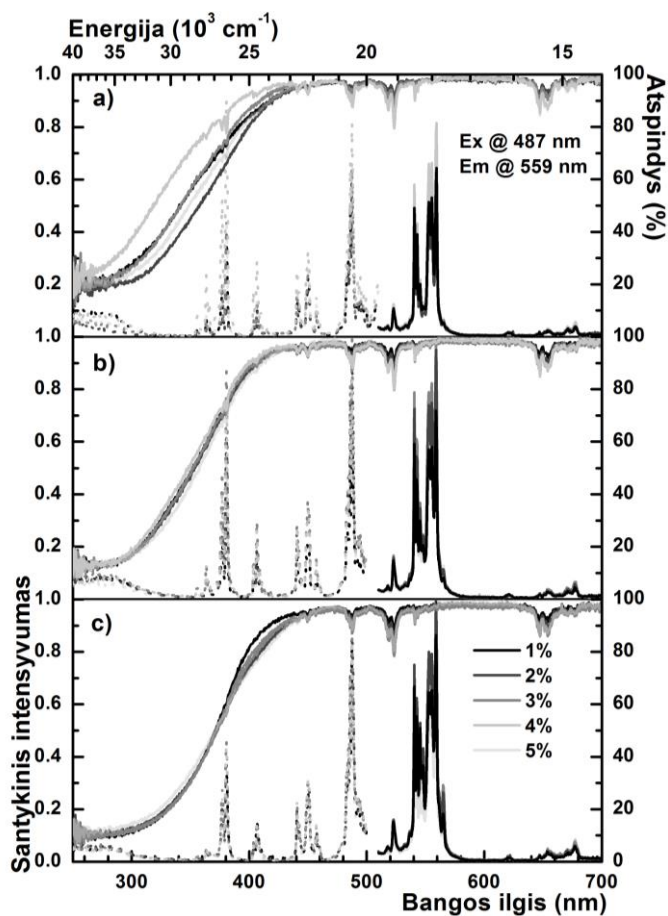


11 pav. Luminescencinių savybių bei atspindžio spektro priklausomybė nuo terbio bei indžio kiekio junginyje $Y_3Al_5O_{12}$: a) $Y_3Al_{3,5}In_{1,5}O_{12}:1-5\% Tb^{3+}$, b) $Y_3Al_{3,25}In_{1,75}O_{12}:1-5\% Tb^{3+}$ ir c) $Y_3Al_3In_2O_{12}:1-5\% Tb^{3+}$.

3.2.5. $Y_3(Al,In)_5O_{12}:Er^{3+}$ fosforai

Kambario temperatūros Er^{3+} sužadavimo spektrai 559 nm emisijai, emisijos spektrai, sužadinti 487 nm bangos ilgio spinduliuote, bei atspindžio spektrai $Y_3(Al,In)_5O_{12}$ matricose pateikiami 12 paveiksle. Aiškiai matoma, jog įvedus didesnę indžio kiekį į $Y_3(Al,In)_5O_{12}:Er^{3+}$ emisijos šiek tiek paitensyvėja. Taip pat smailės, atsirandančios dėl $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ šuolių 530–580 nm srityje, galimai dėl neekvivalentiškų Er^{3+} padėčių junginyje, šiek tiek praplatėja. Mažiau intensyvios emisijos smailės, esančios 515–530 nm ir 640–690 nm srityse, priskiriamos atitinkamai $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ ir $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ šuoliams. Verta pažymėti, kad Er^{3+} jonų emisijos intensyvumas priklauso ne tik nuo indžio kiekio, bet nereguliariai kinta ir nuo lantanoido koncentracijos. Emisijos intensyvumo nenuoseklų kitimą galimai lemia erbio jonų jautrumas pašalinei fazei. Sužadavimo spektro 350–500

nm srityje stebimos smailių grupės, atsirandančios dėl elektronų šuolių iš $^4I_{15/2}$ pradinės būsenos į $G_{9/2}$, $^4G_{11/2}$, $^2H_{9/2}$, $^4F_{5/2}$ ir $^4F_{7/2}$ sužadintas būsenas.

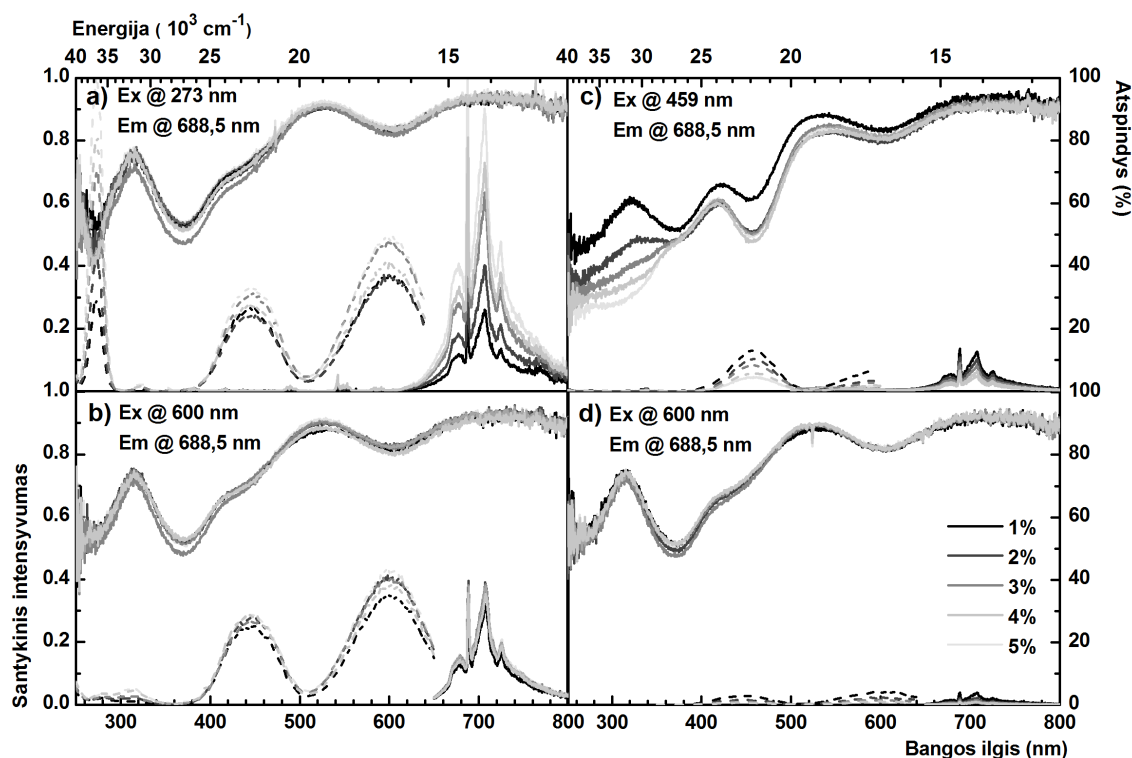


12 pav. Liuminescencinių savybių bei atspindžio spektro priklausomybė nuo erbio bei indžio kiekio junginyje $Y_3Al_5O_{12}$: a) $Y_3Al_{3,5}In_{1,5}O_{12}:1-5\%Er^{3+}$, b) $Y_3Al_{3,25}In_{1,75}O_{12}:1-5\%Er^{3+}$ ir c) $Y_3Al_3In_2O_{12}:1-5\%Er^{3+}$.

3.2.6. $Y_3Al_{4,75}Cr_{0,25}O_{12}:Ln^{3+}$ fosforai

$Y_3Al_{4,75}Cr_{0,25}O_{12}:Ln^{3+}$ fosforų atspindžio spektrus (13 pav.) galima padalinti į dvi sritis. Žalios–raudonos šviesos srityje plati juosta, turinti maksimumą ties ~ 605 nm, yra būdinga visiems $Y_3Al_{4,75}Cr_{0,25}O_{12}:Ln^{3+}$ atspindžio spektrams. Mėlynos–žalios šviesos srityje juosta, turinti maksimumą ties ~ 457 , būdinga tik $Y_3Al_{4,75}Cr_{0,25}O_{12}:Ce^{3+}$ junginiams. 250–420 nm srityje stebima didžiausia medžiagos sugertis. Tik 27–50 % spinduliuotės yra atspindima dėl pačios matricos, kurioje yra cerio ir chromo jonai, sugerties. Visi sužadavimo ir emisijos spektrai buvo normalizuoti, padalinant iš maksimalios sužadavimo arba emisijos spektro vertės. Tai leidžia įvertinti lantanoido poveikį liuminescencinėms

savybėms skirtinguose $Y_3Al_{4,75}Cr_{0,25}O_{12}:Ln^{3+}$ fosforuose. Svarbu paminėti, kad pačių lantanoidų liuminescencija yra praktiškai visiškai užslopinta. Tik Tb^{3+} emisijos užuomazgos stebimos $Y_3Al_{4,75}Cr_{0,25}O_{12}:Tb^{3+}$ emisijos spektruose. Tuo tarpu visuose $Y_3Al_{4,75}Cr_{0,25}O_{12}:Ln^{3+}$ pavyzdžiuose dominuoja Cr^{3+} elektronų šuoliams būdingos juostos ir smailės.



13 pav. Junginių a) $Y_3Al_{4,75}Cr_{0,25}O_{12}: 1-5\% Tb^{3+}$, b) $Y_3Al_{4,75}Cr_{0,25}O_{12}: 1-5\% Eu^{3+}$, c) $Y_3Al_{4,75}Cr_{0,25}O_{12}: 1-5\% Ce^{3+}$ ir d) $Y_3Al_{4,75}Cr_{0,25}O_{12}: 1-5\% Er^{3+}$ liuminescencinių savybių bei atspindžio spektro priklausomybė nuo lantanoido kiekio junginyje.

Sužadavimo spektrai užrašyti 688,5 nm bangos ilgio emisijai. Kiekvienam mėginiui būdingos dvi plačios sužadavimo juostos su maksimumu ties ~ 602 nm ir ~ 446 nm. Jos atsiranda dėl ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$ ir ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1$ elektronų šuolių. Tik $Y_3Al_{4,75}Cr_{0,25}O_{12}:Tb^{3+}$ mėginiai pasižymi papildomomis sužadavimo juostomis ties ~ 267 nm ir ~ 317 nm. Šios plačios sužadavimo juostos, stebimos mėginyje $Y_3Al_{4,75}Cr_{0,25}O_{12}:Ln^{3+}$, idealiai sutampa su Tb^{3+} sužadavimo juostomis, stebėtomis $Y_3(Al,In)_5O_{12}:Tb^{3+}$ junginiuose. Tai yra neabejotinas energijos pernašos iš Tb^{3+} į Cr^{3+} įrodymas. Energijos pernaša tarp Ce^{3+} ir Cr^{3+} taip pat stebima. Junginiuose $Y_3Al_{4,75}Cr_{0,25}O_{12}$, kur dalis itrio pakeista Tb^{3+} , Eu^{3+} ar Er^{3+} , sužadavimo juostų santykis ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1/{}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$ yra >1 . Ir tik $Y_3Al_{4,75}Cr_{0,25}O_{12}:Ce^{3+}$ junginiai pasižymi ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1/{}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$ reikšme <1 . Tai galėtų būti paaiškinama būtent

energijos pernaša tarp Ce^{3+} ir Cr^{3+} jonų, nes šių jonų sužadavimo juostos persikloja (9 ir 13 pav.).

