

VILNIAUS UNIVERSITETAS
FIZINIŲ IR TECHNOLOGIJOS MOKSLŲ CENTRAS

SKIRMANTĖ BUTKUTĖ

NAUJŲ LIUMINESCENCINIŲ MEDŽIAGŲ SINTEZĖ IR APIBŪDINIMAS:
TIPINIAI OKSIDINIAI FOSFORAI IR GALIMOS INERTINĖS MATRICOS

Daktaro disertacijos santrauka
Fiziniai mokslai, Chemija (03 P)

Vilnius, 2018

Disertacija parengta 2012-2016 metais Vilniaus universitete.

Moksliniai vadovai:

Prof. dr. Aldona Beganskienė (Vilniaus universitetas, fiziniai mokslai, chemija - 03 P).

(Nuo 2012-10-01 iki 2015-05-11)

Prof. habil. dr. Aivaras Kareiva (Vilniaus universitetas, fiziniai mokslai, chemija - 03 P).

(Nuo 2015-05-12 iki 2016-09-30)

Disertacija ginama viešame disertacijos gynimo tarybos posėdyje:

Pirmininkas – prof. dr. Henrikas Cesiulis (Vilniaus universitetas, fiziniai mokslai, chemija – 03P).

Nariai:

prof. habil. dr. Mieczyslaw Kozlowski (Adomo Mickevičiaus universitetas Poznanėje, fiziniai mokslai, chemija – 03P);

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

dr. Tomas Tamulevičius (Kauno technologijos universitetas, technologijos mokslai, medžiagų inžinerija – 08T);

doc. dr. Linas Vilčiauskas (Vilniaus universitetas, fiziniai mokslai, chemija – 03P).

Disertacija bus ginama viešame disertacijos gynimo tarybos posėdyje 2018 m. kovo mėn. 9 d. 14 val. Vilniaus universiteto Chemijos ir Geomokslų fakulteto Neorganinės chemijos auditorijoje.

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

Faksas: 2330987.

Disertacijos santrauka išsiuntinėta 2018 m. vasario mėn. 9 d.

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

VILNIUS UNIVERSITY
CENTER FOR PHYSICAL SCIENCES AND TECHNOLOGY

SKIRMANTĖ BUTKUTĖ

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF NOVEL LUMINESCENT
MATERIALS: TYPICAL OXIDE PHOSPHORS AND POSSIBLE INERT HOST
LATTICES

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

Vilnius, 2018

The dissertation was carried out from 2012 to 2016 at Vilnius University.

Scientific supervisors:

Prof. Dr. Aldona Beganskienė (Vilnius University, Physical Sciences, Chemistry - 03 P).
(From 2012-10-01 to 2015-05-11)

Prof. Habil. Dr. Aivaras Kareiva (Vilnius University, Physical Sciences,
Chemistry - 03 P). (From 2015-05-12 to 2016-09-30)

Evaluation board:

Chairman:

Prof. Dr. Henrikas Cesiulis (Vilnius University, Physical Sciences, Chemistry - 03 P).

Members:

Prof. Habil. Dr. Mieczyslaw Kozlowski (Adam Mickiewicz University in Poznan,
Physical Sciences, Chemistry - 03 P).

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

Dr. Tomas Tamulevičius (Kaunas University of Technology, Technological Sciences,
Materials Engineering - 08 T).

Assoc. Prof. Dr. Linas Vilčiauskas (Vilnius University, Physical Sciences, Chemistry -
03 P).

The official discussion will be held on 2 p.m. 9th of March 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 9th of February 2018.

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

1. ĮVADAS

Kuriant naujausias technologijas labai svarbus etapas yra naujų medžiagų atradimas bei medžiagų sintezės optimizavimas. Daugiakomponenčiai metalų oksidai pasižymi įvairiomis išskirtinėmis elektrinėmis, magnetinėmis, optinėmis, mechaninėmis, katalizinėmis ir kitomis fizikinėmis bei cheminėmis savybėmis. Oksidinių medžiagų minėtos savybės labai priklauso nuo sintezės sąlygų, junginio cheminės sudėties ir legiruojančių elementų kiekio. Oksidinę keramiką sintetinant zolių-gelių sintezės metodu galima lengviau kontroliuoti sintezės parametrus ir gauti kokybiškus produktus.

Granato kristalinės struktūros junginiai yra pagrindiniai fosforai kieto kūno lazeriuose arba šviesos dioduose. Naujų inertinių matricių paieška efektyvesniems fosforams gauti tebėra labai perspektyvi ir originali medžiagų mokslo sritis. Mervinito ir kitų į jį panašių junginių sintezė, legiravimas ir liuminescencinės savybės nėra pakankamai ištirtos. Šioje daktaro disertacijoje yra naujai išvystyta zolių-gelių sintezė mišrios sudėties metalų galio granatams gauti. Sėkmingai susintetinti pirmą kartą zolių-gelių savaiminio užsidegimo metodu nauji granato struktūros junginiai, $M_3A_2Ga_3O_{12}$ ($M = Gd^{3+}, Y^{3+}, Lu^{3+}; A = Sc^{3+}, Ga^{3+}$). Šiuo nebrangiu ir aplinką tausojančiu medžiagų sintezės metodu buvo bandoma gauti mišrios metalų sudėties silikatus, mervinitą ($Ca_3Mg(SiO_4)_2$) bei naują $Ba_3Cu(SiO_4)_2$ junginį.

Pagrindinis šios disertacijos tikslas buvo susintetinti naujas liuminescencines medžiagas zolių-gelių savaiminio užsidegimo metodu, jas apibūdinti ir pritaikyti tam tikrose technologijose. Šiam tikslui įgyvendinti buvo iškelti uždaviniai:

1. Išvystyti savaiminio užsidegimo zolių-gelių sintezės metodą vienfaziams mišriems metalų galio granatams $M_3A_2Ga_3O_{12}$ ($M = Gd^{3+}, Y^{3+}, Lu^{3+}; A = Sc^{3+}, Ga^{3+}$) gauti.
2. Ištirti Fe^{3+} , Ce^{3+} , Ce^{3+}/Cr^{3+} ir Cr^{3+} jonų įtaką $Gd_3Ga_5O_{12}$ granato struktūrinėms, morfologinėms ir liuminescencinėms savybėms.
3. Ištirti mišrių metalų galio granatų, legiruotų Cr^{3+} jonais, optines savybes ir pritaikyti gautas naujos kartos medžiagas šviesos technologijoms.
4. Sukurti efektyvų sintezės metodą vienfaziam $Ca_3Mg(SiO_4)_2$ gauti ir jį apibūdinti.
5. Susintetinti naują $Ba_3Cu(SiO_4)_2$ junginį, galimai tinkamą matricą naujiems fosforams gauti.

2. EKSPERIMENTO METODIKA

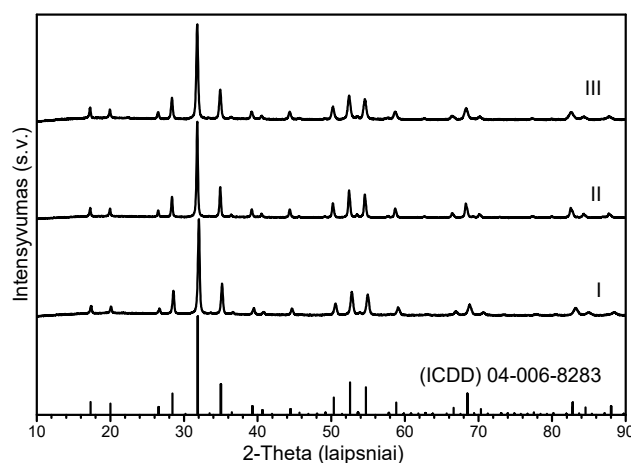
Eksperimento metodikos skyrius yra sudarytas iš keturių poskyrių ir yra skirtas aprašyti atlikto darbo eksperimentinius ypatumus. Pirmajame poskyryje yra išvardintos sintezėms naudotos medžiagos. Antrajame ir trečiajame poskyriuose yra detalai aprašytos medžiagų sintezės metodikos. Granato struktūros junginiai sintetinti zolių-gelių sintezės metodu, o glazerito tipo struktūros junginiai sintetinti trimis metodais: zolių-gelių, kietafazės reakcijos ir keliaujančio lydalo slankioje zonoje. Visa susintetintų medžiagų apibūdinimui ir savybių tyrimui naudota įranga yra pateikta ketvirtajame poskyryje.

3. REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS

3.1. Mišrių metalų granatų sintezė zolių-gelių metodu ir apibūdinimas

3.1.1. $Gd_3Sc_2Ga_3O_{12}$ sintezės sąlygų optimizavimas

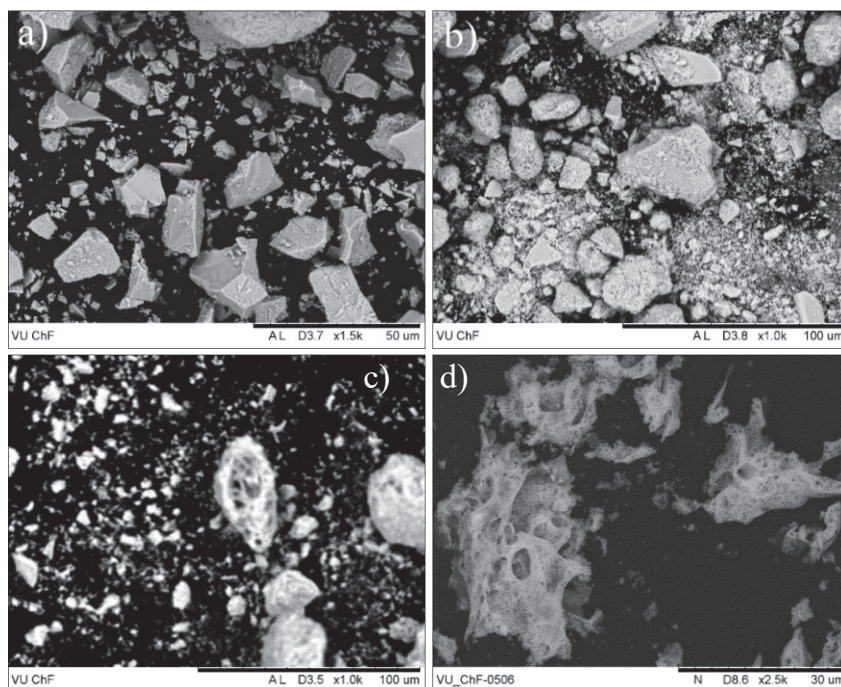
Skirtingomis zolių-gelių sintezės metodikomis gautų $Gd_3Sc_2Ga_3O_{12}$ (GSGG) granatų miltelių [MOKSLINIŲ DARBŲ, APIBENDRINTŲ DAKTARO DISERTACIJOJE SĄRAŠAS; Straipsniai recenzuojamuose žurnaluose; 2. S. Butkute ir kt., Journal of Sol-Gel Science and Technology, 76 (2015) 210-219] Rentgeno spindulių difrakcinės (XRD) analizės rezultatai pateikti 1 pav.



1 pav. GSGG miltelių, susintetinti pagal skirtingus zolių-gelių metodus, Rentgeno spindulių difraktogramos. Vertikalios linijos atitinka standartinę GSGG difraktogramą.

Pirmojoje ir antrojoje sintezėse (difraktogramos pažymėtos atitinkamai I ir II) kompleksus sudarančiąja medžiaga buvo naudotas 1,2-etandiolis, o trečiojoje sintezėje (III)

difraktograma) – tris-(hidroksimetil)-aminometanas (TRIS). Aiškiai matyti, jog visais atvejais buvo gautas vienfazis GSGG. FTIR spektroskopijos rezultatai patvirtino, jog gautieji produktai yra granato kristalinės struktūros junginiai. GSGG pavyzdžių SEM nuotraukos yra pateiktos 2 pav.



2 pav. I (a), II (b) ir III (c, d) sintezėmis gautų GSGG pavyzdžių SEM nuotraukos.

Matyti, kad sintezei naudojamas kompleksus sudarantis reagentas (1,2-etandiolis ar TRIS) turi poveikį produkto paviršiaus morfologijai. I ir II sintezėmis gautų pavyzdžių morfologija yra labai panaši, susidarė panašių formų dalelės, kurių dydis svyruoja nuo ~100 nm iki ~25 μm. III-iosios sintezės metu susidarė porėti dideli dalelių aglomeratai (10 – 30 μm).

