

VILNIAUS UNIVERSITETAS  
FIZINIŲ IR TECHNOLOGIJOS MOKSLŲ CENTRAS

LINA PAVASARYTĖ

LANTANOIDŲ ALIUMINIO GRANATŲ SINTEZĖ ZOLIŲ-GELIŲ  
METODU IR LIUMINESCENCINIŲ BEI STRUKTŪRINIŲ SAVYBIŲ  
TYRIMAS

Daktaro disertacijos santrauka  
Fiziniai mokslai, Chemija (03 P)

Vilnius, 2018

Disertacija parengta 2013-2017 metais Vilniaus universitete.

Moksliniai vadovai:

prof. dr. Aldona Beganskienė (Vilniaus universitetas, fiziniai mokslai, chemija - 03 P) (nuo 2013-10-01 iki 2016-10-03).

prof. habil. dr. Aivaras Kareiva (Vilniaus universitetas, fiziniai mokslai, chemija - 03 P) (nuo 2016-10-04 iki 2017-09-30).

Disertacija ginama viešame disertacijos gynimo tarybos posėdyje

**Pirmininkas** – prof. habil. dr. Audrius Padarauskas (Vilniaus universitetas, fiziniai mokslai, chemija – 03P).

**Nariai:**

doc. dr. Remigijus Ivanauskas (Kauno technologijos universitetas, fiziniai mokslai, chemija – 03P);

dr. Jurga Juodkazytė (Fizinių ir technologijos mokslų centras, fiziniai mokslai, chemija – 03P);

prof. dr. Rasa Pauliukaitė (Fizinių ir technologijos mokslų centras, fiziniai mokslai, chemija – 03P);

prof. habil. dr. Leonid Vasylechko (Lvovo politechnikos nacionalinis universitetas, Ukraina, fiziniai mokslai, chemija – 03P).

Disertacija bus ginama viešame disertacijos gynimo tarybos posėdyje 2018 m. sausio mėn. 19 d. 14 val. Vilniaus universiteto Chemijos ir geomokslų fakulteto Neorganinės chemijos auditorijoje.

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

Disertacijos santrauka išsiuntinėta 2017 m. gruodžio mėn. 19d.

Disertaciją galima peržiūrėti Vilniaus universiteto, FTMC Chemijos instituto bibliotekose ir VU interneto svetainėje adresu: [www.vu.lt/lt/naujienos/ivykiu-kalendorius](http://www.vu.lt/lt/naujienos/ivykiu-kalendorius)

VILNIUS UNIVERSITY  
CENTER FOR PHYSICAL SCIENCES AND TECHNOLOGY

LINA PAVASARYTĖ

INVESTIGATION OF LUMINESCENT AND STRUCTURAL  
PROPERTIES OF LANTHANIDE ALUMINIUM GARNETS  
SYNTHESIZED  
BY SOL-GEL METHOD

Doctoral dissertation

Physical Sciences, Chemistry (03 P)

Vilnius, 2018

The dissertation was carried out from 2013 to 2017 at Vilnius University.

Scientific supervisors:

Prof. Dr. Aldona Beganskienė (Vilnius University, Physical Sciences, Chemistry - 03 P) (From 2013-10-01 to 2016-10-03).

Prof. Habil. Dr. Aivaras Kareiva (Vilnius University, Physical Sciences, Chemistry - 03 P) (From 2016-10-04 to 2017-09-30).

**Evaluation board:**

**Chairman:**

Prof. Habil. Dr. Audrius Padarauskas (Vilnius University, Physical Sciences, Chemistry - 03 P).

**Members:**

Doc. Dr. Remigijus Ivanauskas (Kaunas University of Technology, Physical Sciences, Chemistry - 03 P).

Dr. Jurga Juodkazytė (Center for Physical Sciences and Technology, Physical Sciences, Chemistry - 03 P).

Prof. Dr. Rasa Pauliukaitė (Center for Physical Sciences and Technology, Physical Sciences, Chemistry - 03 P).

Prof. Habil. Dr. Leonid Vasylechko (Lviv Polytechnic National University, Ukraine, Physical Sciences, Chemistry - 03 P).

The official discussion will be held on 2 p.m. 19<sup>th</sup> January 2018 at the meeting of the Evaluation Board at the Auditorium of Inorganic Chemistry of the Faculty of Chemistry and Geosciences of Vilnius University.

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

The summary of doctoral dissertation was mailed on the 19 of December 2017.

The dissertation is available at the Library of Vilnius University, at the Library of Institute of Chemistry CPST and on the VU website link: [www.vu.lt/lt/naujienos/ivykiu-kalendorius](http://www.vu.lt/lt/naujienos/ivykiu-kalendorius)

## ĮVADAS

Itrio aliuminio granatas ( $Y_3Al_5O_{12}$ , YAG), turintis kubinę kristalinę gardelę bei legiruotas pereinamųjų metalų ar lantanoidų jonais, yra svarbi kieto kūno lazerių medžiaga, plačiai naudojama liuminescencinėse ir optinio pluošto telekomunikacijų sistemose. Dėl unikalių optinių savybių, cheminio stabilumo bei didelio terminio atsparumo YAG, legiruotas retaisiais žemės elementais naudojamas lazeriuose, scintiliatoriuose, katodiniuose spindulių vamzdžiuose, elektroluminescencinėse sistemose, lauko emisijos ekranuose, plazminiuose bei optiniuose ekranuose.

Buvo įrodyta, kad fosforinių medžiagų kristalinės gardelės ypatumai veikia medžiagų liuminescencines savybes. Žinoma, kad kristalinės medžiagos fizikinės savybės priklauso nuo kristalinės gardelės, fazinio grynumo, dalelių dydžio bei kristališkumo. YAG atveju aliuminio jonai gali būti pakeisti galio ar geležies jonais, tuo tarpu grynas itrio-indžio ar itrio-skandžio granatas nėra gautas. Optinėse medžiagose, į kurių sudėtį įeina retieji žemių metalai, svarbiausia charakteristika yra fluorescencijos efektyvumas. Vienu retuoju elementu legiruotose sistemose liuminescencijos efektyvumas didėja didinant legiruojamo elemento koncentraciją. Esant tam tikrai koncentracijai emisijos intensyvumas gali mažėti dėl atsiradusio koncentracijos gesinimo efekto. Tačiau, tą patį junginį legiruojant keliais skirtingais retaisiais žemių elementais, fluorescencijos efektyvumas gali išaugti dėl energijos pernašos proceso. Tokiose medžiagose energija perduodama iš vieno jono (sensibilizatoriaus) kitam jonui (aktyvatoriui). Energijos pernašos procesas yra labai svarbus dėl pritaikymo optiniuose prietaisuose. Publikuota daug straipsnių apie energijos pernašą tarp kelių retųjų žemių metalų, ypač tarp  $Ce^{3+} \rightarrow Tb^{3+}$ ,  $Dy^{3+} \rightarrow Sm^{3+}$ ,  $Tb^{3+} \rightarrow Sm^{3+}$ ,  $Sm^{3+} \rightarrow Eu^{3+}$  ir  $Tb^{3+} \rightarrow Eu^{3+}$ . Norint padidinti aktyvatoriaus jono emisijos našumą, reikia didinti sensibilizatoriaus jono koncentraciją. Didinant sensibilizatoriaus koncentraciją, liuminescencijos gesinimo efektas nepasireiškia, tačiau jonų agregavimas veikia kaip gesinimo centrai.

**Pagrindinis šio disertacinio darbo tikslas** buvo zolių-gelių metodu susintetinti naujus mišrius metalų granatus, legiruotus europiu ir samariu, ir ištirti jų struktūrinius ypatumus, liuminescencines savybes bei nustatyti tarp šių savybių galimą koreliaciją. Šiam tikslui įgyvendinti buvo suformuluoti tokie disertacijos uždaviniai:

- zolių-gelių metodu susintetinti  $\text{Eu}^{3+}$  legiruotus  $\text{Tb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Dy}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Ho}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Er}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Tm}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Yb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$  ir  $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$  granatus ir ištirti jų liuminescencines savybes;
- solvoterminiu metodu žemoje temperatūroje susintetinti ir apibūdinti  $\text{Ho}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$  granatą;
- zolių-gelių metodu susintetinti YAG pavyzdžius, legiruotus skirtingais  $\text{Nd}^{3+}$  ir  $\text{Eu}^{3+}$  kiekiais, bei ištirti jų struktūrinės ir liuminescencines savybes;
- zolių-gelių metodu susintetinti YAG pavyzdžius, legiruotus skirtingais  $\text{Sm}^{3+}$  ir  $\text{Eu}^{3+}$  kiekiais ir bei ištirti jų struktūrinės ir liuminescencines savybes.

## **1. EKSPERIMENTO METODIKA**

Įvairūs lantanoidų aliuminio granatai buvo susintetinti zolių-gelių ir solvoterminiu sintezės metodais.

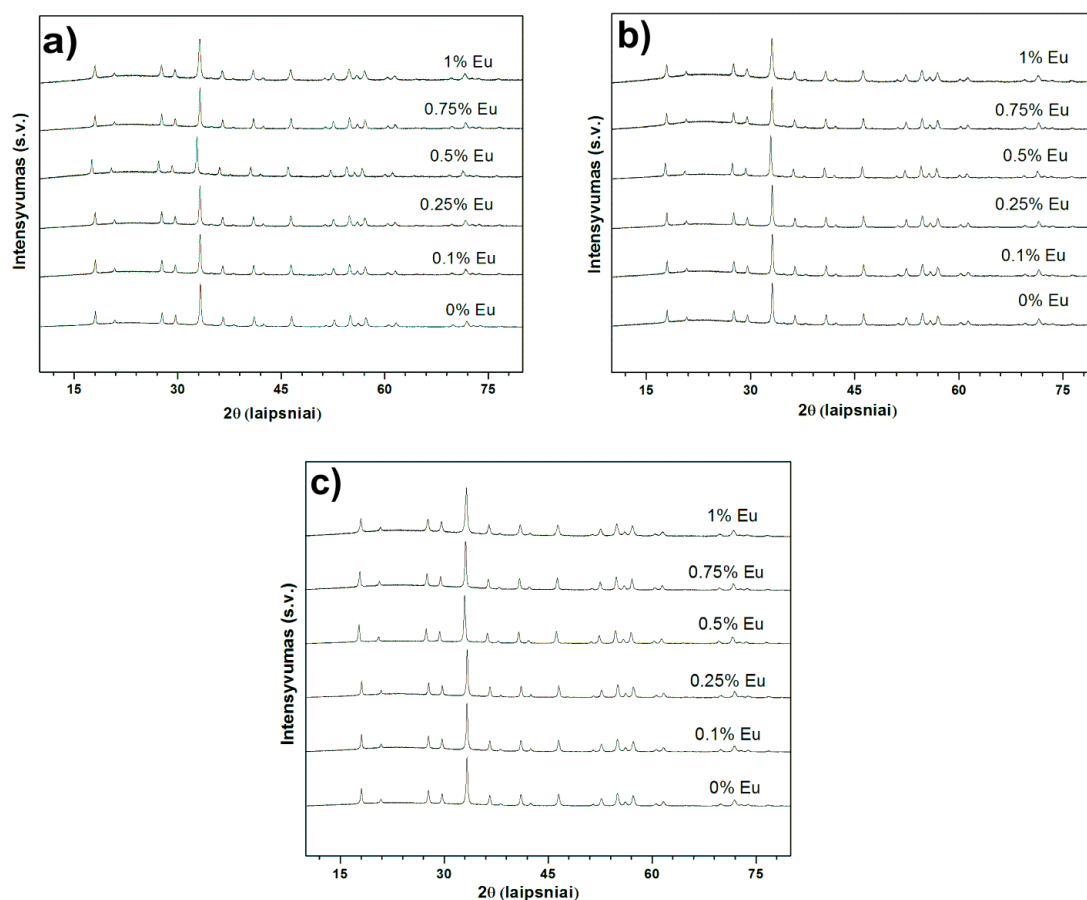
## **2. REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS**

### **2.1. $\text{Eu}^{3+}$ legiruotų Tb, Dy ir Ho aliuminio granatų sintezė zolių-gelių metodu ir tyrimas**

Šioje daktaro disertacijos dalyje pateikta vandeninių zolių-gelių metodu susintetintų  $\text{Tb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  (TAG),  $\text{Dy}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  (DAG) ir  $\text{Ho}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  (HAG) granatų, legiruotų  $\text{Eu}^{3+}$  jonu, tyrimų rezultatai. Visoms sintezėms naudotas kompleksus sudarantis reagentas - 1,2-etandiolis.