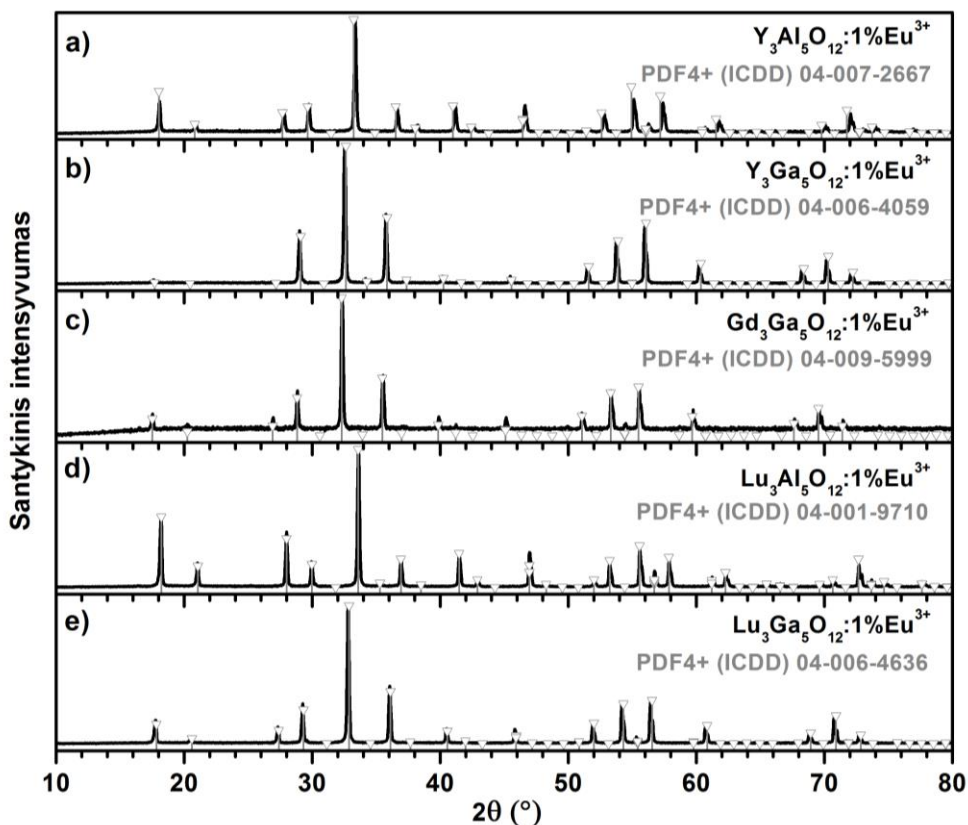
Iš 13 pav. duomenų matoma, kad sužadinus junginius atitinkamai 273, 600, 459 arba 600 nm bangos ilgio spinduliuote, $Y_3Al_{4,75}Cr_{0,25}O_{12}:Ln^{3+}$ ($Ln^{3+} = Tb^{3+}, Eu^{3+}, Ce^{3+}$ arba Er^{3+}) junginiams būdinga emisija yra tolimosios raudonos šviesos srityje. Intensyviausia siaura smailė ties 688,5 nm priskiriama ${}^2E_4 \rightarrow {}^4A_2$ elektronų šuoliams. Jos intensyvumas sumažėja 2,5 karto, jeigu įvestas ne terbis, o europis. $Y_3Al_{4,75}Cr_{0,25}O_{12}:Ce^{3+}$ ir $Y_3Al_{4,75}Cr_{0,25}O_{12}:Er^{3+}$ junginių emisija yra reikšmingai slopinama. Emisijos smailės ties 688,5 nm intensyvumas sumažėja atitinkamai 7,5 ir 25 kartus. Chromo emisija taip pat priklauso ir nuo pačio lantanoido koncentracijos. Stebima, kad kuo didesnė terbio koncentracija junginyje, tuo stipresnė chromo emisija, tačiau $Y_3Al_{4,75}Cr_{0,25}O_{12}:Ce^{3+}$ ir $Y_3Al_{4,75}Cr_{0,25}O_{12}:Er^{3+}$ junginiuose situacija yra priešinga. Pavyzdžiui, jeigu Ln^{3+} koncentracija yra pakeliama nuo 1 iki 5 mol-%, $Y_3Al_{4,75}Cr_{0,25}O_{12}:Tb^{3+}$ junginių smailės ties 688,5 nm intensyvumas padidėja 3,5 karto, o $Y_3Al_{4,75}Cr_{0,25}O_{12}:Ce^{3+}$ ir $Y_3Al_{4,75}Cr_{0,25}O_{12}:Er^{3+}$ junginiuose sumažėja atitinkamai 2,5 ir 5,5 kartų. Y-Eu-Al-Cr-O sistemoje chromo emisija praktiškai nepakinta, t. y. nepriklauso nuo europio koncentracijos.

3.3. Eu^{3+} emisija granato struktūros junginiuose

3.3.1. Europio aplinkos granatuose įtaka ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ elektronų šuoliams

$Y_3Al_5O_{12}$ (YAG), $Y_3Ga_5O_{12}$ (YGG), $Gd_3Ga_5O_{12}$ (GGG), $Lu_3Al_5O_{12}$ (LuAG) ir $Lu_3Ga_5O_{12}$ (LuGG) mėginių, kuriuose 1% itrio pakeista europiu, Rentgeno spindulių difraktogramos pateiktos 14 paveiksle.

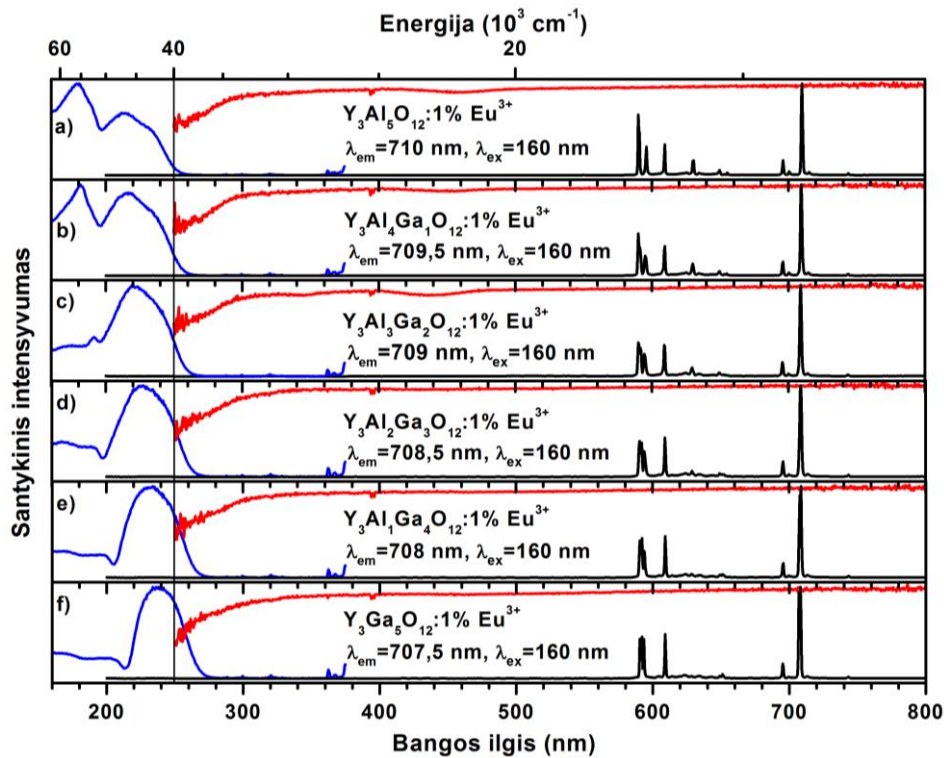
Užrašytų difraktogramų smailės sutampa su granato struktūros medžiagų standartiniais duomenų bazės duomenimis. Taigi, buvo gauti gryni, vienfaziai produktai. Kaip ir buvo tikėtasi, dėl skirtingų Lu, Y ir Gd joninių spindulių dodekaedrinėse padėtyse bei Al ir Ga – tetraedrinėse bei oktaedrinėse padėtyse difraktogramose stebimas smailių poslinkis. Smailių intensyvumas difraktogramose taip pat šiek tiek svyruoja, dėl to kad retųjų žemių metalai bei Al ir Ga skirtingai išsklaido Rentgeno spindulius.



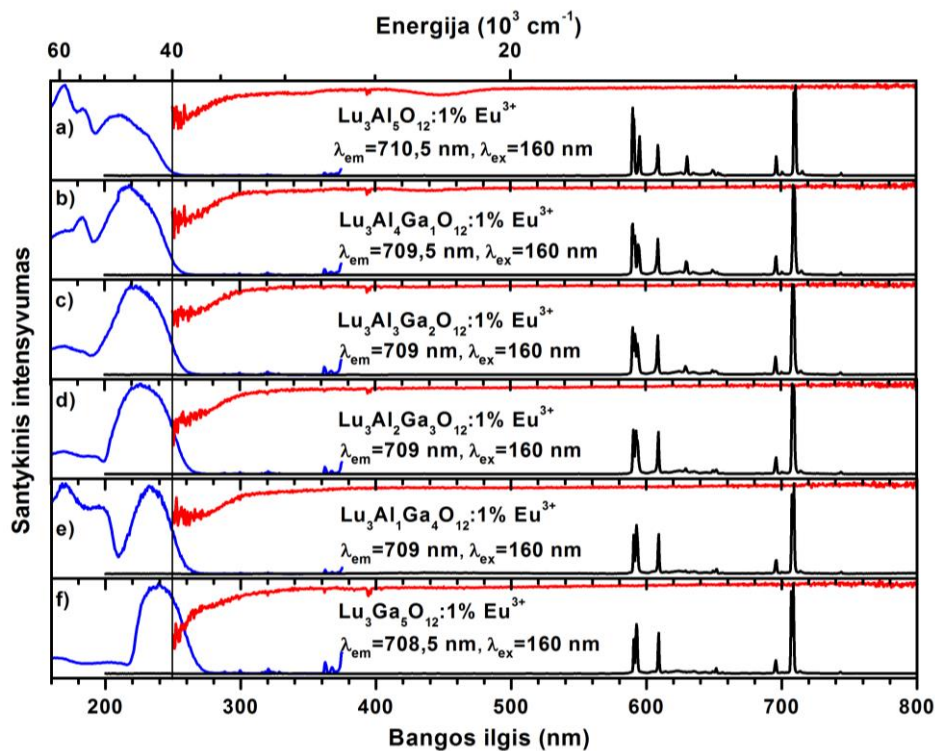
14 pav. YAG, YGG, GGG, LuAG ir LuGG mėginių, atkaitintų ore 4 val. 1500 ar 1400 °C temperatūroje, Rentgeno spindulių difraktogramos.

15, 16 ir 17 paveikslai perteikia YAG-YGG, LuAG-LuGG ir YGG-GGG sistemų atspindžio, sužadavimo ir emisijos spektrus. Atspindžio vertė ilgesnių bangų srityje artima 1. Vėlgi, tai rodo gerą mėginių kokybę. Visiems atspindžio spektrams būdingos absorbcijos smailės 395–397 nm srityje, kurias lemia ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ elektronų šuoliai.

Sužadavimo spektrai ($\lambda_{em} \approx 710$ nm) parodo, kad vyksta krūvio pernaša CT europio jonams UV-C (< 280 nm) srityje. Taip pat akivaizdu, kad CT energija mažėja didinant galio kiekį junginyje. CT poslinkis į ilgesnių bangų sritį galėtų būti siejamas su pailgėjusiu Ln–O ryšiu. Pavyzdžiui, pakeitus visą aliuminį galiu YAG'e, vidutinis Y–O ryšio ilgis padidėja nuo 2,371 iki 2,390 Å, o gerai žinoma, kad CT energija mažėja pailgėjus vidutiniam atstumui nuo katijonų iki aplink esančių anijonų. CT poslinkis stebimas ir YAG – YGG bei LuAG – LuGG sistemose. Tačiau dėl panašaus ilgio Y^{3+} ir Gd^{3+} joninių spindulių tai negalioja YGG – GGG sistemai. Be CT juostos junginių, turinčių Gd^{3+} jonų, sužadavimo spektre stebimos linijos ties 275 ir 310 nm. Šios smailės priskiriamos gadolinio jonų elektronų ${}^8S_{7/2} \rightarrow {}^6I_J$ ir ${}^8S_{7/2} \rightarrow {}^6P_J$ šuoliams, ir yra aiškus įrodymas, kad vyksta $Gd^{3+} \rightarrow Eu^{3+}$ energijos pernaša.



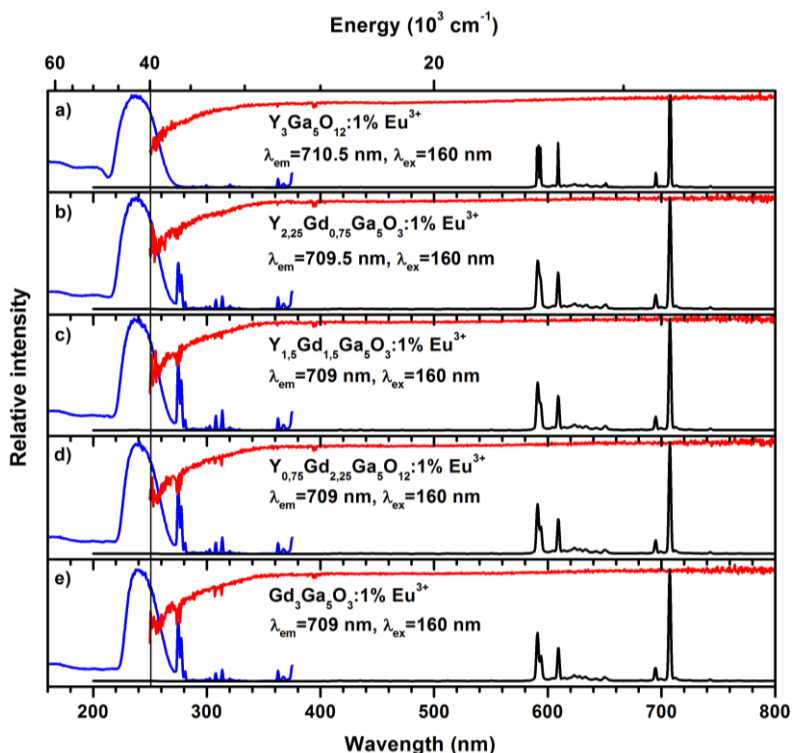
15 pav. YAG–YGG sistemos atspindžio, sužadavimo ir emisijos spektrai.



16 pav. LuAG–LuGG sistemos atspindžio, sužadavimo ir emisijos spektrai.

