

VILNIUS UNIVERSITY

CENTER FOR PHYSICAL SCIENCES AND TECHNOLOGY

Monika

SKRUODIENĖ

Synthesis and Investigation of Terbium and Chromium Co-doped Yttrium Aluminum Garnet

SUMMARY OF DOCTORAL DISSERTATION

Life Sciences,

Chemistry 03 P

VILNIUS 2019

This dissertation was written between 2014 and 2018 at Vilnius University.

Academic supervisor:

Assoc. Prof. Dr. Artūras Katelnikovas (Vilnius University, Life sciences, Chemistry, N 003); From 1/10/14 to 3/9/15.

Assoc. Prof. Dr. Ramūnas Skaudžius (Vilnius University, Life sciences, Chemistry, N 003); From 4/9/15 to 30/9/18.

This doctoral dissertation will be defended in a public meeting of the Dissertation Defence Panel:

Chairman – dr. Loreta Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė (Center for Physical Sciences and Technology, Life sciences, Chemistry, N 003).

Members:

Prof. dr. Kęstutis Baltakys (Kaunas University of Technology, Life sciences, Chemistry, N 003).

Dr. Antonio Benayas Hernandez (University of Aveiro, Life sciences, Chemistry, N 003).

Assist. dr. Inga Grigoravičiūtė-Puronienė (Vilnius University, Life sciences, Chemistry, N 003).

Assoc. prof. dr. Linas Vilčiauskas (Vilnius University, Life sciences, Chemistry, N 003).

The dissertation shall be defended at a public meeting of the Dissertation Defence Panel at 2 p.m. on 05th April 2019 in Inorganic Chemistry Auditorium of the Faculty of Chemistry and Geosciences of Vilnius University.

Address: Naugarduko street, 24, LT-03225, Vilnius, Lithuania.

Tel. +370 5 219 3105; e-mail: info@chgf.vu.lt.

The text of this dissertation can be accessed at the libraries of Vilnius University and Center for Physical Sciences and Technology, as well as on the website of Vilnius University:

www.vu.lt/lt/naujienos/ivykiu-kalendorius

VILNIAUS UNIVERSITETAS

FIZINIŲ IR TECHNOLOGIJOS MOKSLŲ CENTRAS

Monika

Skrudienė

Itrio aluminio granato, legiruoto terbiu ir chromu, sintezė ir tyrimas

DAKTARO DISERTACIJOS SANTRAUKA

Gamtos mokslai,

Chemija N 003

VILNIUS 2019

Disertacija rengta 2014– 2018 metais Vilniaus universitete.

Mokslinis vadovas:

doc. dr. Artūras Katelnikovas (Vilniaus universitetas, gamtos mokslai, chemija – N 003). Nuo 2014-10-01 iki 2015-09-03.

doc. dr. Ramūnas Skaudžius (Vilniaus universitetas, gamtos mokslai, chemija – N 003). Nuo 2015-09-04 iki 2018-09-30.

Gynimo taryba:

Pirmininkė – **dr. Loreta Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė** (Fizinių ir technologijos mokslų centras, gamtos mokslai, chemija – N 003).

Nariai:

Prof. dr. Kęstutis Baltakys (Kauno technologijos universitetas, gamtos mokslai, chemija – N 003);

Dr. Antonio Benayas Hernandez (Aveiro universitetas, gamtos mokslai, chemija – N 003);

Asist. dr. Inga Grigoravičiūtė-Purionienė (gamtos mokslai, chemija – N 003P);

Doc. dr. Linas Vilčiauskas (Vilniaus universitetas, gamtos mokslai, chemija – N 003).

Disertacija ginama viešame Gynimo tarybos posėdyje 2019 m. balandžio mėn. 5 d. 14 val. Vilniaus universitete, Chemijos ir geomokslų fakulteto, Neorganinės chemijos auditorijoje.

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

tel. +370 5 219 3105; el. paštas info@chgf.vu.lt .

Disertaciją galima peržiūrėti Vilniaus universiteto bei fizinių ir technologijos mokslų centro bibliotekose ir VU interneto svetainėje adresu: <https://www.vu.lt/naujienos/ivykiu-kalendorius>

TURINYS

SUMMARY	6
1. ĮVADAS	8
2. EKSPERIMENTO METODIKA	9
3. REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS.....	9
3.1 YAG:Cr ³⁺ legiravimas Tb ³⁺ jonais sintezė ir tyrimas.....	9
3.2 YAG:1%Cr ³⁺ ,x%Tb ³⁺ kvantinio našumo priklausomybė nuo terbio(III) jonų koncentracijos.....	17
4. IŠVADOS.....	27
5. MOKSLINIŲ DARBŲ, APIBENDRINTŲ DAKTARO DISERTACIJOJE SĄRAŠAS.....	29
6. GYVENIMO APRAŠYMAS	32
UŽRAŠAMS	33

SUMMARY

Luminescent materials, also known as phosphors, are widely used in nowadays. Optical technologies, emissive displays, fiber-optic telecommunication systems, lasers, etc. are the area of their major applications. In the last two decades, many new phosphors that are more efficient than the previous ones have been invented. Inorganic phosphors are composed of an inert host lattice and optically active ion (activator), for example, $3d$ or/and $4f$ metal ions, such as Cr^{3+} , Ce^{3+} , Eu^{3+} , and Tb^{3+} . Chromium and terbium co-doped yttrium aluminum garnets are perfect candidates for luminescence.

External quantum efficiency is a very important factor for phosphors in their practical evaluation. Recently it has been noticed that yttrium aluminium garnet co-doped with Tb^{3+} and Cr^{3+} ions causes energy transfer from Tb^{3+} to Cr^{3+} . Garnets solely doped with Tb^{3+} exhibit low and high spin $[\text{Xe}]4f^8 \rightarrow [\text{Xe}]4f^7 5d^1$ excitation transitions observed at around 250 and 320 nm, respectively, whereas the emission is observed in red, orange, green, and blue spectral regions. Yttrium aluminium garnet co-doped with Tb^{3+} and Cr^{3+} ions causes the expansion of the emission region in far red region because of Cr^{3+} ions.

In the present work, the concentration influence of Tb^{3+} ions on luminescence properties is discussed in detail. The optimal concentration of activator ions is also determined. Furthermore, the kinetics of luminescence, the external quantum efficiency and the color coordinates are also considered. In this case, chromium – terbium co-doped YAG phosphors are more potentially suitable for applications that require a wide emission band and extremely high quantum efficiency.

All samples of doped and co-doped YAG were prepared by the aqueous sol-gel route, which is advantageous and useful to obtain

single phase garnets. Samples were annealed at 1500 °C and 1600 °C in order to minimize crystal lattice defects and to obtain better luminescence properties. An efficient energy transfer from Ce³⁺ to Tb³⁺ ion was observed in the co-doped YAG phosphors. It was found that optimal Cr³⁺ doping concentration in YAG:*x*%Cr³⁺ was *x* = 1%. Also, it was found that optimal Tb³⁺ concentration in YAG:*x*%Tb³⁺ was *x* = 1%, with external quantum efficiency more than 70%. Optimal Tb³⁺ concentration in YAG:1%Cr³⁺,*x*%Tb³⁺ was *x* = 15%, with EQE of more than 98%.

1. ĮVADAS

Kuriant naujas optines sistemas atsiranda poreikis naujų medžiagų atradimui bei jų sintezės optimizavimui. Dauguma mokslinių tyrimų, yra orientuojami būtent į naujų liuminescencinių medžiagų kūrimą ir taikymą. Dėl plataus pritaikymo, ganėtinai paprastos bei nebrangios sintezės, legiruotas itrio aliuminio granatas sulaukia nemažo mokslininkų dėmesio. Legiruoti, granato kristalinės struktūros junginiai, yra bene plačiausiai naudojami optikoje bei spektroskopijoje, kieto kūno lazeriuose ir šviesos dioduose bei jutikliuose. Nuolat yra tobulinamos bei tikslinamos legiruojamų junginių optinių savybės. Todėl viena iš svarbiausių problemų, kurias ir reikia spręsti, yra šių fosforų optinių savybių gerinimas.