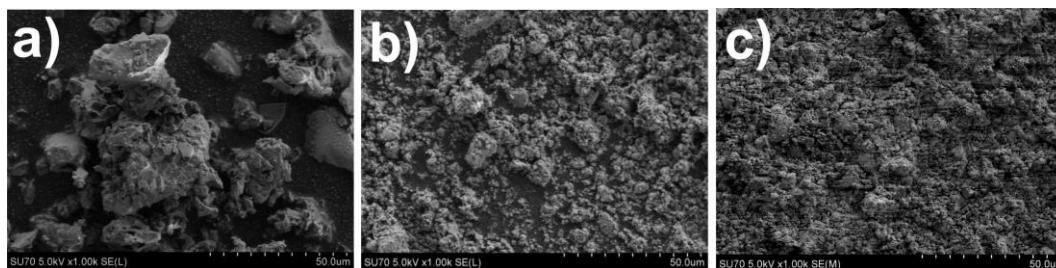
### 2.1.1. Struktūriniai tyrimai

Rentgeno spindulių difrakcinės analizės metodu nustatytas lantanoidų aliuminio granatų (LnAG) fazinis grynumas ir sudėties pokyčiai, keičiant įvedamo  $\text{Eu}^{3+}$  kiekį. 1 paveiksle pateiktos  $\text{Tb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  (TAG),  $\text{Dy}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  (DAG) ir  $\text{Ho}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  (HAG) granatų, legiruočių europiu bei susintetintų  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  temperatūroje, difraktogramos. Visos trys XRD difraktogramos atitinka  $\text{Tb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  (PDF [04-006-4054]),  $\text{Dy}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  (PDF [04-006-4053]) ir  $\text{Ho}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  (PDF [04-001-9715]) junginių standartinius XRD duomenis.



**1 pav.**  $\text{Tb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  (a),  $\text{Dy}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  (b) ir  $\text{Ho}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  (c), legiruočių europiu ir kaitintų  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  temperatūroje, difraktogramos.

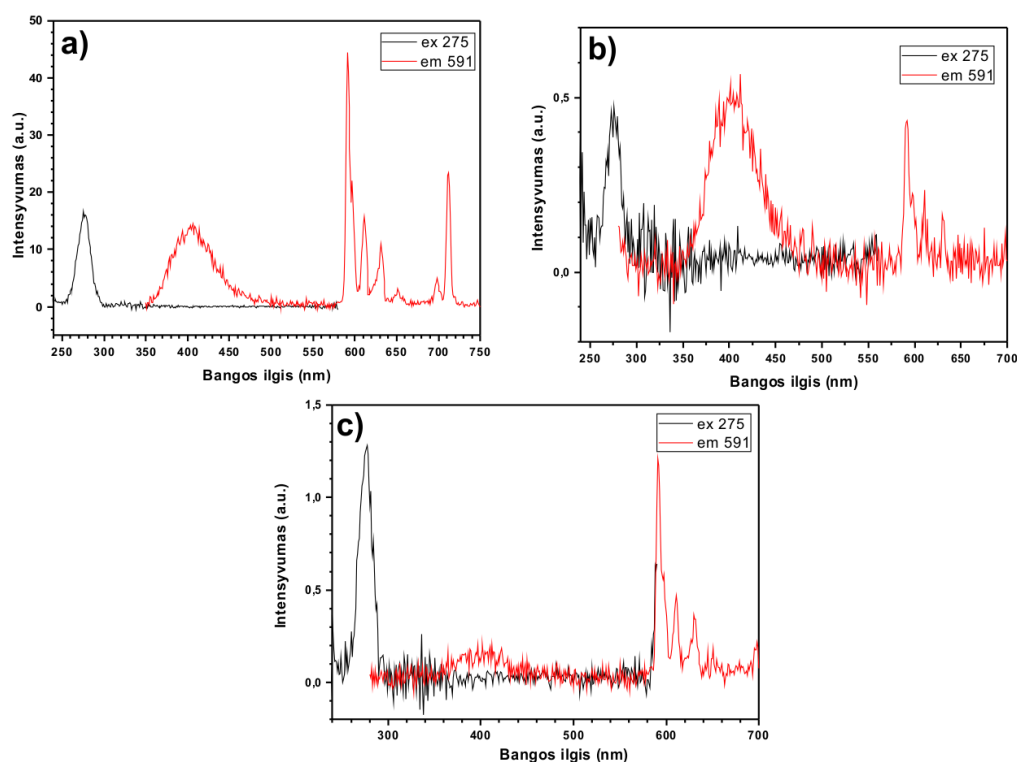
Iš 2 paveiksle pateiktų SEM nuotraukų matyti, kad  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  temperatūroje susintetinti granatai yra sudaryti iš homogeniškai pasiskirsčiusių plokštuminių kristalų, kurie linkę aglomeruotis.  $\text{Dy}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$  ir  $\text{Ho}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$  granatų dalelės šiek tiek skiriasi lyginant su  $\text{Tb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$ .



**2 pav.**  $Tb_3Al_5O_{12}:0,5\%Eu^{3+}$  (a),  $Dy_3Al_5O_{12}:0,5\%Eu^{3+}$  (b) ir  $Ho_3Al_5O_{12}:0,5\%Eu^{3+}$  (c) granatų SEM nuotraukos.

### 2.1.2. Optinės savybės

$Ho_3Al_5O_{12}:Eu$  granato fluorescencijos duomenys pateikti 3 paveiksle.

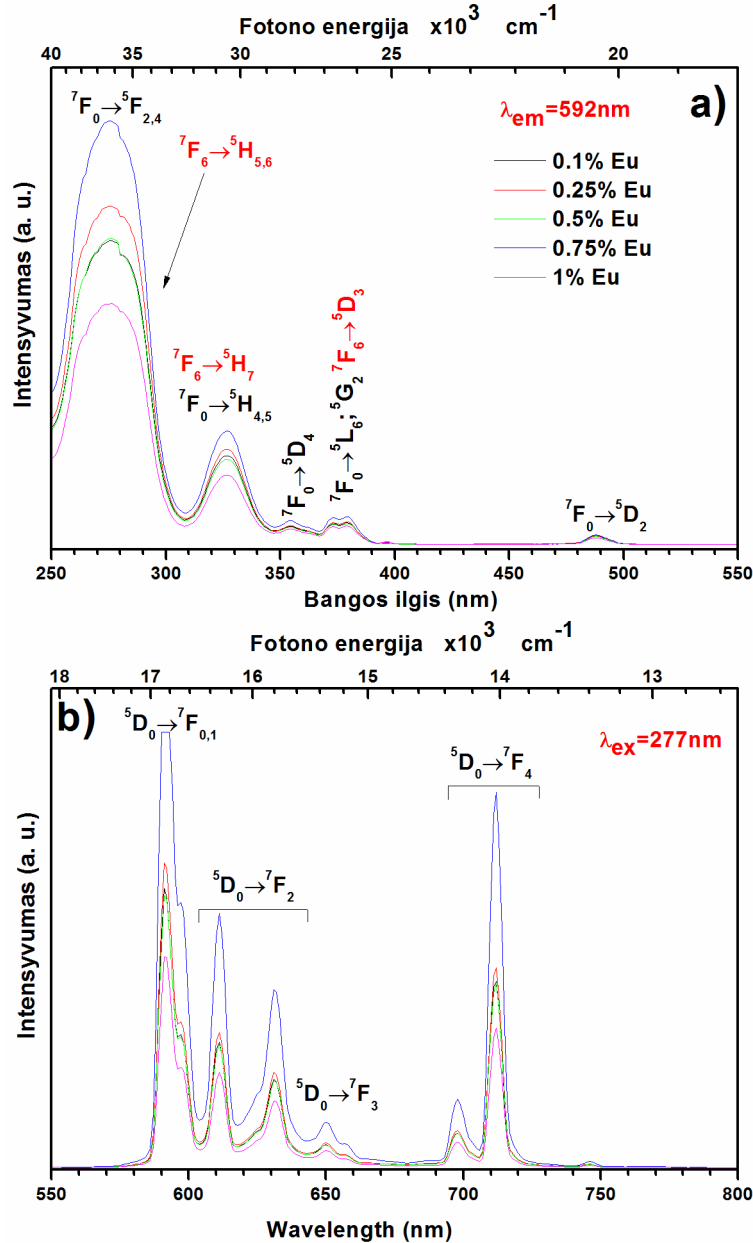


**Pav. 3.**  $Ho_3Al_5O_{12}:Eu^{3+}$  granatų sužadavimo ir emisijos spektrai: 0,5% Eu (a), 0,75% Eu (b), 1% Eu (c).

Kaip matome, mėginys, kuris yra legiruotas 0,5%  $Eu^{3+}$ , pasižymi intensyviausia europio emisija. Iš literatūros duomenų žinoma, kad sferinės ( $\leq 2 \mu m$ ), didelio tankio dalelės pasižymi maža šviesos sklaida ir geresnėmis liuminescencinėmis savybėmis. Tai galėtų paaiškinti kodėl HoAG granatas,



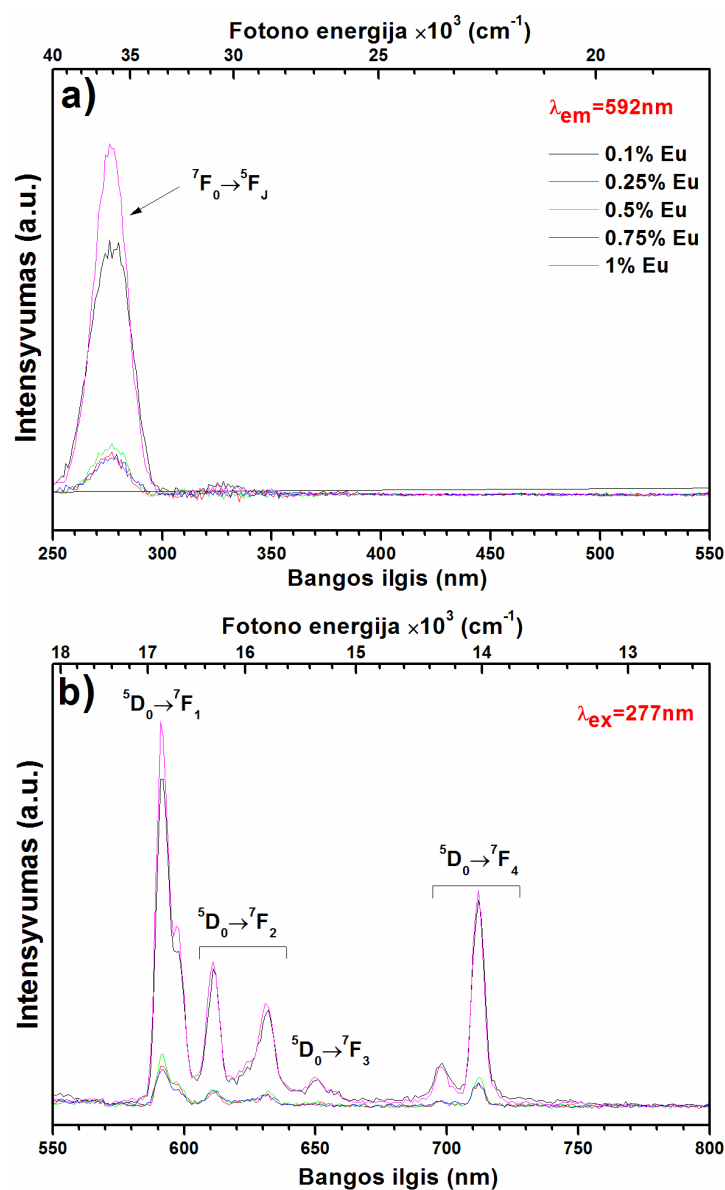
legiruotas 0,5% europiu, pasižymi intensyviausia liuminescencija. 4 ir 5 paveiksluose pateikti  $Tb_3Al_5O_{12}:Eu$  ir  $Dy_3Al_5O_{12}:Eu$  granatų sužadinimo ir emisijos spektrai.