Visi emisijos spektrai sužadinti 160 nm bangos ilgio spinduliuote bei pakoreguoti prietaiso kalibraciniu failu. Emisijos spektre stebimos trys pagrindinės smailių grupės 585–600, 610–625 ir 680–720 nm srityse, atsirandančios dėl europio jono elektronų

${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ šuolių. Stipriausia emisija stebima 680–720 nm srityje dėl Eu^{3+} elektronų ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ perėjimų.



17 pav. YGG–GGG sistemos atspindžio, sužadavimo ir emisijos spektrai.

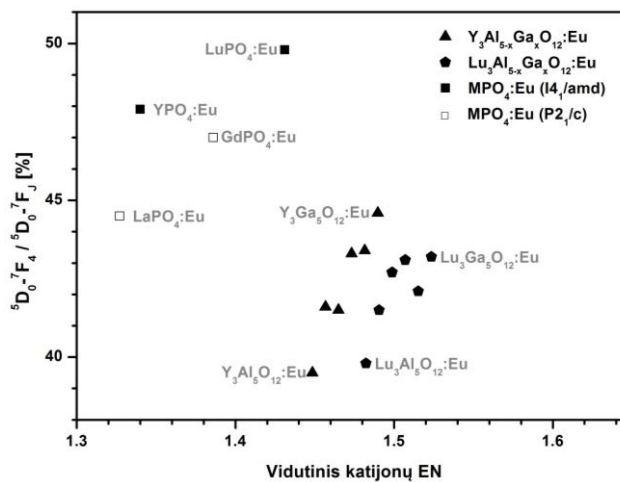
Emisijos spektrai normalizuoti iki vieneto. Įvedant didesnę kiekį Ga elektronų ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ perėjimų intensyvumas mažėja nepriklausomai, koks jonas užėmęs dodekaedrinę padėtį. Elektronų ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ perėjimai šiek suintensyvėja. Be to, junginių be Ga^{3+} jonų emisijos smailės siauros, tačiau praplatėja ir susilieja, jeigu įvedamas į sudėtinį galis. Matyt, tas vyksta dėl neekvivalentiškų Eu^{3+} padėčių.

3 lentelėje pateiktos vidutinės katijonų elektrinio neigiamumo (EN-all) reikšmės, vidutinės katijonų, esančių tetraedrinėse ir oktaedrinėse padėtyse, elektrinio neigiamumo reikšmės (EN-oct-tetr), absorbcija ties 254 nm bangos ilgiu (Abs.), šviesinis efektyvumas (LE) ir procentinė elektronų ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ šuolių (680–720 nm srities integralas) dalis lyginant su visais europio elektronų šuoliais (570 – 720 nm srities integralas) (Em_4).

3 lentelė. Susintetintų junginių apibūdinimas.

Junginys	EN-all	EN-oct-tetr	Abs. [%]	LE [lm/W]	Em ₄ [%]
Y ₃ Al ₅ O ₁₂ : 1% Eu ³⁺	1,45	1,51	39	372	39,5
Y ₃ Al ₄ Ga ₁ O ₁₂ : 1% Eu ³⁺	1,46	1,53	51	354	41,6
Y ₃ Al ₃ Ga ₂ O ₁₂ : 1% Eu ³⁺	1,46	1,54	48	355	41,5
Y ₃ Al ₂ Ga ₃ O ₁₂ : 1% Eu ³⁺	1,47	1,55	48	352	43,3
Y ₃ Al ₁ Ga ₄ O ₁₂ : 1% Eu ³⁺	1,48	1,57	30	353	43,4
Y ₃ Ga ₅ O ₁₂ : 1% Eu ³⁺	1,49	1,58	59	353	44,6
Lu ₃ Al ₅ O ₁₂ : 1% Eu ³⁺	1,48	1,51	29	356	39,8
Lu ₃ Al ₄ Ga ₁ O ₁₂ : 1% Eu ³⁺	1,49	1,53	34	342	41,5
Lu ₃ Al ₃ Ga ₂ O ₁₂ : 1% Eu ³⁺	1,50	1,54	47	351	42,7
Lu ₃ Al ₂ Ga ₃ O ₁₂ : 1% Eu ³⁺	1,51	1,55	39	352	43,1
Lu ₃ Al ₁ Ga ₄ O ₁₂ : 1% Eu ³⁺	1,52	1,57	41	311	42,1
Lu ₃ Ga ₅ O ₁₂ : 1% Eu ³⁺	1,52	1,58	65	373	43,2
Y _{2,25} Gd _{0,75} Ga ₅ O ₁₂ : 1% Eu ³⁺	1,49	1,58	50	362	43,0
Y _{1,5} Gd _{1,5} Ga ₅ O ₁₂ : 1% Eu ³⁺	1,50	1,58	46	361	43,3
Y _{0,75} Gd _{2,25} Ga ₅ O ₁₂ : 1% Eu ³⁺	1,50	1,58	52	361	42,2
Gd ₃ Ga ₅ O ₁₂ : 1% Eu ³⁺	1,51	1,58	58	359	42,9
YPO ₄ : 1% Eu ³⁺	1,340	-	10	336	47,9
LaPO ₄ : 1% Eu ³⁺	1,327	-	65	371	44,5
GdPO ₄ : 1% Eu ³⁺	1,386	-	16	387	47,0
LuPO ₄ : 1% Eu ³⁺	1,431	-	33	354	49,8

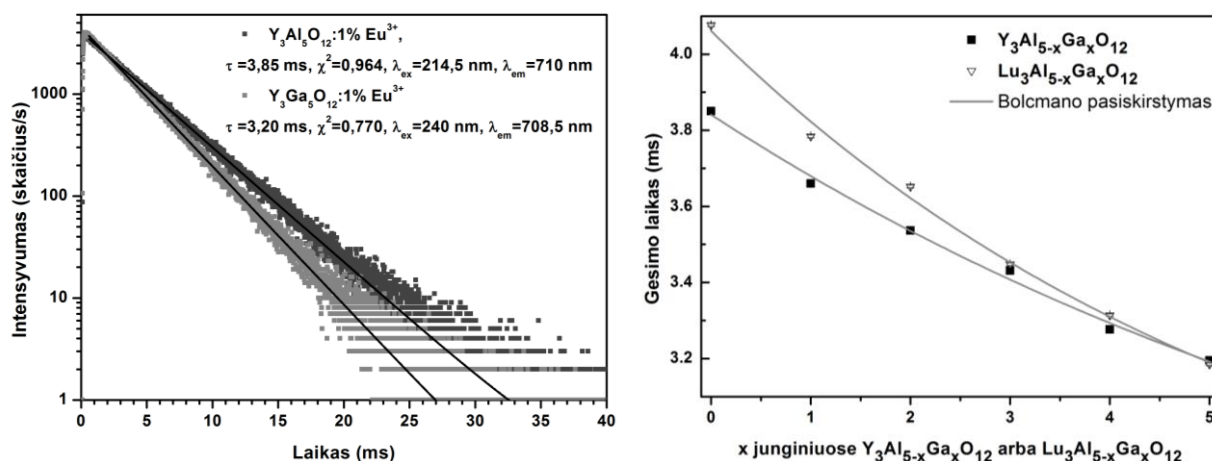
Pateikti duomenys rodo, kad lyginant su visais europio elektronų šuoliais, elektronų $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ perėjimų skaičius išauga kai padidėja vidutinė katijonų EN reikšmė. Ši tendencija grafiškai pavaizduota 18 paveiksle.



18 pav. $^5D_0 \rightarrow ^7F_4 / ^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ santykio priklausomybė nuo vidutinio katijonų elektrinio neigiamumo matricoje.

Literatūroje teigiama, kad kuo labiau europio padėtis poliarizuota, tuo labiau mažėja elektronų $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ ir $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ perėjimų smailių intensyvumas, ir didėja elektronų $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ perėjimų intensyvumas. Taigi, elektronų $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ perėjimo smailė intensyvėja augant vidutinei EN reikšmei, nes Eu^{3+} jono aplinka yra mažiau poliarizuota.

19 paveiksle pateiktos YAG:Eu³⁺ ir YGG:Eu³⁺ gesimo kreivės bei gesimo laiko priklausomybė nuo x junginiuose Y₃Al_{5-x}Ga_xO₁₂:1%Eu³⁺ ar Lu₃Al_{5-x}Ga_xO₁₂:1%Eu³⁺. Aiškiai matoma, jog gesimo laikas sutrumpėja įvedant galį vietoje aliuminio. Tai būtų galima sieti vėlgi su aktyvatoriaus aplinkos poliarizacija: kuo labiau poliarizuota padėtis, tuo trumpesnė gesimo trukmė. Apibendrinant galima teigti, kad dėl ilgos gyvavimo trukmės (ms) bei išreikštos tolimosios raudonos spalvos emisijos, europiu legiruoti granatai yra perspektyvios medžiagos taikymui optiniam vaizdavimui medicinoje.



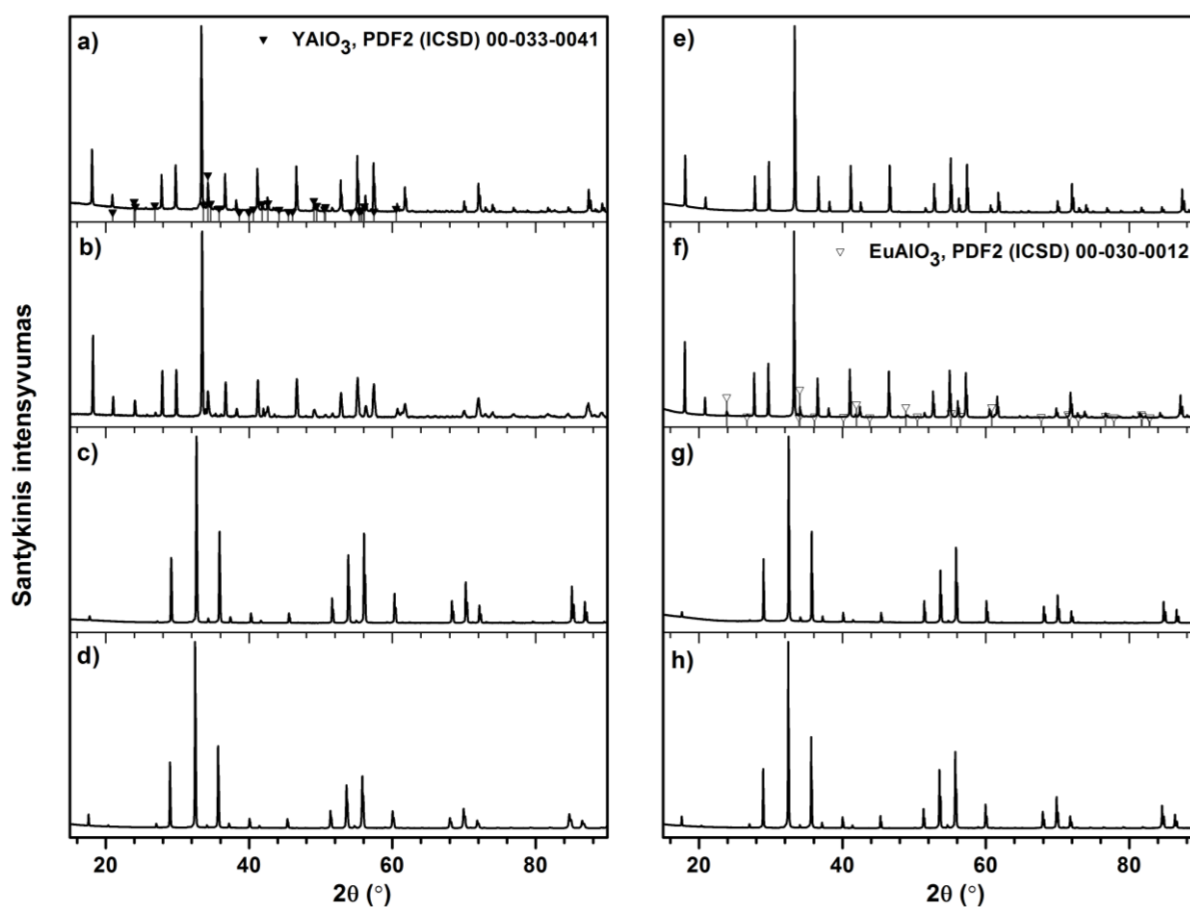
19 pav. YAG:Eu³⁺ ir YGG:Eu³⁺ gesimo kreivės (kairėje) bei gesimo laiko priklausomybė nuo junginio cheminės sudėties (dešinėje).

