



VILNIAUS GEDIMINO TECHNIKOS UNIVERSITETAS

FUNDAMENTINIŲ MOKSLŲ FAKULTETAS

FIZIKOS KATEDRA

Erika Jočytė

ILGAŠVYČIŲ FOSFORŲ PANAUDOJIMAS ENERGETIKOJE
USE OF LONG PERSISTENT PHOSPHOR IN ENERGETICS

Baigiamasis magistrinis darbas

Saulės elementų ir modulių inžinerijos studijų programa,

valstybinis kodas 621J91001

technologijų mokslo kryptis

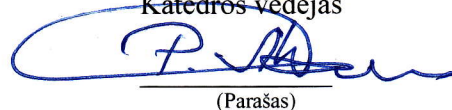
darbo vadovas: prof. dr. Jonas Gradauskas

Vilnius, 2017

VILNIAUS GEDIMINO TECHNIKOS UNIVERSITETAS
FUNDAMENTINIŲ MOKSLŲ FAKULTETAS
FIZIKOS KATEDRA

TVIRTINU

Katedros vedėjas



(Parašas)

Paulius Miškinis

(Vardas, pavardė)

2017-05-30

(Data)

Erika Jočytė

ILGAŠVYČIŲ FOSFORŲ PANAUDOJIMAS ENERGETIKOJE
USE OF LONG PERSISTENT PHOSPHOR IN ENERGETICS

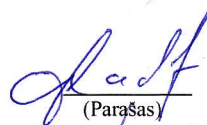
Baigiamasis magistro darbas

Saulės elementų ir modulių inžinerijos studijų programa,
valstybinis kodas 621J91001
technologijų mokslo kryptis

Vadovas

prof. dr. Jonas Gradauskas

(Moksl. laipsnis/pedag. vardas, vardas, pavardė)



(Parašas)

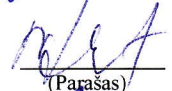
2017-05-31

(Data)

Konsultantas

lekt. Neringa Samuolienė

(Moksl. laipsnis/pedag. vardas, vardas, pavardė)



(Parašas)

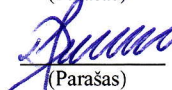
2017-05-31

(Data)

Konsultantas

doc. dr. Dainius Jasaitis

(Moksl. laipsnis/pedag. vardas, vardas, pavardė)



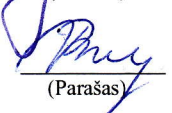
(Parašas)

2017-05-31

(Data)

Lietuvių kalbos konsultantas lekt. Vaida Buivydienė

(Moksl. laipsnis/pedag. vardas, vardas, pavardė)



(Parašas)

2017-05-08

(Data)

Vilnius, 2017

Vilniaus Gedimino technikos universitetas
Fundamentinių mokslų fakultetas
Fizikos katedra

ISBN ISSN
Egz. sk. 1
Data 2017-06-08

Antrosios pakopos studijų **Saulės elementų ir modulių inžinerijos** programos magistro
baigiamasis darbas

Pavadinimas **Ilgašvyčių fosforų panaudojimas energetikoje**
Autorius **Erika Jočytė**
Vadovas **prof. dr. Jonas Gradauskas**

Kalba: lietuvių

Anotacija

Baigiamajame magistro darbe analizuojamos ilgašvyčių fosforų spinduliuojamos šviesos trukmės priklausomybės nuo jų temperatūros bei sužadinimo laiko. Parodyta, kad $\text{Zn}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_2\text{O}_{10}:0,5\%\text{Cr}^{3+}$ fosforas puikiai tinka šviesos surinkimui bei saugojimui. Nustatytos dvi charakteringos emisijos gesimo trukmės, sparčioji (šimtų milisekundžių eilės) ir lėtoji (šimtų sekundžių). Tiek šaldant fosforą, tiek ir ilginant jo apšvitos laiką, abi trukmės ilgėja. Tai rodo, kad šio fosforo sukauptą šviesos energiją galima akumuliuoti ir panaudoti vėliau norimu laiku.

Darbą sudaro 5 dalys: įvadas, literatūros apžvalga, tyrimų metodika, rezultatai ir jų analizė, išvados ir rekomendacijos, literatūros sąrašas. Darbo apimtis – 36 p. teksto be priedų, 21 iliustr., 6 lent., 22 bibliografiniai šaltiniai.

Prasminiai žodžiai: Ilgašvytis fosforas, fotoluminescencija, švytėjimo trukmė, šviesos energijos akumuliacija, saulės elementai

Vilnius Gediminas Technical University
Faculty of Fundamental Science
Department of Physics

ISBN ISSN
Copies No. 1
Date 2017-06-08

Master Degree Studies **Solar Cell and Modules Engineering** study programme

Master Graduation Thesis

Title **Use of Long Persistent Phosphor in Energetics**

Author **Erika Jočytė**

Academic supervisor **prof. dr. Jonas Gradauskas**

Thesis language: Lithuanian

Annotation

The master thesis analyzes dependence of persistent phosphor emission duration on temperature and time of excitation. It is shown that $\text{Zn}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_2\text{O}_{10}:0,5\%\text{Cr}^{3+}$ phosphorous is perfect for light accumulation and storage. Two characteristic emission decay time constants, fast (hundreds of milliseconds) and a slow (hundreds of seconds) have been determined. Cooling of the phosphorus as well as longer excitation time cause increase of the both time constants. This shows that light energy accumulated by the phosphorus can be stored and then used at desired time.

The work consists of 5 sections: introduction, literature review, experimental, results and discussion, conclusions and recommendations and list of references. Thesis consists of 36 pages of text without appendixes, 21 figures, 6 tables, 22 positions in list of references.

Keywords: Persistent phosphor, photoluminescence, afterglow decay lifetime, accumulation of light energy, solar cells.

VILNIAUS GEDIMINO TECHNIKOS UNIVERSITETAS
FUNDAMENTINIŲ MOKSLŲ FAKULTETAS
FIZIKOS KATEDRA

Technologijų studijų kryptis

Saulės elementų ir modulių inžinerijos studijų programa,

valstybinis kodas **621J91001**

TVIRTINU

Katedros vedėjas

(Parašas)

Paulius Miškinis

(Vardas, pavardė)

2017-05-30

(Data)

**BAIGIAMOJO MAGISTRO DARBO
UŽDUOTIS**

.....Nr.

Vilnius

Studentei Erikai Jočytei
(Vardas, pavardė)

Baigiamojo darbo tema: ILGAŠVYČIŲ FOSFORŲ PANAUDOJIMAS ENERGETIKOJE

patvirtinta 2015 m. rugsėjo 28 d. dekanu potvarkiu Nr. 361 fm.

Baigiamojo darbo užbaigimo terminas 2017 m. birželio 1 d.

BAIGIAMOJO DARBO UŽDUOTIS:

1. Išanalizuoti literatūros šaltinius, kuriuose aprašytos ilgašvyčių fosforų savybės ir liuminescencijos veikimo principas.
2. Ištirti $\text{Zn}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_2\text{O}_{10}:0,5\%\text{Cr}^{3+}$ švytėjimo trukmės priklausomybes nuo temperatūros.
3. Ištirti $\text{Zn}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_2\text{O}_{10}:0,5\%\text{Cr}^{3+}$ švytėjimo trukmės priklausomybes nuo apšvitos laiko.
4. Nustatyti $\text{Zn}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_2\text{O}_{10}:0,5\%\text{Cr}^{3+}$ fosforo panaudojimo saulės energetikoje galimybes.