Visi trys pasiūlyti sintezės variantai yra tinkami vienfaziui GSGG sintetinti. Tačiau, III-ioji sintezė yra pranašesnė dėl vienodesnio gautųjų dalelių dydžio. Todėl kitus granatus nuspręsta sintetinti pagal III-iosios sintezės metodą.

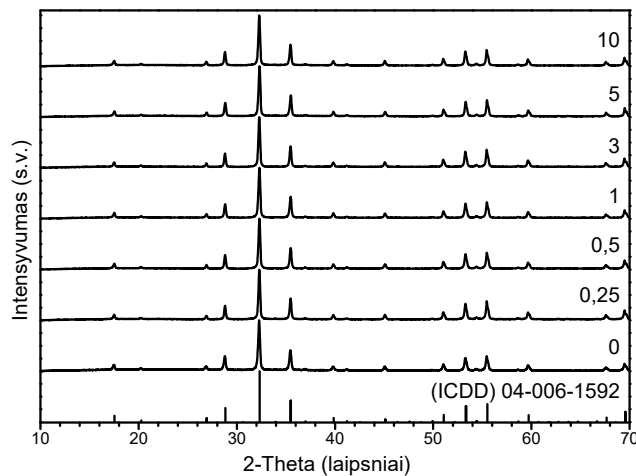
3.1.2. Legiravimo Fe^{3+} , Ce^{3+} , $\text{Ce}^{3+}/\text{Cr}^{3+}$ ir Cr^{3+} jonais įtakos $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ granatui tyrimas

Sintetintų $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ (GGG) granato junginių sąrašas yra pateiktas 1 lentelėje.

1 lentelė. Skirtingai legiruoti $Gd_3Ga_5O_{12}$ junginiai, susintetinti III-iają sinteze.

Įterpiamo elemento kiekis	$Gd_3Ga_5O_{12}$ (GGG)			
	Fe^{3+}	Ce^{3+}	Ce^{3+}/Cr^{3+}	Cr^{3+}
0,25 mol%	GGG:Fe0,25	GGG:Ce0,25	GGG:Ce,Cr0,25	GGG:Cr0,25
0,5 mol%	GGG:Fe0,5	GGG:Ce0,5	GGG:Ce,Cr0,5	GGG:Cr0,5
1 mol%	GGG:Fe1	GGG:Ce1	GGG:Ce,Cr1	GGG:Cr1
3 mol%	GGG:Fe3	GGG:Ce3	GGG:Ce,Cr3	GGG:Cr3
5 mol%	GGG:Fe5	GGG:Ce5	GGG:Ce,Cr5	GGG:Cr5
10 mol%	GGG:Fe10	GGG:Ce10	GGG:Ce,Cr10	GGG:Cr10

Geležimi legiruotų GGG granatų difraktogramos yra pateiktos 3 pav.

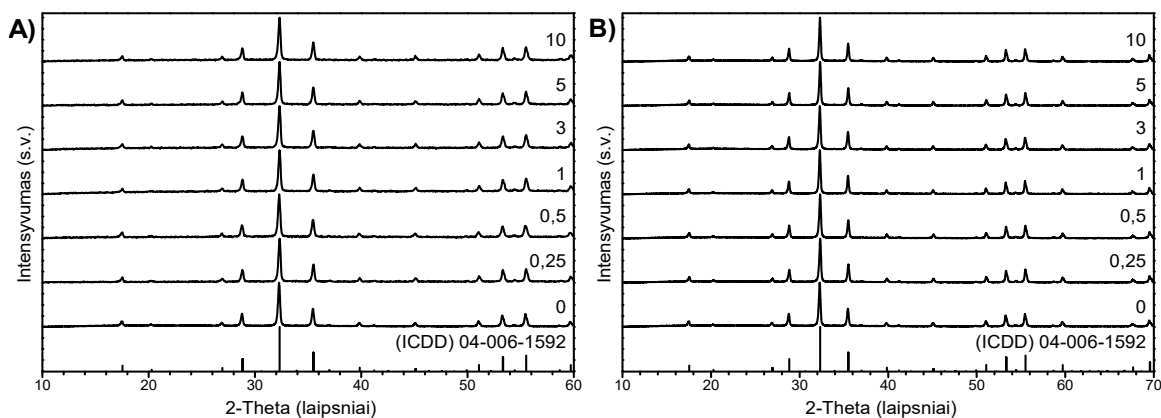


3 pav. GGG ir geležimi legiruotų GGG:Fe (Fe = 0; 0,25; 0,5; 1; 3; 5 ir 10 mol%) granatų Rentgeno spindulių difraktogramos. Vertikalios linijos atitinka standartinę GGG difraktogramą.

Aiškiai matyti, jog visų susintetintų junginių difraktogramose esančios smailės visiškai sutampa su GGG standartiniais XRD duomenimis, (ICDD) 04-006-1592. Taigi, visi susintetinti geležimi legiruoti junginiai yra vienfaziai.

GGG:Fe pavyzdžių emisijos spektruose esančių plačių smailių (maksimumas ~ 730 nm) intensyvumai mažėjo didinant junginiuose Fe^{3+} kiekį. Taigi, geležies jonai GGG junginyje sukelia švytėjimo koncentracinį gesinimą.

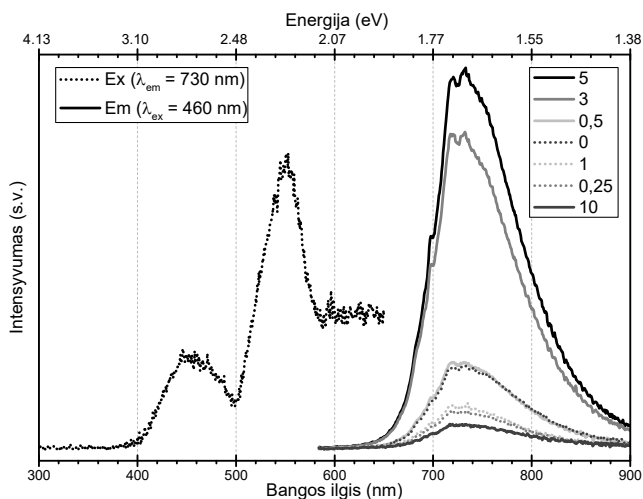
Ceriu GGG:Ce (Ce = 0,25; 0,5; 1; 3; 5 ir 10 mol%) bei ceriu ir chromu GGG:Ce,Cr (Ce + Cr = 0,25; 0,5; 1; 3; 5 ir 10 mol%; cerio ir chromo lygus molių skaičius) legiruoti junginiai taip pat buvo sėkmingai susintetinti zolių-gelių sintezės būdu. Jog visi gautieji junginiai yra vienfaziai granato struktūros junginiai patvirtina XRD duomenys (4 pav.).



4 pav. GGG, ceriu legiruočių GGG:Ce (A), ir ceriu bei chromu legiruočių GGG:Ce,Cr (B) junginių Rentgeno spindulių difraktogramos. Vertikalios linijos atitinka standartinę GGG difraktogramą.

GGG:Ce granatų emisijos spektruose matyti panaši į GGG:Fe mėginių emisijos intensyvumų mažėjimo tendencija, didinant įterpiamo Ce^{3+} kiekį. Mišriai legiruočių GGG:Ce,Cr junginių PL spektruose pastebėtas ryškus emisijos intensyvumo padidėjimas, esant įterpimo koncentracijai 3 mol% (Ce^{3+} ir Cr^{3+} po 1,5 mol%). Sužadinant 460 nm spinduliuote emisijos plačios juostos maksimumas yra ties 730 nm.

Tik chromu legiruoti ($\text{Cr}^{3+} = 0,25; 0,5; 1; 3; 5$ ir 10 mol%) GGG granatai buvo taip pat gauti vienfaziai. Susintetintų GGG:Cr pavyzdžių PL spektrai pateikti 5 pav.



5 pav. GGG sužadavimo ir GGG:Cr emisijos spektrai.

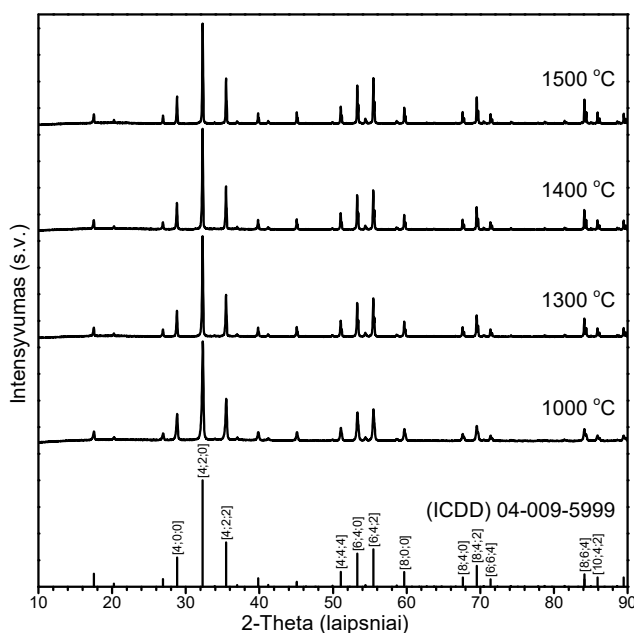
Nustatyta, jog GGG:Cr5 mėginio emisija yra intensyviausia (emisijos maksimumas (λ_{em}) ~ 730 nm, sužadavimo spinduliuotė (λ_{ex}) 460 nm). (QE) vertės leidžia įvertinti ir palyginti emisijos intensyvumą visų susintetintų GGG:M ($M = \text{Fe}^{3+}, \text{Ce}^{3+}, \text{Ce}^{3+}/\text{Cr}^{3+}$ ir Cr^{3+}) junginių, 2 lentelė. Iš apibendrintų 2 lentelėje duomenų matyti, jog ceriu legiruočių

mėginių vidutinio kvantinio našumo QE vertės yra gerokai mažesnės už gryno GGG, GGG:Fe ir GGG:Ce,Cr QE vertes. Akivaizdžiai didžiausios QE vertės yra GGG:Cr junginių, o GGG:Cr5 net 7,9 %.

2 lentelė. GGG:M pavyzdžių QE (%) vidutinės vertės.

legiruota mol%	GGG:Fe	GGG:Ce	GGG:Ce,Cr	GGG:Cr
0,00	2,9071	2,9071	2,9071	2,9071
0,25	5,3438	0,9140	2,3386	3,4666
0,5	2,7738	0,3365	2,5832	3,0815
1,0	1,7413	1,0444	2,5774	4,4041
3,0	1,6318	0,1237	3,6494	7,3711
5,0	0,4819	0,0818	1,4390	7,9046
10,0	0,2967	0,1408	1,4644	2,4647

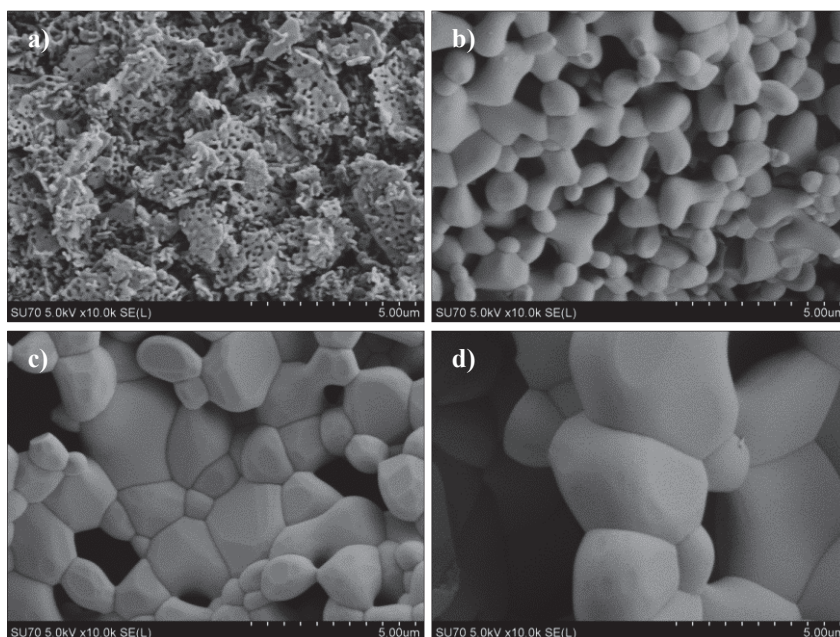
Norint įvertinti sintezės temperatūros įtaką PL granatų savybėms, GGG:Cr5 junginys susintetintas 1300, 1400 ir 1500 °C temperatūrose. Gautų produktų Rentgeno spindulių difraktogramos pateiktos 6 pav.