4 pav.  $Tb_3Al_5O_{12}:Eu^{3+}$  granatų sužadinimo (a) ir emisijos (b) spektrai.

Emisijos spektrai užrašyti naudojant 277 nm sužadinimo spinduliuotę. Intensyviausios emisijos smailės aptiktos ties 550 ir 720 nm, kurios puikiai sutampa su teorinėmis  $Eu^{3+}$  šuolių emisijomis, atsirandančiomis dėl  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  (591nm),  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  (611nm) bei  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$  (708nm) optinių šuolių. 4 paveiksle taip pat stebimi  ${}^7F_6 \rightarrow {}^5H_{5,6,7}$  ir  ${}^7F_6 \rightarrow {}^5D_3$  optiniai šuoliai būdingi  $Tb^{3+}$  jonui.

TbAG:Eu spektre atsispindi energijos pernaša iš  $^5D_3$  energetinio lygmens Tb<sup>3+</sup> jone į  $^5D_1$  ir/arba  $^5D_0$  energetinius lygmenis, esančius Eu<sup>3+</sup> jone.



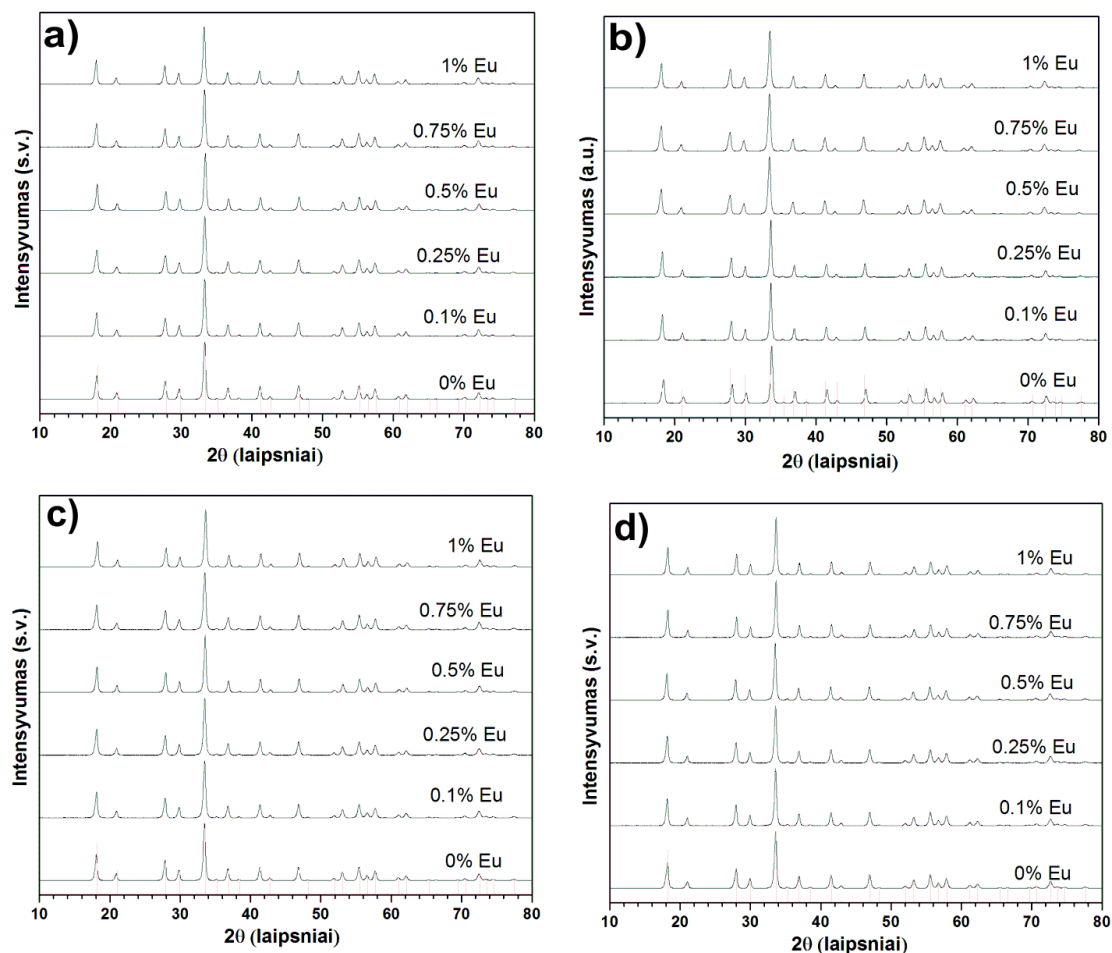
5 pav. Dy<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Eu<sup>3+</sup> granatų sužadavimo (a) ir emisijos (b) spektrai.

## 2.2. Eu<sup>3+</sup> legiruotų Er, Yb, Lu ir Tm lantanoidų aliuminio granatų sintezė zolių-gelių metodu ir apibūdinimas

Šioje daktaro disertacijos dalyje pateikta vandeninių zolių-gelių metodu susintetintų Er<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> (EAG), Tm<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> (TAG), Yb<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> (YAG) ir Lu<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> (LAG) granatų, legiruotų Eu<sup>3+</sup> jonu, tyrimų rezultatai.

### 2.2.1. Struktūrinė analizė

$\text{Er}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  (EAG),  $\text{Tm}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  (TAG),  $\text{Yb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  (YAG) ir  $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  (LAG) granatų, legiruočių europiu, rentgeno spindulių difraktogramos pateiktos 6 paveiksle.

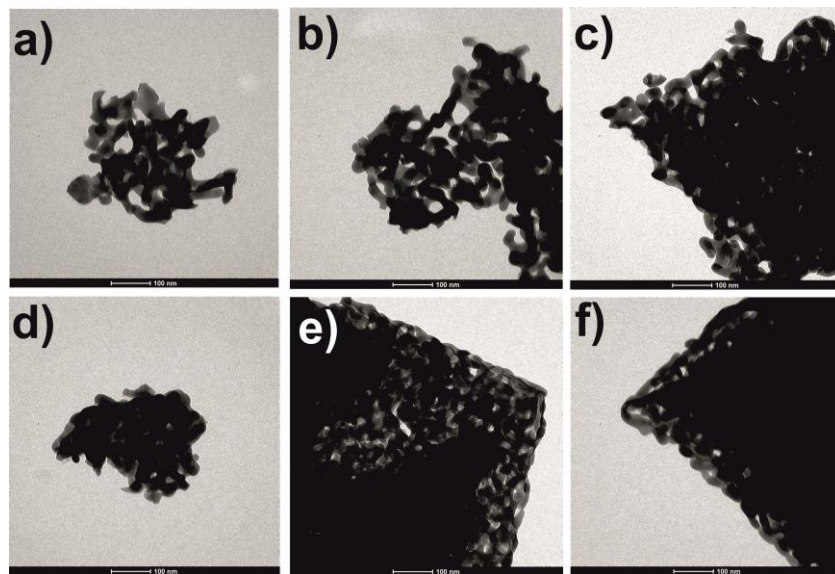


**6 pav.**  $\text{Er}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Eu}$  (a),  $\text{Tm}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Eu}$  (b),  $\text{Yb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Eu}$  (c) ir  $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Eu}$  (d) granatų, kaitintų 1000 °C temperatūroje, difraktogramos.

Rentgeno spindulių difraktogramos akivaizdžiai rodo, kad  $\text{Ln}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Eu}$  junginiai, gauti 1000 °C temperatūroje, yra vienfaziai, ką liudija standartinės  $\text{Er}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  (PDF [01-078-1451]),  $\text{Tm}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Eu}$  (PDF [00-017-0734]),  $\text{Yb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  (PDF [01-073-1369]) ir  $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  (PDF [01-073-1368]) difraktogramos.

Peršviečiamoji elektroninė mikroskopija buvo panaudota galutinių sintezės produktų apibūdinimui. 7 paveiksle pateiktos  $\text{Er}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Eu}$  granatų

miltelių pavyzdžių TEM nuotraukos patvirtina homogeniškų mišrių granatų formavimąsi.

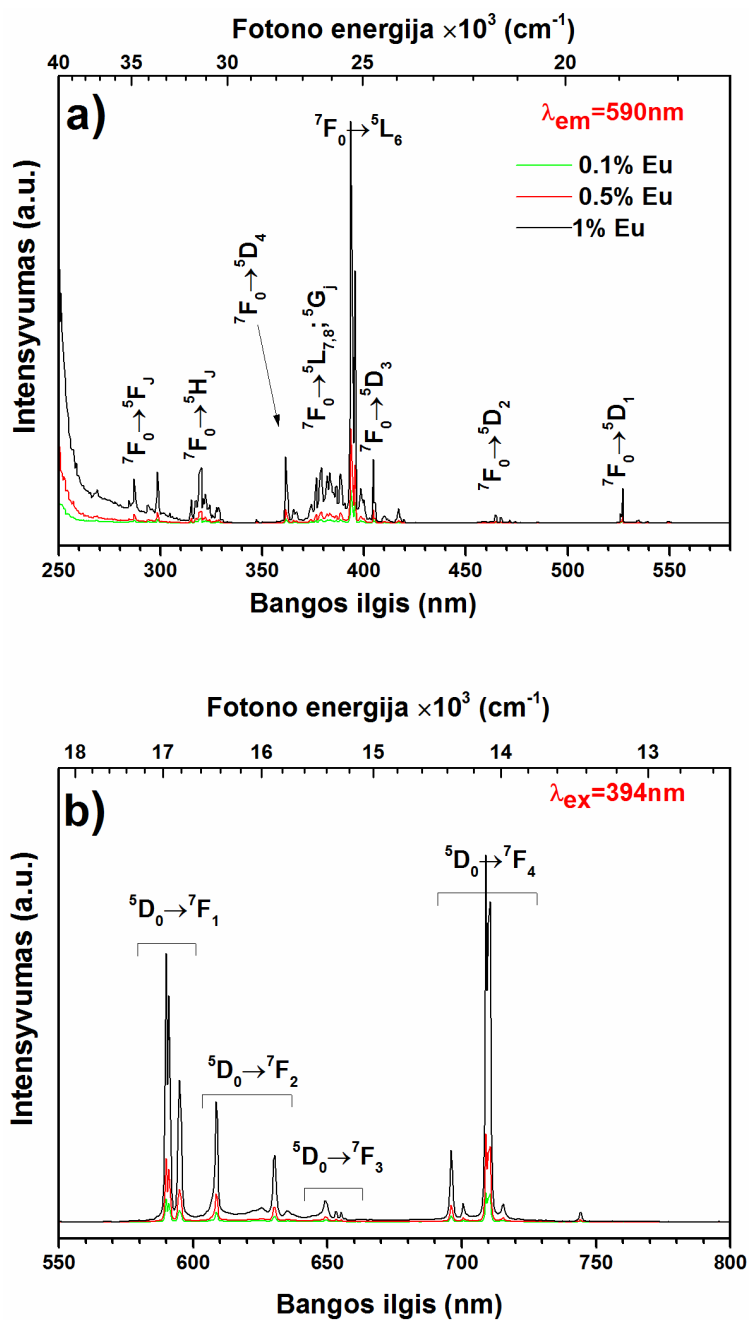


**7 Pav.**  $\text{Er}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Eu}$  granatų TEM nuotraukos (0% Eu (a), 0.1% Eu (b), 0.25% Eu (c), 0.5% Eu (d), 0.75% Eu (e), 1% Eu (f)).