Šio darbo tikslas – zolių gelių metodu susintetinti ir išsamiai išnagrinėti terbio ir/ar chromo jonais legiruoto itrio aliuminio granato optines savybes. Šiam tikslui įgyvendinti buvo išskelti uždaviniai:

1. Naudojant zolių gelių metodą susintetinti itrio aliuminio granatą, legiruotą terbio ir/ar chromo jonais.
2. Ištirti Tb^{3+} jonų koncentracijos įtaką liuminescencinėms savybėms itrio aliuminio granate, legiruotame Cr^{3+} jonais.
3. Atrasti Cr^{3+} jonų optimalią koncentraciją.
4. Palyginti $YAG:x\%Tb^{3+}$ ir $YAG:1\%Cr^{3+},x\%Tb^{3+}$ (kai $x = 0,1 - 25\%$) junginių kvantines išėigas.

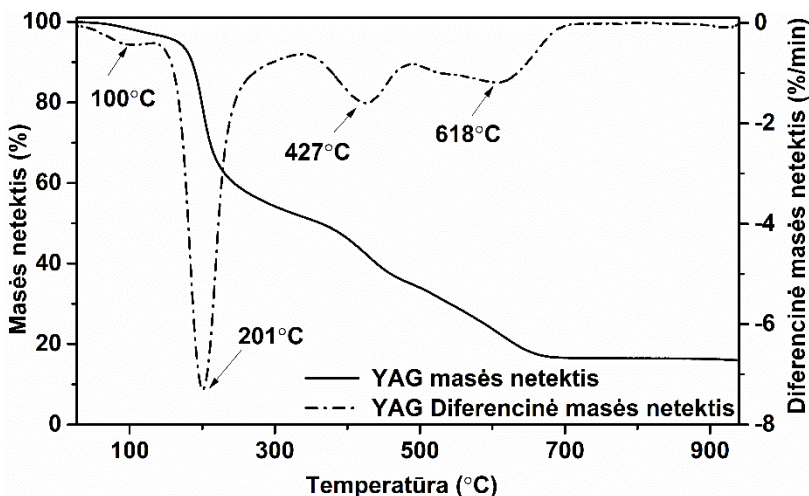
2. EKSPERIMENTO METODIKA

Eksperimento metodikos skyrius yra sudarytas iš trijų poskyrių ir yra skirtas aprašyti atlikto darbo eksperimentinius ypatumus. Visa eksperimento metodika yra detalai išdėstyta disertacijos, antrame skyriuje. Pirmame antrojo skyriaus poskyryje yra išdėstyta zolių gelių sintezės metodika. Antrajame poskyryje yra išvardintos cheminės medžiagos, naudotos sintezei. Trečiajame – visa susintetintų medžiagų struktūros, morfologijos bei luminescencinių savybių tyrimams naudota įranga ir matavimų sąlygos.

3. REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS

3.1 YAG:Cr³⁺ legiravimas Tb³⁺ jonais sintezė ir tyrimas

3.1.1 Dalelių struktūrinė analizė ir dalelių morfologija

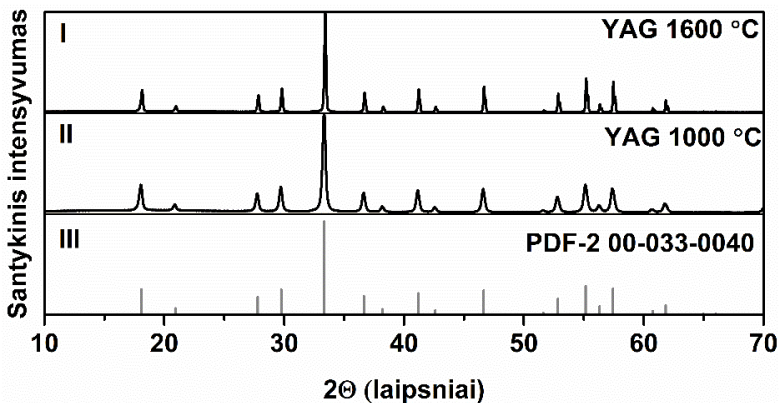


1 pav. Y-Al-O termogravimetrinės analizės duomenys.

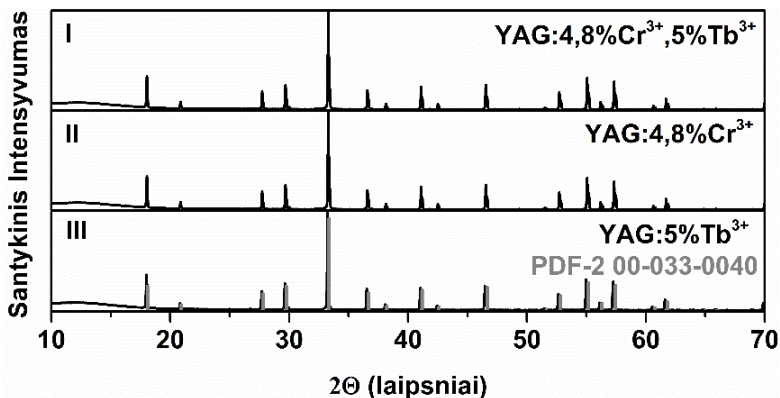
Susintetintus Y-Al-O gelį bei jį išdžiovinus, buvo atlikta termogravimetrinė analizė. Analizės duomenys yra pateikti 1

paveiksle. Pirmoji masės netektis yra priskiriama iš oro absorbuoto vandens molekulių atsiskyrimui (100 °C). Antroji – nitratų skilimui (201 °C). Trečioji ir ketvirtoji masės netektys, ties 427 °C ir 618 °C, yra platesnės ir mažesnio intensyvumo. Šių temperatūrų intervale masės netektis yra apie 30%, nes atsiskiria citrinų rūgšties skilimo ir kiti dujiniai reakcijos šalutiniai produktai. Iš termogravimetrinės analizės duomenų galima pastebėti, kad temperatūrai kylant virš ~ 800 °C nebėra masės netekties, todėl galima daryti prielaidą, kad šioje temperatūroje jau yra susidaręs itrio aliumino granatas.

Siekiant sumažinti defektų kristalinėje gardelėje skaičių bei pagerinti liuminescencines junginio savybes, mėginiai buvo sintetinti 1000 °C, 1200 °C, 1400 °C ir 1600 °C temperatūrose ore ir 1500 °C temperatūroje redukciniėje atmosferoje. Susintintų medžiagų rentgeno difrakcinė (angl. k. *X-Ray diffraction* (XRD)) analizės duomenys pateikti 2 ir 3 paveiksluose.



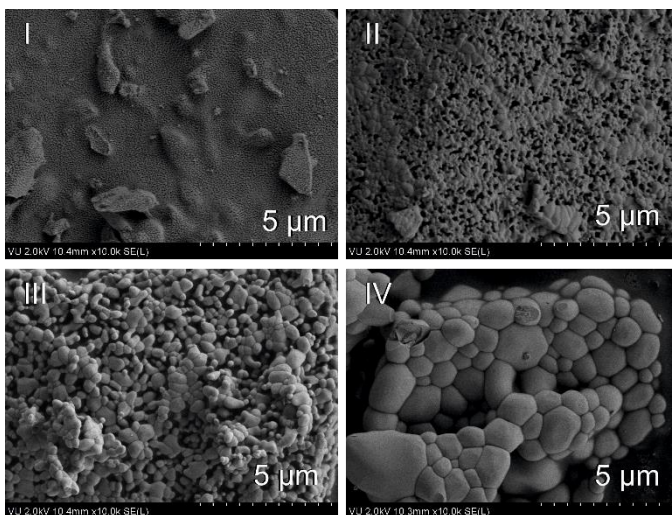
2 pav. Rentgeno spindulių difraktogramos. Itrio aliuminio granatai, susintintini skirtingose temperatūrose 1600 °C (I) ir 1000 °C (II). Vertikalios linijos atitinka standartinę YAG difraktogramą (PDF2 (ICSD) 00-033-0040).