Baigiamojo darbo rengimo konsultantai:

lekt. Neringa Samuolienė

doc. dr. Dainius Jasaitis

(Moksl. laipsnis/pedag. vardas, vardas, pavardė)

Vadovas

.....
(Parašas)

prof. dr. Jonas Gradauskas

(Moksl. laipsnis/pedag. vardas, vardas, pavardė)

Užduotį gavau

.....
(Parašas)
Erika Jočytė
(Vardas, pavardė)
2015-09-20
(Data)

VILNIAUS GEDIMINO TECHNIKOS UNIVERSITETAS
FUNDAMENTINIŲ MOKSLŲ FAKULTETAS
FIZIKOS KATEDRA

Technologijų studijų kryptis
Saulės elementų ir modulių inžinerijos studijų programa,
valstybinis kodas 621J91001

**PAŽYMA
APIE BAIGIAMĄJĮ MAGISTRO DARBĄ**

.....Nr.
Vilnius

Studentas (ė) Erika Jočytė
(Vardas, pavardė)

Studento (ės) studijų svertinis įvertinimų vidurkis 7,02 balo.

Baigiamojo darbo tema: **ILGAŠVYČIŲ FOSFORŲ PANAUDOJIMAS ENERGETIKOJE**

Baigiamasis darbas peržiūrėtas ir studentui (ei) Erikai Jočytei
leidžiama ginti šį baigiamąjį darbą magistro laipsnio suteikimo komisijoje.

Katedros vedėjas


(Parašas)

prof. dr. Paulius Miškinis
(Moksl. laipsnis/pedag. vardas, vardas, pavardė)

**VADOVO ATSLIEPIMAS
APIE BAIGIAMĄJĮ MAGISTRO DARBĄ**

.....

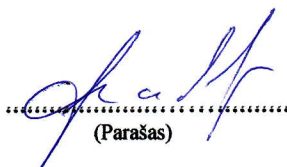
Erikos darbo tikslas buvo ištirti ilgašvyčio fosforo $\text{Zn}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_2\text{O}_{10}: 0,5\%\text{Cr}^{3+}$ fotoluminescencijos spektrines ir laikines savybes esant skirtingoms temperatūroms.

Siekdama tikslo ji apžvelgė literatūrą ta tema. Verta paminėti, kad Erika pati rado daug vertingos literatūros, išanalizavo daug mokslinių straipsnių, taikė juose rastas metodikas savo tyrimuose.

Ruošdamasi eksperimentiniam darbui kantriai mokėsi ir išmoko dirbti su Ocean Optics spektrometru ir apdoroti duomenis OriginPro programa. Atliko daug statistinių matavimų. Pažymėtina, kad pati net pasiūlė papildomų eksperimentų siekiant rasti „tiesos grūdą“ šioje tankioje fosforų rūšių bei jų savybių girioje.

Gauti rezultatai įdomūs bei vertingi, ypač taikomąja prasme, ypač saulės energetikoje. Gauti optimistiniai rezultatai nubrėžė gaires tolimesniems tyrimams. Manau, tikslas pasiektas. Baigiamąjį Erikos darbą vertinu puikiai (10).

Vadovas


(Parašas)

prof. dr. Jonas Gradauskas
(Moksl. laipsnis/pedag. vardas, vardas, pavardė)

TURINYS

LENTELIŲ SĄRAŠAS	5
PAVEIKSLŲ SĄRAŠAS	6
IVADAS	7
1. LITERATŪROS APŽVALGA	8
1.1. Ilgašvyčiai fosforai	8
1.1.1. Ilgašvyčių fosforų rūšys	8
1.1.2. Ilgašvyčių fosforų švytėjimo mechanizmas	10
1.2. Ilgašvyčių fosforų savybių analizė	12
1.2.1. Ilgašvyčio fosforo $\text{Zn}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_2\text{O}_{10}:\text{Cr}^{3+}$ liuminescencijos intensyvumo savybės ...	12
1.2.2. Kristalo deformacijos ir vandens įtaka fosforo švytėjimui	14
1.2.3. Ilgašvyčių fosforų bandinių švytėjimo intensyvumo priklausomybė nuo laiko	17
1.3. APIBENDRINIMAS	20
2. DARBO TYRIMO METODIKA	21
2.1. Tyrimo objektas	21
2.2. Fotoluminescencijos spektro tyrimas	22
3. DARBO TYRIMO REZULTATAI IR ANALIZĖ	25
3.1. $\text{Zn}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_2\text{O}_{10}:0,5\%\text{Cr}^{3+}$ fosforo fotoluminescencijos spektras.....	25
3.2. $\text{Zn}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_2\text{O}_{10}:0,5\%\text{Cr}^{3+}$ fosforo fotoluminescencijos spektras skirtingose temperatūrose.....	27
3.3. $\text{Zn}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_2\text{O}_{10}:0,5\%\text{Cr}^{3+}$ ilgašvyčio fosforo emisijos gesimo laikinės priklausomybės	28
3.4. Apibendrinimas.....	33
IŠVADOS IR REKOMENDACIJOS.....	34
LITERATŪROS SĄRAŠAS.....	35

LENTELIŲ SĄRAŠAS

1 lentelė. Ilgašvyčių fosforų rūšys	9
2 lentelė. Reagentų kiekiai	22
3 lentelė. Optiniai $\text{Zn}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_2\text{O}_{10}:0,5\%\text{Cr}^{3+}$ medžiagos parametrai	22
4 lentelė. „Ocean Optics“ spektometro techninės charakteristikos	23
5 lentelė. Temperatūrų lentelė	24
6 lentelė. $\text{Zn}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_2\text{O}_{10}:0,5\%\text{Cr}^{3+}$ bandinio švytėjimo gesimo laikų vertės	31

PAVEIKSLŲ SĄRAŠAS

1 pav. Fotoluminescencijos švytėjimo proceso schema.....	11
2 pav. Kaitinamo kristalo energijos schema	12
3 pav. $\text{Zn}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_2\text{O}_{10}:\text{Cr}^{3+}$ fosforo fotoluminescencijos intensyvumo priklausomybė nuo apšviečiamos bangos ilgio grafikas, vaizduojantis sužadinimo ir emisijos spektrų ribas	13
4 pav. $\text{Zn}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_2\text{O}_{10}:\text{Cr}^{3+}$ fosforo nuolatinės liuminescencijos intensyvumo priklausomybė nuo laiko	14
5 pav. Fosforescencinės plokštelės $\text{Sr}_{0.7}\text{Al}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{0.12+}/\text{Dy}^{0.23+}$ deformacijos.....	15
6 pav. Fosforescencinės plokštelės $\text{Sr}_{0.7}\text{Al}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{0.12+}/\text{Dy}^{0.23+}$ atsparumo vandeniui tyrimas	15
7 pav. $\text{Zn}_3\text{Ga}_2\text{O}_{10}:0,5\%\text{Cr}^{3+}$ bandinio tyrimo rezultatai apšvitinus bandinį lietingą dieną	16
8 pav. $\text{Zn}_3\text{Ga}_2\text{O}_{10}:0,5\%\text{Cr}^{3+}$ bandinio tyrimo rezultatai apšvitinus bandinį skirtingais laiko momentais.....	17
9 pav. $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}, \text{Dy}$ šviesos emisijos priklausomybės nuo laiko ir temperatūros grafikas. 18	
10 pav. Saulės apšvitos ir $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}, \text{Dy}$ liuminescencijos priklausomybių nuo laiko momento grafikai.....	19
11 pav. Tiriamo $\text{Zn}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_2\text{O}_{10}:0,5\%\text{Cr}^{3+}$ bandinio gabaliukai Petri lėkštelėje	21
12 pav. „Ocean Optics“ spektrometras	23
13 pav. $\text{Zn}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_2\text{O}_{10}:0,5\%\text{Cr}^{3+}$ fosforo fotoluminescencijos spektro tyrimo matavimo schema:	24
14 pav. Baltos spalvos šviesos ruožo diodo ir $\text{Zn}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_2\text{O}_{10}:0,5\%\text{Cr}^{3+}$ ilgašvyčio fosforo bandinio spektrai	25
15 pav. Mėlynos spalvos šviesos ruožo diodo ir $\text{Zn}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_2\text{O}_{10}:0,5\%\text{Cr}^{3+}$ ilgašvyčio fosforo bandinio spektrai	26
16 pav. $\text{Zn}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_2\text{O}_{10}:0,5\%\text{Cr}^{3+}$ emisijos spektrų kreivės	27
17 pav. Fotoluminescencijos gesimo trukmės priklausomybė po 5 min sužadinimo mėlynos spalvos diodo šviesa 22 °C temperatūros aplinkoje.	29
18 pav. Padidinto mastelio fotoluminescencijos gesimo trukmės priklausomybė po 5 min sužadinimo šviesa 22 °C temperatūros aplinkoje.	29
19 pav. Fotoluminescencijos gesimo trukmių priklausomybės po skirtingų trukmių sužadinimo skirtingose temperatūrose.....	30
20 pav. Gesimo trukmių τ_1 ir τ_2 priklausomybės nuo temperatūros	32
21 pav. Gesimo trukmių τ_1 ir τ_2 priklausomybės nuo apšvietimo trukmės.....	33