6 pav. GGG:Cr5 junginių, susintetintų 1000 – 1500 °C temperatūrose, Rentgeno spindulių difraktogramos. Vertikalios linijos atitinka standartinę GGG difraktogramą.

Matyti, jog susintetinti junginiai yra vienfaziai granatai. Taip pat nustatyta, kad didėjant sintezės temperatūrai medžiagų kristališkumas didėja.

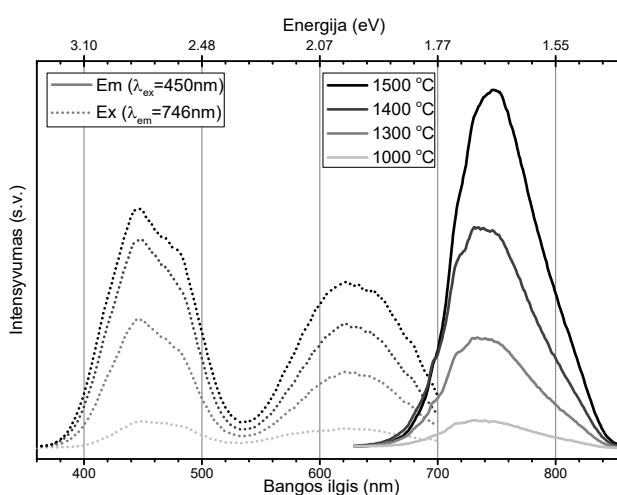
7 pav. pateiktos SEM nuotraukos iliustruoja, kad sintezės temperatūra stipriai veikia ne tik kristališkumą, bet ir dalelių dydį.



7 pav. GGG:Cr5 pavyzdžių, susintetintų 1000 °C (a), 1300 °C (b), 1400 °C (c) ir 1500 °C (d) temperatūrose, SEM nuotraukos.

Nuotraukose matyti, jog pakėlus sintezės temperatūrą nuo 1300 °C iki 1500 °C, vidutinis dalelių dydis padidėjo nuo $\sim 1,01 \mu\text{m}$ iki $\sim 3,81 \mu\text{m}$. Taip pat aukštesnėse temperatūrose formuojasi aglomeratai.

GGG:Cr5 mėginių, kaitintų 1000 – 1500 °C temperatūrose, sužadinimo ir emisijos spektrai pateikti 8 pav.



8 pav. GGG:Cr5 pavyzdžių, susintetintų 1000, 1300, 1400 ir 1500 °C temperatūrose, sužadinimo ir emisijos spektrai.

Sužadinimo ir emisijos spektruose smailių intensyvumai didėja keliant kaitinimo temperatūrą. Nustatytos GGG:Cr5 miltelių vidutinės QE vertės (1000 °C – 8 %;

1300 °C – 24 %; 1400 °C – 30 % ir 1500 °C – 28 %) koreliuoja su emisijos intensyvumais. Tik GGG:Cr³⁺ miltelių, kaitintų 1500 °C temperatūroje, QE vertė yra šiek tiek mažesnė.

3.1.3. Gd₃Ga₅O₁₂:Ce³⁺ granatų struktūra ir krūvio tankis

Šiame skyriuje nagrinėjamas legiravimo ceriu poveikis Gd₃Ga₅O₁₂ granato draustinės juostos energijai ir elektronų tankiui. Elektronų tankio pasiskirstymas vertintas naudojant Rentgeno spindulių difraktogramų Rietveld'o patikslinimo metodą. Didinant cerio koncentraciją GGG, difraktogramose pastebėtas intensyviausių smailių poslinkis link mažesnių kampų. Toks poslinkis atsiranda dėl gardelės parametro didėjimo. Rietveld'o metodu išskaičiuotos gardelės parametrų ir tūrių vertės patvirtino šią tendenciją. Taip pat nustatyta, jog ceris gardelėje egzistuoja defektų pavidalu.

Maksimalios entropijos metodo (MEM) skaičiavimų pagalba nustatytas elektronų tankio pasiskirstymas ceriu legiruotuose (0,5, 1 ir 3 mol%) GGG junginiuose. Nustatyta, jog elektronų tankiai ties puse Gd–Gd, Gd–Ga(2) ir O–O ryšio mažėja iki Ce koncentracija pasiekia 1 mol% ir padidėja, kai cerio kiekis lygus 3 mol%. Priešingai yra Gd–O ir Ga(1)–O ryšių atveju – elektronų tankis didėja iki 1 mol% ir sumažėja legiravus 3 mol%. Nustatytas monotoniškas elektronų tankio mažėjimas ties puse Ga(2)–O ryšio, o Gd–Ga(1) ir Ga(1)–Ga(2) ryšių atveju monotoniškas didėjimas didinant Ce koncentraciją nuo 0,5 iki 3 mol%.

GGG:Ce draustinės juostos energija (E_g) buvo nustatyta iš difuzinio atspindžio spektrų. Nustatytos E_g vertės netiesiškai priklauso nuo Ce koncentracijos GGG matricioje.

3.1.4. Mišrūs metalų granatai legiruoti chromu

GGG matricos geriausios PL savybės artimojoje infraraudonosios šviesos srityje (~730 nm) buvo gautos ją legiruojant Cr³⁺. Todėl buvo susintetinti bei ištirti ir kiti chromu legiruoti galio granatai (Gd₃Sc₂Ga₃O₁₂ (GSGG), Y₃Ga₅O₁₂ (YGG) ir Lu₃Ga₅O₁₂ (LuGG)) [MOKSLINIŲ DARBŲ, APIBENDRINTŲ DAKTARO DISERTACIJOJE SĄRAŠAS; Straipsniai recenzuojamuose žurnaluose; 1. A. Zabaliute ir kt., Applied Optics, 53 (2014) 907-914].

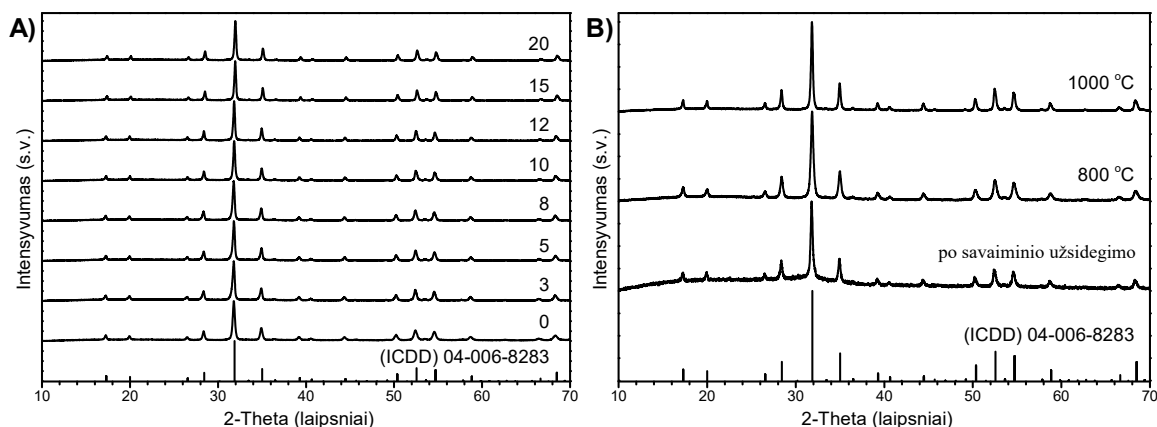
3.1.4.1. Gd₃Sc₂Ga₃O₁₂:Cr³⁺ granatų savybių tyrimas

3 lentelėje yra pateiktas chromu legiruotų Gd₃Sc₂Ga₃O₁₂ granatų sąrašas.

3 lentelė. III-iają sinteze gauti $Gd_3Sc_2Ga_3O_{12}$ junginiai.

Cr^{3+} kiekis (mol%)	$Gd_3Sc_2Ga_3O_{12}$ (GSGG) (1000 °C)	Kaitinimo temperatūra (°C)	GSGG:Cr8
3	GSGG:Cr3	1000	GSGG:Cr8
5	GSGG:Cr5		
8	GSGG:Cr8	1300	1300GSGG:Cr8
10	GSGG:Cr10		
12	GSGG:Cr12	1400	1400GSGG:Cr8
15	GSGG:Cr15		
20	GSGG:Cr20	1500	1500GSGG:Cr8

Skirtingomis Cr^{3+} koncentracijomis (3 – 20 mol%) legiruočių GSGG junginių Rentgeno spindulių difraktogramos yra pateiktos 9 pav. Matyti, jog visi susintetinti junginiai yra vienfaziai, net esant didžiausiems legiravimo kiekiams. GSGG:Cr granatų cheminė sudėtis ištirta ICP-OES ir EDX metodais. Nustatyta, kad susintetintų GSGG:Cr junginių cheminė sudėtis atitinka nominaliam elementų kiekiui.

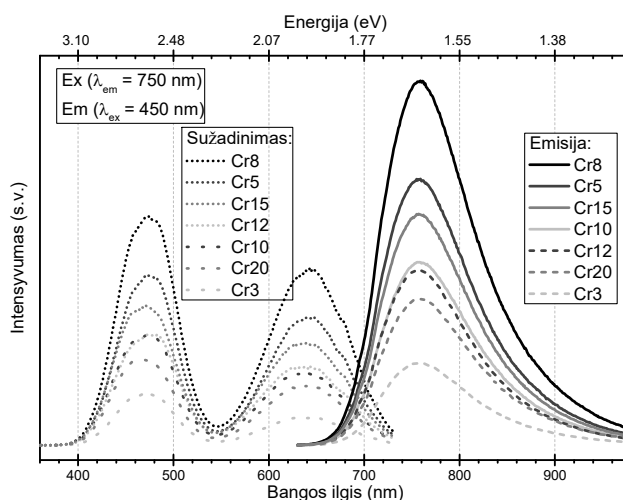


9 pav. GSGG ir Cr^{3+} legiruočių GSGG:Cr mėginių (A) ir GSGG:Cr10 miltelių po kiekvieno sintezės etapo (B) Rentgeno spindulių difraktogramos. Vertikalios linijos atitinka standartinę GSGG difraktogramą.

Cromu legiruočių GSGG granatų sužadavimo ($\lambda_{em} = 750$ nm) ir emisijos ($\lambda_{ex} = 450$ nm) spektrai yra pateikti 10 pav. GSGG:Cr mėginių PL emisijos smailės maksimumas yra ties 750 nm. Intensyviausia emisija fiksuota GSGG:Cr8 junginio.

Buvo įvertintos 1000 °C temperatūroje susintetintų GSGG:Cr junginių vidutinės gesimo trukmės ir QE vertės. Nustatyta, kad emisijos gesimas yra greitesnis kai chromo koncentracija didesnė, tačiau šis kitimas nėra nuoseklus (koreliuoja su emisijos

intensyvumais). Apskaičiuotos vidutinės gesimo trukmės yra mikrosekundžių eilės, nuo ~169 (GSGG:Cr20) iki ~300 μ s (GSGG:Cr8). QE vertės didėja iki chromo koncentracija pasiekia 8 mol% (GSGG:Cr3 – 0,6 %, GSGG:Cr5 – 1,3 % ir GSGG:Cr8 – 1,6 %).



10 pav. GSGG:Cr pavyzdžių sužadinimo ir emisijos spektrai.

Įvertintas sintezės temperatūros poveikis PL savybėms. GSGG:Cr8 junginys buvo susintetintas 1300, 1400 ir 1500 °C temperatūrose. Rentgeno spindulių difraktogramų smailių FWHM vertės nuosekliai mažėja didinant sintezės temperatūrą, liudijiančios gautųjų GSGG:Cr8 granatų kristališkumo didėjimą. Taip pat aukštesnėse temperatūrose kaitintų GSGG:Cr8 dalelės yra didesnės. Išmatuoti SEM nuotraukose vidutiniai dalelių dydžiai yra ~237 nm (1300 °C), ~742 nm (1400 °C) ir ~1,63 μ m (1500 °C). Nustatyta, kad emisija intensyviausia ir našumas didžiausias (QE = 21 %) pavyzdžių, kaitintų 1400 °C temperatūroje.