Matome, kad pavienės pailgos nano matmenų granato dalelės yra linkusios aglomeruotis. Didinant įvedamo europio kiekį stebimas akivaizdus aglomeracijos laipsnio padidėjimas.  $\text{Tm}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Eu}$ ,  $\text{Yb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Eu}$  ir  $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Eu}$  granatų TEM nuotraukos parodo tą pačią dalelių tendenciją aglomeruotis, kaip ir  $\text{Er}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Eu}$  granatų atveju.

### 2.2.2. Optinės savybės

Emisijos spektrai buvo užrašyti kambario temperatūroje naudojant 394 nm sužadimą, o sužadimo spektrai registruoti naudojant 590 nm emisiją, būdingą  $\text{Eu}^{3+}$  jonui.  $\text{LuAG}:\text{Eu}^{3+}$  sužadimo ir emisijos spektrai pateikti 8 paveiksle. Sužadimo spektro intensyviausia smailė stebima ties 394 nm, kuri priskiriama  ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$  optiniams šuoliams. Emisijos spektre stebimos  $\text{Eu}^{3+}$  jonui charakteringos smailės prie 591 nm, 594 nm, 609 nm, 630 nm, 648-662 nm, 696 nm, 701 nm, 709 nm, 716 nm ir 744 nm. Įdomu pažymėti,  $\text{Er}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ,  $\text{Tm}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  bei  $\text{Yb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Eu}$  granatai luminescencinėmis savybėmis nepasižymėjo.

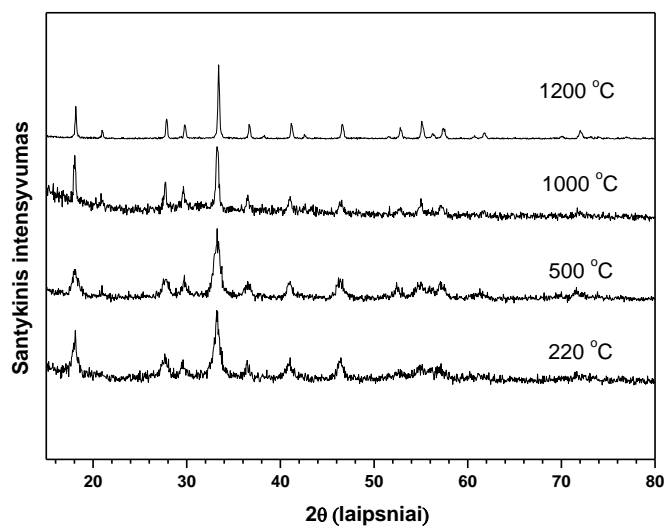


8 pav.  $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Eu}$  granatų sužadavimo (a) ir emisijos (b) spektrai.

### 2.3. $\text{Eu}^{3+}$ legiruoto holmio aliuminio granato sintezė solvoterminiu metodu bei gautų produktų apibūdinimas

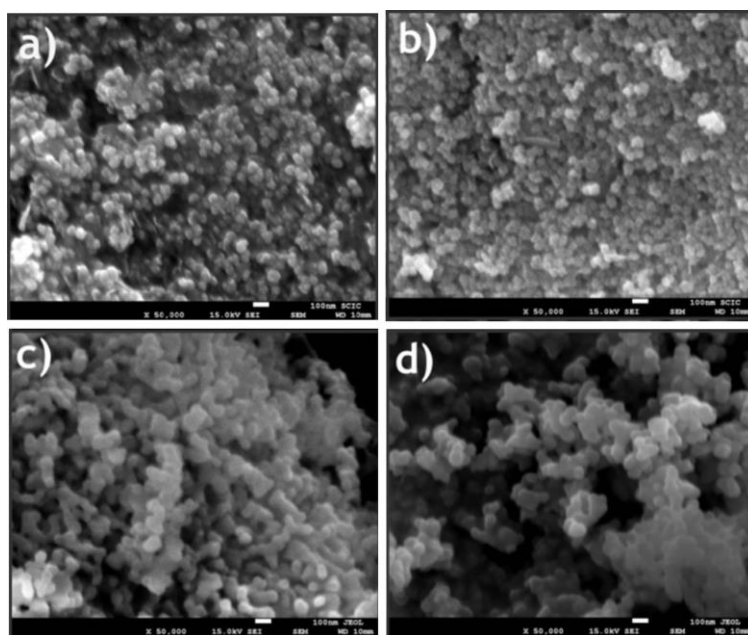
Šiame skyriuje pateikti holmio aliuminio granatų, legiruotų  $\text{Eu}^{3+}$  jonų, sintezės solvoterminiu metodu rezultatai. 9 paveiksle pateiktos holmio aliuminio granato, susintetinto 220 °C ir kaitinto įvairiose temperatūrose, XRD difraktogramos. Gauti duomenys patvirtina, šios temperatūros pakanka

holmio aliuminio granato kristalinei fazei gauti (PDF [04-001-9715]). HoAG, papildomai kaitinto 500 °C (4 h), difraktogramos yra identiškos tik susintetintų autoclave junginių difraktogramoms. Tačiau didinant temperatūrą atspindžių smailės siaurėja ir intensyvėja, patvirtindamos didesnę junginių kristališkumą.



**9 pav.** Solvoterminiu metodu susintetinto  $\text{Ho}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  granato difraktogramos.

HoAG ir  $\text{HoAG:Eu}^{3+}$  mėginių, iškaitintų skirtingose temperatūrose, SEM nuotraukos pateiktos 10 paveiksle.



**10 pav.** HoAG, susintetinto 220 °C (a),  $\text{HoAG:0.25\%Eu}^{3+}$ , kaitinto 500 °C (b), HoAG (c) ir  $\text{HoAG:0.25\%Eu}^{3+}$  (d), kaitintų 1200 °C, SEM nuotraukos.

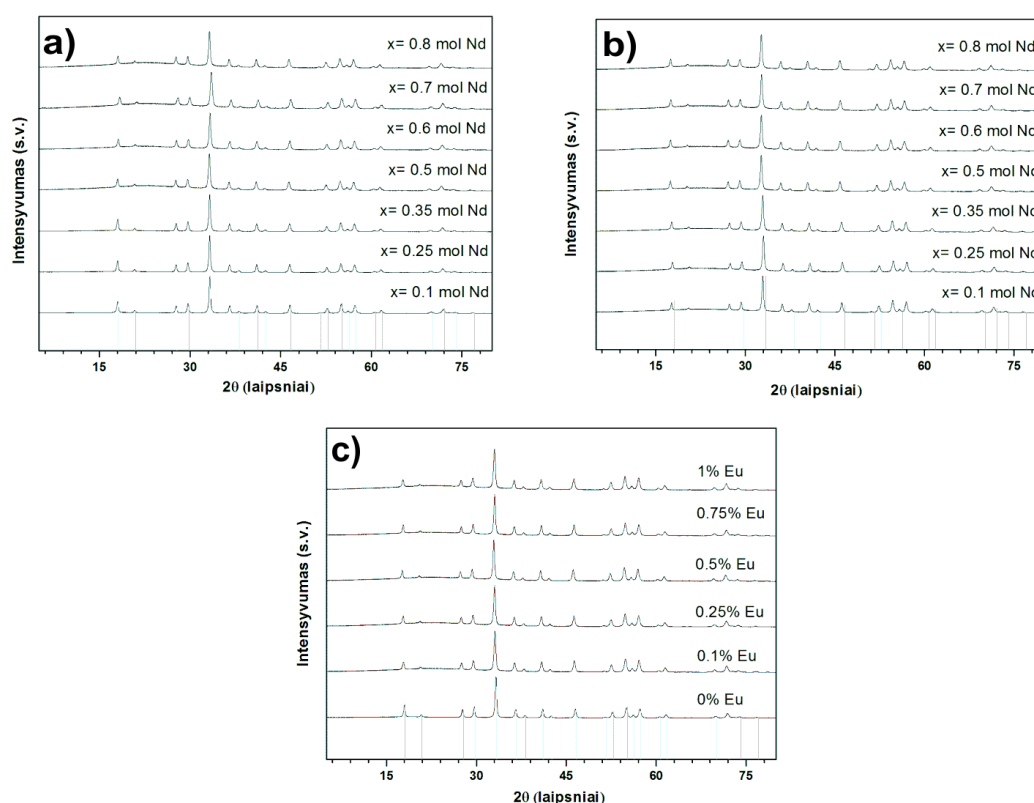
Matyti, kad susidariusių dalelių dydis labai priklauso nuo kaitinimo temperatūros. 220 °C ir 500 °C temperatūrose susidaro pavienės, mažesnės nei 100 nm dalelės. HoAG ir HoAG:Eu<sup>3+</sup>, kaitintų 1200 °C temperatūroje, dalelės yra didesnės ir linkusios aglomeruotis.

## 2.4. Y<sub>3-x</sub>Nd<sub>x</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> granato, legiruoto Eu<sup>3+</sup>, sintezė zolių-gelių metodu ir apibūdinimas

Šiame skyriuje pateikti YAG granatų, susintetintų vandeniniu zolių-gelių metodu ir legiruotų skirtingu neodimio kiekiu bei YAG:Nd granatų, legiruotų įvairiu Eu<sup>3+</sup> kiekiu, tyrimo rezultatai.

### 2.4.1. Struktūrinė analizė

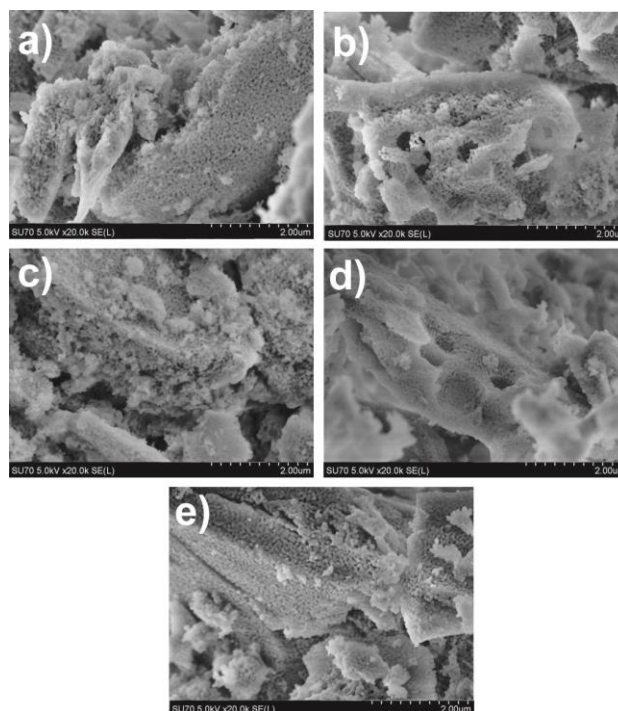
11 paveiksle pateikta Y<sub>3-x</sub>Nd<sub>x</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>, Y<sub>3-x</sub>Nd<sub>x</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:0.5%, ir Y<sub>2.9</sub>Nd<sub>0.1</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Eu susintetintų zolių-gelių metodu 1000 °C temperatūroje, rentgeno spindulių difraktogramos.