IVADAS

Problema. Pasauliui susirūpinus dėl nuolat senkančių iškastinio kuro atsargų ir sparčios klimato kaitos, imtasi labai plačiai domėtis saulės energijos panaudojimo galimybėmis. Saulės modulių sistemos tampa vis paklausesnės energijos gamyboje tiek gyvenamųjų namų, tiek ūkio, tiek pramonės sektoriuose. Tačiau toks, pasitelkus saulės elementus, atsinaujinančios energijos panaudojimas negali visapusiškai užtikrinti tiesioginės energijos gamybos tamsiuoju paros metu. Generuotą saulės šviesos energiją būtina akumuliuoti, o tai reikalauja itin didelių investicijų. Ši problema skatina ieškoti kitų galimybių efektyviai išnaudoti gaunamą saulės šviesą. Vienas iš tokių būdų – ilgašvyčių fosforų sugebėjimas skleisti šviesą nepriklausomai nuo išorinių aplinkos sąlygų.

Aktualumas. Ilgašvyčiais fosforais vadinamos kristalinės medžiagos, pasižyminčios rekombinacine liuminescencija. Šie fosforai gali švytėti tam tikrą laiką net nutraukus sužadinimo šaltinį. Fosforo švytėjimo trukmės paprastai trumpėja, keliant temperatūrą. Šiame darbe pateikiamas tyrimas, kuriuo bandoma ištirti ilgašvyčio fosforo fotoluminescencines charakteristikas mažinant jo temperatūrą. Tai svarbu, norint sužinoti, ar galima fosforo sukauptą šviesos energiją vėliau panaudoti norimu laiku.

Tikslas. Ištirti ilgašvyčio fosforo $\text{Zn}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_2\text{O}_{10}:0,5\%\text{Cr}^{3+}$ fotoluminescencijos laikines savybes esant skirtingoms temperatūroms.

Darbo uždaviniai:

1. Išanalizuoti literatūros šaltinius, kuriuose aprašytos ilgašvyčių fosforų savybės ir liuminescencijos veikimo principas.
2. Ištirti $\text{Zn}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_2\text{O}_{10}:0,5\%\text{Cr}^{3+}$ fosforo švytėjimo trukmės priklausomybes nuo temperatūros.
3. Ištirti $\text{Zn}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_2\text{O}_{10}:0,5\%\text{Cr}^{3+}$ fosforo švytėjimo trukmės priklausomybes nuo apšvitos laiko.
4. Nustatyti $\text{Zn}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_2\text{O}_{10}:0,5\%\text{Cr}^{3+}$ fosforo panaudojimo saulės energetikoje galimybes.

Darbo struktūra:

Teorinėje darbo dalyje apžvelgti autorių gauti tyrimų rezultatai, susiję su ilgašvyčių fotoluminescencinių medžiagų savybėmis, jų panaudojimo potencialu. Metodinėje dalyje aprašyti laikinių priklausomybių nuo temperatūros eksperimentų tyrimų metodai. Išvadų ir rekomendacijų dalyje pateiktos apibendrinamosios išvados ir rekomendacijos.

1. LITERATŪROS APŽVALGA

1.1. Ilgašvyčiai fosforai

Medžiagos, pasižyminčios galimybe konvertuoti absorbuotas energijas, tokias kaip UV, β , γ bei Rentgeno spinduliuočių, į regimąją šviesą, vadinamos fosforais (Shanker *et al.* 2015). Daugelio tokių fosforų šviesos emisija trunka trumpai, keletą milisekundžių po nutraukto sužadinimo. Priešingai negu ilgašvyčių kristalofosforų. Jie pasižymi ilgesniu išliekančiu pastoviu pošvyčiu (švytėjimo laikotarpis gali trukti nuo keletos minučių iki kelių valandų). Autoriai, Jean-Claude Bunzli ir Vitalij K. Pecharsky (2005), teigia, kad ilgašvytis fosforas yra konkrečios fotoluminescencinės medžiagos modifikacija, kurio energija yra saugoma gaudyklėse (iš anglų kalbos – „*Long afterglow phosphors*“, „*Long persistent phosphors*“ arba „*Long decay phosphors*“). Ilgašvyčiuose fosforuose esantis energijos saugojimo būdas yra pagrįstas elektronų pagavimu energijos lygmeniuose ir skylėse, kurios gali absorbuoti ultravioletinę UV bei regimąją saulės šviesą ir palaipsniui išskirti energiją rekombinacijos metu, pernešant tam tikrą bangos ilgį (Kumar *et al.* 2015).

Fosforai pirmą kartą buvo paminėti ankstyvajame XVII a. Italas Vincenzo Casiarolo atrado kristalinį akmenį Monte Paderno vulkano papėdėje. Šis akyltas akmuo buvo išskirtinis tuo, kad palaikius jį tiesioginėje saulės šviesoje, jis sugebėjo tamsoje skleisti raudoną šviesą. Akmuo buvo pavadintas „Bolonijos akmeniu“ arba „Lanksčiuoju fosforu“ (iš anglų kalbos – „*Litheophosphorus*“) (Swart 2013). Šis kristalinis akmuo tapo pirmuoju objektu, kuris davė pradžią moksliniams liuminescencijos reiškinių tyrimams. Tačiau fosforai su pastovia liuminescencija buvo pradėti nuosekliai tyrinėti tik nuo praeito dešimtmečio. Tai daugiausiai lėmė „žaliojo“ fosforo $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$, Dy^{3+} atradimas 1996 metais (Matsuzawa *et al.* 2012). Nuo šio atradimo iki dabar yra žinoma įvairiausių fosforų skirtingomis spalvomis ir skirtingais švytėjimų laikais po sužadinimų. Jie plačiai yra naudojami pagerinti matymą tamsiuoju paros metu, pavyzdžiui, apsaugos kelio, magistralės ženkluose ir pavadinimuose, taip pat medicinoje, nes jie yra pakankamai ilgalaikiai nuolatinės liuminescencijos šaltiniai, kurie gali būti sužadinami nuo saulės energijos arba nuo kambaryje esančios šviesos. Nuo 1996 metų pasaulyje buvo imtasi itin intensyviai tyrinėti regimąją nuolatinę liuminescenciją (Botterman *et al.* 2015).