3.1.4.2. $Y_3Ga_5O_{12}:Cr^{3+}$ granatų savybių tyrimas

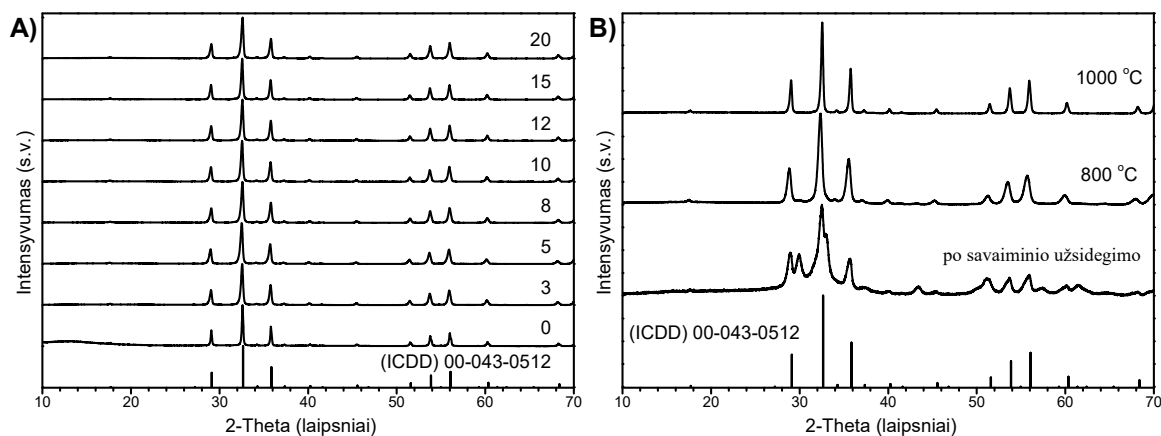
4 lentelėje yra pateiktas Cr^{3+} legiruotų $Y_3Ga_5O_{12}$ (YGG) granatų sąrašas. Kaitintų 1000 °C temperatūroje YGG pavyzdžių, legiruotų skirtingomis Cr^{3+} koncentracijomis (3 – 20 mol%), Rentgeno spindulių difraktogramos yra pateiktos 11 pav. Matyti, jog net esant didžiausiam chromo kiekiui, susintetinti junginiai yra vienfaziai granatai. YGG:Cr granatų cheminė sudėtis buvo ištirta ICP-OES ir EDX metodais. Nustatyta, kad susintetintų YGG:Cr miltelių cheminė sudėtis atitinka nominaliam elementų kiekiui (Y:Ga = 3:5). Taip pat nustatyta, jog chromo kiekiai junginiuose yra artimi įvestiems.

Chromu legiruotų (3 – 20 mol%) YGG miltelių sužadinimo ir emisijos spektrai yra pateikti 12 pav. Sužadinimo spektruose plačios juostos ties 450 nm ir 620 nm yra matomos

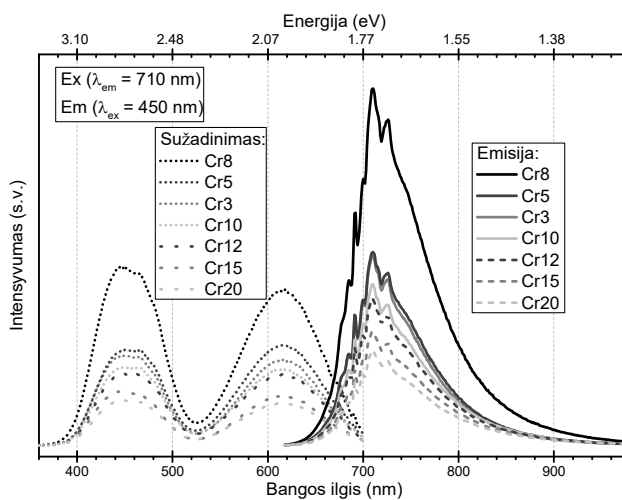
dėl $\text{Cr}^{3+} \ ^4\text{A}_2 \rightarrow \ ^4\text{T}_1$ ir $\ ^4\text{A}_2 \rightarrow \ ^4\text{T}_2$ energijos perėjimų. Intensyviausia emisija ties 710 nm fiksuota YGG:Cr8 mėginio.

4 lentelė. III-iają sintezę gauti $\text{Y}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ junginiai.

Cr^{3+} kiekis (mol%)	$\text{Y}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ (YGG) (1000 °C)	Kaitinimo temperatūra (°C)	YGG:Cr8 milteliai	YGG:Cr8,7 tabletės
3	YGG:Cr3	1000	YGG:Cr8	YGG:Cr8,7
5	YGG:Cr5			
8	YGG:Cr8	1100	–	1100YGG:Cr8,7
10	YGG:Cr10	1200	–	1200YGG:Cr8,7
12	YGG:Cr12	1300	1300YGG:Cr8	1300YGG:Cr8,7
15	YGG:Cr15	1400	1400YGG:Cr8	1400YGG:Cr8,7
20	YGG:Cr20	1500	1500YGG:Cr8	–



11 pav. YGG ir Cr^{3+} legiruočių YGG:Cr mėginių (A) ir YGG:Cr3 miltelių po kiekvieno sintezės etapo (B) Rentgeno spindulių difraktogramos. Vertikalios linijos atitinka standartinę YGG difraktogramą.



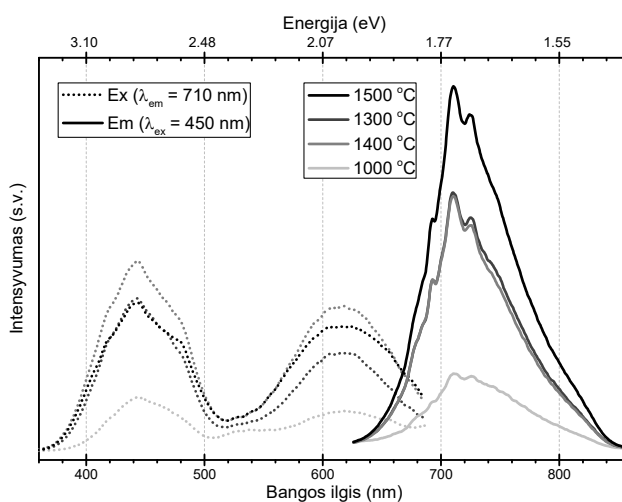
12 pav. YGG:Cr pavyzdžių sužadavimo ir emisijos spektrai.

Įvertintos susintetintų 1000 °C temperatūroje YGG:Cr junginių vidutinės gesimo trukmės ($\bar{\tau}$) ir QE vertės. Emisijos gesimas yra greitesnis, kai įterpto chromo koncentracija YGG didėja (YGG:Cr3 $\bar{\tau}$ = 708 μ s, YGG:Cr20 $\bar{\tau}$ = 402 μ s), $\bar{\tau}$ mažėja monotiniškai išskyrus YGG:Cr15 junginį ($\bar{\tau}$ = 362 μ s). Nustatytos YGG:Cr QE vertės (YGG:Cr3 – 13 %, YGG:Cr5 – 12 % ir YGG:Cr8 – 18 %) yra daugiau nei 10 kartų didesnės nei GSGG:Cr junginių.

YGG:Cr8 milteliai susintetinti aukštesnėse (1300, 1400 ir 1500 °C) temperatūrose. Taip pat susintetinti 8,7 mol% chromu legiruoti YGG 1000, 1100, 1200, 1300 ir 1400 °C temperatūrose, kurie buvo supresuoti į tabletes. Kaitintų aukštos temperatūrose YGG:Cr miltelių ir tablečių Rentgeno spindulių difraktogramos patvirtino, jog gauti produktai yra vienfaziai granatai. Į tabletes suspaustų YGG:Cr8,7 mėginių difraktogramų smailių FWHM vertės yra pastebimai mažesnės už atitinkančiose temperatūrose kaitintų YGG:Cr8 miltelių.

Iš SEM nuotraukų nustatyta, kad YGG:Cr8 dalelių dydis didėja didinant iškaitinimo temperatūrą (~705 nm – 1300 °C, ~1,51 μ m – 1400 °C ir ~2,04 μ m – 1500 °C).

YGG:Cr8 miltelių, susintetintų skirtingose temperatūrose (1000, 1300, 1400 ir 1500 °C), PL spektrai pateikti 13 pav. Intensyviausia emisija fiksuota 1500YGG:Cr8 (QE = 32 %) miltelių, tačiau QE nežymiai didesnis 1400YGG:Cr8 (33 %) miltelių. Palyginus geriausias savybes turinčių miltelių ir tablečių mėginių QE vertes, paaiškėjo, jog skirumas yra didelis. 1300YGG:Cr8 miltelių QE yra 46 %, o 1300YGG:Cr8,7 tabletės QE yra 55 %.



13 pav. YGG:Cr8 miltelių iškaitintų 1000 – 1500 °C temperatūrose sužadinimo ir emisijos spektrai.

3.1.4.3. $\text{Lu}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}:\text{Cr}^{3+}$ granatų savybių tyrimas

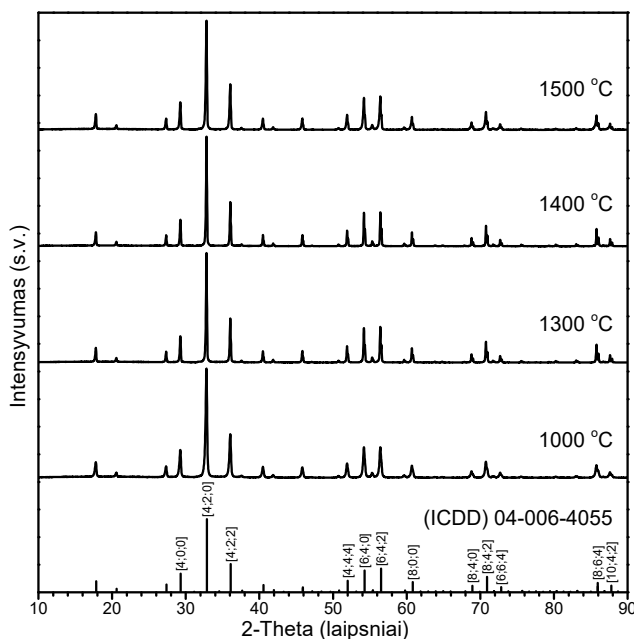
Šiame skyriuje yra pateikti chromu legiruotų $\text{Lu}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ (LuGG) junginių sintezės ir apibūdinimo rezultatai. Susintetintų junginių sąrašas yra pateiktas 5 lentelėje.

5 lentelė. III-iają sinteze gauti $\text{Lu}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ junginiai.

Cr ³⁺ kiekis (mol%)	Lu ₃ Ga ₅ O ₁₂ (LuGG) (1000 °C)	Kaitinimo temperatūra (°C)	LuGG:Cr3
		1000	LuGG:Cr3
3	LuGG:Cr3	1300	1300LuGG:Cr3
5	LuGG:Cr5	1400	1400LuGG:Cr3
8	LuGG:Cr8	1500	1500LuGG:Cr3

Iš XRD duomenų nustatyta, kad kaitinti 1000 °C temperatūroje LuGG:Cr junginiai yra vienfaziai granatai. LuGG:Cr sužadinimo ir emisijos spektrai matuoti kambario temperatūroje. Nustatyta, kad Cr³⁺ emisija (maksimumas ties 705 nm) LuGG matricoje yra dėl ${}^2\text{E} \rightarrow {}^4\text{A}_2$ perėjimų. Geriausiomis liuminescencinėmis savybėmis pasižymi LuGG:Cr3. Išmatuota QE (11 %) vertė yra gerokai didesnė už kitų mėginių (LuGG:Cr5 ir LuGG:Cr8 QE yra atitinkamai 6,5 ir 3,6 %).