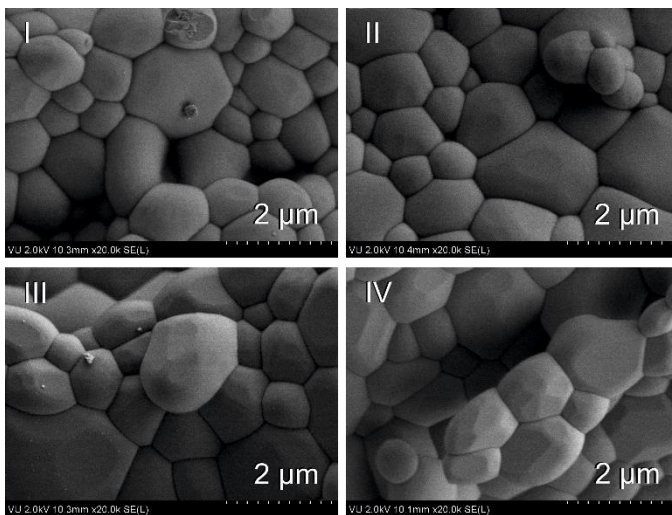
3 pav. Rentgeno spindulių difraktogramos. YAG:4,8%Cr³⁺,5%Tb³⁺ (I), YAG:4,8%Cr³⁺ (II) ir YAG:5%Tb³⁺ (III). Mėginiai sintetinti 1600 °C temperatūroje. Vertikalios linijos atitinka standartinę YAG difraktogramą (PDF2 (ICSD) 00-033-0040).

Iš difraktogramų galima pastebėti, kad visi mėginiai yra vienfaziai, granato kristalinės struktūros. Visi mėginiai priklauso Ia $\bar{3}$ d (#230) erdvinei grupei. Mėginių, sintetintų 1600 °C temperatūroje, smailės, stebimos difraktogramoje (2 pav.) yra siauresnės nei susintetintų 1000 °C temperatūroje. Galima daryti prielaidą, kad susintetintos dalelės yra didesnės. Tą patvirtina ir skenuojančiu elektronų mikroskopu atlikta analizė (angl. k. *Scanning Electron Microscopy* (SEM)). SEM nuotraukos pateiktos (4 ir 5 pav.). Legiravimas Tb³⁺ ir Cr³⁺ jonais nekeičia kristalinės gardelės erdvinės grupės.

SEM nuotraukose pateikti skirtingose temperatūrose susintetinti itrio aliuminio granatai (1000 °C, 1200 °C, 1400 °C ir 1600 °C). Akivaizdu, kad kylant sintezės temperatūrai dalelių dydis didėja (4 pav.). SEM nuotraukose (5 pav.) pateikti Tb³⁺ ir Cr³⁺ jonais legiruoti itrio aliuminio granatai. Matoma, kad legiravimas nedaro įtakos dalelių formai ir morfologijai.

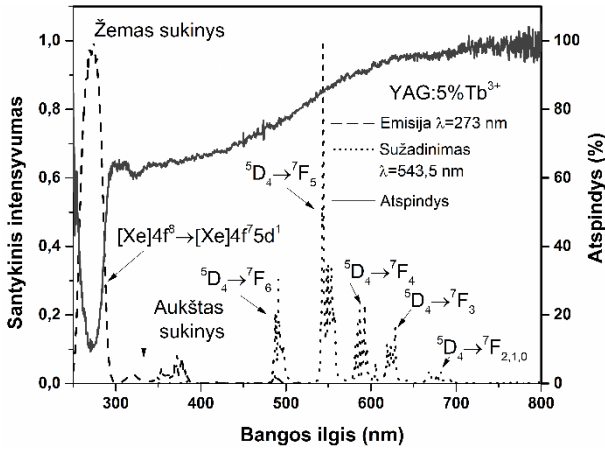


4 pav. SEM nuotraukos. YAG, susintetintas skirtingose temperatūrose: 1000 °C (I), 1200 °C (II), 1400 °C (III) ir 1600 °C (IV),

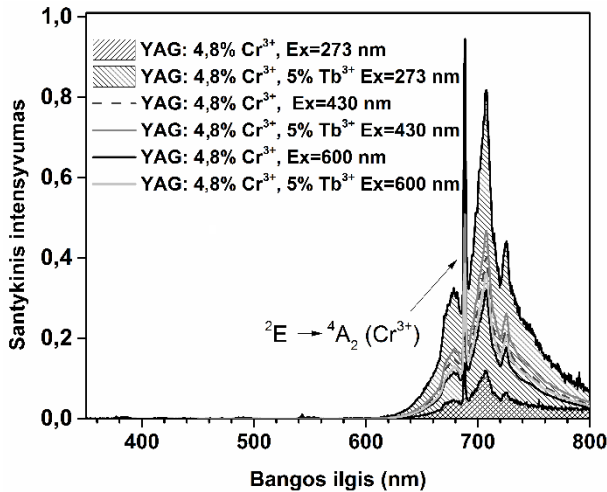


5 pav. SEM nuotraukos. YAG (I), YAG:5%Tb³⁺ (II), YAG:4,8%Cr³⁺ (III) ir YAG:4,8%Cr³⁺, 5%Tb³⁺ (IV).

3.1.2 Optinės legiruoto itrio aliuminio granato savybės



6 pav. Emisijos, sužadavimo ir atspindžio spektrai. YAG:5% Tb³⁺, kaitinto 1600 °C temperatūroje.

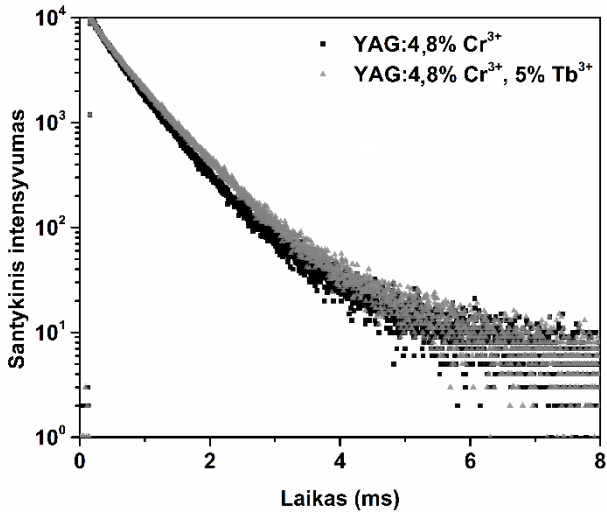


7 pav. Emisijos spektras. Legiruotas YAG sužadinti skirtinga spinduliute: 273 nm, 430 nm ir 600 nm