3.3.2. Europiu legiruotų YAG, YGG ir Y₃(Al,In)₅O₁₂ kristalų auginimas bei liuminescencinių savybių tyrimas

Pradiniai junginių YAG:5%Eu³⁺, YAG:30%Eu³⁺, YGG:5%Eu³⁺, YGG:30%Eu³⁺ ir Y₃Al_{4,5}In_{0,5}O₁₂:5%Eu³⁺ milteliai kristalų auginimui buvo susintetinti kietfazės reakcijos metodu. Rentgeno spindulių difraktogramos (20 pav. a, b, c ir d dalys) rodo, kad YAG:5%Eu³⁺ ir YAG:30%Eu³⁺ junginių milteliai iškaitinti netgi 1500–1550 °C temperatūroje turi perovskito struktūros itrio aluminato priemaišų. YGG:5%Eu³⁺ ir YGG:30%Eu³⁺ miltelių difraktogramų smailės priskiriamos tik granato fazei. Šie milteliai buvo naudoti kristalų auginimui keliaujančio lydalo slankioje zonoje metodu.

YAG:5%Eu³⁺, YGG:5%Eu³⁺ ir YGG:30%Eu³⁺ kristalai auginti gryno argono atmosferoje, o YAG:30%Eu³⁺ kristalo auginimo atmosferoje buvo 1% deguonies.

Verta paminėti, kad Y₃Al_{4.5}In_{0.5}O₁₂ kristalo užauginti nepavyko. Pradiniai milteliai, sintetinti kietafazės reakcijos metodu, turėjo YAlO₃, Y₄Al₂O₉ ir kitų mišrių metalų oksidų priemaišų. Auginant kristalą dėl indžio oksido garavimo nepavyko surasti/palaikyti optimalių auginimo sąlygų. Gautas polikristalinis įvairių fazių mišinys. Įdomu tai, kad literatūroje pateikiami duomenys, jog būtent keliaujančio lydalo slankioje zonoje metodu buvo sėkmingai užaugintas Gd₃In₂Ga₃O₁₂ granatas.



20 pav. Pradinių miltelių, iškaitintų 1500 °C temperatūroje (a) YAG:5%Eu³⁺, b) YAG:30%Eu³⁺, c) YGG:5%Eu³⁺ bei d) YGG:30%Eu³⁺) ir sutrintų kristalų (e) YAG:5%Eu³⁺, f) YAG:30%Eu³⁺, g) YGG:5%Eu³⁺ bei h) YGG:30%Eu³⁺) Rentgeno spindulių difraktogramos.

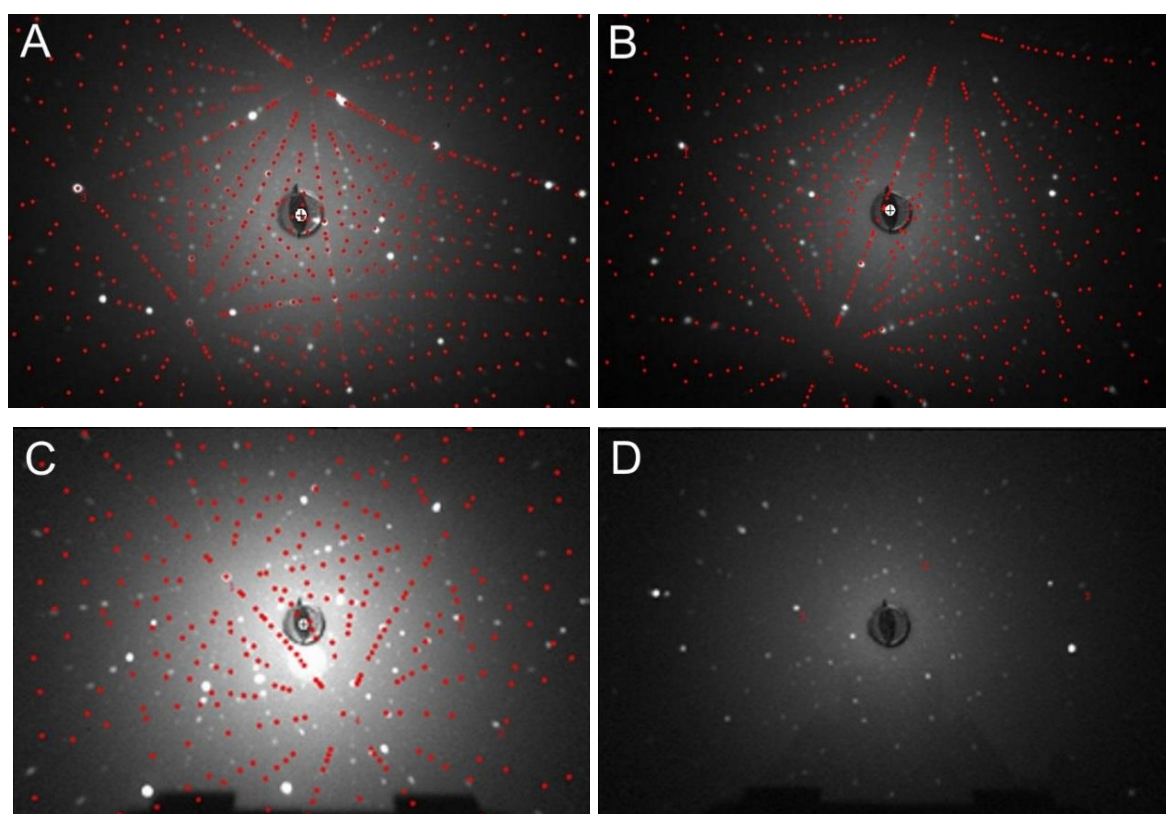
Sutrintų kristalų difraktogramos (20 pav. e, f, g ir h dalys) parodė, kad užauginti vienfaziai YAG:5%Eu³⁺, YGG:5%Eu³⁺ ir YGG:30%Eu³⁺ kristalai. Tačiau YAG:30%Eu³⁺ kristalas turi (Y,Eu)AlO₃ priemaišą.

4 lentelėje pateiktos kristalų auginimo sąlygos ir gauti produktai. Rezultatai leidžia numanyti, kad YAG:30%Eu³⁺ kristalo auginimui nebuvo rastos optimalios sąlygos.

4 lentelė. Užaugintų kristalų fazinė sudėtis ir auginimo sąlygos.

Kristalas	Auginimo atmosfera	Fazinės sudėtis
YAG:5%Eu ³⁺	100% Ar	Granatas
YAG:5%Eu ³⁺	80% Ar ir 20% O ₂	Granatas
YAG:30%Eu ³⁺	100% O ₂	Granatas ir (Y,Eu)AlO ₃
YAG:30%Eu ³⁺	99% Ar ir 1% O ₂	Granatas ir (Y,Eu)AlO ₃
YGG:5%Eu ³⁺	100% Ar	Granatas
YGG:30%Eu ³⁺	100% Ar	Granatas

Laue Rentgeno spindulių difrakcija buvo naudota įvertinti kristalų kokybę. Jeigu imituojamas modelis sutampa su Laue difraktograma, tai rodo jog yra identifikuojama kiekviena plokštuma. Toks kristalas laikomas aukštos kokybės. Laue difraktogramos yra pateikiamos 21 paveiksle.



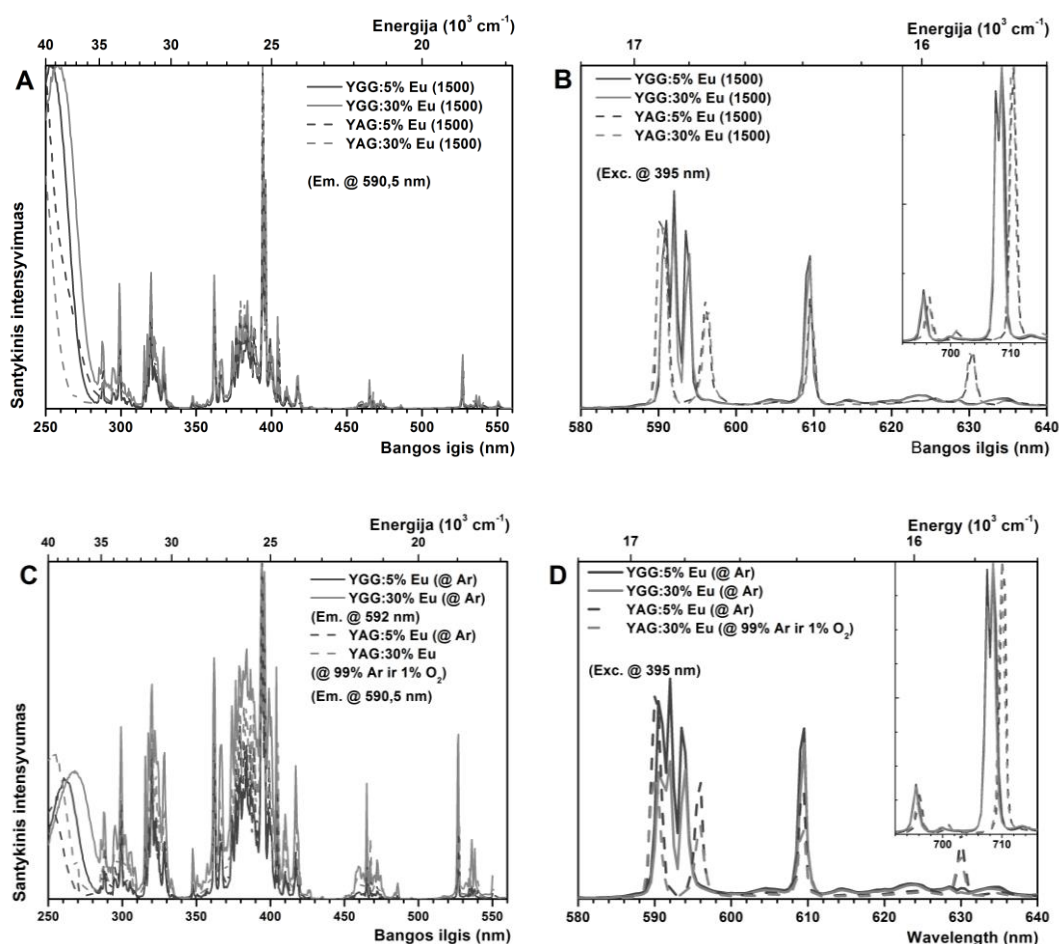
21 pav. Kristalų Laue difraktogramos: (A) YAG:5%Eu³⁺, (B) YAG:30%Eu³⁺, (C) YGG:5%Eu³⁺ ir (D) YGG:30%Eu³⁺. Raudoni taškai priskiriami imituojamai granato struktūros Laue difraktogramai.

Akivaizdu, kad 21 paveikslo A dalyje eksperimentiškai gautos ir imituojamos difraktogramos taškai sutampa. Tai rodo aukštą YAG:5%Eu³⁺ kristalo kokybę.

YAG:30%Eu³⁺ kristalo difraktogramoje, lyginant su imituojama struktūra, yra stebimi keli papildomi taškai (plokštumos). Jų atsiradimą, galimai, lemia esanti pašalinė fazė. Laue Rentgeno difraktogramos parodė, kad YGG:5%Eu³⁺ ir YGG:30%Eu³⁺ kristalai (21 paveikslo C ir D dalys) turi daug defektų. Imituojamos Laue difraktogramos ir eksperimentiškai gautos YGG:5%Eu³⁺ Laue difraktogramos plokštumų taškai nesutampa, o aukštos simetrijos taškai YGG:30%Eu³⁺ Laue difraktogramoje apskritai nebuvo atpažinti.

Liuminescencinės europiu legiruotų kristalų savybės pateikiamos 22 paveiksle. Sužadinimo spektre stebima smailių grupė su maksimumu ties 394 nm (elektronų ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ šuoliai). Smailių maksimumui ties 527, 465, 362, 347,5 ir 320 nm atitinkamai priskiriami elektronų ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$, ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$, ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_4$, ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_{10}$ ir ${}^7F_0 \rightarrow {}^5H_6$ šuoliams. Tuo tarpu smailės, esančios 370-390 nm srityje, atitinka elektronų ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_{6,7,8}$ ir ${}^7F_0 \rightarrow {}^5G_{2,4,5,6}$ šuolius. Stebima, kad elektronų f – f šuolių skaičius išauga padidinus europio koncentraciją junginyje. Sužadinimo spektre stebima dar viena plati sužadinimo juosta UVC srityje, atsirandanti dėl Eu³⁺ ir O²⁻ krūvio pernašos (CTB). Padidėjus kristalinės gardelės tūriui stebimas CTB poslinkis į ilgesnių bangų sritį, rodantis, jog sumažėjo aktyvatoriaus ir jį supančių anijonų sąveika. Galiausiai, milteliai turi didelį paviršiaus plotą, todėl CTB yra labai intensyvi miltelių sužadinimo spektre. Tačiau kristaluose jos intensyvumas sumažėja 2,3 – 3,7 kartus.

Emisijos spektrai parodo, kad tiek milteliams, tiek kristalams būdinga emisija ties 590,5 arba 592 nm, 609,5 nm ir 710 arba 708,5 nm, atitinkamai priskiriamos elektronų $D_0 \rightarrow {}^7F_1$, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ ir ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ šuoliams. Šie šuoliai skirstomi į magnetinius dipolinius šuolius (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{1,3}$), kurie yra leidžiami, bei elektrinius dipolinius šuolius (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{0,2,4}$), kurie yra draudžiami. Dažniausiai Eu³⁺ jonai užima padėtis, kurios nėra inversijos centrai, todėl elektriniai dipoliniai šuoliai tampa dalinai leidžiamais. Taigi, jeigu Eu³⁺ jonas užima padėtis, kurios yra inversijos centrai, tuomet ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ šuoliai santykinai stiprūs, o ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ emisija turėtų būti labai silpna. Ir atvirkščiai, kuo labiau deformuota aktyvatoriaus padėtis, tuo mažiau simetriška aplinka, tuo stiprėja ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ emisija.