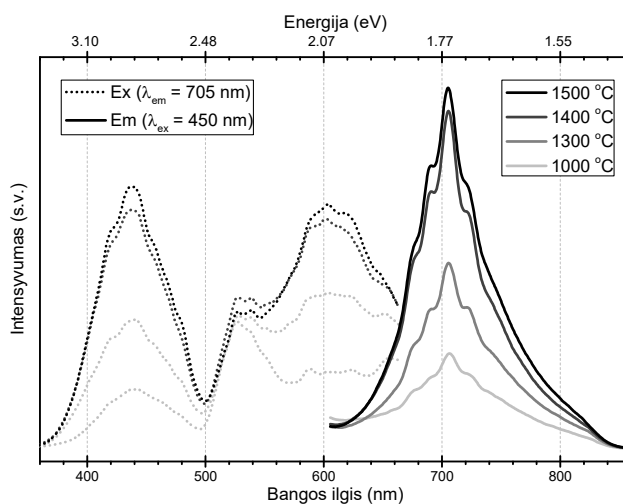
LuGG:Cr3 pavyzdžiai buvo paruošti 1300, 1400 ir 1500 °C temperatūrose. Šių mėginių XRD duomenys, pateikti 14 pav., patvirtino, jog jie yra vienfaziai granatai.



14 pav. LuGG:Cr3 junginio, susintetinto 1000, 1300, 1400 ir 1500 °C temperatūrose, Rentgeno spindulių difraktogramos. Vertikalios linijos atitinka standartinę LuGG difraktogramą.

Iš mėginių SEM nuotraukų apskaičiuoti vidutiniai dalelių dydžiai (1300 °C – ~689 nm, 1400 °C – ~1,42 μm ir 1500 °C – ~1,81 μm).

LuGG:Cr3 miltelių, kaitintų 1000, 1300, 1400 ir 1500 °C temperatūrose, sužadavimo ir emisijos spektrai yra pateikti 15 pav. Keliant sintezės temperatūrą nuo 1000 iki 1500 °C emisijos intensyvumas nuosekliai didėja. Tačiau 1500LuGG:Cr3 mėginio QE vertė (17 %) yra mažesnė už 1400LuGG:Cr3 (20 %) ir 1300LuGG:Cr3 (19 %).



15 pav. LuGG:Cr3 miltelių, kaitintų 1000 – 1500 °C temperatūrose, sužadavimo ir emisijos spektrai.

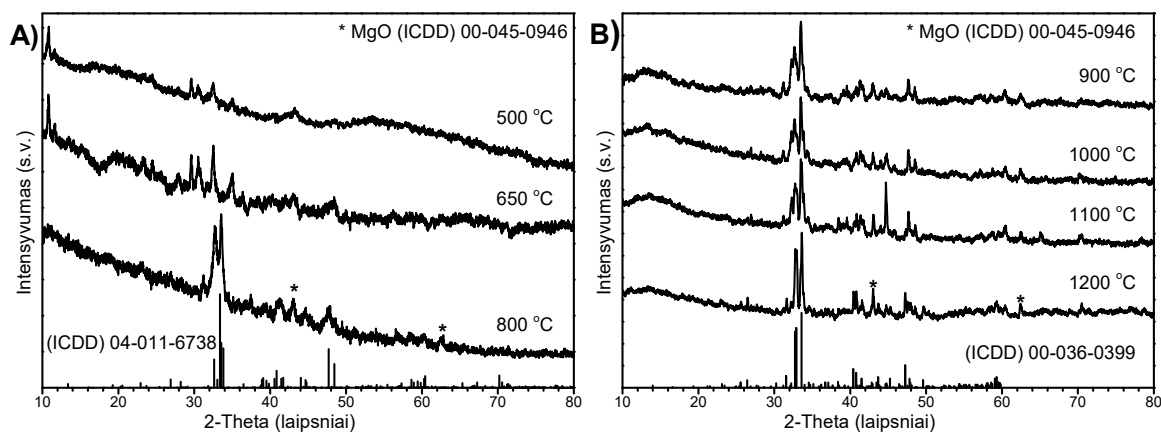
3.2. Glazerito tipo struktūros junginių sintezė ir apibūdinimas

3.2.1. Ca₃MgSi₂O₈ sintezė

Šiame skyriuje aptartos mervinito Ca₃MgSi₂O₈ (CMSO) sintezių zolių-gelių ir kietafazės reakcijos metodais ypatumai.

3.2.1.1. Zolių-gelių sintezė

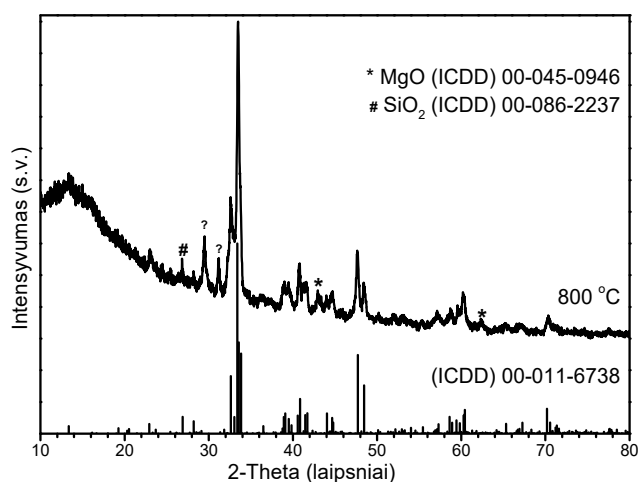
CMSO buvo sintetintas dviem zolių-gelių sintezės variantais. Pirmajame, glikoliatiniame zolių-gelių metode, kompleksus sudarančia medžiaga naudotas 1,2-etandiolis (HOCH₂CH₂OH). Antrajame buvo naudotas TRIS. Glikoliatiniu zolių-gelių sintezės metodu gauti geliai buvo kaitinti 500, 650 ir 800 °C temperatūrose. XRD duomenys pateikti 16 pav. Mėginio, kaitinto 800 °C temperatūroje, difraktogamoje esančios pagrindinės smailės priklauso mervinito fazei, nors taip pat matyti ir MgO smailės.



16 pav. CMSO gelių, kaitintų 500, 650 ir 800 °C temperatūrose (A) ir produktų po antro kaitinimo 900, 1000, 1100 1200 °C temperatūrose (B), Rentgeno spindulių difraktogramos. Vertikalios linijos atitinka standartinės $\text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$ ((ICDD) 04-011-6738) ir $\text{Ca}_{14}\text{Mg}_2(\text{SiO}_4)_8$ ((ICDD) 00-036-0399) difraktogramas.

Geliai, kaitinti 800 °C temperatūroje, antrą kartą buvo kaitinti 900, 1000, 1100 ir 1200 °C temperatūrose. Matyti, kad aukštesnėse temperatūrose susidarė nevienfaziai produktai. Priemaišinės kalcio magnio silikato bredigito $\text{Ca}_{14}\text{Mg}_2(\text{SiO}_4)_8$ fazės smailės matomos visose difraktogramose. Iškaitinus 1200 °C temperatūroje šio junginio fazė yra dominuojanti.

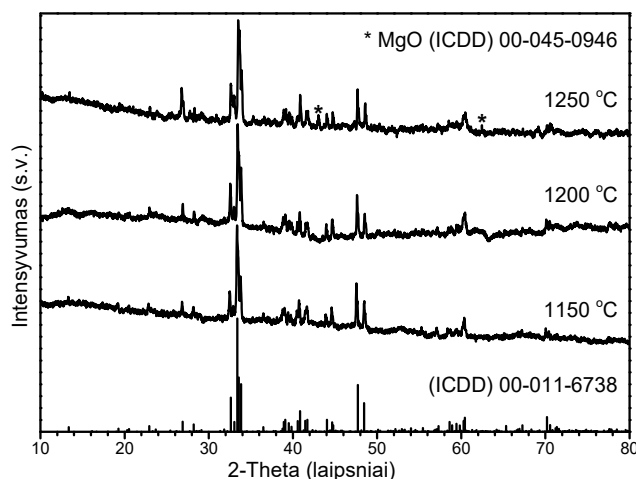
$\text{Ca}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2$ junginio, sintetinto zolių-gelių sintezės procese naudojant TRIS, Rentgeno spindulių difraktograma (17 pav.) atitinka mervinito standartinius XRD duomenis. Galutiniame sintezės produkte susidarė tik nedideli priemaišinių MgO ir SiO_2 fazių kiekiai.



17 pav. CMSO, sintetinto zolių-gelių metodu naudojant TRIS, Rentgeno spindulių difraktograma. Vertikalios linijos atitinka standartinę $\text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$ difraktogramą.

3.2.1.2. Kietafazės reakcijos sintezė

Pradinių medžiagų mišinys buvo homogenizuotas rutuliniu malūnu ir kaitintas 1150, 1200 bei 1250 °C temperatūrose. Gautų produktų XRD duomenys pateikti 18 pav. Nustatyta, kad vienfazis mervinitas susidarė 1200 °C temperatūroje. Tiek 1150 °C, tiek 1250 °C temperatūrose gauti produktai yra mervinito ir bredigito mišiniai.



18 pav. CMSO, sintetintų kietafazės reakcijos metodu skirtingose temperatūrose, Rentgeno spindulių difraktogramos. Vertikalios linijos atitinka standartinę Ca₃MgSi₂O₈ difraktogramą.

3.2.2. Ba₃CuSi₂O₈ sintezė

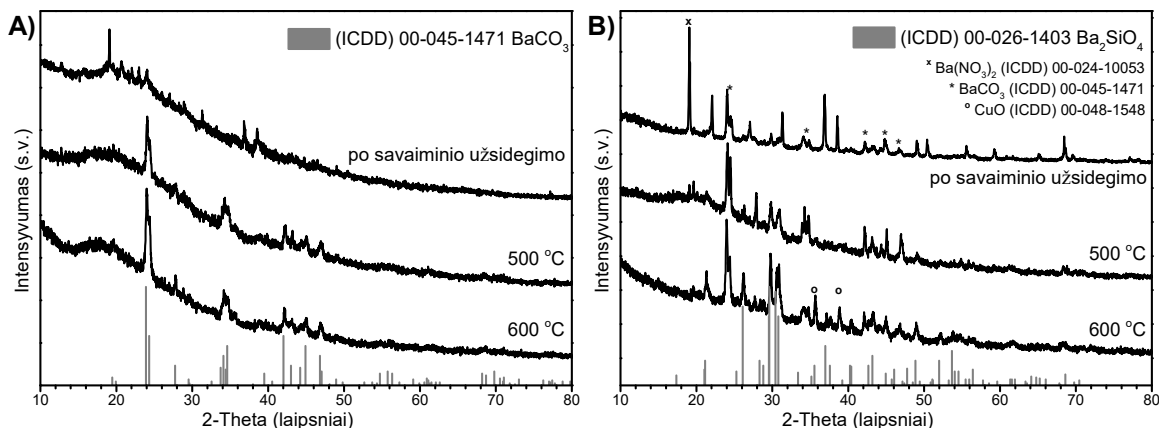
Šiame skyriuje pateikiami zolių-gelių, kietafazės reakcijos ir TSFZM metodais glazerito tipo struktūros Ba₃Cu(SiO₄)₂ (BCSO) junginio sintezės ypatumai.

3.2.2.1 Zolių-gelių sintezė

Zolių-gelių procese buvo naudojamas tiek 1,2-etandiolis (1SG-BCSO), tiek TRIS (2SG-BCSO). Abiem būdais gauti geliai buvo suspausti į tabletes ir kaitinti 500 ir 600 °C temperatūrose. Gautųjų produktų Rentgeno spindulių difraktogramos pateiktos 19 pav. Akivaizdu, jog gauti produktai yra sudaryti iš kelių kristalinių fazių. Po savaiminio užsidegimo 2SG-BCSO mėginio difraktogramose matomos BaCO₃, Ba(NO₃)₂ ir CuO fazių smailės, o kaitintų 500 °C ir 600 °C temperatūrose – BaCO₃ ir Ba₂SiO₄.

SEM-EDX analizė parodė, kad elementai abejuose mėginiuose yra pasiskirstę tolygiai. Tačiau 2SG-BCSO mėginyje nustatytas elementų molinis santykis (Ba:Cu:Si = 2,5:1,1:1) neatitinka Ba₃CuSi₂O₈ junginiui nominalaus (Ba:Cu:Si = 3:1:2).