**11 pav.** Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Nd (a), Y<sub>3-x</sub>Nd<sub>x</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:0.5%Eu (b) ir Y<sub>2.9</sub>Nd<sub>0.1</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Eu (c) granatų difraktogramos. Vertikalios linijos - standartinio YAG XRD duomenys.

Galutinių produktų XRD difraktogramos parodė, kad sintezės metu susidarė vienfaziai junginiai, pasižymintys granato kristaline struktūra. Tą patvirtina standartinės XRD difraktogramos, pateiktos duomenų bazėje ( $Y_3Al_5O_{12}$  [PDF 88-2048]). Taip pat buvo pastebėta, kad visos XRD difraktogramos buvo labai panašios. Šį panašumą aiškiname tuo, kad visų sintezėje naudotų lantanoidų joninis spindulys skiriasi nuo  $Y^{3+}$  ( $r = 1.053 \text{ \AA}$ ) katijoninio spindulio labai nežymiai. Be to, legiruojančio elemento koncentracijos buvo labai mažos, kurios neįtakoją smalių pasislinkimų XRD difraktogramose.

Morfologiniai  $Y_{3-x}Nd_xAl_5O_{12}$ ,  $Y_{2.9}Nd_{0.1}Al_5O_{12}:Eu$  ir  $Y_{3-x}Nd_xAl_5O_{12}:Eu$  tyrimai parodė, kad susidarė skirtingos formos dalelių homogeniški junginiai.  $Y_{2.9}Nd_{0.1}Al_5O_{12}:Eu$  granatų SEM nuotraukos pateiktos 12 paveiksle.



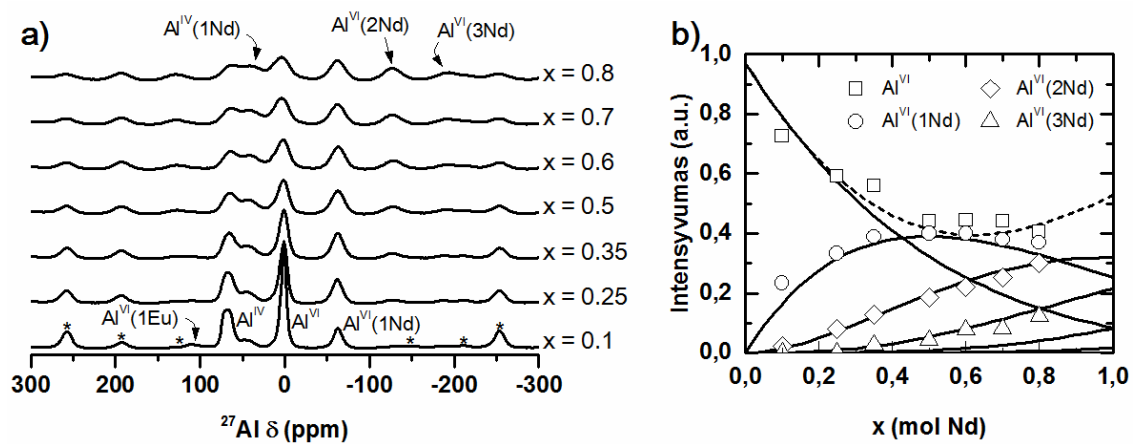
**12 pav.**  $Y_{2.9}Nd_{0.1}Al_5O_{12}:Eu$  garnetų SEM nuotraukos (Eu: 0,1% (a); 0,25% (b); 0,5% (c); 0,75% (d); 1% (f)).

Akivaizdu, kad paviršiuje tolygiai pasiskirsčiusios nanometrinės dalelės sudaro didesnius aglomeratus.

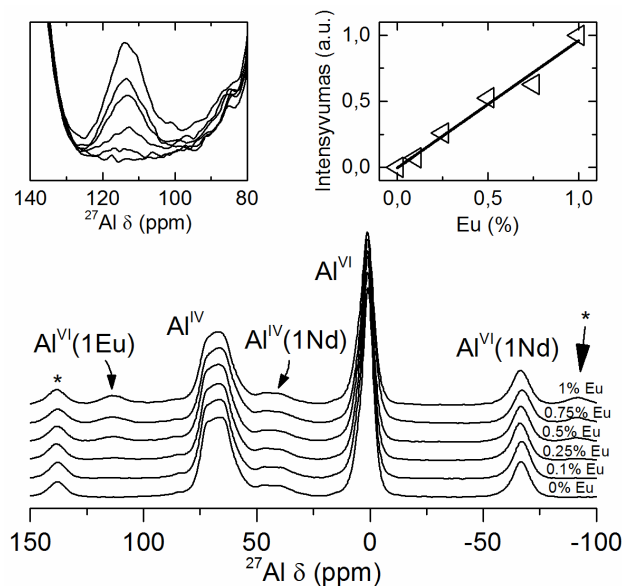
Nelegiruotame  $Y_3Al_5O_{12}$  granate itrio katijonai užima dodekaedrinę padėtį. Kiekvienas dodekaedras dalijasi poliedro viršūnėmis su keturiais tetraedrais ( $AlO_4$ ), briaunomis su dviem tetraedrais ( $AlO_4$ ), keturiais oktaedrais



(AlO<sub>6</sub>) ir dar trimis dodekaedrais. Eu<sup>3+</sup> ir Nd<sup>3+</sup> jonai lantanoidų aliuminio granate taip pat turėtų užimti dodekaedrinės padėtis. Šių katijonų padėtis kristale tirta kieto kūno branduolių magnetinio rezonanso (BMR) spektrometrija, analizuojant BMR aktyvų <sup>27</sup>Al branduolį. Y<sub>3-x</sub>Nd<sub>x</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:0.5%Eu granatų <sup>27</sup>Al MAS BMR spektrai pateikti 13 ir 14 paveiksluose. <sup>27</sup>Al branduolio, esančio šalia legiruoto Nd<sup>3+</sup> jono, rezonansinis dažnis spektre pasislinkęs link mažesnių verčių lyginant su <sup>27</sup>Al branduoliu esančiu šalia pakeisto Y<sup>3+</sup> (13 pav.).



**13 pav.** Y<sub>3-x</sub>Nd<sub>x</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:0.5%Eu granatų <sup>27</sup>Al MAS BMR spektrai (a). Skirtingų aliuminio branduolių signalų priklausomybė nuo neodimio koncentracijos (b).

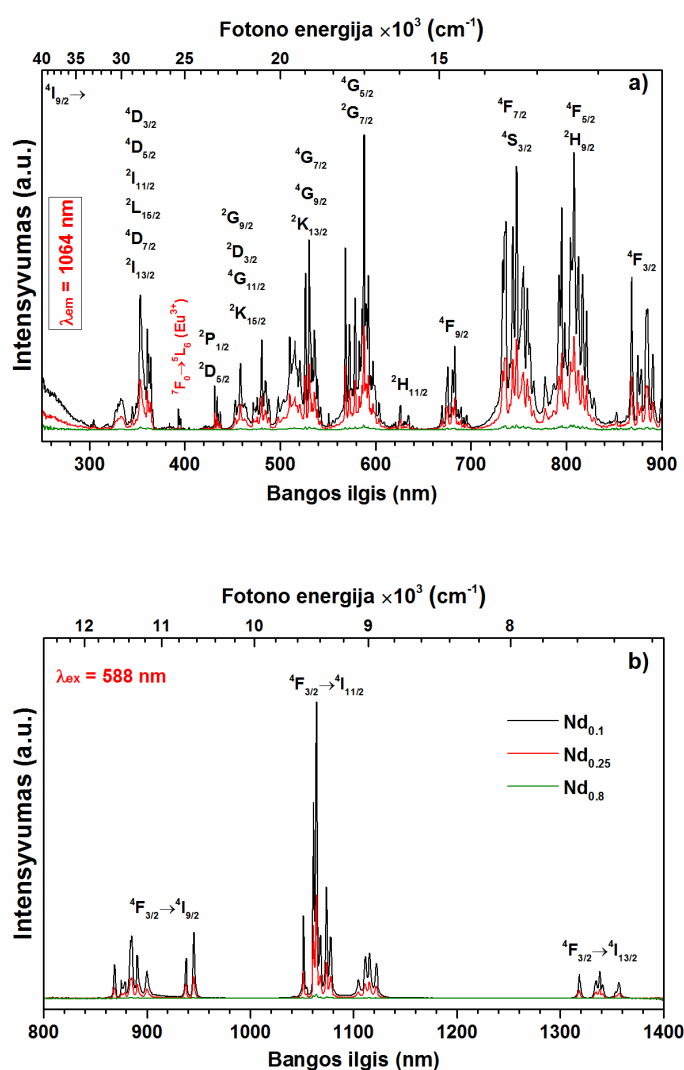


**14 pav.** Y<sub>2.9</sub>Nd<sub>0.1</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Eu <sup>27</sup>Al MAS BMR spektrai legiruojant skirtingu Eu kiekiu (0, 0,1, 0,25, 0,5, 0,75 ir 1%).

$^{27}\text{Al}$  MAS BMR spektrai neabejotinai patvirtina sėkmingą  $\text{Y}_{2.9}\text{Nd}_{0.1}\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Eu}$  granato legiravimą  $\text{Eu}^{3+}$  jonu (14 pav.). Kadangi  $\text{Eu}^{3+}$  jonas turi šešis nesuporuotus elektronus, stebimas didelis artimiausio  $^{27}\text{Al}$  branduolio poslinkis.  $\text{Al}^{\text{VI}}$  branduolys, turintis vieną europio katijoną kaimynystėje, atsispindi spektrinėje juostoje ties 113 ppm. Tyrimų duomenys patvirtina tiesinę  $\text{Al}(\text{1Eu})$  smailės intensyvumo priklausomybę nuo kiekio. Ši išraiška patvirtina, kad europis homogeniškai pasiskirsto kristalinėje gardelėje.

### 2.4.2. Optinės savybės

15 paveikslas rodo  $\text{Y}_{3-x}\text{Nd}_x\text{Al}_5\text{O}_{12}:0.5\%\text{Eu}$  granatų sužadavimo ir emisijos spektrų priklausomybę nuo neodimio koncentracijos, kai  $\text{Eu}^{3+}$  kiekis yra pastovus.



15 pav.  $\text{Y}_{3-x}\text{Nd}_x\text{Al}_5\text{O}_{12}:0.5\%\text{Eu}$  granatų sužadavimo (a) ir emisijos (b) spektrai.