1.1.1. Ilgašvyčių fosforų rūšys

Pasak Jean-Claude Bunzli ir Vitalij K. Pecharsky (2005), yra daugiau negu 250 aprašytų cheminių medžiagų su aktyviaisiais jonais sudėtyje bei turinčių liuminescencijos

savybių. Jie taip pat teigia, kad po 1995 metų nuolatinės liuminescencijos tyrimai labiausiai buvo sutelkti į Eu^{2+} legiuotus šarminius žemės aliuminatus. Iki 2005 metų buvo žinoma 10 % ilgašvyčių fosforų su pagrindine medžiaga – aluminatu sudėtyje ir apie 25 % pagrįsti liuminescenciniu jonu Eu^{2+} . Šis Eu^{2+} aktyvatorius, kitaip dar vadinamas latanoidu, esantis kristalinėje gardelėje turi geras švytėjimo savybės po sužadinimo, kurio trukmė gali trukti ilgiau nei 5 val. (Bunzli *et. al.* 2005). Be to, emisijos juostos plotis, priklausantis nuo šiluminės gardelės, gali būti modifikuojamas, keičiant gardelės struktūrą arba jono vietą. Taip pat, nuolatinė liuminescencija gali būti sukelta per sužadinimą į žemiausią $4f^65d$ būseną, kurioje yra palankiausios sąlygos ribotam energijos sužadinimui šviesa (pvz., vidaus aplinkoje esantys saugos ženklai) (Bingyan *et. al.* 2015).

1 lentelėje yra pateikti keletas ilgesnę švytėjimo trukmę turinčių ilgašvyčių fosforų.

1 lentelė. Ilgašvyčių fosforų rūšys

1. Silikatų nuolatinė liuminescencija			
Pagrindinė medžiaga	Aktyvatorius	Emisijos max (nm)	Švytėjimo trukmė
$\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$	Ce^{3+}	400–417	> 1 val.
	$\text{Ce}^{3+} \gg \text{Mn}^{2+}$	550	> 10 val.
$\text{Sr}_3\text{Al}_{10}\text{SiO}_{20}$	Ce^{3+}	465	> 6 val.
$\text{BaMg}_2\text{Si}_2\text{O}_7$	$\text{Ce}^{3+} > \text{Mn}^{2+}$	408, 680	> 2 val.
$\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$	Eu^{2+}	470	> 10 val.
$\text{Ca}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_7$	Eu^{2+}	580	> 10 val.
2. Aliuminatų nuolatinė liuminescencija			
Pagrindinė medžiaga	Aktyvatorius	Emisijos max (nm)	Švytėjimo trukmė
BaAl_2O_4	Ce^{3+}	402+450	> 10 val.
CaAl_2O_4	Ce^{3+}	400	> 10 val.
	$\text{Ce}^{3+} \gg \text{Mn}^{2+}$	525	> 10 val.
SrAl_2O_4	Eu^{2+}	520	> 30 val.
$\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$	Eu^{2+}	490	> 20 val.
3. Oksidų junginių nuolatinė liuminescencija			
Pagrindinė medžiaga	Aktyvatorius	Emisijos max (nm)	Švytėjimo trukmė
$\text{Gd}_2\text{O}_2\text{CO}_3$	Yb^{3+}	970	± 6 dienos
LiGa_5O_8	Cr^{3+}	716	> 1000 val.
$\text{Zn}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_2\text{O}_{10}$	Cr^{3+}	696+713	>360 val.

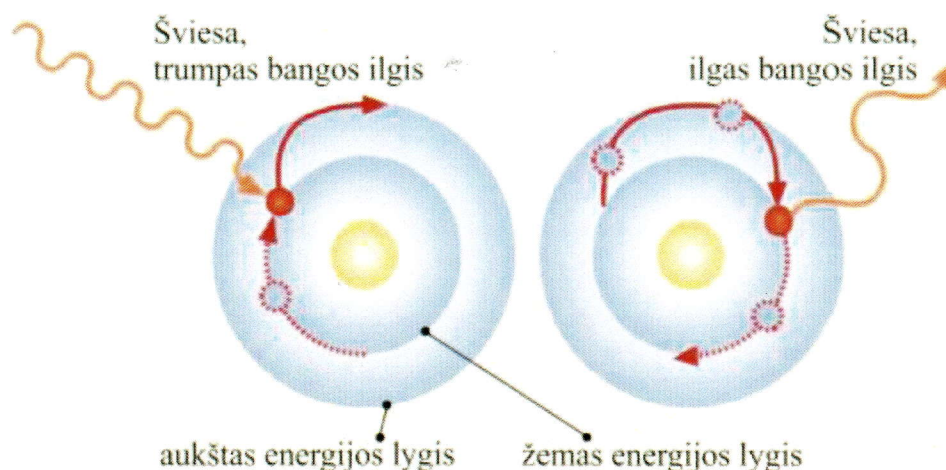
(šaltinis: Bunzli *et. al.* 2005)

Vieni iš ilgiausiai švytinčių silikatų (1 lentelė) – tai $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$, $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$, $\text{Ca}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_7$. Jie gali švytėti apie 10 val., o pasiekti didžiausi spinduliavimo ilgiai atitinkamai yra 550, 470 ir 580 nm. Patys silikatai, pasak autoriaus Y. Lin (2001), yra naudojami kaip pagrindinis kristalas didžiąjai daliai pastoviosios liuminescencijos junginiams tiek su Eu^{+2} , tiek su kitais lantanoidais. Labiausiai tyrinėjami iš jų yra šarminiai žemės aliuminio ir magnio silikatai. Svarbu paminėti ir aluminatus, kurie taip pat turi nuolatinės liuminescencijos savybes ir jų pagrindas cheminėje sudėtyje yra jonas Eu^{2+} . Šarminiai žemės aluminatai (1 lentelė, 2 dalis) $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ gali skleisti šviesą net iki 20 val. ir pasiekiamas 490 nm spinduliavimo bangos dydis, o SrAl_2O_4 dar ilgiau – iki 30 val. (šis fosforas sugebėjo spinduliuoti 520 nm dydžio bangą).

Kitą dalį nuolatinės liuminescencijos šaltinių sudaro oksido junginiai (1 lentelė 3 dalis). Jų švytėjimo trukmė yra dar ilgesnė nei silikatų ar aluminatų. $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ sugeba skleisti 970 nm dydžio bangą ir maksimaliai švytėti 6 dienas, $\text{Zn}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_2\text{O}_{10}$ pasiektas didžiausias skleidžiamos šviesos dydis yra 713 nm. Pati medžiaga sugeba liuminescensuoti apie 360 val., o LiGa_5O_8 net iki 1000 val.