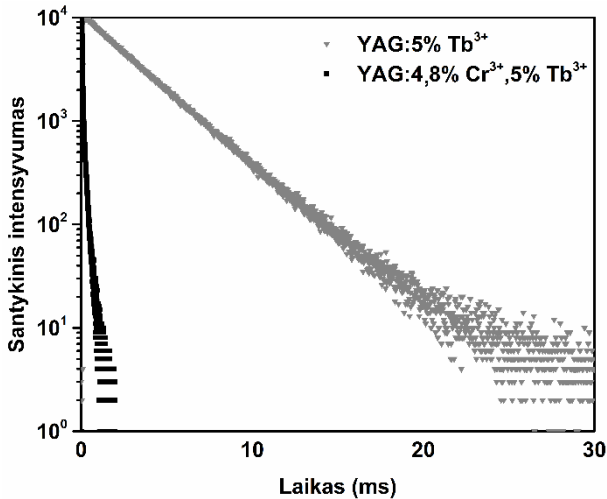
Emisijos (6 pav.) spektras užrašytas, mėginį sužadinus 273 nm bangos ilgio spinduliuote. Labai aiškiai matomi terbio jonų elektronams būdingi šuoliai. Emisijos spektre YAG:5%Tb³⁺ stebimi $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$ (480–510 nm (maksimumas ties 491 nm), mėlynos spalvos sritis), $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ (535–565 nm (maksimumas ties 543 nm), žalios spalvos sritis), $^5D_4 \rightarrow ^7F_4$ (580–610 nm (maksimumas ties 592 nm), oranžinės spalvos sritis), $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$ (610–635 nm (maksimumas ties 628 nm), raudonos spalvos sritis) ir $^5D_4 \rightarrow ^7F_{2,1,0}$ terbio jonams būdingi perėjimai. Pastarieji nėra intensyvūs, bet matomi raudonos spalvos srityje (667–692 nm).

Emisijos spektras (7 pav.) buvo užrašytas, mėginius sužadinus skirtingo bangos ilgio spinduliuote. 273 nm spinduliuotė buvo naudota Tb³⁺ jonų sužadimui, o 430 ir 600 nm – Cr³⁺ jonų sužadimui. Visuose mėginiuose yra fiksuojamas chromo jonams būdingas perėjimas $^2E \rightarrow ^4A_2$. Lyginant YAG:4,8%Cr³⁺ ir YAG:4,8%Cr³⁺,5%Tb³⁺ mėginių emisijos spektrus, sužadintus 273 nm spinduliuote, matoma, kad kolegiruoto junginio emisija yra intensyvesnė, tai įrodo, kad vyksta terbio energijos perdavimas chromo jonams.

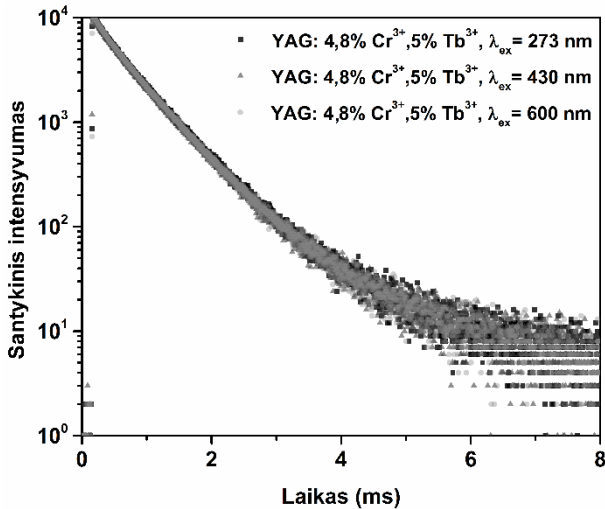
Mėginių optinės savybės taip pat buvo tirtos nagrinėjant legiruoto itrio aliuminio granato gesimo laiką (8, 9 ir 10 pav).



8 pav. YAG:4,8% Cr^{3+} ir YAG:4,8% Cr^{3+} , 5% Tb^{3+} mėginių gesimo laikas, fiksuotas 543,5 nm, sužadintas 273 nm spinduliuote.



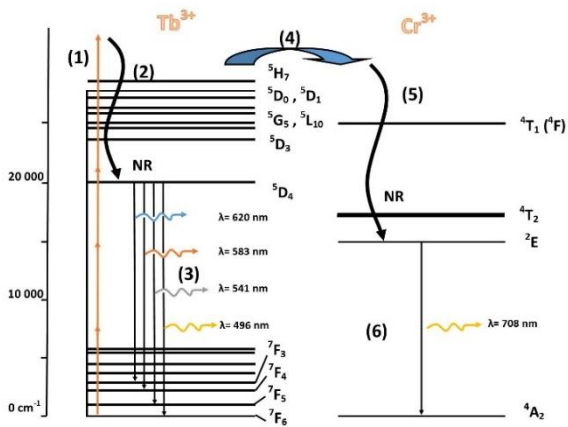
9 pav. YAG:5% Tb^{3+} ir YAG:4,8% Cr^{3+} , 5% Tb^{3+} mėginių gesimo laikas, fiksuotas 688,5 nm, sužadintas 430 nm spinduliuote.



10 pav. YAG:4,8% Cr³⁺, 5% Tb³⁺ mėginių gesimo laikas, fiksuotas 688,5 nm, sužadintas 273, 430 ir 600 nm spinduliuote.

8 paveiksle matoma, kad legiravimas ir Cr³⁺ ir Tb³⁺ jonais nežymiai, bet prailgina mėginio gesimo trukmę. Tikėtina, kad tai lemia energijos pernaša. 9 paveiksle stebimas labai didelis skirtumas tarp mėginių gesimo trukmių. Tai yra dėl galimos per didelės Cr³⁺ jonų koncentracijos mėginyje. 10 paveiksle matomos labai panašios YAG:4,8%Cr³⁺, 5%Tb³⁺ gesimo trukmės, sužadinus skirtinga spinduliuote. Taip yra todėl, kad visuose mėginiuose optiškai aktyvių medžiagų koncentracija yra vienoda.

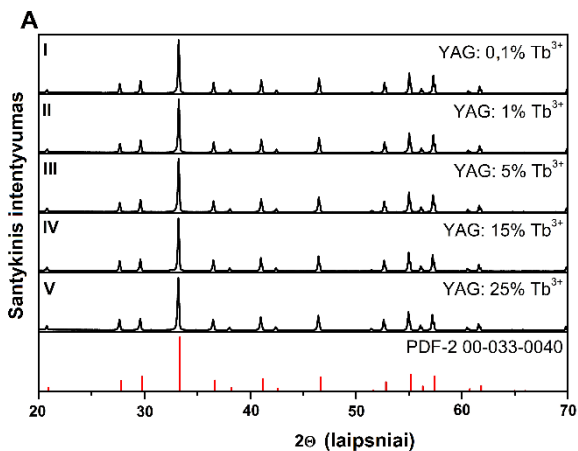
Apibendrintant rezultatus, pateikiamas galimas Tb³⁺→Cr³⁺ energijos pernašos mechanizmas, kuris grafiškai pavaizduotas 11 paveiksle. Sužadinus terbio jonus 273 nm bangos ilgio spinduliuote, dalis sužadintų elektronų atpalaiduojami į ⁵D₄ lygmenį ir išspinduliuojami į terbiui būdingus ⁷F_j lygmenis, o kiti perduodami į ⁴T₂ ar ²E lygmenį, būdingą chromo jonams. Tokiu būdu chromo emisija yra sustiprinama.

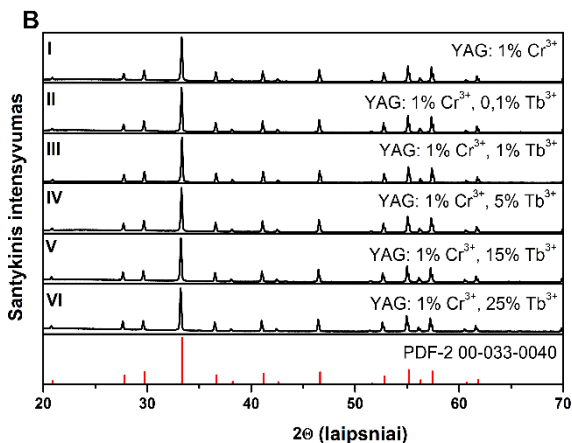


11 pav. Galimas $Tb^{3+} \rightarrow Cr^{3+}$ energijos pernašos mechanizmas.