Sužadavimo spektras užrašytas kambario temperatūroje esant 588 nm emisijai, o emisijos spektras – sužadinant 1064 nm spinduliuote. Sužadavimo spektre aptikta 10 smailių ties 380, 430, 470, 520, 580, 630, 680, 750, 810, ir 880 nm. Smailės priskirtinos optiniams šuoliams iš  $\text{Nd}^{3+}$  jono  $^4\text{I}_{9/2}$  valentinės juostos į sužadavimo juostas ( $^4\text{D}_{3/2} + ^4\text{D}_{5/2} + ^2\text{I}_{11/2} + ^2\text{L}_{15/2} + ^4\text{D}_{7/2} + ^2\text{I}_{13/2}$ ), ( $^2\text{P}_{1/2} + ^2\text{D}_{5/2}$ ), ( $^2\text{G}_{9/2} + ^2\text{D}_{3/2} + ^4\text{G}_{11/2} + ^2\text{K}_{15/2}$ ), ( $^4\text{G}_{7/2} + ^4\text{G}_{9/2} + ^2\text{K}_{13/2}$ ), ( $^2\text{G}_{5/2} + ^2\text{G}_{7/2}$ ), ( $^2\text{H}_{11/2}$ ), ( $^4\text{F}_{9/2}$ ), ( $^4\text{F}_{7/2} + ^4\text{S}_{3/2}$ ), ( $^4\text{F}_{5/2} + ^2\text{H}_{9/2}$ ), ( $^4\text{F}_{3/2}$ ) atitinkamai.

Emisijos spektre aptiktos kelios smailių grupės ties 850-950 nm ir 1050-1125 nm, kurių intensyvumai kildinami iš  $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$  ir  $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$  optinių šuolių, būdingų  $\text{Nd}^{3+}$ . Smailė ties 1340 nm identifikuoja  $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$  optinį šuolį. Intensyviausia liuminescencija pasižymi mėginys, legiruotas 0.1 mol neodimio. Matyti, kad smailių intensyvumas mažėja didinant legiruojamo neodimio kiekį. Be to,  $\text{Y}_{3-x}\text{Nd}_x\text{Al}_5\text{O}_{12}:0.5\%\text{Eu}$  sužadavimo spektre tie 395 nm atsiranda papildoma smailė, kuri nėra būdinga neodimiui. Ši juosta priskirtina  $\text{Eu}^{3+}$  optiniam šuoliui  $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_6$ . Šis reiškinys patvirtina energijos pernašą tarp  $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Nd}^{3+}$  jonų.

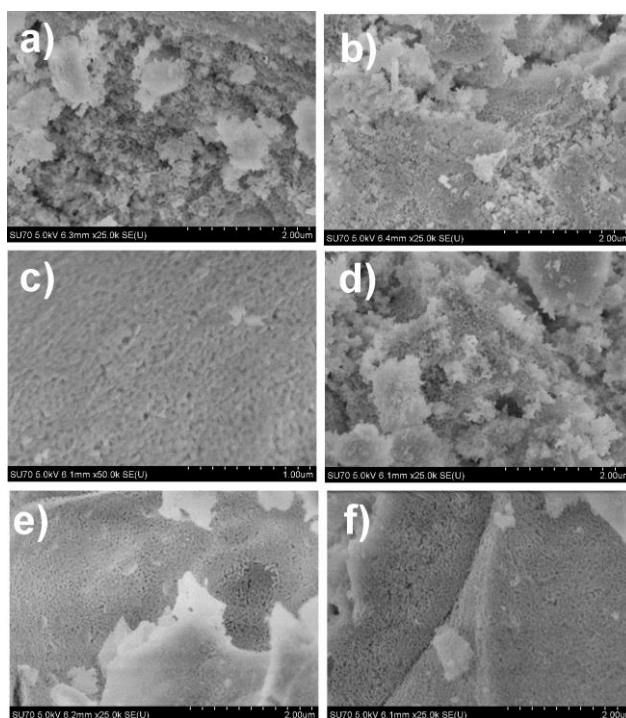
## **2.5. $\text{Y}_{3-x}\text{Sm}_x\text{Al}_5\text{O}_{12}$ granato legiruoto $\text{Eu}^{3+}$ sintezė zolių-gelių metodu ir gautų junginių analizė**

Šioje disertacijos dalyje yra pateikti YAG granatų, susintetintų vandeniniu zolių-gelių metodu ir legiruotų skirtingu samario kiekiu bei YAG:Sm granatų, legiruotų įvairiu  $\text{Eu}^{3+}$  kiekiu, tyrimo rezultatai.

### **2.5.1. Struktūrinė analizė**

XRD tyrimai parodė, kad sintetinti  $\text{Y}_{2.9}\text{Sm}_{0.1}\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ,  $\text{Y}_{3-x}\text{Sm}_x\text{Al}_5\text{O}_{12}:0.5\%\text{Eu}$ ,  $\text{Y}_{2.9}\text{Sm}_{0.1}\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Eu}$  junginiai yra granato kristalinės fazės junginiai. Taigi,  $\text{Sm}^{3+}$  ir  $\text{Eu}^{3+}$  jonai įterpti į itrio aliuminio gardelę pakeičia  $\text{Y}^{3+}$  joną. Nežymus susintetintų junginių difrakcinių smailių pasislinkimas, lyginant su  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ , atsiranda dėl skirtingų legiruojamų jonų spindulių verčių.

$\text{Y}_{2.9}\text{Sm}_{0.1}\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Eu}$  junginių SEM nuotraukos pateiktos 16 paveiksle.

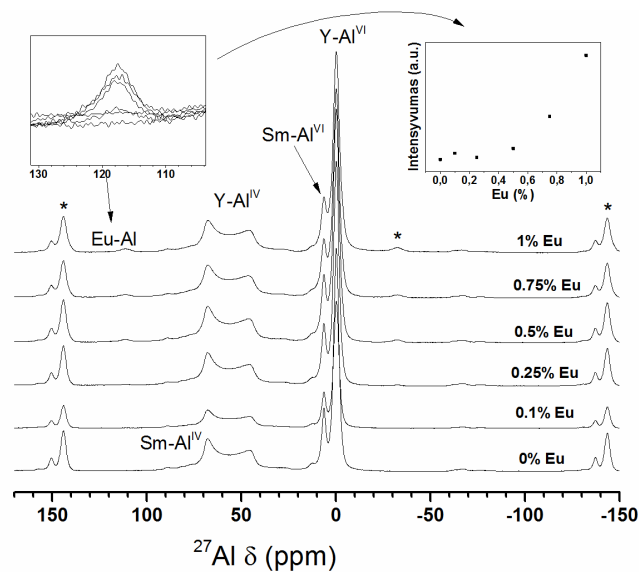


**16 pav.**  $Y_{2.9}Sm_{0.1}Al_5O_{12}:Eu$  granatų SEM nuotraukos (Eu: 0% (a); 0.1% (b); 0.25% (c); 0.5% (d); 0.75% (e); 1% (f)).

Nuotraukos patvirtina, jog susintetinti produktai yra homogeniški, sudaryti iš kelių nanometrų dyžio sferinių dalelių.  $Y_{3-x}Sm_xAl_5O_{12}$  ir  $Y_{3-x}Sm_xAl_5O_{12}:1\%Eu$  granatų paviršiaus morfologija yra panaši.

$Y_{2.9}Sm_{0.1}Al_5O_{12}:Eu$   $^{27}Al$  MAS BMR spektruose (17 pav.)  $^{27}Al$  branduolio, esančio šalia samario jono, rezonasinis dažnis pasislinkęs prie aukštesnių verčių, lyginant su  $^{27}Al$  branduolio, esančio šalia itrio. Granatuose, legiruotuose mažesniu samario kiekiu, stebimos dvi intensyvios spektrinės juostos ties 68 ppm ir 0 ppm. Signalai atitinkamai priskiriami tetraedriškai ir oktaedriškai koordinuotam aliuminio branduoliui, esančiam šalia itrio. Kiek mažesnio intensyvumo smailės ties 88 ppm ir 6 ppm stebimos dėl  $Al^{IV}$  ir  $Al^{VI}$  atomų, esančių šalia samario ( $Al^{IV}(1Sm)$  ir  $Al^{VI}(1Sm)$ ). Didinant samario kiekį mėginyje, smailės ties 88 ppm ir 6 ppm išplatėja. Legiruojant didesniu samario kiekiu (pvz.  $x = 0.8$ ), atsiranda papildomos smailės ties 19 ppm ir 25 ppm. Šių smailių atsiradimas siejamas su didesniu samario kiekiu aliuminio kaimynystėje.  $Al^{VI}$  branduolio, esančio šalia europio jono, rezonasinis dažnis

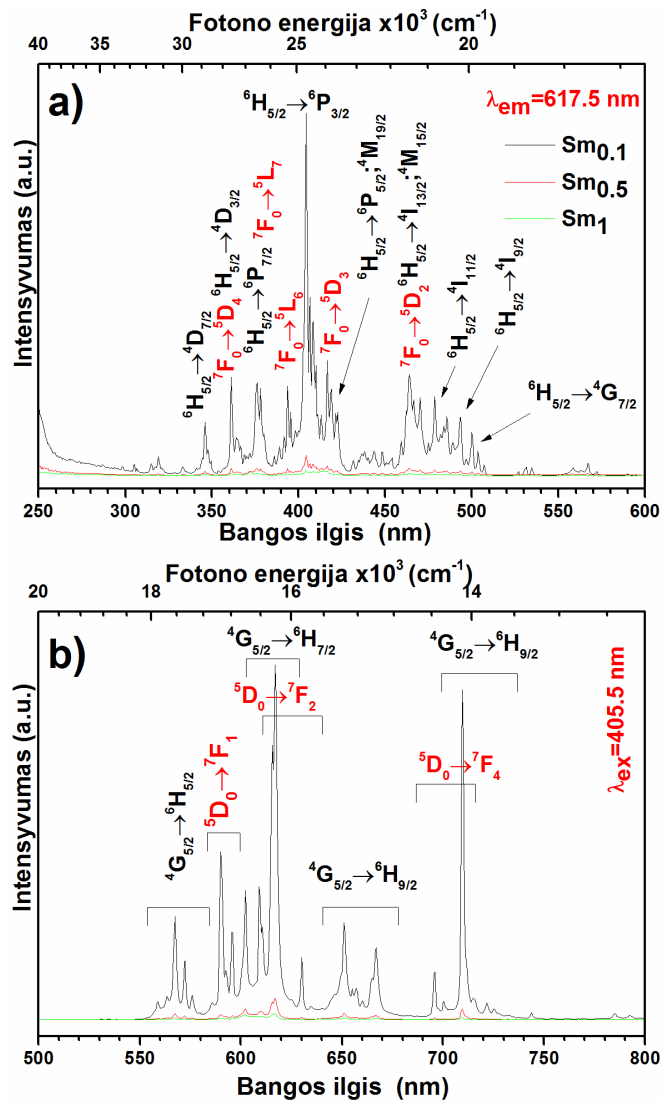
stebimas ties 112 ppm.  $^{27}\text{Al}$  MAS BMR spektrai patvirtina sėkmingą bei homogenišką europio įvedimą į YAG:Sm granato kristalinę gardelę.



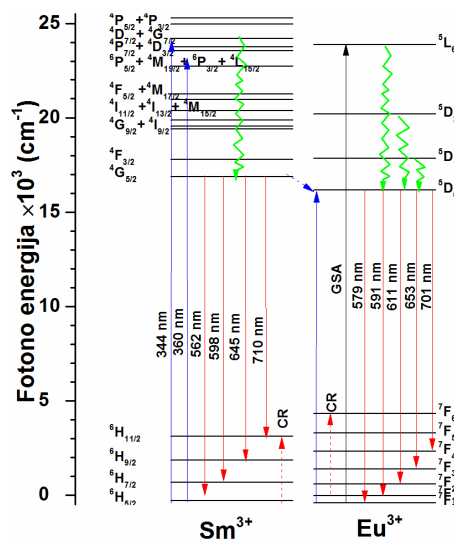
**17 pav.**  $\text{Y}_{2.9}\text{Sm}_{0.1}\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Eu}$  granatų  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR spektrai.