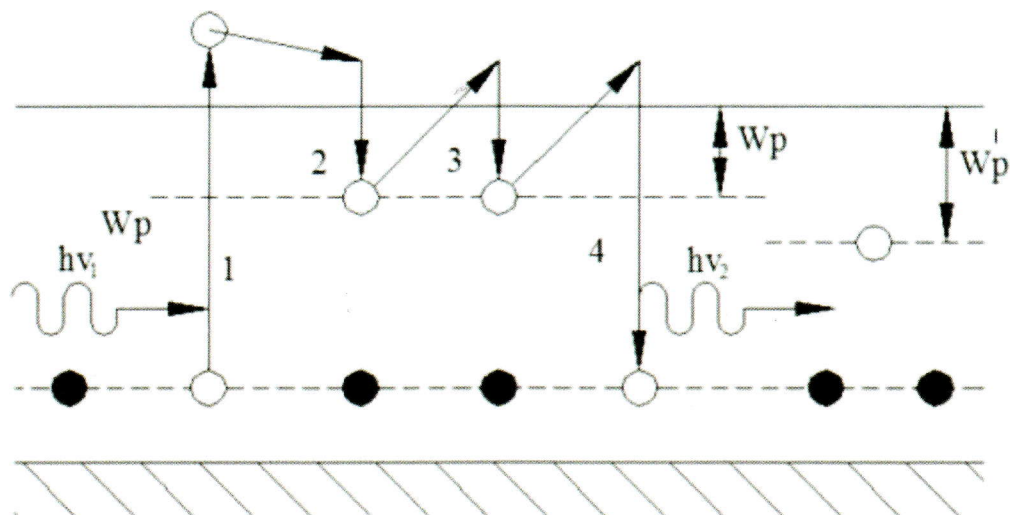
1.1.2. Ilgašvyčių fosforų švytėjimo mechanizmas

Liuminescencijos sąvoka apima visas „šaltojo“ švytėjimo rūšis, o nepriklausomai nuo švytėjimo trukmės, visos medžiagos, kurios gali švytėti veikiant spinduliavimo energijai (jie gali būti veikiami šviesos, neregimųjų spindulių, ypač ultravioletinių), vadinamos liuminoforais (Poliakovas 1986). Būtent šioje medžiagoje vyraujantis procesas ir viena iš itin paplitusių liuminescencijos rūšių yra fotoluminescencija. Fotoluminescencijos reiškiny susijęs su šviesos energijos absorbcija ir atomų šuoliais iš normalios būsenos į sužadintąją (Canimoglu *et al.* 2016). Pasak S. Šliogerienės (2013), fotoluminescencija yra reiškiny, kai apšvitintomis pirminės šviesos bangomis, medžiagos elektronai pereina į aukštesnę energijos lygmenį, o pereidami į žemesnę energijos lygmenį, jie išspinduliuoja antrinės šviesos bangas (1 pav.). Ji taip pat teigia, kad pirminės spinduliuotės sugerties ir antrinės spinduliuotės išspinduliavimo dėsningumas yra susijęs su kvantiniais dėsningumais. Jie nusako, kokio ilgio šviesos bangos turi didesnę išspinduliavimo tikimybę sugerties ir spinduliavimo atveju. Tai priklauso nuo molekulių ir atomų elektroninės struktūros.



1 pav. Fotoluminescencijos švytėjimo proceso schema
(šaltinis: Šliogerienė *et al.* 2013)

Energetiniu požiūriu kristalofosforai nuo kitų puslaidininkų skiriasi tuo, kad juose yra didesnis draudžiamosios energijos tarpas (Kiveris 2008). Pati draudžiamosios energijos tarpo sąvoka yra svarbi fotolaidumo reiškinyje, nes kristalą apšviečiant elektromagnetine banga, atitinkančia fotonų energiją (apytiksliai lygią draustinės juostos pločiui ($h\nu \approx W_g$), aktyvatoriaus atomai absorbuoja fotonus ir atomai jonizuojasi. Iš valentinio lygmens į laidumo juostą persokę elektronai virsta laisvaisiais laidumo elektronais ir kristalas tampa laidus elektros srovei. Taip pat fosforai pasižymi tuo, kad jų elektronų ir skylių gaudyklės yra labai gilios, todėl krūvių pasikeitimai, net tarp to paties ženklo gaudyklių kristalo fosforuose, vyksta gana lėtai (Požėla *et al.* 2008). Tai vyksta dėl to, kad elektronai gali susidurti ir su priemaišiniams pagavimo centrais, pavyzdžiui, kai pertekliniai krūvininkai yra jau rekombinavę, o priemaišiniame centre esantis elektronas nesulaukė reikiamos skylės. Paprastai taip atsitinka, kai priemaišinio centro lygmuo yra gan toli nuo draustinės juostos vidurio. Taip nutikus elektronas nebegali toliau judėti kristalu ir tuo pačiu metu nebeturi įtakos fotolaidumui. Dėl gardelės šiluminių virpesių (kai kristalo atomų šiluminio judėjimo energija apytiksliai lygi pagavimo centro aktyvacijos energijai) elektronas gali grįžti į laidumo juostą. Po to jis vėl gali atsikurti spąstuose, arba rekombinuoti su jonizuotu aktyvatoriaus atomu (Poliakovas 1986). Galima teigti, kad į spąstus patekusio elektrono tolimesnė eiga nepriklauso nuo pirminio žadinimo apšvietimo, todėl ir liktinis fotolaidumas, ir kristalo sugebėjimas skleisti antrinę šviesą gali išlikti gana ilgai ir išjungus žadinimo šaltinį. Pakaitinus kristalą yra stimuliuojama liuminescencija, nes šiluminių virpesių energija yra lygi energijai, reikalingai pereiti energijos lygmenį, esantį arti laidumo juostos (2 pav. šis lygmuo žymimas W_p).



2 pav. Kaitinamo kristalo energijos schema

(šaltinis: Poliakovas 1986)

Pavyzdžiui, pagal 2 pav., kuriame nurodyta kaitinamo kristalo energinė schema, pirmasis pošvyčio maksimumas yra pastebimas, kai temperatūra T tenkina sąlygą $kT=W_p$, antrasis maksimumas – temperatūra T' atitinka sąlygą $kT'=W_{p'}$. Lygmuo $W_{p'}$ yra toliau nuo laidumo juostos negu lygmuo W_p ($W_{p'}>W_p$), todėl jam reikia didesnės energijos, kad įvyktų sužadėjimas ($T'>T$).

Verta paminėti ir tai, kad kristalo liuminescencija ir jo spalva, cheminės ir fizikinės savybės priklauso nuo defektų kiekių egzistavimo kristalo struktūroje. Net maža koncentracija sutelktų defektų gardelėje gali drastiškai modifikuoti elektrines ar optines kietųjų kūnų savybes, kurios gali duoti ir teigiamų savybių, panaudojant kristalą fluorescencinėse lempose, lazeriuose, nakties matymo prietaisuose ir pan. (Bunzli *et al.* 2005). Minimieji defektai gali veikti kaip šviesos šaltinio pagavimo centrai. Defektai, kurie yra siejami su gaudyklėmis, yra lengvai sukuriami priimančiose medžiagose, kurios gali paveikti kristalo struktūrą. Joninio dydžio skirtumai taip pat gali būti panaudojami gaminant pagavimo centrus, sukuriant dislokacijas ir kitus susijusius deformuotus defektus.