3.2 YAG:1%Cr³⁺,x%Tb³⁺ kvantinio našumo priklausomybė nuo terbio(III) jonų koncentracijos.

3.2.1 Dalelių struktūrinė analizė





12 pav. Rentgeno spindulių difraktogramos. YAG:0,1%Tb³⁺ (A-I), YAG:1%Tb³⁺ (A-II), YAG:5%Tb³⁺ (A-III), YAG:15%Tb³⁺ (A-IV), YAG:25%Tb³⁺ (A-V) ir YAG:1%Cr³⁺ (B-I), YAG:1%Cr³⁺,0,1%Tb³⁺ (B-II), YAG:1%Cr³⁺,1%Tb³⁺ (B-III), YAG:1%Cr³⁺,5%Tb³⁺ (B-IV), YAG:1%Cr³⁺,15%Tb³⁺ (B-V), YAG:1%Cr³⁺,25%Tb³⁺ (B-VI) kaitinti 1500 °C redukuojančioje atmosferoje. Vertikalios linijos atitinka standartinę YAG difraktogramą (PDF2 (ICSD) 00-033-0040).

Iš difraktogramų, pateiktų 12A ir 12B paveiksluose galima pastebėti, kad visi mėginai yra vienfaziai, pasižymintys granato kristaline struktūra. Legiravimas Tb³⁺ ir Cr³⁺ jonais nekeičia kristalinės gardelės erdvinės grupės. Visi mėginiai priklauso Ia $\bar{3}$ d (#230) erdvinei grupei.

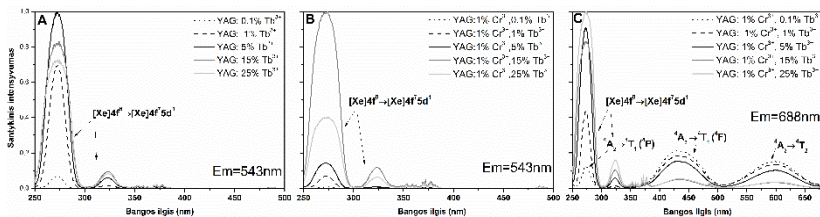
Mėginių YAG:5%Tb³⁺ ir YAG:15%Tb³⁺ detaliam struktūrai nustatyti buvo naudojamas Ritveldo metodas (angl. k. *Rietveld refinement*). Jis detaliam išnagrinėtas disertacijos 3.3.1. poskyryje „Fazės formavimasis“ (angl. k. *Phase formation*). Duomenys yra pateikiami 1 lentelėje.

1 lentelė. Mėginiams YAG:5%Tb³⁺ ir YAG:15%Tb³⁺ Ritveldo metodu apskaičiuoti kristalografiniai parametrai.

Atomai, padėtis	x/a	y/b	z/c	$B_{iso/eq}, \text{Å}^2$	Užimtumo parametrai
YAG:5%Tb ³⁺ : $a = 12.01378(9) \text{ Å}$; $R_1 = 0.029$, $R_p = 0.050$					
Y/Tb, 24c	1/8	0	1/4	1,01(2)	0,95Y ³⁺ + 0,05Tb ³⁺
Al1, 16a	0	0	0	0,62(4)	Al ³⁺
Al2, 24d	3/8	0	1/4	1,02(3)	Al ³⁺
O, 96h	-0,0344(1)	0,0486(1)	0,1494(1)	1,16(4)	O ²⁻
YAG:15%Tb ³⁺ : $a = 12.0190(1) \text{ Å}$; $R_1 = 0.030$, $R_p = 0.068$					
Y/Tb, 24c	1/8	0	1/4	0,79(2)	0,85Y ³⁺ + 0,15Tb ³⁺
Al1, 16a	0	0	0	0,80(5)	Al ³⁺
Al2, 24d	3/8	0	1/4	0,82(4)	Al ³⁺
O, 96h	-0,0343(1)	0,0489(2)	0,1495(2)	0,90(5)	O ²⁻

Kadangi, atliktos analizės patvirtino, kad visi mėginiai yra vienfaziai, toliau buvo nagrinėtos jų optinės savybės.

3.2.2 Optinės savybės

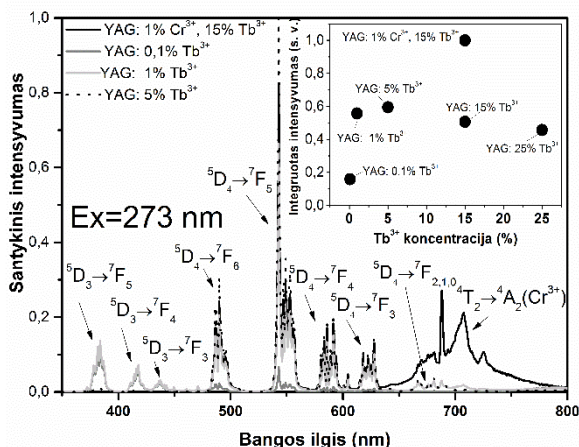


13 pav. Sužadinimo spektras. (A) YAG:Tb³⁺ ($\lambda_{em} = 543 \text{ nm}$), (B) YAG:1%Cr³⁺, Tb³⁺ ($\lambda_{em} = 543 \text{ nm}$), and (C) YAG:1%Cr³⁺, Tb³⁺ ($\lambda_{em} = 688 \text{ nm}$).

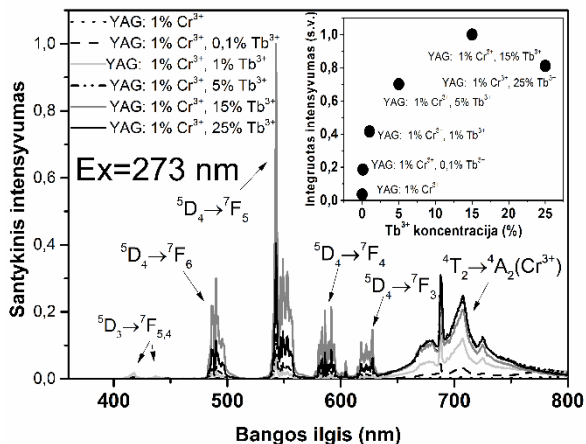
13 paveiksle pateikti YAG:Tb³⁺ sužadinimo spektrai, kurie buvo užrašyti 543 nm ir 688 nm bangos ilgio spinduliute. Matomos dvi plačios sužadinimo juostos nuo 250 iki 300 nm (maksimumas ties 273

nm) ir nuo 304 iki 343 nm (maksimumas ties 323 nm). Šios juostos yra priskiriamos Tb^{3+} jonams: aukšto ir žemo sukinio elektronų perėjimams ($[Xe]4f^8 \rightarrow [Xe]4f^7 5d^1$). Šie elektronų pereinimai stebimi visose šio 13 paveikslo dalyse. 13C stebimos plačios juostos yra priskiriamos Cr^{3+} jonų perėjimams (${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1$ (4F) ir ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$). YAG:1% Cr^{3+} , Tb^{3+} sužadavimo spektre stebimas, dėl vykstančios energijos pernšos, Cr^{3+} jonų emisijos sustiprėjas.

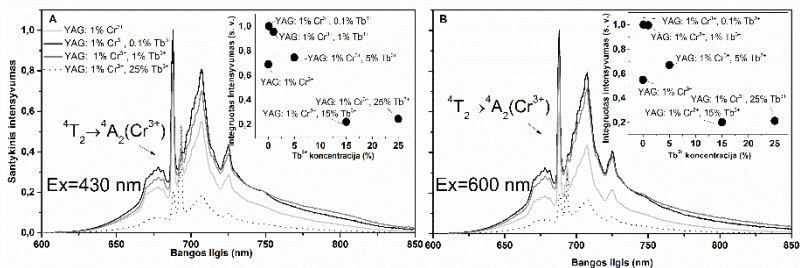
Toliau buvo nagrinėta mėginių emisija, pateikta 14, 15 ir 16 paveiksluose.