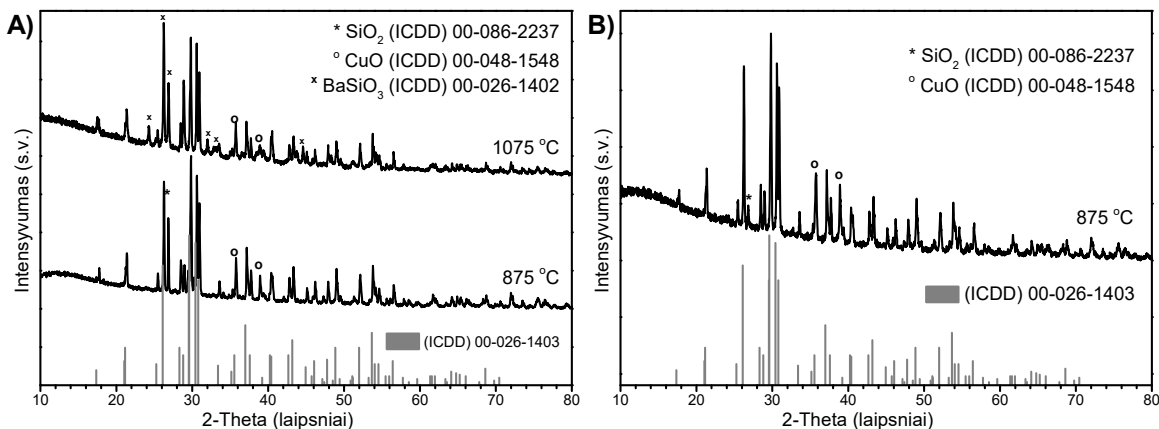
Supresavus miltelius į tabletes ir papildomai kaitinant, buvo gautas Ba_2SiO_4 , CuO ir $BaCO_3$ junginių mišinys.



19 pav. 1SG-BCSO (A) ir 2SG-BCSO (B) po savaiminio užsidegimo ir kaitinimo 500 ir 600 °C temperatūrose Rentgeno spindulių difraktogramos. Vertikalios linijos atitinka standartinius XRD duomenis.

3.2.2.2. Kietafazės reakcijos sintezė

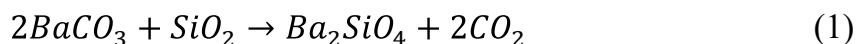
$Ba_3CuSi_2O_8$ (BCSO) junginiui sintetinti kietafazės reakcijos būdu pradinėmis medžiagomis buvo naudojami $BaCO_3$ arba BaO_2 , CuO ir SiO_2 . Gautų produktų Rentgeno spindulių difraktogramos yra pateiktos 20 pav.



20 pav. BCSO sintetinto naudojant $BaCO_3$ (A) ir BaO_2 (B) Rentgeno spindulių difraktogramos. Vertikalios linijos atitinka standartinę Ba_2SiO_4 difraktogramą.

Matyti, jog sintezės produktai nepriklausomai nuo temperatūros bei pradinės bario medžiagos yra daugiafaziai. Matomos ir $BaCO_3$ fazės smailės, susidariusių Ba_2SiO_4 ir $BaCuO_2$ fazių bei CuO smailės. Žemoje temperatūroje susiformuojantį ir labai stabilų Ba_2SiO_4 pabandyta „suskaityti“ CuO ir SiO_2 lydale. CuO ir SiO_2 lydalas gaunamas dėl

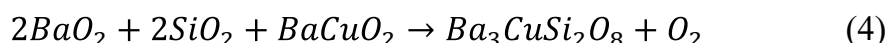
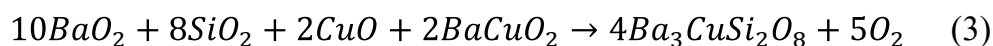
eutektikos 1050 °C temperatūroje. Šiai taktikai pasitvirtinus galbūt būtų galima gauti Ba₃CuSi₂O₈ pagal (1) ir (2) reakcijas:



Homogenizuotas Ba₂SiO₄, CuO ir SiO₂ mišinys 24 val. kaitintas 1075 °C temperatūroje. Gauto produkto XRD rezultatai parodė, jog norimas junginys nesiformuoja. Taigi, pasiūlytos sintezės Ba₃CuSi₂O₈ gauti nebuvo sėkmingos.

3.2.2.3. Keliaujančio lydalo slankioje zonoje metodas

Šiame skyriuje aprašyti trys bandymai susintetinti Ba₃CuSi₂O₈ monokristalus keliaujančio lydalo slankiojoje zonoje metodu (TSFZM). Viršutinės ir apatinės lazdelės, maitinančios slenkantį lydalą, buvo paruoštos skirtingais būdais. Pirmajam (1I-BCSO) ir atrajam (2I-BCSO) monokristalų auginimo procesams reagentų mišinys paruoštas pagal (3) reakcijos lygtį, o trečiajam – pagal (4) reakcijos lygtį.



Lazdelės 1I-BCSO auginimo procesui kaitintos 12 val. 900 °C, o 2I-BCSO – 1 val. 900 °C temperatūroje iš anksto įkaitintoje krosnyje. 3I-BCSO auginimo procesui lazdelės kaitintos 12 val. 750 °C temperatūroje ir antrą kartą kaitintos greitai perleidžiant TSFZM monokristalų auginimo krosnyje (slinkimo greitis 33 mm/val.). Visais monokristalų auginimo atvejais dėl labai didelio lazdelėse esančių komponentų lydymosi temperatūrų skirtumo nebuvo gautas vientisas lydalas. Dėl to monokristalams auginti tinkamos proceso salygos nebuvo pasiektos.

Auginimo procesams naudotos pradinės ir gautos po TSFZM lazdelės buvo tiriamos XRD ir SEM-EDX metodais. Gautieji XRD duomenys parodė, jog pirminių lazdelių sudėtyje nepriklausomai nuo kaitinimo procedūrų ar jų pradinių medžiagų sudėties yra Ba₂SiO₄. Didžiausias Ba₂SiO₄ kiekis nustatytas 1I-BCSO auginimo procesui paruoštose lazdelėse. Nustatyta, kad trumpai kaitintoje 900 °C temperatūroje 2I-BCSO pirminėje lazdelėje susidarė BaCO₃, Ba₂SiO₄ ir BaSiO₃, be to dalis SiO₂ liko nesureagavęs. Didelis kiekis susidariusio BaCO₃ rastas 3I-BCSO pirminėje lazdelėje. Mėginiuose, gautuose po kristalų auginimo procesų, buvo identifikuotos bario silikatų, vario oksidų fazės, o kai kuriuose mėginiuose ir bario kupratų fazės. XRD rezultatai parodė,

jog 3I-BCSO auginimo proceso metu susidarė BaSiO_3 ir Ba_2SiO_4 tiek apatinėje, tiek viršutinėje produkto lazdelės dalyse. Tačiau, vario oksido neaptikta auginimo proceso pabaigą atitinkančiame mėginyje. Tam tikras vario kiekis prarandamas proceso metu dėl nestabilaus lydalo, o susidarantys vario junginiai yra žemesnės lydymosi temperatūros.

II-BSCO, 2I-BSCO ir 3I-BSCO kristalų SEM nuotraukose yra aiškiai matomos fazių ribos. EDX analize nustatyta, jog visuose mėginiuose elementų santykis neatitinka norimam $\text{Ba}_3\text{CuSi}_2\text{O}_8$ junginiui gauti ($\text{Ba}:\text{Cu}:\text{Si} = 3:1:2$).

3.2.3. $\text{Ca}_3\text{Mg}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Si}_2\text{O}_8$ sintezė

Šioje dalyje pateikiami zolių-gelių ir kietafazės reakcijos $\text{Ca}_3\text{Mg}_{1-x}\text{Cu}_x(\text{SiO}_4)_2$ junginio sintezės ypatumai.

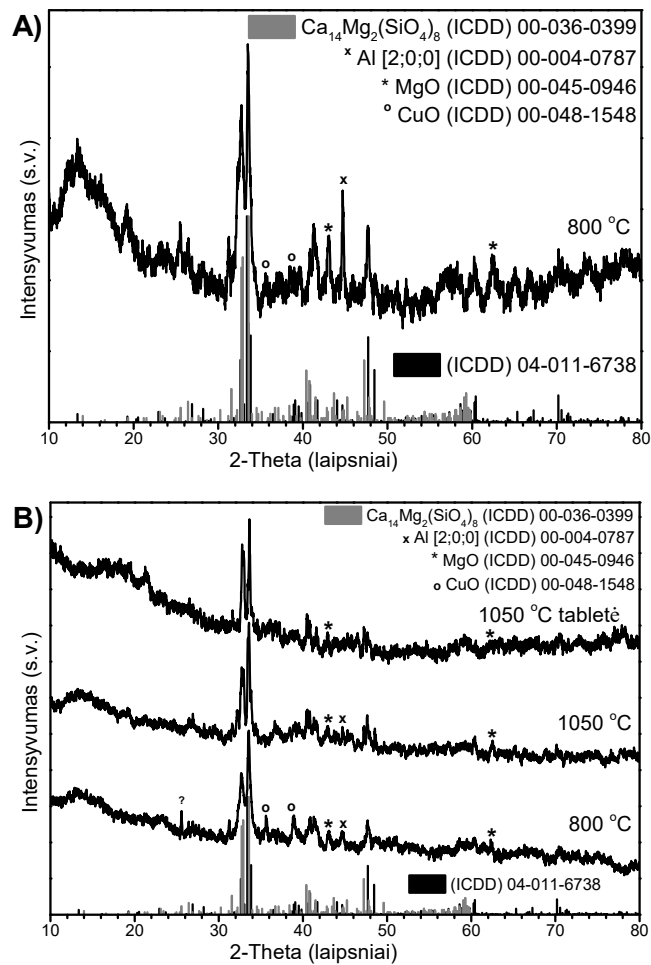
3.2.3.1. Zolių-gelių sintezė

Zolių-gelių sintezės metodu paruoštų $\text{Ca}_3\text{Mg}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{Si}_2\text{O}_8$ (SG-CMC1SO) ir $\text{Ca}_3\text{Mg}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{Si}_2\text{O}_8$ (SG-CMC2SO) mėginių Rentgeno spindulių difraktogramos yra pateiktos 21 pav.

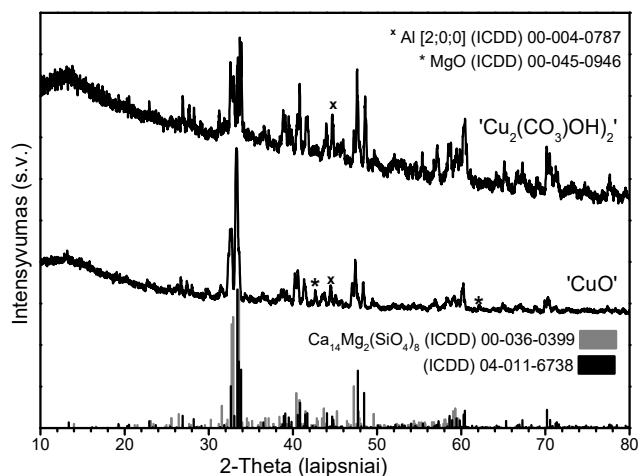
Po kaitinimo $800\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje abiejų junginių XRD difraktogramose matomos mervinito, bredigito, CuO ir MgO fazių smailės. Kaitintų $800\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje SG-CMC2SO miltelių viena dalis buvo suspausta į tabletę. Milteliai ir tabletė kaitinti antrą kartą $1050\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje. Vėl buvo gauti nevienfaziai sintezės produktai – aptiktos mervinito, bredigito ir MgO fazės. Tačiau matyti, kad į tabletę suspausto mėginio kristališkumas geresnis.

3.2.3.2. Kietafazės reakcijos sintezė

$\text{Ca}_3\text{Mg}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{Si}_2\text{O}_8$ junginys buvo sintetintas tomis pačiomis salygomis kaip ir $\text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$, pradinėmis medžiagomis naudoti $\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$ ir CuO . Šiam junginiui sintetinti naudotas flusas NH_4Cl . $1200\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje sintetintų mėginių Rentgeno spindulių difraktogramos pateiktos 22 pav. Gauti mervinito ir bredigito mišiniai su MgO priemaiša.