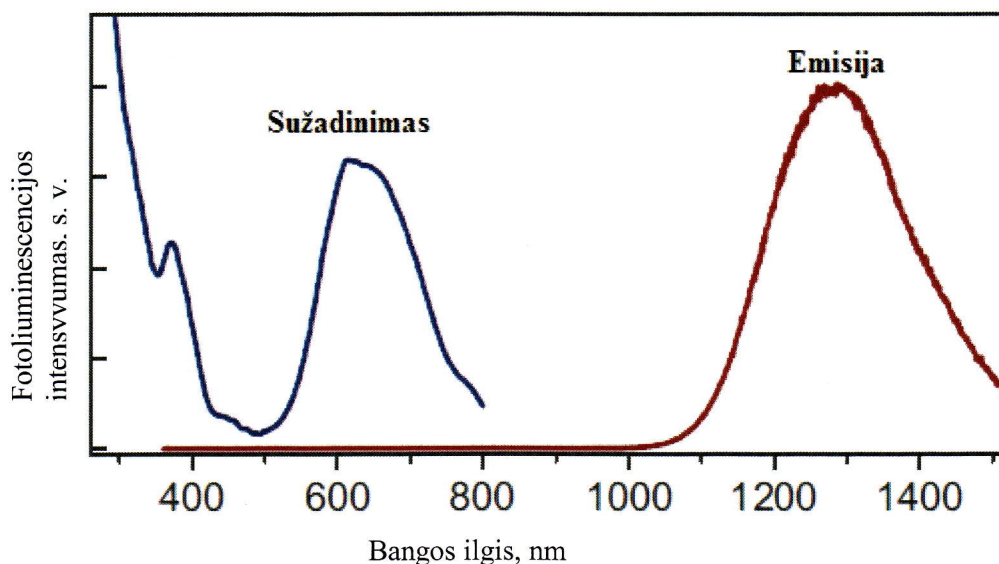
1.2 Ilgašvyčių fosforų savybių analizė

1.2.1. Ilgašvyčio fosforo $\text{Zn}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_2\text{O}_{10}:\text{Cr}^{3+}$ liuminescencijos intensyvumo savybės

Autoriai Feng L, Yanjie L., Yafei Ch., Zhengwei (2016) atliko tyrimą su $\text{Zn}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_2\text{O}_{10}:\text{Cr}^{3+}$ ilgašvyčiu fosforu tam, kad galėtų ištirti nuolatinės liuminescencijos

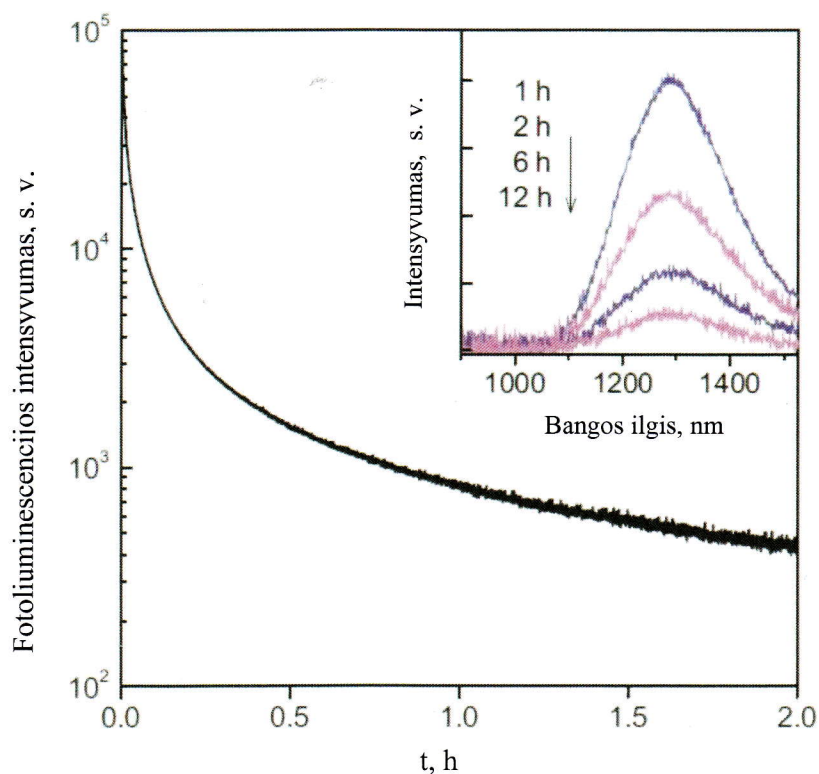
savybes. Jų tyrimas parodė, kad sudedamosios dalies cinko galio germanato Ge^{4+} (germanio) perteklius junginyje formuoja aukšto tankio laisvas vietas deguonio junginiui, kuris, kaip yra manoma, lemia elektronų gaudyklės efektyvumą Cr^{3+} nuolatinės liuminescencijos veikime.

3 ir 4 paveiksluose yra atitinkamai pavaizduotos ZGGO:Cr SWIR ilgašvyčio fosforo fotoluminescencijos spektrinės ir laikinės priklausomybės.



3 pav. $\text{Zn}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_2\text{O}_{10}:\text{Cr}^{3+}$ fosforo fotoluminescencijos intensyvumo priklausomybė nuo apšviečiamos bangos ilgio grafikas, vaizduojantis sužadinimo ir emisijos spektrų ribas (šaltinis: Feng *et al.* 2016)

Diagramoje 3 pav. matomos sužadinimo ir emisijos spektrų kreivės. Diagrama parodo, kad $\text{Zn}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_2\text{O}_{10}:\text{Cr}^{3+}$ bandinys buvo apšviečiamas ~ 650 nm šviesos bangos ilgiu. Nutraukus žadinimo šaltinį bandinys ėmė švytėti. Bandinys emitavo infraraudonojoje spektro srityje (tarp 1000 nm – 1500 nm). Tiriamojo fosforo fotoluminescencijos intensyvumas buvo didžiausias esant 1300 nm emisijos spektro bangos ilgiui. Diagramos 4 pav. vaizduoja $\text{Zn}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_2\text{O}_{10}:\text{Cr}^{3+}$ švytėjimo kitimą praėjus tam tikram laiko periodui. 4 pav. kairėje pusėje esančioje diagramoje matyti, kad bandinio švytėjimo intensyvumas labiau kito per pirmąjį pusvalandį po sužadinimo. Vėliau iki 2 val. jis kito tik nežymiai ir ėmė stabiliai liuminescuoti.



4 pav. $\text{Zn}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_2\text{O}_{10}:\text{Cr}^{3+}$ fosforo nuolatinės liuminescencijos intensyvumo priklausomybė nuo laiko
(šaltinis: Feng *et al.* 2016)

4 pav. dešinėje pusėje esančioje intensyvumo priklausomybės nuo bangos ilgio diagramoje yra vaizduojamas detalesnis švytėjimo intensyvumo kitimas praėjus 12 val. po bandinio sužadinimo sustabdymo šviesa. Intensyvumas labiausiai kito tarp 1-6 val. Nuo 6 val. iki 12 val. jis buvo stabilesnis. Įdomu tai, kad šis bandinys sugebėjo skleisti silpną antrinę šviesą net praėjus 12 val. po sužadinimo.