22 pav. Pradinių granatų miltelių (A ir B) bei kristalų (C ir D) sužadinimo bei emisijos spektrai.

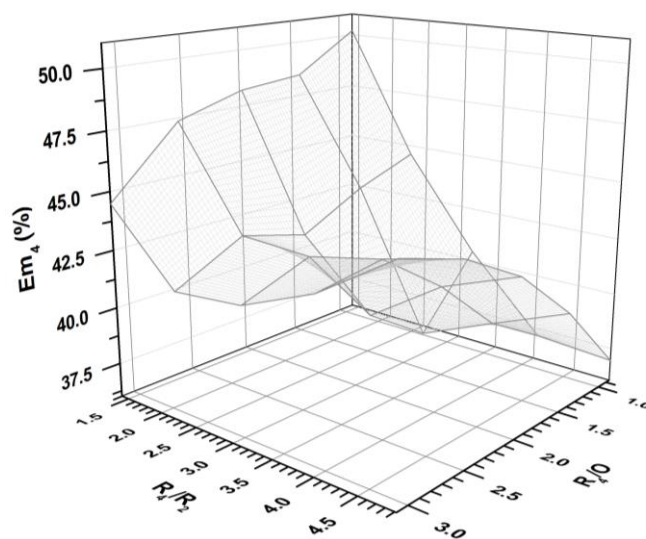
5 lentelėje pateikiamas raudonos emisijos intensyvumo ties 610 nm santykis su oranžinės emisijos intensyvumu ties 591 nm (R_2/O) ir procentinė dalis elektronų $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ šuolių (680–720 nm srities integralas) lyginant su visais europio elektronų šuoliais (570–720 nm srities integralas) (Em_4).

5 lentelė. Europiu legiruotų miltelių ir kristalų emisija sužadinus 394 nm spinduliuote.

Mėginys	R_2/O	Em_4 [%]
YAG:5%Eu ³⁺ (1500 °C)	0,59	38,1%
YAG:5%Eu ³⁺ (@ 100% Ar)	0,52	36,9%
YAG:30%Eu ³⁺ (1500 °C)	0,55	39,8%
YAG:30%Eu ³⁺ (@ 99% Ar ir 1% O ₂)	0,56	44,7%
YGG:5%Eu ³⁺ (1500 °C)	0,70	40,4%
YGG:5%Eu ³⁺ (@ 100% Ar)	0,77	37,7%
YGG:30%Eu ³⁺ (1500 °C)	0,84	41,7%
YGG:30%Eu ³⁺ (@ 100% Ar)	1,13	42,6%

Miltelių paviršiaus plotas gana didelis, paviršiuje padidėja netvarkos laipsnis, tai turėtų lemti sąlyginai mažesnę Eu^{3+} simetriją. Sumažėjusi simetrija turėtų lemti didesnes R_2/O reikšmes milteliuose nei kristaluose. Tačiau eksperimentiškai gautas raudonos-oranžinės emisijos santykis didesnis milteliuose nei kristale tik YAG:5\%Eu^{3+} mėginiuose. Iš YAG:30\%Eu^{3+} miltelių išauginus kristalą, R_2/O vertė netgi šiek tiek pakyla. Vėlgi, tam įtakos gali turėti mėginyje esančios priemaišos. Europiu legiruotų itrio galio granatų R_2/O padidėja smarkiau. Šie skaičiavimai patvirtina Laue difraktogramų duomenis, kurios parodė, kad YGG:Eu kristalai turi daug defektų.

Procentinė dalis elektronų ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$ šuolių lyginant su visais europio jonų elektronų šuoliais parodė, jog 5 mol-% legiruotų YAG ir YGG miltelių emisija yra labiau raudona nei kristalų. Tačiau jeigu koncentracija pakeliama iki 30 mol-%, tuomet kristalų emisija tampa raudonesnė nei miltelių. Taip yra dėl to, jog skiriasi optimali europio koncentracija milteliams ir kristalams. Šiame darbe optimalios europio koncentracijos milteliams ir kristalams nebuvo tyrinėtos.



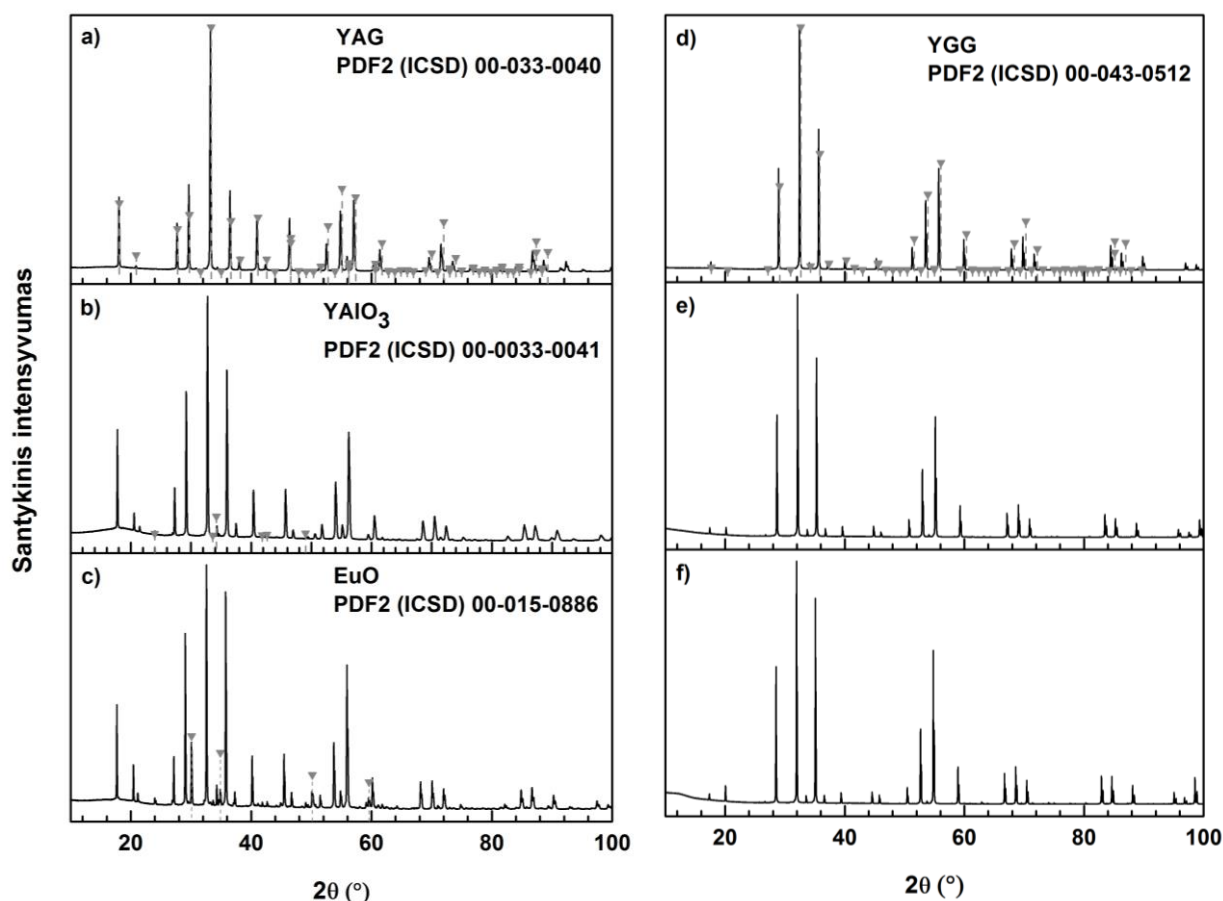
23 pav. E_{m_4} priklausomybė nuo R_4/R_2 ir R_4/O .

23 paveiksle vaizduojama E_{m_4} priklausomybė nuo R_4/R_2 ir R_4/O . Kur R_4/R_2 yra raudonos šviesos ties ~ 710 nm ir oranžinės šviesos ties 591 nm santykis, R_4/O yra raudonos šviesos ties ~ 710 nm ir raudonos šviesos ties 610 nm santykis. Rezultatai parodė, kad mažas intensyvumas elektronų ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ ir ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ šuolių lyginant su elektronų ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$ šuoliais negarantuoja aukštos E_{m_4} vertės. Reikalinga detalesnė junginių

struktūros analizė, nes aukščiausia Em_4 vertė gaunama, kai visi trys elektronų $^5D_0 \rightarrow ^7F_{1,2,4}$ šuoliai yra santykinai labai intensyvūs.

3.3.3. Struktūros ir liuminescencinių savybių sąsaja

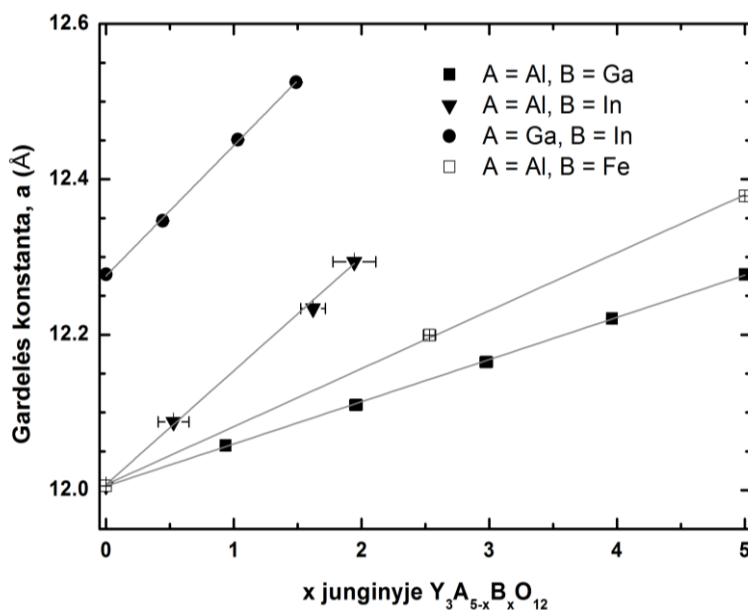
Europiu legiruoti Y-Al-Ga-O sistemos junginiai, aprašyti 3.3.2. dalyje, bei naujai susintetinti 8 junginiai ($Y_3Al_{5-x}In_xO_{12}:1\%Eu^{3+}$ ir $Y_3Ga_{5-x}In_xO_{12}:1\%Eu^{3+}$ ($x = 0,5, 1,25$ ir $1,75$), YIG bei $Y_3Al_{2.5}Fe_{2.5}O_{12}$) pasirinkti aptarti galimam ryšiui tarp junginių struktūros ir stebimos emisijos. 24 paveikslo difraktogramos parodo, kad vienfazis $Y_3Al_{5-x}In_xO_{12}:1\%Eu^{3+}$ granatas gaunamas, tik kai $x = 0,5$. Įvedus didesnę indžio kiekį stebimos pašalinės $YAlO_3$ ir/arba EuO fazės. Y-Ga-In-O sistemoje gauti visi vienfaziai produktai. YIG ir $Y_3Al_{2.5}Fe_{2.5}O_{12}$ difraktogramos nepateiktos, tačiau jos patvirtino, jog buvo gauti vienfaziai sintezių produktai.



24 pav. Rentgeno spindulių difraktogramos: $Y_3Al_{5-x}In_xO_{12}:1\%Eu^{3+}$ ($x = 0,5$ (a), $1,25$ (b) ir $1,75$ (c)) bei $Y_3Ga_{5-x}In_xO_{12}:1\%Eu^{3+}$ ($x = 0,5$ (d), $1,25$ (e) ir $1,75$ (f)).

Fullprof programa buvo atliekama neutronų difrakcijos duomenų (1,8857 Å ir 1,49369 Å) Rietveldo analizė. Granato struktūrai būdingos smailės buvo priskirtos Ia3d erdvinei grupei. Į medžiagų laikiklio poveikį rezultatams taip pat buvo atsižvelgta: vanadžio atspindžio smailės priskirtos Im3m erdvinei grupei. Smailių pavidalui apibūdinti naudota Thompson-Cox-Hastings pseudo-Voigt funkcija. Paskutinio ciklo metu buvo patikslinami iš viso 52-55 kintamieji: mastelio, poslinkio ir skaidrumo veiksniai, 12 daugianarių fono taškų, trys laisvosios deguonies koordinatės, trumpesnis neutronų bangos ilgis, nulinis taškas, trys parametrai smailės pločio pusėje aukščio, kristalinės gardelės parametras, vienas pavidalo parametras ir keturi anizotropiniai terminiai parametrai. Papildomai patikslintas 24d ir 16a padėčių mišriuose metalų granatuose užimtumas. Svarbu paminėti, kad europis stipriai absorbuoja neutronus, todėl buvo nustatytas jo pastovus kiekis (0,03).