14 pav. Emisijos spektras. YAG:1% Cr^{3+} ,15% Tb^{3+} ir YAG: Tb^{3+} , sužadinti 273 nm spinduliute.



15 pav. Emisijos spektras. YAG:1%Cr³⁺ ir YAG:1%Cr³⁺, Tb³⁺, sužadinti 273 nm spinduliute.



16 pav. Emisijos spektras. YAG:1%Cr³⁺ ir YAG:1%Cr³⁺, Tb³⁺, sužadinti (A) 430 nm ir (B) 600 nm spinduliute.

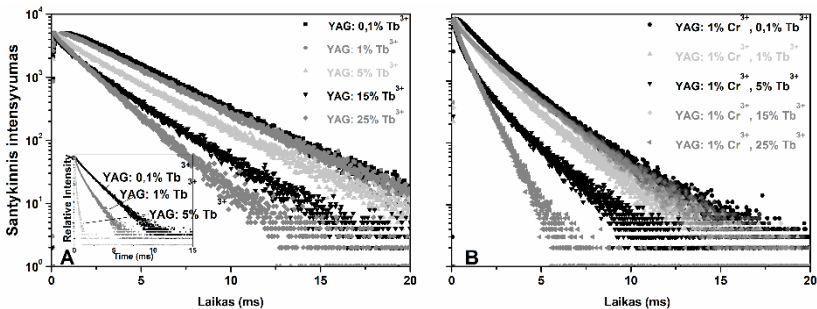
Emisijos spektre, kuris sužadintas 273 nm bangos ilgio spinduliute (14 pav.) stebimi Tb³⁺ jonams būdingi ${}^5D_3 \rightarrow {}^7F_j$ ir ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_j$ elektronų šuoliai. Didinant Tb³⁺ jonų koncentraciją mėginyuose, matomas 5D_3 lygmens išnykimas. Tai yra dėl vykstančio koncentracijos gesinimo ir 5D_4 dominavimo. ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ perėjimas yra būdingas Tb³⁺ jonams. Jis yra pats intensyviausias spektre, mėginyje YAG:5%Tb³⁺. Tačiau, toliau didinant Tb³⁺ jonų koncentraciją

mėginiuose intensyvumas taip pat pradeda mažėti dėl koncentracijos gesinimo.

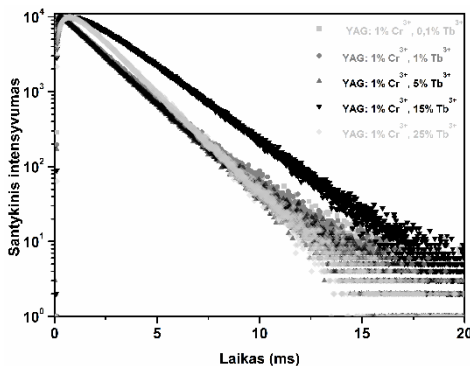
15 paveiksle pateikta, YAG:1%Cr³⁺,Tb³⁺ mėginių, sužadintų 273 nm bangos ilgio spinduliuote, emisija. ⁵D₃ lygmens elektronų šuoliai stebimi tik mėginiuose, kur Tb³⁺ jonų koncentracija yra 0,1%, 1% ir 5%. Tuo tarpu ⁵D₄ lygmens perėjimai yra būdingi visiems legiruotiems mėginiams. YAG:1%Cr³⁺,15%Tb³⁺ mėginio emisijos intensyvumas yra didžiausias. Toliau didinant Tb³⁺ jonų koncentraciją iki 25% mėginio emisijos intensyvumas dėl koncentracinio gesinimo mažėja. Mėginių, kolegiruotų terbio ir chromo jonais, emisijos sritis praplatėja nuo 400 iki 800 nm. Be to stebimi papildomai chromo jonams būdingi elektronų šuoliai (⁴T₂→⁴A₂).

16 paveiksle pateikti mėginių spektrai, sužadinti 430 arba 600 nm šviesos spinduliuote. Matoma plati emisijos juosta ties 620-800 nm, kuri yra priskiriama Cr³⁺ jonams būdingi šuoliai (⁴T₂→⁴A₂). Fosforai, legiruoti 0,1% ar 1% Tb³⁺ yra didžiausio intensyvumo. Tai įrodo, kad net esant mažoms Tb³⁺ koncentracijoms mėginiuose, vyksta energijos pernaša, kuri ir sustiprina Cr³⁺ jonų emisiją.

Mėginių optinės savybės buvo tirtos nagrinėjant legiruoto YAG gesimo laikus. Jie pateikti 17 ir 18 paveiksluose.



17 pav. YAG Tb³⁺ ($\lambda_{ex}=273$ nm, $\lambda_{em}=543$ nm) (A) ir YAG:1%Cr³⁺, Tb³⁺ ($\lambda_{ex}=273$ nm, $\lambda_{em}=543$ nm) (B) mėginių gesimo laikas. A dalyje (pridėta) ⁵D₃→⁷F₆ perėjimo gesimo laikas ($\lambda_{ex}=273$ nm, $\lambda_{em}=384$ nm).



18 pav. YAG:1%Cr³⁺, Tb³⁺ ($\lambda_{ex}=273$ nm, $\lambda_{em}=688$ nm) mėginių gesimo laikas.

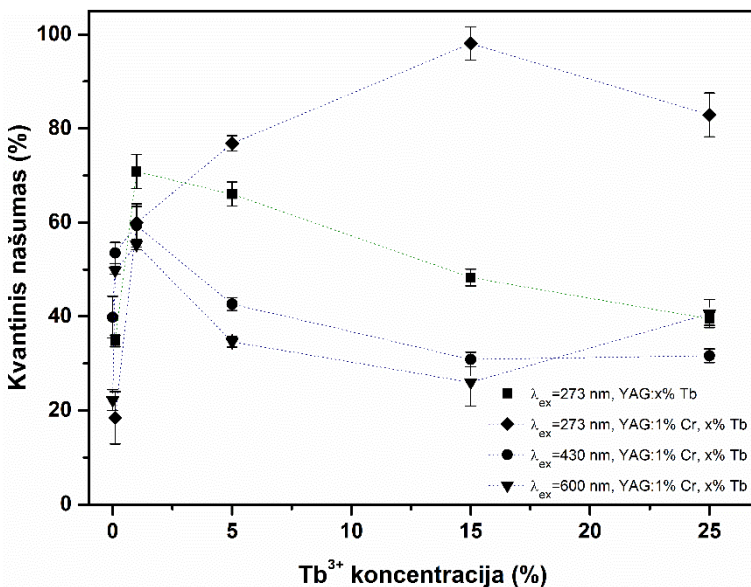
17A paveiksle, pateiktos terbio jonais legiruotų mėginių gesimo trukmės. Aiškiai matoma, kad didinant terbio jonų koncentraciją mėginiuose gesimo trukmė mažėja, kadangi vyksta koncentracinis gesinimas. 18B paveiksle, pateiktos Tb³⁺ ir Cr³⁺ legiruoto YAG gesimo trukmės. Taip pat stebima, kad didėjant Tb³⁺ jonų koncentracijai gesimo trukmė mažėja, nes vyksta koncentracinis gesinimas YAG:1%Cr³⁺, 15%Tb³⁺ junginio gesimo laikas yra žymiai ilgesnis nei kitų mėginių. Deja, šiam fenomenui paaiškinti nepavyko rasti duomenų net ir literatūroje. 18 paveiksle taip pateikiamos YAG:1%Cr³⁺, Tb³⁺ gesimo trukmės, tačiau šįkart matuotos Cr³⁺

jonams būdingai emisijai. Matoma, kad didinant Tb^{3+} jonų koncentraciją mėginyje gesimo trukmė labai nežymiai mažėja, tačiau YAG:1%Cr³⁺,15%Tb³⁺ mėginio gesimo trukmė ilgesnė nei kitų mėginių sužadintų tame pačiame bangos ilgyje.