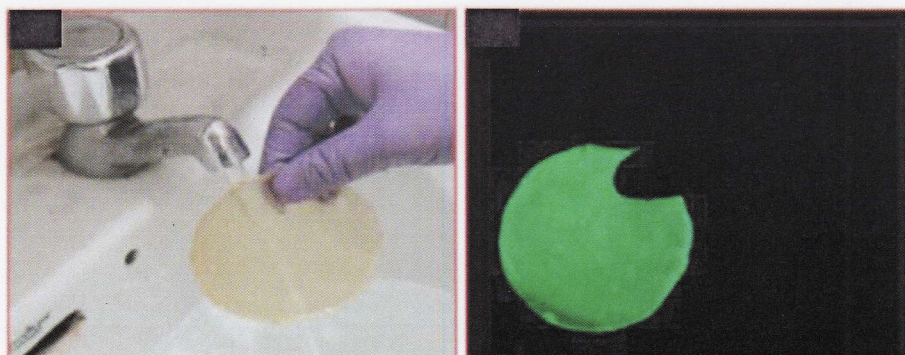
1.2.2. Kristalo deformacijos ir vandens įtaka fosforo švytėjimui

Kito eksperimento metu buvo išanalizuotos fosforo švytėjimo galimybės paveikus šią medžiagą vandeniu (Kumar *et al.* 2015). Tyrimas buvo atliktas su fosforescencine plokštele $\text{Sr}_{0.7}\text{Al}_2\text{O}_4:\text{Eu}_{0.1}^{2+}/\text{Dy}_{0.2}^{3+}$, kurios skaidrumas siekė ~76 %. 5 pav. parodyta plokštelė gali būti veiksmingai paveikta ir greitai įkrauta saulės šviesoje. Apšviesta tiesioginiais saulės spinduliais 5 min. $\text{Sr}_{0.7}\text{Al}_2\text{O}_4:\text{Eu}_{0.1}^{2+}/\text{Dy}_{0.2}^{3+}$ plokštelė skleidė stiprią žalią šviesą, laikant ją tamsioje aplinkoje.



5 pav. Fosforescencinės plokštelės
 $\text{Sr}_{0.7}\text{Al}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{0.12+}/\text{Dy}^{0.23+}$ deformacijos

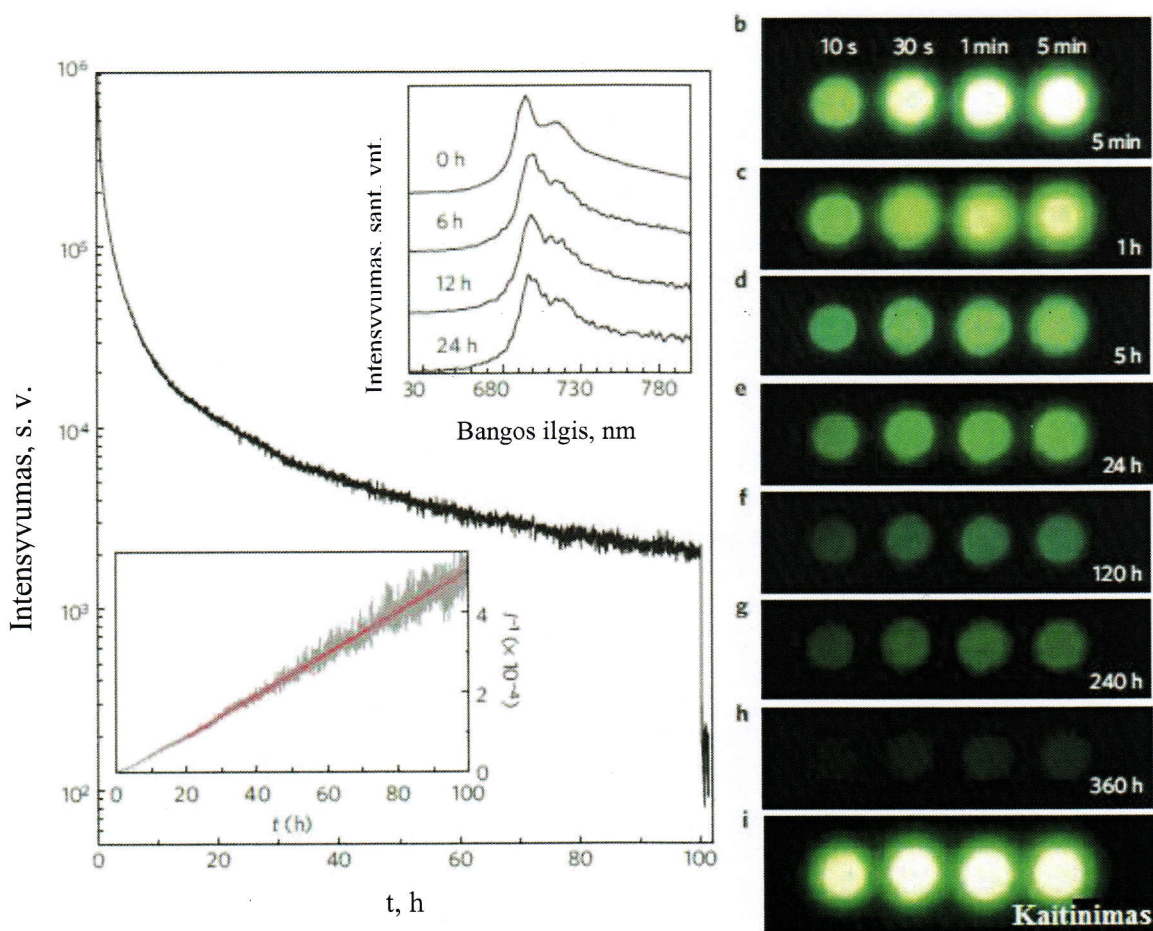
Tai pat šis fosforo sluoksnis buvo susuktas į ritinėlį, tačiau jo švytėjimas išliko toks pat kaip ir prieš jo deformaciją (5 pav.). Tai reiškia, kad šio fosforo deformacija neturi įtakos švytėjimo efektyvumui. Pasak autorių Jean -Claud'o Bunzli ir Vitalij K. Pecharsky (2005), ilgašvyčiui fosforo švytėjimo intensyvumui kristalo deformacija turi įtakos, tačiau jie tą deformaciją įvardija šiek tiek kitaip. Fosforo švytėjimo ryškumas gali būti padidintas – didinant jo sluoksnio storį arba didinant kristalo tūrį. Didinant fosforo tankį (g/cm^2), bendras kaupiamasis tūris taip pat didėja. Tačiau yra tam tikros ribos siekiant pakeisti medžiagos sluoksnio parametrus. Šviesos gamybos efektyvumas sumažėja dėl medžiagos dalelių sklaidos nuostolių. 6 pav. pavaizduotas atliktas kitas bandymas su ta pačia 5 pav. minėta $\text{Sr}_{0.7}\text{Al}_2\text{O}_4: \text{Eu}_{0.1}^{2+}/\text{Dy}_{0.2}^{3+}$ plokštele.



6 pav. Fosforescencinės plokštelės $\text{Sr}_{0.7}\text{Al}_2\text{O}_4: \text{Eu}_{0.1}^{2+}/\text{Dy}_{0.2}^{3+}$
 atsparumo vandeniui tyrimas
 (šaltinis: Kumar et al. 2015)

Pagrindinė šio bandymo idėja – sužinoti, ar vanduo turį įtakos fosforo švytėjimo intensyvumui. Ši plokštelė buvo nuplauta vandeniu, tačiau tamsioje aplinkoje ji vis tiek švytėjo taip pat intensyviai kaip ir prieš nuplaunant ją vandeniu. Tai leidžia daryti išvadą, kad ši fosforo plokštelė yra atspari vandeniui, ir tinkamai pritaikius jos teikiama „šaltąją šviesą“, gali būti naudojama esant skirtingoms aplinkos sąlygoms.

Šiuos rezultatus pagrindžia ir Zh. Pan, Yi-Ying Lu ir Feng Liu (2011). Jie atliko tyrimą, kurio metu buvo siekiama sužinoti kristalofosforų švytėjimo savybes juos apšvitinus esant lietingai dienai, skirtingais laiko momentais. Pagal 7 pav. esantį grafiką kairėje, bandinys buvo švitinamas išsklaidyta saulės šviesa 5 minutes lietingą dienos popietę (vidutinio stiprumo lietus, 14:00 val.). Raidėmis b-g pažymėtose nuotraukose yra pateikti 4 tiriamojo fosforo plokštelės, kurių diametrai yra 15 mm. Jie buvo nufotografuoti skirtingais laiko tarpais tam, kad būtų galima pamatyti jų švytėjimo intensyvumus skirtingais laiko momentais, skirtingos trukmės apšvitomis (nuo 10 s iki 5 min.).