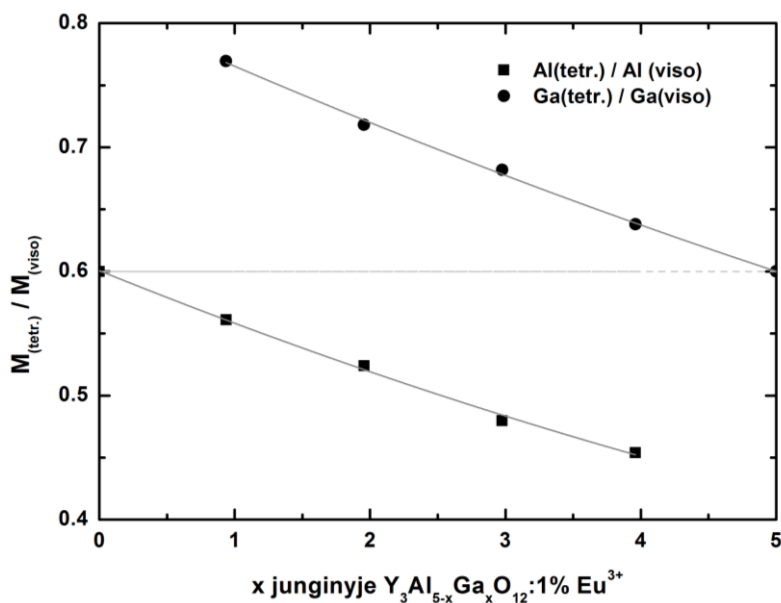
25 paveikslas parodo kristalinės gardelės parametro a priklausomybę nuo junginio cheminės sudėties. Visi junginiai tenkina Vegardo dėsnį, kuris teigia, kad kristalinės gardelės parametras kinta tiesiškai nuo jų sudarančių elementų koncentracijos.



25 pav. $Y_3A_{5-x}B_xO_{12}$ junginių kristalinės gardelės parametro a priklausomybė nuo cheminės sudėties (x).

Remiantis bendrąja granatų formule $\{Y\}_3[A_{1-p}B_p]_2(A_{3-x+2p/3}B_{(x-2p)/3})_3O_{12}$, frakcinis parametras f_{Ga} , parodantis Ga jonų tetraedrinės padėčių pasirinkimo laipsnį, apibrėžiamas formule: $f_{Ga} = 1 - (2p/x)$. Jeigu $f_{Ga} = 0,6$ ($p = 2x$), tuomet katijonai pasiskirsto

tolygiai oktaedrinėse ir tetraedrinėse padėtyse, nes jų santykis yra lygus 2:3. f_{Ga} vertė yra daug didesnė nei 0,6 YAG–YGG sistemoje. Tai rodo, jog galis pasirinktinai užima tetraedrinės padėtis. 26 paveiksle aiškiai matoma, kad kuo didesnė laisvė pasirinkti užimamas padėtis, tuo daugiau tetraedrinėse padėtyse yra galio jonų.



26 pav. Al^{3+} ir Ga^{3+} jonų pasiskirstymas tetraedrinėse ir oktaedrinėse padėtyse.

Geležis pasirinktinai užima oktaedrinės padėtis YAG–YIG sistemoje, o indis – tik oktaedrinės padėtis YAG–YAlInG ir YGG–YGIInG sistemose. Apskaičiuotos junginių formulės, atskleidžiančios katijonų pasirinkimą tetraedrinėse ir oktaedrinėse padėtyse pateikiamos 6 lentelėje.

Verta pažymėti, kad Y–Eu–Al–Ga–O ir Y–Al–Fe–O sistemoms apskaičiuota cheminė sudėtis sutampa su pradiniais stochiometriniais medžiagų kiekiais. Tačiau mėginiuose, turinčiuose indžio, gauti gana dideli neatitikimai tarp teorinės ir praktiškai gautos cheminės sudėties. Y–Eu–Al–In–O sistemoje neatitikimas galėjo atsirasti dėl esančių šalutinių fazių, kurios lėmė skirtingą aliuminio ir indžio stochiometrinį santykį gautame granate. Itrio galio-indžio granatų neatitikimą tarp teorinės ir praktinės cheminės sudėties paaiškinti sunku, nes Rentgeno spindulių difraktogramose buvo identifikuotos visos smailės.

6 lentelė. Sintetintas junginys ir apskaičiuota formulė.

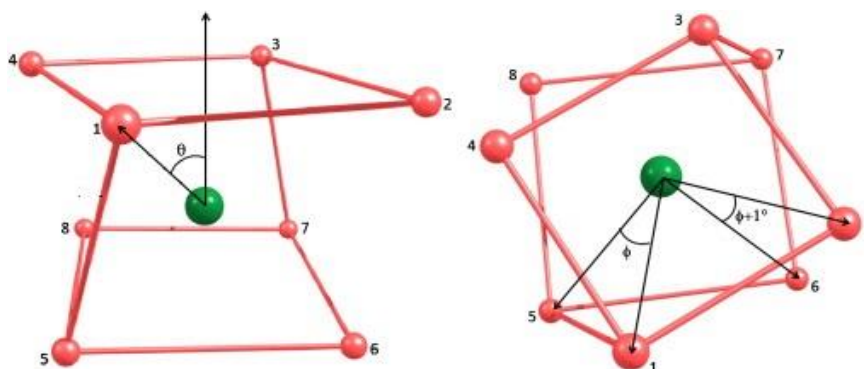
$Y_{3-y}Eu_yA_{5-x}B_xO_{12}$	X	Apskaičiuotas x	Apskaičiuota formulė
A = Al	0	-	$Y_{2,97}Eu_{0,03}Al_2Al_3O_{12}$
A = Al, B = Ga	1	0,94(5)	$Y_{2,97}Eu_{0,03}(Al_{0,89}Ga_{0,11})_2[Al_{0,76}Ga_{0,24}]_3O_{12}$
A = Al, B = Ga	2	1,95(5)	$Y_{2,97}Eu_{0,03}(Al_{0,72}Ga_{0,28})_2[Al_{0,53}Ga_{0,47}]_3O_{12}$
A = Al, B = Ga	3	2,97(5)	$Y_{2,97}Eu_{0,03}(Al_{0,53}Ga_{0,47})_2[Al_{0,32}Ga_{0,68}]_3O_{12}$
A = Al, B = Ga	4	3,97(4)	$Y_{2,97}Eu_{0,03}(Al_{0,28}Ga_{0,72})_2[Al_{0,16}Ga_{0,84}]_3O_{12}$
B = Ga	5	-	$Y_{2,97}Eu_{0,03}Ga_3Ga_2O_{12}$
A = Al, B = In	0,5	0,53(12)	$Y_{2,97}Eu_{0,03}(Al_{0,71}In_{0,26})_2[Al]_3O_{12}$
A = Al, B = In	1,25	1,62(10)	$Y_{2,97}Eu_{0,03}(Al_{0,19}In_{0,81})_2[Al]_3O_{12}$
A = Al, B = In	1,75	1,94(17)	$Y_{2,97}Eu_{0,03}(Al_{0,03}In_{0,97})_2[Al]_3O_{12}$
A = Ga, B = In	0,5	0,44(2)	$Y_{2,97}Eu_{0,03}(Ga_{0,78}In_{0,22})_2[Ga]_3O_{12}$
A = Ga, B = In	1,25	1,03(2)	$Y_{2,97}Eu_{0,03}(Ga_{0,49}In_{0,51})_2[Ga]_3O_{12}$
A = Ga, B = In	1,75	1,49(2)	$Y_{2,97}Eu_{0,03}(Ga_{0,26}In_{0,74})_2[Ga]_3O_{12}$
A = Al, B = Fe	2,5	2,54(2)	$Y_3(Al_{0,33}Fe_{0,67})_2[Al_{0,60}Fe_{0,40}]_3O_{12}$
B = Fe	5	-	$Y_3Fe_3Fe_2O_{12}$

Nustatyta tarpatominių atstumų ir bendrų-individualių kraštinių ilgio priklausomybė nuo junginių cheminės sudėties (x).

Tarpatominis atstumas d_8 išlieka praktiškai pastovus, o d_{80} reikšmė palaipsniui didėja. Tai rodo dodekaedrinės padėties deformavimą. Tarpatominis atstumas d_6 didėja visose sistemose (rodo ryšio kovalentiškumo padidėjimą), tuo tarpu d_4 didėja tik YAG–YGG ir YAG–YIG sistemose, bet išlieka sąlyginai pastovus YAG–YAlInG ir YGG–YGInG sistemose. d_4 išlieka pastovus šiose sistemose, nes indis keliauja tik į oktaedrinės padėtis.

Nustatyta, jog bendra kraštinė d_{88} palaipsniui mažėja keičiant cheminę sudėtį (didinant x). Be to, bendra kraštinė d_{48} tai pat šiek tiek sumažėja Y–Al–In–O ir Y–Ga–In–O sistemose, o visos individualios kraštinės ir bendra d_{68} kraštinė pailgėja.

Ryšiai dodekaedrinėse padėtyse gali būti pavaizduoti kaip iškreipti kubai, kuriuose 4 iš 8 yra ilgesni už kitus 4 (27 paveikslas).



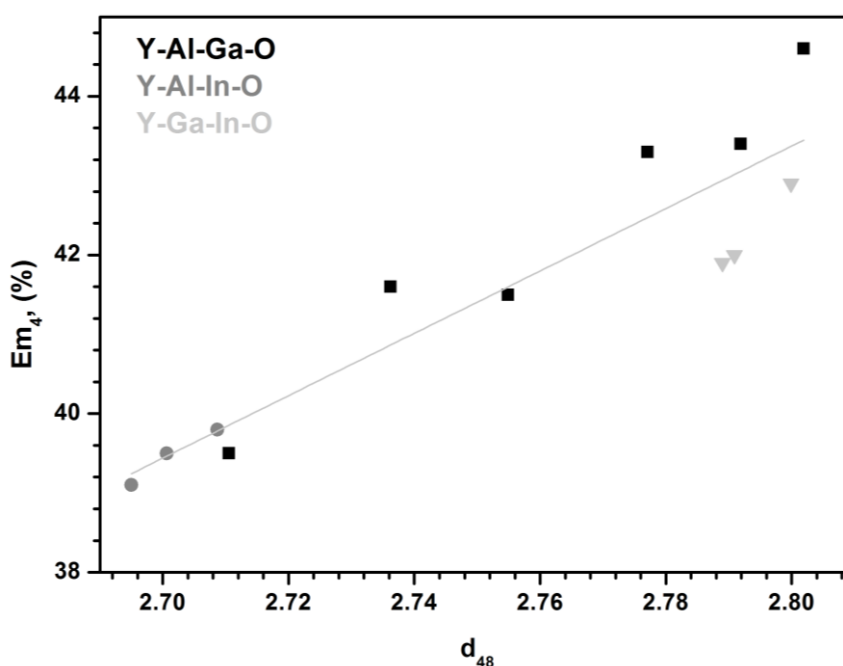
27 pav. Schematiškai pavaizduota Eu^{3+} jono padėtis. Deguonies atomai yra kampuose (raudoni taškai), o Eu^{3+} yra arti iškreipto kubo centro.

Šie ryšiai yra tiesiogiai veikiami atomų erdvinio išdėstymo tetraedrinėse ir oktaedrinėse padėtyse. Nuokrypis nuo kubinės simetrijos retųjų žemių metalo padėtyje yra apibūdinamas kaip kubo suspaudimas. Jis taip pat atspindi ir tetraedrų deformavimą. Deformacija apytiksliai pamatuojama kaip O–O ryšių santykis tarp d_{88} ir d_{48} (d_{88}/d_{48}). Mažėjantis d_{88}/d_{48} santykis rodo deformacijos sušvelninimą.

d_{88}/d_{48} ir Em_4 vertės pateikiamos 7 lentelėje. Akivaizdu, kad Em_4 priklauso ne tik nuo kubinės gardelės iškraipymo. 28 paveikslas parodo, kad d_{48} poliarizacija gali tiesiogiai sietis su Em_4 . Ilgėjant kraštinei d_{48} Em_4 palaipsniui didėja.

7 lentelė. d_{88}/d_{48} ir Em_4 priklausomybė nuo cheminės sudėties.

Junginys	d_{88}/d_{48}	Em_4 (%)
$Y_3Al_5O_{12}:1\%Eu^{3+}$	1,054	39,5
$Y_3Al_4Ga_1O_{12}:1\%Eu^{3+}$	1,041	41,6
$Y_3Al_3Ga_2O_{12}:1\%Eu^{3+}$	1,030	41,5
$Y_3Al_2Ga_3O_{12}:1\%Eu^{3+}$	1,018	43,3
$Y_3Al_1Ga_4O_{12}:1\%Eu^{3+}$	1,008	43,4
$Y_3Ga_5O_{12}:1\%Eu^{3+}$	0,999	44,6
$Y_3Al_{4,5}In_{0,5}O_{12}:1\%Eu^{3+}$	1,048	39,8
$Y_3Al_{3,75}In_{1,25}O_{12}:1\%Eu^{3+}$	1,026	39,5
$Y_3Al_{3,25}In_{1,75}O_{12}:1\%Eu^{3+}$	1,022	39,1
$Y_3Ga_{4,5}In_{0,5}O_{12}:1\%Eu^{3+}$	0,989	42,9
$Y_3Ga_{3,75}In_{1,25}O_{12}:1\%Eu^{3+}$	0,980	42,0
$Y_3Ga_{3,25}Ga_{1,75}O_{12}:1\%Eu^{3+}$	0,972	41,9



28 pav. Em_4 priklausomybė nuo d_{48} .