Siekiant išsiaiškinti, kas gali turėti įtakos mėginių gesimo trukmėms buvo apskaičiuotas legiruotų YAG kvantinis našumas. Naudojant formulę (1 formulė) buvo apskaičiuotas mėginių kvantinis našumas, jis pateiktas 13 paveiksle.

$$EQE = \frac{\int I_{em, sample} - \int I_{em, BaSO_4}}{\int I_{ref, BaSO_4} - \int I_{ref, sample}} \times 100\% \quad (1 \text{ formulė})$$

Formulėje, EQE – kvantinis našumas (angl. k. *External quantum efficiency*, (EQE)). Legiruotų YAG mėginių ir BaSO₄ integruoti emisijų intensyvumai ($\int I_{em, sample}$ ir $\int I_{em, BaSO_4}$). Taip pat legiruotų YAG mėginių ir BaSO₄ integruoti atspindžio spektrų intensyvumai ($\int I_{ref, BaSO_4}$ and $\int I_{ref, sample}$).

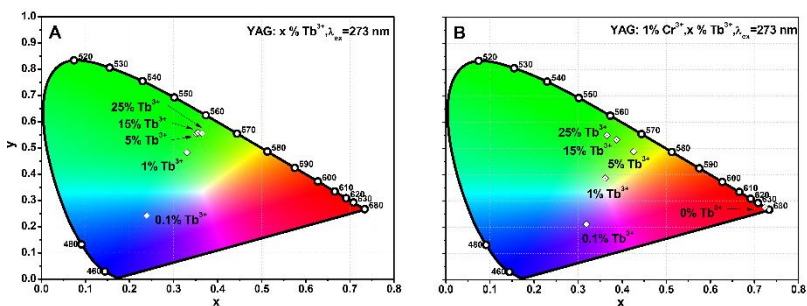


19 pav. Legiruotų YAG kvantinis našumas.

Apskaičiuotas legiruotų fosforų kvantinis našumas pateiktas 19 paveiksle. Maksimali kvantinio našumo vertė buvo pasiekta YAG:1%Cr³⁺,15% Tb³⁺ kuri yra lygi 98%. Tai yra didžiausia, mums žinoma, pasiekta kvantinio našumo vertė, publikuota mokslinėje literatūroje.

Lyginant du mėginius, YAG:1%Cr³⁺,15% Tb³⁺, kurio kvantinis našumas yra 98% ir YAG:15% Tb³⁺, kurio kvantinis tik apie 50%. Galima teigti, kad tokį kvantinį našumą padeda pasiekti, būtent energijos pernaša, vykstanti po mėginių sužadavimo 273 nm šviesos spinduliuote. Didžiausia kvantinio našumo vertė, legiruojant tik Tb³⁺ jonais yra pasiekama, kai Tb³⁺ jonų koncentracija yra lygi 1% (YAG:1%Tb³⁺), ir lygi 70%.

20 paveiksle yra pateikta legiruotų YAG mėginių CIE 1931 spalvos chromatiškumo diagrama.



20 pav. CIE 1931 spalvos chromatiškumo diagrama su spalvos koordinatėmis. Terbio(III) jonais legiruotas YAG (A) ir terbio(III) jonais legiruotas YAG:1%Cr³⁺ (B).

20A paveiksle matoma, kad tirti mėginiai yra išsidėstę mėlynoje ir žalioje spalvų srityse. YAG:0,1%Tb³⁺ yra mėlynoje, YAG:1%Tb³⁺, YAG:5%Tb³⁺, YAG:15%Tb³⁺ ir YAG:25%Tb³⁺ žalioje srityje. Tuo tarpu 20B paveiksle matoma, kad mėginių, legiruotų ir Cr³⁺ ir Tb³⁺ jonais, koordinatės pasistūmė link raudonos spalvos srities. YAG:1%Cr³⁺ mėginys yra raudonos spalvos srityje. YAG:1%Cr³⁺,0,1%Tb³⁺ mėginys pasistūmė iš mėlynos spalvos į violetinės spalvos sritį. YAG:1%Tb³⁺, YAG:5%Tb³⁺, YAG:15%Tb³⁺ ir YAG:25%Tb³⁺ mėginiai iš žalios spalvos srities pasistūmė link geltonos spalvos srities. YAG legiravimas Cr³⁺ ir Tb³⁺ jonais suteikia galimybę keisti fosforų spalvas.

4. IŠVADOS

1. Visi mėginiai buvo susintetinti zolių – gelių metodu, kompleksus sudarančia medžiaga naudojant citrinų rūgštį. Termogravimetrinės analizės metu, buvo nustatyta, kad keliant temperatūrą virš ~800 °C nebėra masės netekties.
2. Nustatyta, kad itrio aliuminio granatų legiravimas ir kolegiravimas Tb^{3+} ir Cr^{3+} jonais (YAG:5% Tb^{3+} , YAG:4.8% Cr^{3+} , YAG:4.8% Cr^{3+} ,5% Tb^{3+}) nedaro įtakos dalelių dydžiui ir morfologijai.
3. Visi legiruoti itrio aliuminio granatai, stebint Cr^{3+} jonų emisiją, buvo sužadinti 430 ar 600 nm šviesos spinduliuote. Visuose mėginiuose, buvo matoma plati emisijos juosta ties 620 – 800 nm. Ši juosta priskiriama ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ elektronų šuoliams. Nustatyta, kad optimali Cr^{3+} koncentracija mėginiuose yra 1%.
4. Mėginių, legiruotų terbio(III) jonais emisija buvo stebėta, mėginius sužadinus 273 nm spinduliuote. Mėginiuose iki 5% Tb^{3+} matomi ${}^5D_3 \rightarrow {}^7F_1$ perėjimai, tuo tarpu ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_1$ perėjimai stebimi visuose mėginiuose. Pastebėta, kad didinant terbio koncentraciją nuo 5% atsiranda koncentracinis gesinimas.
5. Mėginių, legiruotų ir chromo, ir terbio jonais (YAG:1% Cr^{3+} , xTb^{3+} , $x = 0,1 - 25\%$), emisija buvo stebėta, mėginius sužadinus 273 nm spinduliuote. Mėginiuose iki 5% Tb^{3+} matomi būdingi ${}^5D_3 \rightarrow {}^7F_1$ perėjimai, tuo tarpu ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_1$ perėjimai stebimi visuose mėginiuose. Pastebėta, kad YAG:1% Cr^{3+} ,15% Tb^{3+} mėginio emisija yra intensyviausia. Toliau didinant terbio koncentraciją (nuo 15%) atsiranda koncentracinis gesinimas.
6. Pastebėta, kad granatuose, legiruotuose ir chromo, ir terbio jonais (stebint Cr^{3+} emisiją (430 ar 600 nm)), emisijos spektruose matoma plati juosta ties 620 – 800 nm, kuri yra priskiriama ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$

perėjimui. Nustatyta, kad net ir maža Tb^{3+} jonų koncentracija mėginyje sustiprina Cr^{3+} jonų liuminescencines savybes.