### 2.5.2. Optinės savybės

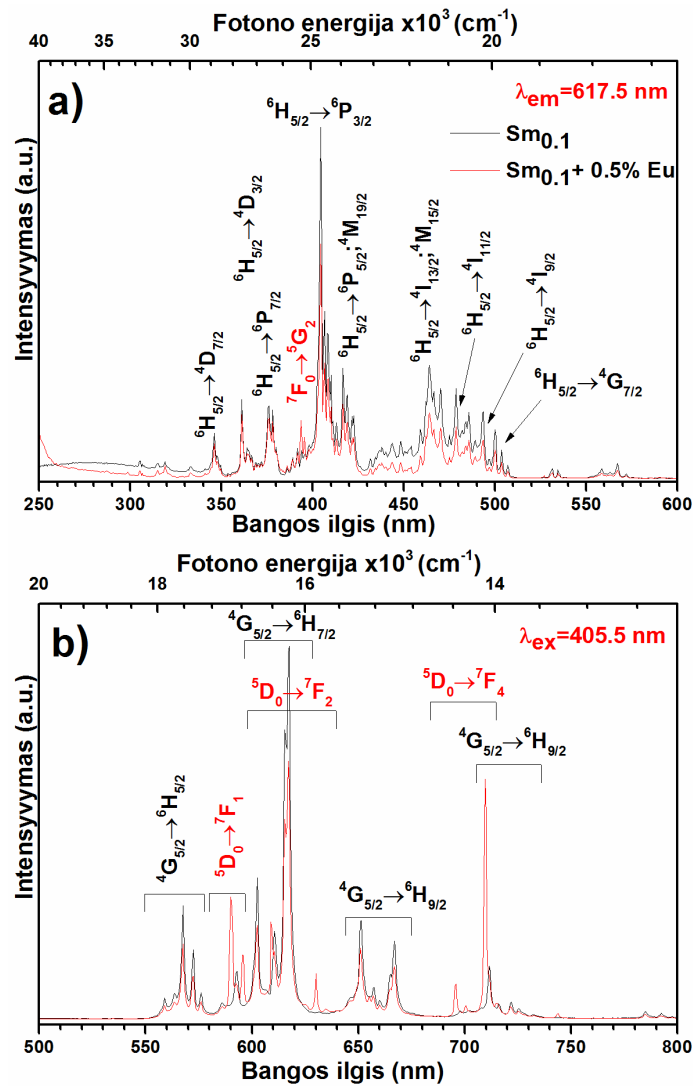
$\text{Y}_{3-x}\text{Sm}_x\text{Al}_5\text{O}_{12}:0.5\%\text{Eu}$  (18 pav.) emisijos ir sužadavimo spektrai matuoti kambario temperatūroje atitinkamai prie 405.5 nm ir 617.5 nm. Liuminescencijos tyrimų rezultatai pateikti 18 ir 20 paveiksluose. Intensyviausios linijos sužadavimo spektre yra išsidėsčiusios ties 346, 361, 375, 404, 417, 419, 463, 467, 479, 485 ir 500 nm. Smailės kildinamos dėl perėjimų iš  $\text{Sm}^{3+}$  jono  $^6\text{H}_{5/2}$  valentinės juostos į sužadavimo juostas, atitinkančias ( $^4\text{D}_{7/2}$ ), ( $^4\text{D}_{3/2}$ ), ( $^6\text{P}_{7/2}$ ), ( $^6\text{P}_{3/2}$ ), ( $^6\text{P}_{5/2} + ^4\text{M}_{19/2}$ ), ( $^4\text{I}_{13/2} + ^4\text{M}_{15/2}$ ), ( $^4\text{I}_{11/2}$ ), ( $^4\text{I}_{9/2}$ ) bei ( $^4\text{G}_{7/2}$ ). Intensyviausios emisijos juostų grupės aptiktos ties 559-576 nm; 592-617 nm; 651-666 nm ir 711-732 nm, atsirandančios dėl  $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{5/2}$ ;  $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{7/2}$ ;  $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{9/2}$  ir  $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{11/2}$  optinių šuolių, priskirtinų  $\text{Sm}^{3+}$  jonui. Intensyviausia emisija pasižymi granatas, legiruotas 0.1 molio  $\text{Sm}^{3+}$ . Dėl mažo samario  $^4\text{G}_{5/2}$  ir europio  $^5\text{D}_0$  energijų lygmenų skirtumo, europio  $^5\text{D}_0$  lygmeniui gali būti perduodama energija iš samario  $^4\text{G}_{5/2}$  energetinio lygmens. Dėl šio energijos perdavimo YAG:Sm;Eu granate stebima europio emisija sužadinant 404.5 nm. Energetinės samario ir europio jonų diagramos yra pateiktos 19 paveiksle.



18 pav.  $Y_{3-x}Sm_xAl_5O_{12}:0.5\%Eu$  granatų sužadavimo (a) ir emisijos (b) spektrai.



19 pav. Energetinės  $Sm^{3+}$  ir  $Eu^{3+}$  jonų diagramos.



**20 pav.**  $\text{Y}_{2.9}\text{Sm}_{0.1}\text{Al}_5\text{O}_{12}$  ir  $\text{Y}_{2.9}\text{Sm}_{0.1}\text{Al}_5\text{O}_{12}:0.5\% \text{Eu}$  granatų sužadavimo (a) ir emisijos (b) spektrai.

## IŠVADOS

1. Vandeniniu zolių-gelių metodu  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  temperatūroje buvo sėkmingai susintetinti vienfaziai  $\text{Tb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Eu}$ ,  $\text{Dy}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Eu}$ ,  $\text{Ho}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Eu}$ ,  $\text{Er}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Eu}$ ,  $\text{Tm}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Eu}$ ,  $\text{Yb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Eu}$ ,  $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Eu}$ ,  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Nd},\text{Eu}$  ir  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Sm},\text{Eu}$  granato kristalinės struktūros junginiai.
2. SEM metodas leido įvertinti zolių-gelių metodu susintetintų  $\text{Ln}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Eu}$  mėginių paviršiaus morfologinius ypatumus. Nustatyta, kad pavienės submikroninės plokštuminės dalelės yra linkusios aglomeruotis. Taip

pat pastebėta, kad aglomeracijos laipsnis nežymiai didėja didinant įvedamo  $\text{Eu}^{3+}$  kiekį.

3. Vienfazis  $\text{Ho}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Eu}$  granatas pirmą kartą sėkmingai susintetintas solvoterminiu metodu žemoje  $220\text{ }^\circ\text{C}$  temperatūroje. SEM nuotraukos patvirtino, kad granatų kristališkumas didėja keliant kaitinimo temperatūrą iki  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  -  $1200\text{ }^\circ\text{C}$ .  $\text{Ho}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Eu}$  dalelių dydis monotoniškai didėja nuo  $100\text{ nm}$  (tik susintetintų) iki  $\sim 600\text{ nm}$  (kaitintų  $1200\text{ }^\circ\text{C}$ ).

4. Tarp  $\text{Ho}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$  susintetintų granatų intensyviausia emisija ties  $591\text{ nm}$  pasižymėjo  $\text{Ho}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:0.5\%\text{Eu}$  junginys.  $\text{Tb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Eu}$ ,  $\text{Dy}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Eu}$  bei  $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Eu}$  granatų emisijos smailės stebimos  $550\text{-}720\text{ nm}$  srityje, atitinkančios charakteringus  $\text{Eu}^{3+}$  elektronų  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$  ( $591\text{-}594\text{ nm}$ ),  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  ( $609\text{-}611\text{ nm}$ ) ir  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$  ( $708\text{-}709\text{ nm}$ ) šuolius.  $\text{Er}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ,  $\text{Yb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Eu}$  ir  $\text{Tm}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  granatai, legiruoti  $\text{Eu}^{3+}$ , duotame intervale nešvytėjo.

5. Ištirti neodimio, samario ir europio pakaitų  $\text{Y}_{3-x}\text{Ln}_x\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$  ( $\text{Ln} - \text{Nd}^{3+}$  ir  $\text{Sm}^{3+}$ ) granatuose, susintetintuose zolių-gelių metodu, efektai. XRD rezultatai patvirtino, kad buvo gauti vienfaziai granatai, legiruoti skirtingais samario ir neodimio santykiais.

6. Nustatyta, kad  $\text{Y}_{3-x}\text{Ln}_x\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ,  $\text{Y}_{2.9}\text{Ln}_{0.1}\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Eu}$  ir  $\text{Y}_{3-x}\text{Ln}_x\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Eu}$  junginiai sudaryti iš nano matmenų sferinių, linkusių aglomeruotis, dalelių. Parodyta, kad lantanoido prigimtis bei koncentracija neturi įtakos susintetintų dalelių formai ir dydžiui.

7. Pakaitų koncentracijos įtaka struktūrinėms granatų  $\text{YAG}:\text{Nd},\text{Eu}$  ir  $\text{YAG}:\text{Sm},\text{Eu}$  savybėms pirmą kartą įvertinta  ${}^{27}\text{Al}$  NMR spektroskopijos metodu. Gauti rezultatai patvirtino atsitiktinį  $\text{Nd}^{3+}$  ir  $\text{Sm}^{3+}$  jonų pasiskirstymą granatų struktūros junginių kristalinėje gardelėje bei sėkmingą  $\text{YAG}:\text{Ln},\text{Eu}$  legiravimą  $\text{Eu}^{3+}$  jonu.

8.  $\text{Y}_{3-x}\text{Nd}_x\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$  sužadavimo spektrai užrašyti naudojant  $1064\text{ nm}$  spinduliuotę neodimiui ir  $591\text{ nm}$  - europiui.  $\text{Y}_{3-x}\text{Nd}_x\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$  emisijos spektrai gauti sužadinant  $588\text{ nm}$  ( $\text{Nd}$ ) ir  $394\text{ nm}$  ( $\text{Eu}$ ) spinduliuote. Pavyzdys, legiruotas  $0,1\text{ mol Nd}^{3+}$ , pasižymėjo intensyviausia emisija. Tipiška didelio intensyvumo  $\text{Eu}^{3+}$  jonui būdinga emisija aptikta ties  $611\text{ nm}$ , atsirandanti dėl



$^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  šuolio. Intensyviausia  $Eu^{3+}$  emisija nustatyta mėginyje, legiruotame 1% mol  $Eu^{3+}$ . Pastebėta, kad didinant neodimio koncentraciją,  $Eu^{3+}$  emisijos smailių intensyvumas mažėjo dėl galimos tarp šių dviejų jonų energijos pernašos.

9.  $Y_{3-x}Sm_xAl_5O_{12}:Eu^{3+}$  sužadinimo spektrai užrašytas naudojant 617.5 nm spinduliuotę samariui bei 591 nm - europiui.  $Y_{3-x}Sm_xAl_5O_{12}:Eu^{3+}$  granatų emisijos spektrai užrašyti sužadinant 405.5 nm (Sm) ir 591 nm (Eu) spinduliuote. Pavyzdys, legiruotas 0,1 mol  $Sm^{3+}$ , pasižymėjo intensyviausia emisija.  $Eu^{3+}$  jonams tipiška intensyvi raudona emisija nustatyta ties 708 nm, atsirandanti dėl  $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$  šuolio. Intensyviausia  $Eu^{3+}$  emisija buvo pastebėta mėginyje, legiruotame 1% mol  $Eu^{3+}$ . Pastebėta, kad didinant samario koncentraciją,  $Eu^{3+}$  emisijos smailių intensyvumas mažėjo dėl galimos tarp šių dviejų jonų energijos pernašos.