4. IŠVADOS

1. Vienfaziai zolių-gelių metodu sintetinti mišrių metalų granatai $Y_3Al_{5-x}M_xO_{12}$ ($M = In, Cr, Mn$) ir $Y_3Ga_{5-x}In_xO_{12}$ susidaro tik tuomet, kai nedidelė dalis aliuminio yra pakeičiama indžiu ($1,75 < x < 2,00$), chromu ($1,00 < x < 1,25$) ar manganu ($1,00 < x < 1,25$) arba nedidelė dalis galio pakeičiama indžiu ($2,00 < x < 2,25$). Dar mažiau aliuminio galima pakeisti kobaltu ($0,25 < x < 0,50$) ar nikeliumu ($0,50 < x < 1,00$), o variu pakeitimo riba yra ypatingai maža ($0,10 < x < 0,25$). Itrio geležies–kobalto granatas iš viso nebuvo gautas tokiomis pačiomis sąlygomis. Pakeitimo riba priklauso nuo joninio spindulio, pagrindinio oksidacijos laipsnio ir/ar būdingo koordinacinio skaičiaus.
2. Nustatyta, kad vidutinis katijonų spindulys (ribinis spindulys), kada dar formuojasi granato fazė yra 0,516–0,706 Å. Taigi, konkrečios griežtos ribinio spindulio vertės granato struktūros junginiams nėra. Vis dėlto, apytikslis ribinis spindulys gali būti prognozuojamas atsižvelgiant į joninį spindulį, pagrindinį oksidacijos laipsnį ir būdingą koordinacinį skaičių.
3. Zolių-gelių metodu susintetinti $Y_3(Al,In)_5O_{12}:Ln^{3+}$ ($Ln^{3+} = Ce, Eu, Tb$ arba Er) granatai turėjo priemaišinio In_2O_3 , kurio kiekis didėjo didinant indžio koncentraciją junginyje. Pirmą kartą buvo parodyta, kad aliuminio pakeitimas indžiu lemia silpnesnę emisiją ceriu arba europiumu legiruotuose fosforuose, emisija stipriai gesinama terbiu legiruotuose mišrių metalų granatuose, o erbiu legiruotų produktų emisija nežymiai sustiprinama. Be to, aliuminio pakeitimas indžiu lemia $Eu^{3+}-O^{2-}$ krūvio pernašos poslinkį į trumpesnį ilgio bangų sritį.
4. Liuminescencinės $Y_3(Al,In)_5O_{12}:Ln^{3+}$ granatų savybės priklauso nuo lantanoido koncentracijos. Padidinus Ln^{3+} kiekį junginyje $Y_3(Al,In)_5O_{12}:Ce^{3+}$, plačios Ce^{3+} jonų emisijos juostos intensyvumas ties 530 nm, priklausantis elektronų $[Xe]5d^1 \rightarrow [Xe]4f^1$ šuoliams, mažėja. $Y_3(Al,In)_5O_{12}:Eu^{3+}$ granatų emisijos smailės ties 580–600 nm, 600–640 nm, 640–660 ir 690–715 nm, atsirandančios atitinkamai dėl elektronų $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$ ir $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ šuolių, nežymiai intensyvėja. $Y_3(Al,In)_5O_{12}:Tb^{3+}$ granato emisijos smailių grupės, priskiriamos elektronų $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$ (ties 480–510 nm, mėlyna sritis), $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ (ties 535–565 nm, žalia sritis), $^5D_4 \rightarrow ^7F_4$ ir $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$ (ties 580–610 nm ir 610–635 nm, raudona sritis)

- šuoliams, intensyvėja. $Y_3(Al,In)_5O_{12}:Tb^{3+}$ granatų emisijos smailės, priskiriamos elektronų $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ šuoliams, 530–580 nm srityje kinta nereguliariai.
- Lantanoidų liuminescencija visiškai gedinama $Y_3Al_{4,5}Cr_{0,5}O_{12}:Ln^{3+}$ junginiuose, kurių sužadavimo ir emisijos spektruose dominuoja Cr^{3+} elektronų šuoliai. Junginių $Y_3Al_{4,5}Cr_{0,5}O_{12}:Ln^{3+}$ ($Ln^{3+} = Tb^{3+}, Eu^{3+}, Ce^{3+}$ or Er^{3+}) emisija stebima ilgosios raudonos šviesos srityje. Intensyviausia siaura smailė ties 688,5 nm priklauso elektronų $^2E_4 \rightarrow ^4A_2$ šuoliams. Sustiprintą chromo emisiją terbiu-chromu pakeistuose itrio aliuminio granatuose lemia, galimai, efektyvi energijos pernaša tarp Tb^{3+} ir Cr^{3+} jonų.
 - Elektronų $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ šuoliai dominuoja europiu legiruotuose granatuose. Procentinė dalis elektronų $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ šuolių (680–720 nm srities integralas) lyginant su visais europio elektronų šuoliais (570–720 nm srities integralas) (Em_4) didėja stiprėjant M^{3+} katijonų vidutiniam elektriniam neigiamumui. Tai rodo, jog dodekaedrinių padėčių poliarizacija lemia Em_4 verčių mažėjimą.
 - Pirmą kartą grynai $YAG:5\%Eu^{3+}$, $YGG:5\%Eu^{3+}$ ir $YGG:30\%Eu^{3+}$ kristalai bei priemaišų turintis $YAG:30\%Eu^{3+}$ kristalas buvo sėkmingai užauginti keliaujančio lydalo slankioje zonoje metodu. Tačiau $Y_3Al_{4,5}In_{0,5}O_{12}:5\%Eu^{3+}$ kristalo dėl indžio oksido garavimo užauginti tokiomis pačiomis sąlygomis nepavyko.
 - Europiu legiruoti YAG ir YGG milteliai bei kristalai pasižymi panašiomis liuminescencinės savybėmis. Pradinių miltelių sužadavimo spektre stebima krūvio pernašos juosta intensyvumo padidėjimas ir poslinkis į ilgesnių bangų sritį. Surasti optimalią europio koncentraciją, norint išgauti maksimalią Em_4 vertę tiek milteliams, tiek kristalams, reikalingi papildomi tyrimai.
 - $Y_3Al_{5-x}In_xO_{12}:1\%Eu^{3+}$ ($x = 0,5, 1,25$ ir $1,75$), $Y_3Ga_{5-x}In_xO_{12}:1\%Eu^{3+}$ ($x = 0,5, 1,25$ ir $1,75$), YIG bei $Y_3Al_{2,5}Fe_{2,5}O_{12}$ junginiai tenkina Vegardo dėsnį, kuris teigia, kad kristalinės gardelės parametras a kinta tiesiškai nuo jų sudarančių elementų koncentracijos. Be to, indis ir geležis pasirinktinai užima oktaedrinę padėtį, o galis dominuoja tetraedrinėje padėtyse, priešingai nei turėtų būti pagal joninį spindulį.
 - Neutronų difrakcijos rezultatų analizė Rietveldo tikslinimo metodu parodė, kad kintant cheminei sudėčiai (x) tarpatominiai atstumai palaipsniui didėja, nors d_4 išlieka pastovus junginiuose $Y_3(Al,In)_5:1\%Eu^{3+}$ ir $Y_3(Al,In)_5:1\%Eu^{3+}$, nes indžio

joninis spindulys yra per didelis tetraedrinėms padėtimis. Bendrų-individualių kraštinių analizė parodė, kad anijonų, sudarančių poliedrų bendras kraštines, ekranavimo efektas stiprėja tarp katijonų dodekaedrinėse padėtyse kintant medžiagų cheminei sudėčiai (x). Tai lemia mažesnę liuminescencinių centrų sąveiką, tuo tarpu stūmos jėgos tarp katijonų esančių tetraedrinėse ir oktaedrinėse padėtyse sustiprėja.

11. Apskaičiuotas nuokrypis nuo kubinės simetrijos padėtyje, kurios koordinacinis skaičius 8, rodo, kad kuo labiau iškreiptas kubas, tuo Em_4 mažesnis YAG – YGG sistemoje. Šie duomenys gerai sutampa su Em_4 priklausomybe nuo vidutinės EN vertės. Vis dėlto, norint apibūdinti Em_4 reikia atsižvelgti ir į kitus poveikius, pavyzdžiui, stūmos jėgą tarp katijonų, esančių padėtyse, kurių koordinaciniai skaičiai atitinkamai lygūs 8 ir 4.
12. Europiu legiruoti granatai dėl stipriai išreikštos ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ emisijos ir ilgos gyvavimo trukmės (ms diapazonas) yra perspektyvūs junginiai optiniam vaizdavimui medicinoje ar taikymui artimojo IR lazeriams.

5. AUTORIAUS MOKSLINIŲ DARBŲ, APIBENDRINTŲ DAKTARO DISERTACIJOJE ŠARAŠAS

Straipsniai recenzuojamuose žurnaluose:

1. R. Skaudzius, A. Katelnikovas, D. Enseling, A. Kareiva, T. Juestel. Dependence of the 5D_0 - 7F_4 Transitions of Eu^{3+} on the Local Environment in Phosphates and Garnets. *J. Lumin.*, 147 (2014) 290-294
2. R. Skaudzius, J. Pinkas, R. Raudonis, A. Selskis, R. Juskenas, A. Kareiva. On the limitary radius of garnet structure compounds $Y_3Al_{5-x}M_xO_{12}$ ($M=Cr, Co, Mn, Ni, Cu$) and $Y_3Fe_{5-x}Co_xO_{12}$ ($0 \leq x \leq 2.75$) synthesized by sol-gel method. *Mater. Chem. Phys.*, 135 (2012) 479-485
3. R. Skaudzius, A. Selskis, J. Pinkas and A. Kareiva. Synthesis and evolution of crystalline garnet phases in $Y_3Al_{5-x}In_xO_{12}$. *J. Physics: Conf. Series*, **93** (2007) 012003.

Straipsniai leidiniuose, publikuojančiuose konferencijų medžiaga

1. Articles in proceedings R. Skaudzius, A. Beganskiene, S. Sakirzanovas, D. Jasaitis and A. Kareiva. Mixed metal garnets $Y_3Al_xM_{5-x}O_{12}$ ($M=Ga, In$): phase formation peculiarities. Proceedings of 44th Meeting of the Serbian Chemical Society. Belgrad, February 6-7, (2006) 113-116.

Pranešimų mokslinėse konferencijose tezės

1. R. Skaudzius, D.V. Sheptyakov, A. Katelnikovas, D. Enseling, Th. Jüstel, Ch. Rüegg and A. Kareiva. Neutron Diffraction Study and Luminescence Properties of Eu^{3+} -doped $Y_3(Al,Ga)_5O_{12}$, $Y_3(Al,In)_5O_{12}$ and $Y_3(Ga,In)_5O_{12}$. The 14th European Powder Diffraction Conference, Aarhus, Denmark, 15-18 June (2014) 165-166.
2. R. Skaudzius, E. Pomjakushina, Ch. Rüegg, D. Enseling, T. Jüstel and A. Kareiva. Single crystal growth of $Y_3Al_5O_{12}:Eu^{3+}$ and $Y_3Ga_5O_{12}:Eu^{3+}$ garnets by the traveling solvent floating zone method and its luminescence properties. "Chemistry and chemical technology" Proceedings of the international conference, Kaunas, Lithuania, April 25, (2014) 57-60.
3. R. Skaudzius, D. V. Sheptyakov, A. Katelnikovas, D. Enseling, A. Kareiva, T. Juestel and Ch. Rueegg. Neutron Diffraction Study and Luminescence Properties of