7. Apskaičiuotas mėginių kvantinis našumas legiruotiems YAG. Nustatyta, kad mėginio, legiruoto ir Cr^{3+} , ir Tb^{3+} jonais (YAG:1% Cr^{3+} ,15% Tb^{3+}), didžiausias kvantinis našumas yra 98%, o mėginio legiruoto tik Tb^{3+} jonais (YAG:1% Tb^{3+}) didžiausias kvantinis našumas yra 70%.
8. Nustačius legiruočių YAG mėginių CIE 1931 spalvų koordinates pastebėta, kad tirti mėginiai (YAG: xTb^{3+}) yra išsidėstę mėlynoje ir žalioje spalvos srityje. YAG:0,1% Tb^{3+} yra mėlynoje, YAG:1% Tb^{3+} , YAG:5% Tb^{3+} , YAG:15% Tb^{3+} ir YAG:25% Tb^{3+} žalioje srityse ($x = 0,1 - 25$ %). Tuo tarpu kolegiruočių mėginių koordinatės pasistūmė link raudonos spalvos srities. YAG:1% Cr^{3+} ,0,1% Tb^{3+} mėginys pasistūmė iš mėlynos spalvos į violetinės spalvos sritį. YAG:1% Tb^{3+} , YAG:5% Tb^{3+} , YAG:15% Tb^{3+} ir YAG:25% Tb^{3+} mėginiai iš žalios spalvos srities pasistūmė link gelsvos spalvos srities.
9. Remiantis visais šiais rezultatais galima teigti, kad šie itrio aliuminio granatai, legiruoti terbio ir chromo jonais, dėl savo savybių gali būti panaudojami ne tik kieto kūno lazeriuose, bet ir artimąją UV šviesą emituojančiuose dioduose.

5. MOKSLINIŲ DARBŲ, APIBENDRINTŲ DAKTARO DISERTACIJOJE SĄRAŠAS

Mokslinės publikacijos disertacijos tema:

1. M. Skruodiene, A. Katelnikovas, L. Vasylechko, R. Skaudzius. Tb^{3+} to Cr^{3+} Energy Transfer in Co-Doped $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG) Host. *Journal of Luminescence*, 208 (2019) 327-333
2. M. Skruodiene, M. Misevicius, M. Sakalauskaite, A. Katelnikovas, R. Skaudzius. Doping Effect of Tb^{3+} Ions on Luminescence Properties of $Y_3Al_5O_{12}:Cr^{3+}$ Phosphor. *Journal of Luminescence*, 179 (2016) 355-360.

Mokslinės konferencijos disertacijos tema:

1. M. Skruodiene, R. Skaudzius. Tb^{3+} to Cr^{3+} Energy Transfer and External Quantum Efficiency in co-doped Yttrium Aluminum Garnet Host. 20th International Conference-School “Advanced Materials and Technologies. 2018”. 27 – 31 August 2018, Palanga, Lithuania.
2. M. Skruodiene, R. Skaudzius. Tb^{3+} to Cr^{3+} Energy Transfer and External Quantum Efficiency in co-doped Yttrium Aluminum Garnet Host. 2nd NFFA-Europe Summer School Nanoscience Foundries and Fine Analysis (NFFA), available instruments and techniques. 9 – 13 July 2018, Trieste, Italy.
3. M. Skruodiene, R. Skaudzius. Tb^{3+} to Cr^{3+} Energy Transfer in co-doped $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG) host. Open readings 2018: 61st International Conference for Students of Physics and Natural Sciences, 20-23 March 2018, Vilnius, Lithuania.

4. M. Skruodiene, R. Skaudzius. Cr³⁺ and Tb³⁺ Co-doped YAG: Promising Phosphors for Solid-State Lighting. Advanced Materials World Congress. 4 – 8 February 2018, Singapore, Singapore.
5. M. Skruodiene, A. Katelnikovas, R. Skaudzius. Cr³⁺ and Tb³⁺ Co-doped YAG: Promising Phosphors for Solid-State Lighting. „There is no Future without the Past“: science on the interface of XIX-XXI centuries. The International Conference Dedicated to the 215-th Birth Anniversary of Ignacy Domeyko. 27 – 29 July 2017, Vilnius, Lithuania.
6. M. Skruodiene, A. Katelnikovas, R. Skaudzius. Cr³⁺ and Tb³⁺ Co-doped YAG: Promising Phosphors for Solid-State Lighting. "Nanotechnology and innovation in the Baltic Sea region", NIBS Conference 2017. 14 – 16 June 2017, Kaunas, Lithuania.
7. M. Skruodiene, A. Katelnikovas, R. Skaudzius. Cr³⁺ and Tb³⁺ Co-doped YAG: Promising Phosphors for Solid-State Lighting. International Conference Chemistry and chemical technology 2017. 28th April 2017, Kaunas, Lithuania.
8. M. Skruodiene, M. Misevicius, M. Sakalauskaite, A. Katelnikovas, R. Skaudzius. Doping Effect of Tb³⁺ on Luminescence Properties of Y₃Al₅O₁₂:Cr³⁺ Phosphor. International Conference EcoBalt 2016. 9 – 12 October 2016, Tartu, Estonia.
9. M. Skruodiene, M. Misevicius, M. Sakalauskaite, A. Katelnikovas, R. Skaudzius. Doping Effect of Tb³⁺ Ions on Luminescence Properties of Y₃Al₅O₁₂:Cr³⁺ Phosphor. Chemistry and Chemical Technology: International Conference of Lithuanian Society of Chemistry: Lithuanian Academy of Science. 28 – 29 April 2016, Vilnius, Lithuania.
10. M. Skruodiene, M. Misevicius, M. Sakalauskaite, A. Katelnikovas, R. Skaudzius. Doping Effect of Cr³⁺ Ions Concentration

on Luminescence Properties of $Y_3Al_5O_{12}:Cr^{3+},Tb^{3+}$ Phosphor. HINT workshop. Nanostructured materials: protective and functional coatings, surface treatment, bioceramics biocomposites and membranes. 14 – 16 March 2016, Vilnius, Lithuania.

11. M. Skruodiene, M. Misevicius, M. Sakalauskaite, A. Katelnikovas, R. Skaudzius. Doping Effect of Tb on Luminescence Properties of $Y_3Al_5O_{12}:Cr$ Phosphor. 2nd International Conference of Chemists Nanochemistry and nanomaterials 2015. 22 – 24 October 2015, Vilnius, Lithuania.

12. M. Skruodiene, M. Misevicius, A. Katelnikovas, R. Skaudzius. Luminescence Properties of YAG:Tb, YAG:Cr and YAG:Tb,Cr Synthesized by Sol-Gel Method. Chemistry and Chemical Technology 2015: International Conference of Lithuanian Chemical Society, Dedicated to Professor Vitas Dauksas on his 80th Birth Anniversary, 23 January 2015, Vilnius, Lithuania.

6. GYVENIMO APRAŠYMAS

ASMENINĖ INFORMACIJA

Vardas ir pavardė	Monika Skruodienė
Gimimo data, vieta	1987-07-29, Panevėžys
Telefono numeris	+370 625 68856
El. pašto adresas	monika.skrudiene@ftmc.lt

IŠSILAVINIMAS IR KVALIFIKACIJA

2010 – 2012	Chemijos magistro kvalifikacinis laipsnis Vilniau universitetas
2006 – 2010	Chemijos bakalauro kvalifikacinis laipsnis Vilniau universitetas

MOKSLINĖS STAŽUOTĖS

2018 liepa 9 – 13	2 nd NFFA-Europe Summer School Trieste, Italija
-------------------	---

DARBO PATIRTIS

Nuo 2018	Jaunesnioji mokslo darbuotoja Nacionalinis fizinių ir technologijos mokslų centras
2017 – 2018	Vyr. Specialistė Vilniaus universitetas

UŽRAŠAMS

Vilniaus universiteto leidykla
Universiteto g. 1, LT-01513 Vilnius
El. p. info@leidykla.vu.lt,
www.leidykla.vu.lt
Tiražas 26 egz.