## MOKSLINIŲ DARBŲ, APIBENDRINTŲ DAKTARO DISERTACIJOJE SĄRAŠAS

### **Straipsniai recenzuojamuose žurnaluose bei konferencijų medžiagose:**

1. L. Pavasaryte, B. J. Lopez, A. Kareiva, Solvothermal synthesis of  $Eu^{3+}$ -doped holmium aluminum garnet. *Mendeleev Communications*, 25 (2015) 284-385.
2. L. Pavasaryte, B. J. Lopez, A. Kareiva, On the sol-gel preparation of selected lanthanide aluminium garnets doped with europium. *International Conference on Photonics, Optics and Laser Technology*, 2015 Berlin. *Photooptics*. Portugal: Scitepress – Science and Technology Publications. ISBN: 978-989-758-093-2, Vol. 2 (2015) 165-171.
3. L. Pavasaryte, A. Katelnikovas, V. Klimavicius, V. Balevicius, A. Krajnc, G. Mali, J. Plavec, A. Kareiva,  $Eu^{3+}$  - doped  $Y_{3-x}Nd_xAl_3O_{12}$  garnet: synthesis and structural investigation, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 19 (2017) 3729-3737.

**Pranešimų mokslinėse konferencijose tezės:**

1. L. Pavasaryte, B. J. Lopez, A. Kareiva, Sol-Gel Synthesis of Europium Doped  $Tb_3Al_5O_{12}$ ,  $Dy_3Al_5O_{12}$  and  $Ho_3Al_5O_{12}$  Garnets. Chemistry and Chemical Technology 2015: international conference of Lithuanian Chemical Society, dedicated to Professor Vitas Daukšas on his 80th birth anniversary, Vilnius, Lithuania, 23 January 2015, ISBN 978-609-459-461-8, p. 119-122.
2. L. Pavasaryte, B. J. Lopez, A. Kareiva, On the Sol-gel Preparation of Selected Lanthanide Aluminium Garnets Doped with Europium, Photooptics 2015: 3rd international conference on photonics, optics and laser technology, Berlin, Germany, 12-14 March 2015, ISBN: 978-989-758-093-2, (2015), p. 19-20.
3. L. Pavasaryte, V. Klimavicius, V. Balevicius, A. Krajnc, G. Mali, J. Plavec, A. Kareiva,  $Eu^{3+}$ -Doped  $Y_{3-x}Nd_xAl_3O_{12}$ : synthesis and structural investigation. Open Reading 2016: 59th Scientific Conference for Students of Physics and Natural Sciences, Vilnius, Lithuania. 15-18 March 2016, ISBN 2029-4425, p. 172.
4. L. Pavasaryte, A. Katelnikovas, A. Kareiva, Synthesis and Luminescence Properties Of  $Eu^{3+}$ -Doped  $Y_{3-x}Nd_xAl_3O_{12}$ , Chemistry and Chemical Technology: international conference of Lithuanian Society of Chemistry : Lithuanian Academy of Science, Vilnius, Lithuania, 28-29 April 2016, ISBN 978-609-95511-3-5, p. 201.
5. L. Pavasaryte, YAG:Nd,Eu Garnets: synthesis, luminescence and structural investigation, Inovatyvioji ir Tvarkioji Chemija, Puvočiai, Lietuva, 9-10 December 2016, ISBN 978-609-459-772-5, p. 15.
6. L. Pavasaryte, V. Klimavicius, V. Balevicius, A. Kareiva, Investigation Of Structural Properties Of  $Eu^{3+}$ -Doped  $Y_{3-x}Sm_xAl_3O_{12}$  Garnets, Open Reading 2017: 60th International conference for students of physic and natural sciences, Vilnius, Lithuania. 14-17 March 2017, ISSN 2029-4425, p. 159.
7. L. Pavasarytė, V. Klimavicius, V. Balevicius, A. Katelnikovas, A. Kareiva, Investigation Of Structural and Luminescence Properties Of  $Eu^{3+}$ -Doped  $Y_{3-x}Sm_xAl_3O_{12}$  Garnets. International conference Functional materials

and Nanotechnologies 2017: international conference, Tartu, Estonia. 24-27 april 2017, ISBN 978-9985-4-1030-1, p. 172.

8. L. Pavasaryte, A. Katelnikovas, A. Kareiva, Investigation of Luminescence Properties of Eu<sup>3+</sup>-Doped Y<sub>3-x</sub>Sm<sub>x</sub>Al<sub>3</sub>O<sub>12</sub> Garnet. The international conference dedicated to the 215th birth anniversary of Ignacy Domeyko, Vilnius, Lithuania 28-30 July 2017, ISBN 978-609-459-862-3, p. 85.

## GYVENIMO APRAŠYMAS

*Gimimo data, vieta* 1988 11 13, Kaišiadorys  
*Telefonas* +370 672 15991  
*El. paštas* lina.pavasaryte@gmail.com

### Išsilavinimas

*2013- dabar* Fizinių mokslų srities, chemijos mokslo krypties doktorantūros studijos, Vilniaus universitetas  
*2011-2013* Chemijos magistro laipsnis, Vilniaus universitetas  
*2007-2011* Chemijos bakalauro kvalifikacinis laipsnis, Vilniaus  
*1995-2007* Vidurinis išsilavinimas, Kaišiadorių Algirdo Brazausko vidurinė mokykla

### Darbo patirtis:

*2013 08 -2017 09* Laborantė, Vilniaus Gedimino Technikos Universitetas  
*2014 09 – 2015 06* Asistentė, Vilniaus Gedimino Technikos Universitetas  
*2015 09 – iki dabar* Lektorė, Vilniaus Gedimino Technikos Universitetas  
*2017 09 – iki dabar* Tarptautinių studijų programų grupių koordinatore, Užsienio ryšių direkcija, Vilniaus Gedimino Technikos Universitetas

### Mokslinės stažuotės ir komandiruotės užsienyje

*2014 05 04– 2014 08 04* Stažuotė, Universitat Jaume I, Ispanija  
*2015 06 01– 215 07 31* Stažuotė, NMR center, Slovėnija  
*2016 06 10 – 2016 08 09* Stažuotė, Hasselt University, Belgija

2017 02 06 – 2017 02 10	Komandiruotė, Sidi Mohamed Ben Abdellah University, Marokas
2017 05 22 – 2017 05 27	Komandiruotė, Technological Education Institute of Crete (Heraklion), Graikija
2017 06 04 – 2017 06 19	Komandiruotė, Institute of Technology of Cambodia, Kombodža
2017 06 27– 2017 06 29	Komandiruotė, European University Foundation, Italija

## SUMMARY

### INVESTIGATION OF LUMINESCENT AND STRUCTURAL PROPERTIES OF LANTHANIDE ALUMINIUM GARNETS SYNTHESIZED BY SOL-GEL METHOD

The aqueous sol-gel process was developed to prepare monophasic  $\text{Tb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Eu}$ ,  $\text{Dy}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Eu}$ ,  $\text{Ho}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Eu}$ ,  $\text{Er}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Eu}$ ,  $\text{Tm}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Eu}$ ,  $\text{Yb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Eu}$ ,  $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Eu}$ ,  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Nd},\text{Eu}$  and  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Sm},\text{Eu}$  garnet structure materials at 1000 °C. SEM micrographs of the  $\text{Ln}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Eu}$  samples showed that individual particles were submicro-sized plate-like crystals and they partially fused to form hard agglomerates, indicating good connectivity between the grains. It was also observed that agglomeration slightly increased with increasing the doping level of  $\text{Eu}^{3+}$ . Monophasic  $\text{Ho}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Eu}$  was successfully synthesized for the first time by low temperature solvothermal method at 220 °C. SEM micrographs of  $\text{Ho}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$  synthesized by solvothermal method showed that crystallinity of garnets increased significantly by additional annealing of the specimens at 1000 °C and 1200 °C. The particle size of these samples monotonically increased from 100 nm (as-synthesized) to about 600 nm (annealed at 1200 °C). The  $\text{Ho}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:0.5\%\text{Eu}$  sample showed the most intensive europium emission at 591 nm in the series of  $\text{Ho}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$  garnets. The emission peaks of  $\text{Tb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Eu}$ ,  $\text{Dy}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Eu}$  and  $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Eu}$  garnets were located between 550 and 720 nm. The spectra show the characteristic emission of  $\text{Eu}^{3+}$  arising due to  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$  (591-594 nm),  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  (609-611 nm) and  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$  (708-709 nm) transitions. For the

Er<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>, Yb<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Eu and Tm<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> garnets doped with Eu<sup>3+</sup>, however, no peaks in the luminescence spectra were observed. Neodymium, samarium and europium substitution effects in Y<sub>3-x</sub>Ln<sub>x</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Eu<sup>3+</sup> (Ln – Nd<sup>3+</sup> and Sm<sup>3+</sup>) garnets were also investigated. The XRD results revealed that neodymium and samarium doped garnets were single phase materials in whole investigated substitutional range. The Y<sub>3-x</sub>Ln<sub>x</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>, Y<sub>2.9</sub>Ln<sub>0.1</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Eu and Y<sub>3-x</sub>Ln<sub>x</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Eu solids were composed of nano-sized spherical agglomerated particles. Particle size and shape were not influence by nature of lanthanides and their concentration. <sup>27</sup>Al NMR spectroscopy showed for the first time the structural features of substituted garnets comparing the dependence of peaks intensity on the concentration of dopant in YAG:Nd,Eu and YAG:Sm,Eu. The results obtained revealed that the Nd<sup>3+</sup> and Sm<sup>3+</sup> ions are randomly dispersed throughout the crystal lattice of garnets and confirmed the successful incorporation of europium ions into the crystalline lattice of YAG:Ln,Eu. Excitation spectra for Y<sub>3-x</sub>Nd<sub>x</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Eu<sup>3+</sup> were recorded monitoring emission at 1064 nm for neodymium and at 591 nm for europium. Emission spectra for Y<sub>3-x</sub>Nd<sub>x</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Eu<sup>3+</sup> were obtained monitoring excitation at 588 nm for neodymium and at 394 nm for europium. The 0.1 mol Nd-doped sample showed the most intensive luminescence. For the Eu<sup>3+</sup> ions a typical strong red emission was detected (611 nm originated from the <sup>5</sup>D<sub>0</sub> → <sup>7</sup>F<sub>2</sub> transition). The most intensive Eu<sup>3+</sup> emission was observed for the sample with 1% europium. Eu<sup>3+</sup> fluorescence decreased with the increasing content of Nd<sup>3+</sup> due to the energy transfer between these ions. Excitation spectra for Y<sub>3-x</sub>Sm<sub>x</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Eu<sup>3+</sup> were recorded monitoring emission at 617.5 nm for samarium and at 591 nm for europium. Emission spectra for Y<sub>3-x</sub>Sm<sub>x</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Eu<sup>3+</sup> were obtained monitoring excitation at 405.5 nm for samarium and at 393.5 nm for europium. The 0.1 mol Sm-doped sample showed the most intensive luminescence. For the Eu<sup>3+</sup> ions a typical strong red emission was detected (708 nm originated from the <sup>5</sup>D<sub>0</sub> → <sup>7</sup>F<sub>4</sub> transition). The most intensive Eu<sup>3+</sup> emission was observed for the sample with 1% europium. Eu<sup>3+</sup> fluorescence decreased also with the increasing content of Sm<sup>3+</sup> due to the energy transfer between these ions.