- $Y_3(Al,In)_5O_{12}:1\%Eu$ and $Y_3(Ga,In)_5O_{12}:1\%Eu$ Compounds. 18th International Scientific Conference “EcoBalt 2013”, Vilnius, Lithuania, 25-27 October (2013) 98.
4. R. Skaudžius, E. Pomjakushina, Ch. Rüegg, D. Enseling, T. Jüestel, A. Kareiva. Single Crystal Growth of $Y_3Al_5O_{12}:Eu^{3+}$ by the Traveling Solvent Floating Zone Method and its Luminescence Properties. 11th International Conference of Lithuania’s Chemists. Vilnius, Lithuania, 27 September (2013) P43.
 5. R. Skaudzius, A. Akelis, A. Katelnikovas, I. Bogdanoviciene, T. Juestel, D. V. Sheptyakov, Ch. Rueegg and A. Kareiva. Synthesis of Mixed-Metal Garnets and their Study by Neutron Diffraction. International Conference on Neutron Scattering. Edinburgh, UK, 8-12 July (2013) P032.
 6. R. Skaudzius, A. Katelnikovas and T. Juestel. Luminescent Properties of $MPO_4:Eu^{3+}$ (M = Y, Gd, Lu OR La) Phosphors Synthesized by Solid-State Reaction for Optical Imaging and FTIR Laser Application. International Conference of Young Chemists “Nanochemistry and Nanomaterials”. Palanga, Lithuania, 7-9 December (2012) 43.
 7. D. Jasaitis, A. Akelis, T. Juestel, A. Kareiva, A. Katelnikovas and R. Skaudzius. Matrix Induced Differences in Luminescence Properties of Lanthanide-Substituted Mixed-Metal L: $Y_3Al_{5-x}M_xO_{12}$ ((M=In, Cr; L=Ce, Eu, Er and Tb; $1.50 \leq x \leq 2.25$) Garnets Synthesized by Sol-Gel Method. International Symposium on Ceramic Materials and Components for Energy and Environmental Applications. Dresden, Germany, 20-23 May (2012) 85
 8. R. Skaudzius and A. Kareiva. Synthesis and characterization of lanthanide-doped mixed-metal garnets by sol-gel method. The Seventh Int. Conference on High-Performance Ceramics. Xiamen, China, 4-7 November (2011) 28.
 9. R. Skaudzius and A. Kareiva. Matrix induced differences in luminescence properties of lanthanide-doped or lanthanide-substituted mixed-metal garnets synthesized by sol-gel method. 10th International Conference of Lithuanian Chemists „Chemistry 2011“. Vilnius, Lithuania, 14 October, (2011) 99.
 10. R. Skaudzius, J. Pinkas, Z. Moravec, A. Kareiva and D. Jasaitis. Sol-gel synthesis and characterization of new mixed-metal garnets. Int. Symposium on Advanced Complex Inorganic Nanomaterials “ACIN 2011”. Namur, Belgium, 11-14 September (2011) P094.

11. R. Skaudzius, R. Raudonis, A. Beganskiene and A. Kareiva. New mixed-metal garnets as host matrixes for luminescent materials. 16th International Symposium on Intercalation Compounds "ISIC16". Sec, Czech Republic, May 23-26, (2011) P092.
12. R. Skaudzius, M. Ahlhelm, A. Adam, A. Beganskiene and A. Kareiva. Synthesis and characterization of mixed-metal garnets $Y_3Al_{5-x}In_xO_{12}$ and $Y_3Ga_{5-x}In_xO_{12}$. 9th National Lithuanian Conference „Chemistry 2009“. Vilnius, Lithuania, October 16, (2009) 45.
13. R. Skaudzius and A. Kareiva. Mixed metals garnets $Y_3Al_{5-x}In_xO_{12}$ and $Y_3Ga_{5-x}In_xO_{12}$ synthesis, phases transformation and characterization. Students Conference "Chemistry and Chemical Technology". Kaunas University of Technology, Kaunas, Lithuania, 9 May (2008) 108-109 (In Lithuanian).
14. R. Skaudzius, A. Selskis, J. Pinkas and A. Kareiva. Synthesis and evolution of crystalline garnet phases in $Y_3Al_{5-x}In_xO_{12}$. Int. Baltic Sea Region Conf. "Functional Materials and Nanotechnologies 2007". Riga, Latvia, April 2-4, (2007) 20.
15. R. Skaudzius and A. Kareiva. Synthesis and characterization of yttrium aluminium garnet and phase transformations substituting aluminium by indium. The International Research Conference for Students "Chemistry and Chemical Technology". Vilnius University, Vilnius, Lithuania, 27 April (2007) 175-176.
16. R. Skaudzius, S. Sakirzanovas, A. Katelnikovas, A. Beganskiene and A. Kareiva. Spectroscopic evaluation and characterization of different mixed-metal garnets. Conference "European seminar on infrared spectroscopy, ESIS 2006". Lyon, France, April 4-6, (2006) 57.
17. R. Skaudzius, A. Beganskiene, S. Sakirzanovas, D. Jasaitis and A. Kareiva. Mixed metal garnets $Y_3Al_xM_{5-x}O_{12}$ (M-Ga, In): phase formation peculiarities. Conference "44th Meeting of the Serbian Chemical Society". Belgrad, February 6-7, (2006) 53.

Straipsniai, nesusiję su disertacija

1. G. Nenartaviciene, R. Skaudzius, R. Raudonis and A. Kareiva. Synthesis of lead-based 1212 and 3212 superconductors by an aqueous sol-gel method. *Centr. Eur. J. Chem.*, **7** (2009) 362-368.
2. R. Skaudzius, A. Zalga and A. Kareiva. Sol-gel synthesis of nanocrystalline $LaAlO_3-M_2O_3$ (M = La, Al) and Nd:LaAlO₃-M₂O₃ composite materials via „phase metathesis“ route. *Materials Science (Medžiagotyra)*, **14** (2008) 193-197.

2. R. Skaudzius, A. Zalga and A. Kareiva. Sol-gel synthesis of nanocrystalline $\text{LaAlO}_3\text{-M}_2\text{O}_3$ ($\text{M} = \text{La}, \text{Al}$) and $\text{Nd:LaAlO}_3\text{-M}_2\text{O}_3$ composite materials via „phase metathesis“ route. 17th International Baltic Conference „Materials Engineering 2008“. Kaunas, Lithuania, November 6-7, (2008) 55-56.

6. SUMMARY

The most popular synthetic garnet is yttrium aluminium garnet ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, YAG) which possesses good thermal and chemical stability and therefore it is an important composite for fluorescence. It is well known that physical properties of crystalline materials are very dependent on the host material, phase purity, distribution of the grains sizes and crystalline homogeneity. The stoichiometry of cations and chosen synthesis route directly affect the phase formation of product. Therefore, the motivation of this work was to synthesize new mixed-metal garnets by sol-gel method and to study their limitary radius. The investigation of the luminescence properties of new doped garnet crystal structure compounds was also in the field of interest. Finally, the research was focused on the correlation between the structure and the luminescence properties of europium doped garnets which are the potential candidates for the NIR laser or optical imaging applications.

All garnet powder samples were synthesized by glycolic or citric sol-gel processing routes. The solid-state reaction was used to obtain precursor powders for crystal growth by the traveling solvent floating zone method. Phase evaluation and physical properties of the final product were investigated by different techniques such as X-Ray diffraction (XRD), Neutron diffraction, Laue XRD, X-Ray fluorescence, Scanning electron microscopy, VUV Spectroscopy, etc.

It was demonstrated that the single-phase mixed-metal garnets $\text{Y}_3\text{Al}_{5-x}\text{M}_x\text{O}_{12}$ ($\text{M} = \text{In}, \text{Cr}, \text{Mn}$) and $\text{Y}_3\text{Ga}_{5-x}\text{In}_x\text{O}_{12}$ synthesized by the sol-gel route were obtained only with narrow substitutional range if aluminium is replaced by indium, chromium, manganese or gallium is replaced by indium in YAG and YGG, respectively. The substitutional level for aluminium sites is lower in the case of cobalt or nickel and extremely low in the case of copper. The yttrium iron-cobalt garnet phase, however, was not obtained at the same conditions. The substitution limit is dependent on ionic radius, major oxidation state and/or characteristic coordination number. Finally, the mean cationic radius (limitary radius) at which still formation of garnet phase occurs was calculated.

The sol-gel derived $\text{Y}_3(\text{Al},\text{In})_5\text{O}_{12}:\text{Ln}^{3+}$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{Ce}, \text{Eu}, \text{Tb}$ or Er) garnets contained In_2O_3 impurity phase, the amount of which increased with increasing indium content. It was demonstrated for the first time, that the replacement of aluminium by indium leads to

weaker emission of cerium or europium doped phosphors and extremely drop of the emission of terbium doped mixed-metal garnet, while the emission of erbium doped products slightly increases. Moreover, the luminescence properties of $Y_3(Al,In)_5O_{12}:Ln^{3+}$ garnets was found to be dependent on the amount of lanthanide while, the luminescence of lanthanides is completely quenched in $Y_3Al_{4.5}Cr_{0.5}O_{12}:Ln^{3+}$ and the excitation and emission peaks caused by Cr^{3+} transitions are dominating. To conclude, the efficient energy transfer from Tb^{3+} to Cr^{3+} ions was observed.

The $YAG:Eu^{3+}$ and $YGG:Eu^{3+}$ crystals have been successfully grown by the traveling solvent floating zone method, while the $Y_3Al_{4.5}In_{0.5}O_{12}:5\%Eu^{3+}$ was not obtain under the same conditions due to the indium oxide evaporation. The luminescence spectra of europium doped YAG and YGG precursor powders and crystals are rather similar. Anyway, the transitions of ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ is dominant for all europium doped garnets. It was demonstrated, that the percentage fraction of the emission of ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ transition (integral of 680-720 nm range) with respect to the whole Eu^{3+} emission spectrum (integral of 570-720 nm range) (Em_4) is dependent on EN values of M^{3+} ions.

The structure of mixed-metals garnets was also discussed with the regard to the Vegard's law, preferable site occupation, interatomic distances and shared-unshared edges. The calculated deviation from cubic symmetry at the eight-coordinated site shows that with more distorted cube the Em_4 decreases in YAG-YGG system. This is in a good agreement with the data of the Em_4 dependence on the average EN values of M^{3+} ions. To conclude, it was demonstrated that europium doped garnets are the promising compounds for optical imaging or NIR-laser.

7. GYVENIMO APRAŠYMAS

Vardas ir pavardė	Ramūnas Skaudžius
Gimimo data	1985-04-30
Gyvenamasis adresas	Juozapavičiaus 9A-41, LT-09311 Vilnius
El. paštas	ramunas.skaudzius@chf.vu.lt
Telefonas	8-621-33772
Šeimyninė padėtis	Vedęs, du vaikai

AUKŠTASIS IŠSILAVINIMAS		
Aukštoji mokykla	Baigimo metai	Igyta kvalifikacija
Vilniaus universitetas	2010	Chemijos magistro kvalifikacinis laipsnis
Vytauto Didžiojo universitetas	2010	Mokytojo profesinė kvalifikacija

DARBO VEIKLA		
Metai	Darbovietė	Pareigos
2014 - dabar	Chemijos fakultetas, Vilniaus universitetas	Lektorius
2014 - dabar	Vilniaus šv. Kristoforo gimnazija	Chemijos mokytojas
2011 - 2012	Chemijos fakultetas, Vilniaus universitetas	Vyresnysis dekanato specialistas
2008 – 2012	Vilniaus šv. Kristoforo gimnazija	Direktorės pavaduotojas ugdymui, chemijos mokytojas
2005 - 2008	Chemijos fakultetas, Vilniaus universitetas	Laborantas

Dalyvavimas įvairiose organizacijose, mokslo bei švietimo programose, darbo grupėse		
Metai	Organizacija, darbo grupė, programa	Pareigos
2009 - dabar	VU ALUMNI dainų ir šokių ansamblis „Jievaras“	Šokėjas
2008 - dabar	Europos sąjungos mokslo olimpiada	Lietuvos mokinių komandos chemijos srities vadovas
2008 - dabar	Tarptautinė jaunimo mokslo olimpiada	Lietuvos mokinių komandos chemijos srities vadovas
2004 - dabar	Lietuvos gamtos mokslų olimpiadų asociacija	Narys

Mokamos užsienio kalbos (nurodant jų mokėjimo lygį – puikiai, gerai, silpnai)					
Kalba	Anglų	Prancūzų	Vokiečių	Rusų	Kitos
	Puikiai	-	-	Silpnai	-

MOKSLINĖS STAŽUOTĖS UŽSIENYJE		
Vieta	Trukmė	Metai
Paul Scherrer Insitute, Šveicarija	1metai	2013
Muenster University of Applied Sciences, Vokietija	4 mėn	2012
Masaryk University, Čekija	4 mėn	2007

LAIMĖJIMAI	
Apdovanojimai	Metai
Švietimo ir mokslo ministerijos įsteigta Meilės Lukšienės premija pedagogams už demokratiškumo, bendruomeniškumo, pilietiškumo, tautiškumo, humanizmo ir kūrybiškumo idėjų įgyvendinimą ir sklaidą.	2011
Lietuvos mokslų aukštųjų mokyklų studentų mokslinių darbų premijos laureatas už darbą „Mišrių metalų granatų $Y_3Al_{x-5}In_xO_{12}$ bei $Y_3Ga_{x-5}In_xO_{12}$ sintezė, fazių kitimas ir charakterizavimas“ (darbo vadovas prof. habil. dr. Aivaras Kareiva)	2009
Programos „Laurus“ laureatas už projektą „Naujų mišrių metalų granatų sintezė, optinių ir liuminescencinių savybių tyrimas bei taikymas lazerinėse technologijose“ (darbo vadovas prof. habil. dr. Aivaras Kareiva)	2008