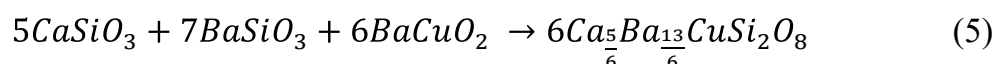
21 pav. SG-CMC1SO (A) ir SG-CMC2SO (B) Rentgeno spindulių difraktogramos. Vertikalios linijos atitinka standartinę $\text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$ difraktogramą.



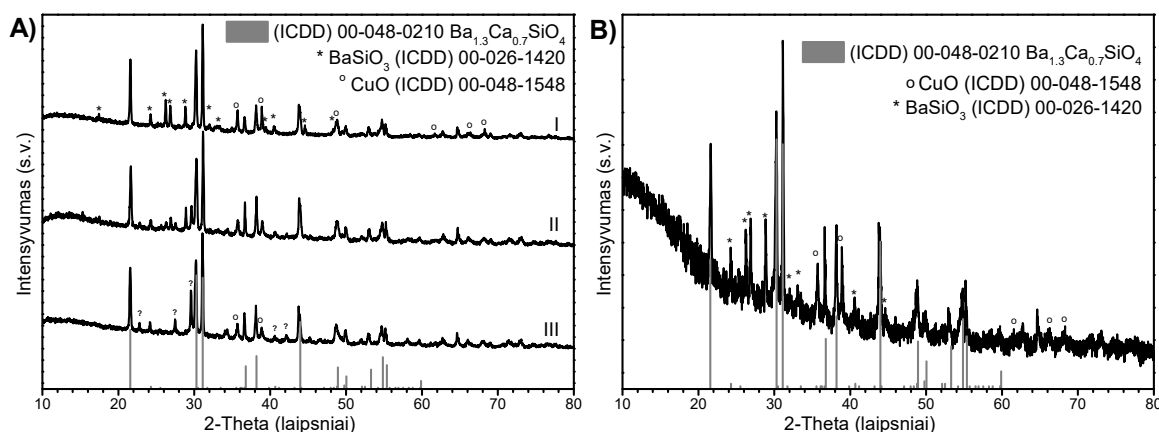
22 pav. $\text{Ca}_3\text{Mg}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{Si}_2\text{O}_8$ sintezių 1200 °C temperatūroje produktų Rentgeno spindulių difraktogramos. Vertikalios linijos atitinka standartinę $\text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$ difraktogramą.

3.2.4. Ba_{3-x}Ca_xCuSi₂O₈ sintezė

Norint išvengti Ba₂SiO₄ fazės formavimosi, buvo nuspręsta norimą Ba_{2.166}Ca_{0.833}CuSi₂O₈ (BCCSO) produktą gauti iš CaSiO₃ ir BaSiO₃ mišinio homogeniško lydalo. Šio mišinio (CaSiO₃:BaSiO₃ 28:72 masės %) eutektikos taškas yra ties 1268 °C. Šiam tikslui kietafazės reakcijos būdu atskirai buvo susintetinti BaSiO₃, CaSiO₃ ir BaCuO₂ ir sumaišyti santykiu atitinkančiu reakcijos lygtį (5).

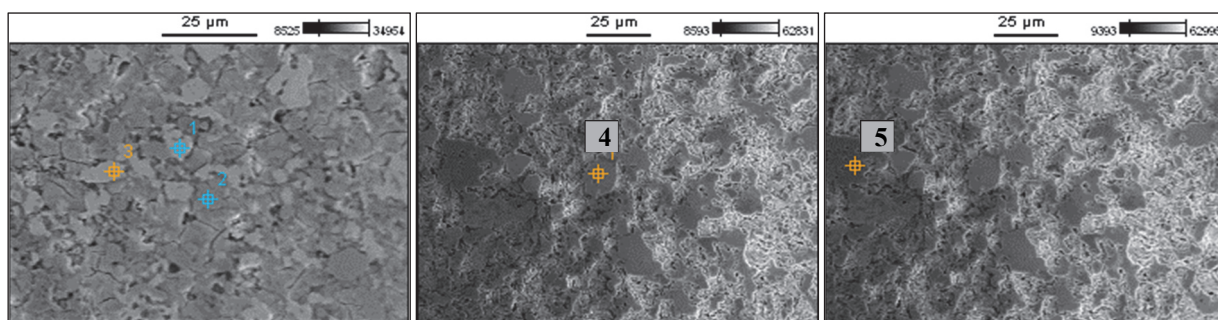


Iš pradinių junginių mišinio BCCSO produktui gauti viena tabletė (BCCSO1) buvo kaitinta 960, 980 ir 1000 °C temperatūrose po 24 val., tabletę atidžiai pergrūdant agatinėje grūstuvėje po kiekvieno kaitinimo. Antroji tabletė (BCCSO2) kaitinta 1000 °C temperatūroje 24 val. Gautųjų produktų Rentgeno spindulių difraktogramos pateiktos 23 pav. Matome, kad susidarė ortosilikatų ir CuO fazių mišiniai.



23 pav. BCCSO1 (A) ir BCCSO2 (B) Rentgeno spindulių difraktogramos. Vertikalios linijos atitinka standartinę Ba_{1.3}Ca_{0.7}SiO₄ difraktogramą.

BCCSO1 pavyzdžių SEM nuotraukos pateiktos 24 pav. Tris kartus iškaitintame mėginyje aiškiai matomos skirtingų fazių kristalitų ribos. EDX analizės rezultatai (6 ir 7 lentelės) leido teigti, jog mėginiuose elementų pasiskirstymas yra nehomogeniškas. TG-DTA, XRD ir SEM-EDX tyrimais nustatyta, jog pirmiausia formuojasi labai stabili Ba_{2-x}Ca_xSiO₄ fazė (lydymosi temperatūra ~1877 °C). Gautieji rezultatai yra naudingi tolimesniems tyrimams, nes šis junginių mišinys galėtų būti naudojamas monokristalų auginimui keliaujančio lydalo slankioje zonoje metodu.



24 pav. BCCSO1 mėginio SEM nuotraukos. EDX analizės vietos pažymėtos numeruotais taškais.

6 lentelė. EDX analize nustatyta BCCSO1 elementinė sudėtis ir elementų pasiskirstymas mėginyje.

Analizė	Sudėtis (at.%)				Elementų santykis			
	Ba	Ca	Cu	Si	Ba : Ca : Cu : Si			
1	32,02	3,24	5,82	58,92	9,88	1,00	1,80	18,18
2	8,09	4,53	78,25	9,12	1,79	1,00	17,27	2,01
3	31,61	4,90	8,92	54,57	6,45	1,00	1,82	11,14
4	30,47	2,69	5,66	61,18	11,33	1,00	2,10	22,74
5	–	24,49	14,43	61,08	–	1,70	1,00	4,23

7 lentelė. EDX analize nustatyta BCCSO2 elementinė sudėtis ir elementų pasiskirstymas mėginyje.

Analizė	Sudėtis (at.%)				Elementų santykis			
	Ba	Ca	Cu	Si	Ba : Ca : Cu : Si			
1	33,80	–	0,30	65,90	112,67	–	1,00	219,67
2	11,27	28,67	–	60,06	1,00	2,54	–	5,33
3	26,37	19,78	8,07	45,78	3,27	2,45	1,00	5,67
4	47,03	14,61	–	38,36	3,22	1,00	–	2,63
5	30,86	29,45	–	39,69	1,05	1,00	–	1,35

IŠVADOS

1. Vienfaziui $Gd_3Sc_2Ga_3O_{12}$ (GSGG) granatui gauti sukurtos trys zolių-gelių sintezės. Nustatyta, jog vandeninėje zolių-gelių sintezėje naudojant kompleksus sudarančią medžiagą TRIS, susintetinti granatai buvo sudaryti iš homogeniškai paviršiuje pasiskirsčiusių panašaus dydžio dalelių.

2. Vienfaziai $Gd_3Ga_5O_{12}$ (GGG), $Y_3Ga_5O_{12}$ (YGG) ir $Lu_3Ga_5O_{12}$ (LuGG) galio granatai buvo sėkmingai susintetinti pasiūlytuoju vandeniniu zolių-gelių metodu 1000 °C temperatūroje.
3. Ištirtas Fe^{3+} , Ce^{3+} , Cr^{3+} ir mišraus Ce^{3+}/Cr^{3+} jonų (koncentracijos buvo 0,25; 0,5; 1; 3; 5 ir 10 mol%) įterpimo poveikis GGG mėginių fizikinėms savybėms. Nustatyta jog geležies ir cerio jonai granato matricoje sukelia stiprų emisijos gesinimą. Mišraus cerio ir chromo jonų įterpimo atveju, GGG:Ce,Cr fosforo intensyviausia emisija ties ~730 nm nustatyta junginiui, kuriame buvo po 1,5 mol% Ce^{3+} ir Cr^{3+} .
4. Zolių-gelių metodu susintetinti galio granatai, legiruoti Cr^{3+} jonais, pasižymėjo plačiajuoste fotoluminescencija tolimosios raudonos šviesos spektro dalyje (700 – 760 nm). Ši emisija atitinka vieną iš augalų auginimui ir fotofiziologijai reikiamų spektro ruožų. Nustatyta, jog susintetintų fosforų optinės savybės priklausė nuo įterpiamo jono koncentracijos ir kaitinimo temperatūros. Mėginiai susintetinti aukštesnėse temperatūrose pasižymėjo didesniu PL intensyvumu.
5. Nustatyta, kad YGG:Cr ir GGG:Cr fosforai, derinant su mėlynu InGaN LED šviestuku, yra daugiausiai žadančios medžiagos, fotofiziologinių LED lempų gamybai. Gautieji fosforai emitavo tinkamiausią šiam panaudojumui šviesos spektro dalį, ir gautos pakankamai didelės vidutinio kvantinio našumo reikšmės (55 % – YGG:Cr ir 30 % – GGG:Cr).
6. Atlikti krūvio tankio ir gardelės parametro pokyčio, atsirandančių dėl Ce^{3+} ir granato gardelėje esančių jonų santykinio dydžio skirtumų, kiekybiniai matavimai. Nustatyta, kad cerio 5d orbitalės dalyvauja cheminio ryšio sudaryme ir veikia krūvio tankio pasiskirstymą, sumažindamos draustinės juostos energiją, kuri turi lemiamos įtakos netiesinių optinių medžiagų liuminescencinėms savybėms bei kvantiniam našumui.
7. ICP-OES ir EDX metodais nustatyta tikroji susintetintų chromu legiruočių granato struktūros junginių cheminė sudėtis ir palyginti dviejų analizės metodų rezultatai. Gautoji visų granatų sudėtis visiškai atitiko teorinę. Padaryta išvada, jog gauti analizės rezultatai yra palyginami ir tikslūs, o ICP-OES ir abu SEM gali būti sėkmingai naudojami šių ar panašių junginių elementinės sudėties nustatymui.

8. Mervinito struktūros junginys $\text{Ca}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2$ (CMSO) buvo sėkmingai susintetintas kietafazės reakcijos metodu ir pirmą kartą nauju vandeniniu zolių-gelių metodu, geliacijos procese naudojant kompleksus sudarančią medžiagą TRIS.
9. Vienfaziai $\text{Ba}_3\text{Cu}(\text{SiO}_4)_2$ ir $\text{Ca}_3\text{Mg}_{1-x}\text{Cu}_x(\text{SiO}_4)_2$ junginiai, kurių kristalinė struktūra atitiktų $\text{M}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$ struktūrą, nebuvo susintetinti vandeniniu zolių-gelių, kietafazės reakcijos ir keliaujančio lydalo slankioje zonoje metodais. Visi gauti reakcijų produktai buvo sudaryti iš kelių kristalinių fazių. Pasiūlyti sintezės patobulinimai, galimai leisiantys gauti vienfazį norimą produktą.

MOKSLINIŲ DARBŲ, APIBENDRINTŲ DAKTARO DISERTACIJOJE SARAŠAS

Straipsniai recenzuojamuose žurnaluose:

1. A. Zabaliūtė, S. Butkutė, A. Žukauskas, P. Vitta, A. Kareiva. Sol-gel synthesized far-red chromium-doped garnet phosphors for phosphor-conversion light-emitting diodes that meet the photomorphogenetic needs of plants. *Applied Optics*, 53 (2014) 907-914.
2. S. Butkute, A. Zabaliute, R. Skaudzius, P. Vitta, A. Beganskiene, A. Zukauskas, A. Kareiva. Sol-gel synthesis, characterization and study of substitution effects in different gallium-containing garnets. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 76 (2015) 210-219.
3. T. K. Thirumalaisamy, S. Saravanakumar, S. Butkutė, A. Kareiva, R. Saravanan. Structure and charge density of Ce doped gadolinium gallium garnet (GGG). *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 27 (2016) 1920-1928.
4. S. Butkutė, T. Kübra; A. Žarkov, E. Kontrimavičiūtė, S. Tautkus, R. Ramanauskas, A. Kareiva. Investigation of distribution of metals in Cr^{3+} -doped $\text{Y}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ and $\text{Gd}_3\text{Sc}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$ using ICP-OES and EDX. *Chemija*, 28 (2017) 154-159.
5. S. Butkute, E. Gaigalas, A. Beganskiene, F. Ivanauskas, R. Ramanauskas, A. Kareiva. Sol-gel combustion synthesis of high-quality chromium-doped mixed-metal garnets $\text{Y}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ and $\text{Gd}_3\text{Sc}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$. *Journal of Alloys and Compounds*, 739 (2018) 504-509.

Straipsnis, nesusiję su disertacija

1. A. Žarkov, A. Stanulis, J. Sakaliūnienė, S. Butkutė, B. Abakevičienė, T. Šalkus, S. Tautkus, A. F. Orliukas, S. Tamulevičius, A. Kareiva. On the synthesis of yttria-stabilized zirconia: a comparative study. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 76 (2015) 309-319.

Pranešimų mokslinėse konferencijose tezės

1. S. Butkutė, A. Zabaliūtė. Sol-gel synthesis of garnet structure far-red phosphors for their possible application in greenhouses farming lighting. Nanochemistry and nanomaterials: international conference of young chemists. Gruodžio mėn. 7-9 d. (2012), Palanga, Lietuva.
2. A. Zabaliūtė, S. Butkutė. Investigation of phosphors for far-red conversion light-emitting diodes. Open readings 2012: 55th scientific conference for young students of physics and natural sciences. Kovo mėn. 28-31 (2012), Vilnius, Lietuva.
3. S. Butkutė, A. Beganskienė, A. Kareiva. Sol-gel combustion synthesis and characterization of differently doped $Gd_3Ga_5O_{12}$ garnets. Chemistry and chemical technology of inorganic materials, 2013 m., Kaunas, Lietuva.
4. S. Butkutė, Ch. J. Fruhner, A. Adam, A. Beganskienė, A. Kareiva. Sol-gel combustion synthesis and characterization of Cr^{3+} -doped $Y_3Ga_5O_{12}$ garnets. MC11: 11th international conference on materials chemistry. Liepos mėn. 8-11 (2013 m.), Jungtinė karalystė.
5. S. Butkutė, A. Beganskienė, A. Kareiva. Characterization of $Gd_3Ga_5O_{12}$, $Gd_3Sc_2Ga_3O_{12}$, $Y_3Ga_5O_{12}$ and $Lu_3Ga_5O_{12}$ garnets doped with Cr^{3+} metal ions synthesized via sol-gel combustion method. EcoBalt 2013: 18th international scientific conference. Spalio mėn. 25-27 d. (2013 m.) Vilnius, Lietuva.
6. A. Zabaliūtė, S. Butkutė, A. Žukauskas, P. Vitta, A. Kareiva. Far-red Cr-doped garnets for the control of photomorphogenesis in plants using phosphor-conversion LEDs. LEDIA 14: conference on LED and its industrial application. Balandžio mėn. 22-24 d. (2014 m.), Jokohama, Japonija.
7. A. Zabaliūtė, S. Butkutė, A. Žukauskas, P. Vitta, A. Kareiva. Far-red Cr-doped garnet phosphors for phosphor-conversion LEDs that meet the photomorphogenetic

- needs of plants. Advanced materials and technologies, 16-th international conference-school. Rugpjūčio mėn. 27-31 d. (2014 m.), Palanga, Lietuva.
8. R. P. Petrauskas, S. Butkutė, A. Kareiva. Formation peculiarities of Cr³⁺-doped Y₃Ga₅O₁₂. Chemistry and chemical technology 2015: international conference of Lithuanian Chemical Society, dedicated to Professor Vitas Daukšas on his 80th birth anniversary. Sausio mėn 23 d. (2015 m.), Vilnius, Lietuva.
 9. H. Dapkus, A. Zabaliūtė-Karaliūnė, R. P. Petrauskas, S. Butkutė, A. Žukauskas, A. Kareiva. Cr³⁺ Legiruotas itrio ir galio granato fosforas skirtas konversijos fosfore puslaidininkiniams šviesos diodams (Cr³⁺ Doped Yttrium Gallium Garnet Phosphor for Phosphor-Conversion Light Emitting Diodes). 41-oji Lietuvos nacionalinė fizikos konferencija, birželio mėn. 17-19 d. (2015 m.), Vilnius, Lietuva.
 10. S. Butkutė, E. Giannini, Ch. Rüegg, A. Kareiva. Synthesis of merwinite structure compounds. Nanochemistry and nanomaterials 2015: 2nd international conference of chemist. Spalio mėn. 22-24 d. (2015 m.), Vilnius, Lietuva.
 11. S. Butkutė, K. Turan, A. Zarkov, R. Ramanauskas, A. Kareiva. On the Determination of Cr³⁺ Content in Doped Y₃Ga₅O₁₂:Cr and Gd₃Sc₂Ga₃O₁₂:Cr Garnets by ICP-OES and EDX Methods. Inovatyvioji ir tvarioji chemija, gruodžio mėn. 9-10 d. (2016 m.), Puvočiai, Lietuva.

SUMMARY

Three sol-gel synthesis routes were developed for the synthesis of single phase Gd₃Sc₂Ga₃O₁₂ (GSGG) garnet. It was demonstrated that the synthesis using TRIS as a complexing agent in the sol-gel processing ensure the formation of particles with narrow particle size distribution. The developed aqueous sol-gel synthesis method was successfully applied for the preparation of monophasic gallium containing garnets, namely Gd₃Ga₅O₁₂ (GGG), Y₃Ga₅O₁₂ (YGG) and Lu₃Ga₅O₁₂ (LuGG) at 1000 °C. The Fe³⁺, Ce³⁺, Cr³⁺ doping and Ce³⁺/Cr³⁺-co-doping effects were investigated in GGG samples with different concentrations of dopants (0.25; 0.5; 1; 3; 5 and 10 mol%). The results obtained illustrated the great iron quenching effect on the possible lanthanide-ion emission in the garnet matrixes. The increase of cerium amount in garnet matrix has led to weaker emission, however, the decrease was not monotonous. In the case of GGG:Ce³⁺,Cr³⁺

phosphors the highest intensity of the emission at ~ 730 nm was observed for the samples containing 3 mol% of dopants (1.5 mol% Ce^{3+} and 1.5 mol% Cr^{3+}). Sol-gel derived gallium garnets doped with Cr^{3+} were characterized by a broad PL band in the far-red region (700 – 760 nm). This emission meets the needs of photomorphogenesis in plants. The optical properties of phosphors were found to strongly depend on doping concentration and annealing temperature. The strongest PL of the samples was observed for the highest annealing temperatures, since in this case the most uniform and crystalline materials were obtained. The values of QE also increased for higher annealing temperatures. The most promising materials for the photomorphogenetic LEDs, combining these materials with blue InGaN-based LEDs, could be based on YGG: Cr^{3+} and GGG: Cr^{3+} , since they exhibited the most suitable PL spectra and were characterized by the relatively high values of QE (55% and 30%, respectively). The quantitative measurement of charge density and the change of cell parameter with lanthanide doping due to the difference in size revealed the inclusion of trivalent Ce^{3+} dopant on the host lattice. The $5d$ Ce orbitals participate in the chemical bonding and thus influence the charge density distributions reducing the band gap energy which may be the prominent key factor for the luminescence properties and the quantum efficiency of the non-linear optical material. The real chemical composition of different Cr-doped garnet structure compounds was determined and compared for the first time by ICP-OES and EDX methods. These results were in a good agreement with the nominal composition, giving the same empirical formula of these synthesized garnets as theoretical formula of GSGG and YGG. In conclusion, the ICP-OES and two scanning electron microscopes gave comparable analysis results with a high accuracy and could be successfully used for the elemental analysis of such type of compounds. Merwinite structure compound ($\text{Ca}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2$, CMSO) was successfully synthesized by novel aqueous sol-gel synthesis route and conventional well known solid-state reaction method. In the sol-gel processing the TRIS as complexing agent was successfully used for the first time to fabricate almost monophasic CMSO. The attempts to synthesize $\text{Ba}_3\text{Cu}(\text{SiO}_4)_2$ and $\text{Ca}_3\text{Mg}_{1-x}\text{Cu}_x(\text{SiO}_4)_2$ compounds with structure similar to $\text{M}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$ by aqueous sol-gel, solid-state reaction and TSFZM methods were not successful. In all of the case, multiphasic reaction products have been obtained. The suggestions to improve synthetic approach to fabricate these compounds were provided.

X. GYVENIMO APRAŠYMAS

ASMENINĖ INFORMACIJA	
Vardas ir pavardė	Skirmantė Butkutė
Gimimo data, vieta	1987-11-26, Vilnius
Telefono numeris	+370 68830157
El. pašto adresas	skirmante.butkute@gmail.com
IŠSILAVINIMAS IR KVALIFIKACIJA	
2010 – 2012 m.	Chemijos magistro kvalifikacinis laipsnis Vilniaus universitetas
2006 – 2010 m.	Chemijos bakalauro kvalifikacinis laipsnis Vilniaus universitetas
MOKSLINĖS STAŽUOTĖS, MOKYMAI	
Stažuotė. 2014 – 2015 m.	Ženevos universitete (UNIGE) ir Paulio Šererio institute (Paul Scherrer Institute (PSI)), Šveicarija. SCIEX programos finansuotas projektas “ <i>LUminescent QUAntum MAgnets (LuQuaMa)</i> ”, vadovai: Prof. Dr. Christian Rüegg (PSI ir UNIGE) ir Dr. Enrico Giannini (UNIGE).
Tarptautinė mokykla. 2015 m. kovo 2 – 6 d.	“FullProf school 2015” (“ <i>7th ILL Annual School on Neutron Diffraction Data Treatment using the FullProf Suite</i> ”), Laue-Langevin institutas (<i>Institut Laue-Langevin (ILL)</i>), Grenoblis, Prancūzija.
Tarptautinė doktorantų mokykla. 2015 m. sausio 18 – 23 d.	6-oji MaNEP žiemos mokykla (6th MaNEP Winter School), Saas-Fee, Šveicarija. Tema: “ <i>Shedding light on correlated electrons</i> ”. Pranešėjai: Annica Black-Schaffer, Uppsala University; Roberto Merlin, University of Michigan; George Sawatzky, University of British Columbia; Gabriel Aeppli, PSI and ETH Zürich; Johan Chang, EPF Lausanne; Steven Johnson, ETH Zürich; Christian Rüegg, PSI and University of Geneva; Philipp Werner, University of Fribourg.
Stažuotė. 2013 m. gegužės mėn.	Orhuso universitetas (<i>Aarhus University</i>), Chemijos fakultetas, Danija. Rentgeno spindulių miltelių difrakcijos analizė ir duomenų apdorojimas, kristalografijos pagrindai ir duomenų analizė Rytveldo tikslinimo metodu (<i>Rietveld refinement</i>), vadovas doc. dr. Jens-Eric Jorgensen.
Mokymai. 2013 m. vasario 11 – 14 d.	Rygos technikos universitetas (<i>Riga Technical University</i>), Latvija. Miltelių XRD, Rytveldo tikslinimo metodas (Rietveld refinement). Dėstytojas dr. Nicola Dobelin, (Skeletal Substitutes Group), Šveicarija.
ERASMUS studijos. 2011 m. spalio – 2012 m. vasaris	Eksperimentinis mokslinis darbas Kiolno universitete (University of Cologne), Chemijos fakultete, Vokietija, vadovas prof. dr. Sanjay Mathur.