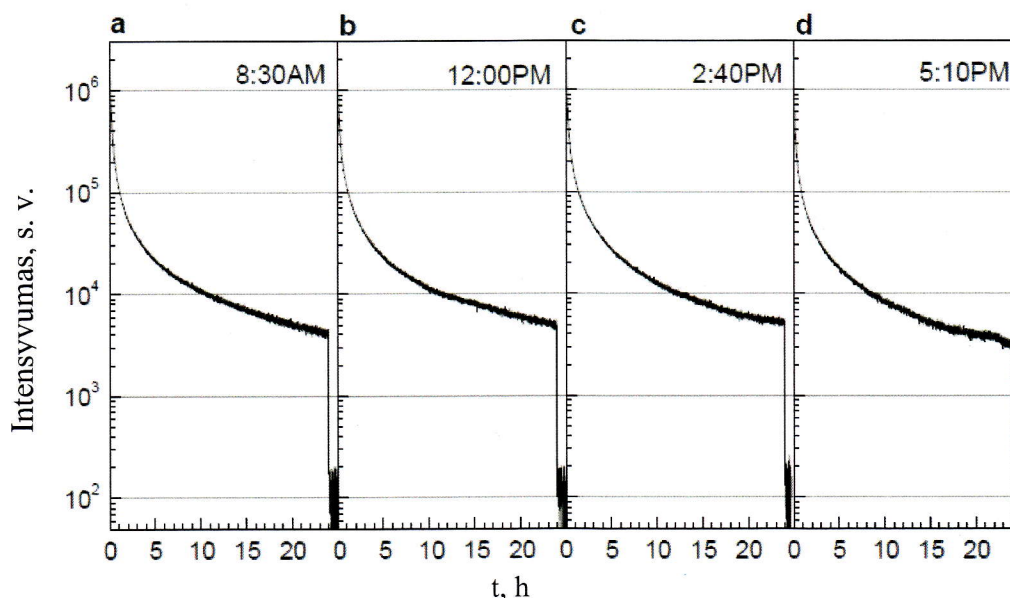


7 pav. $\text{Zn}_3\text{Ga}_2\text{O}_{10}:0,5\%\text{Cr}^{3+}$ bandinio tyrimo rezultatai apšvitinus bandinį lietingą dieną (šaltinis: Pan *et al.* 2011)

Iš grafiko, esančio 7 pav. matyti, kad „šaltojo švytėjimo“ intensyvumas laikui bėgant palengva mažėjo, o praėjus 100 val. liuminescavo nežymiai. Šie pavaizduoti rezultatai rodo, kad $\text{Zn}_3\text{Ga}_2\text{O}_{10}:0,5\%\text{Cr}^{3+}$ fosforas gali būti efektyviai panaudotas bei yra aktyvus išsklaidytos saulės šviesos lietingą dieną. Jo pirminis intensyvus švytėjimas gali trukti iki 100 val., o skleidžiama antrinė šviesa net iki 360 val.

1.2.3. Ilgašvyčių fosforų bandinių švytėjimo intensyvumo priklausomybė nuo laiko

8 pav. matomi grafikai, kuriuose taip pat buvo tiriami fosforo $\text{Zn}_3\text{Ga}_2\text{O}_{10}:0,5\%\text{Cr}^{3+}$ bandiniai. Jie buvo švitinami 5 min. tiesiogine saulės šviesa, skirtingais laiko momentais – nuo saulės patekėjimo iki saulėlydžio (4-iais skirtingais laikais 8:30 val., 12:00 val., 14:40 val. ir 17:10 val.).



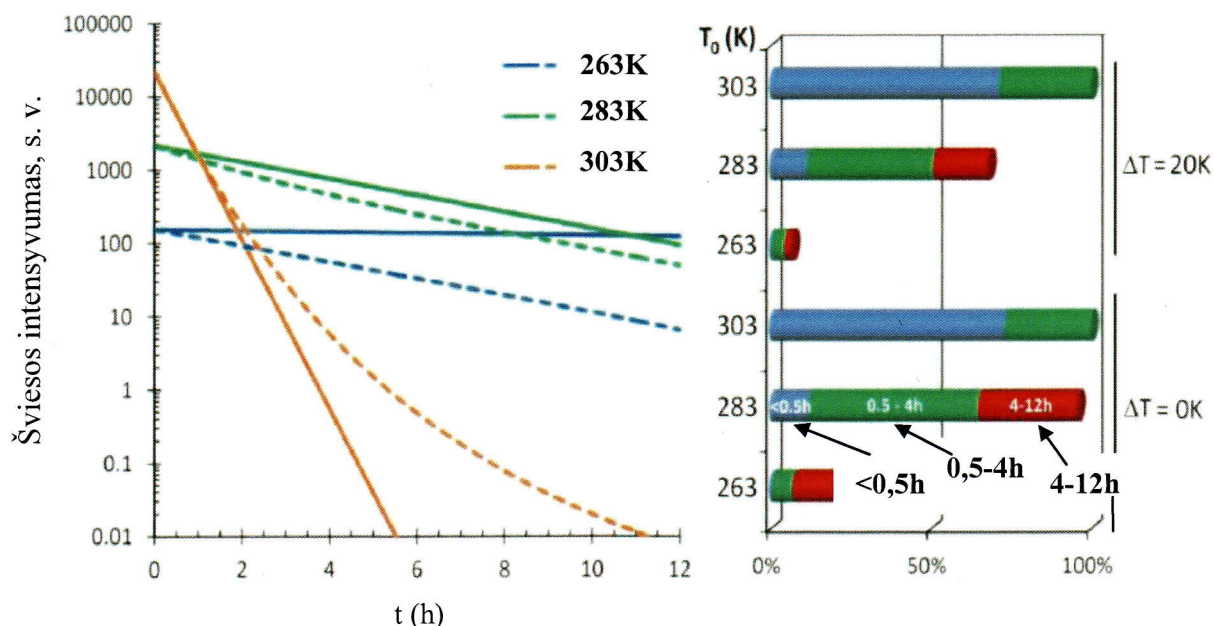
8 pav. $\text{Zn}_3\text{Ga}_2\text{O}_{10}:0,5\%\text{Cr}^{3+}$ bandinio tyrimo rezultatai apšvitinus bandinį skirtingais laiko momentais

(šaltinis: Pan *et al.* 2011)

Gauti rezultatai parodo, jog švytėjimo intensyvumo kreivės nuo švytėjimo laiko kiekio skiriasi nežymiai. Tačiau švytėjimo intensyvumas buvo didesnis, kai bandiniai buvo sužadinti dienos saulės šviesa lygiai vidudienį t.y. 12:00 ir 14:40 valandomis.

Kiti tyrėjai, J. Bottermanas ir Philippas F. Smetas (2013), analizavo ilgašvyčio fosforo $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu},\text{Dy}$ panaudojimo galimybes nakties metu lauko sąlygomis bei nustatė tokios aplinkos daromą įtaką fiziniams jo parametrams. Tyrėjai teigia, kad fosforo

temperatūra jo švytėjimo metu lemia fosforo veikimo savybes (9 pav.). Pavyzdžiui, švytinčių tamsoje kelių ženklai gali skirtingai skleisti šviesą lyginant šaltos žiemos ir karštos vasaros naktis.

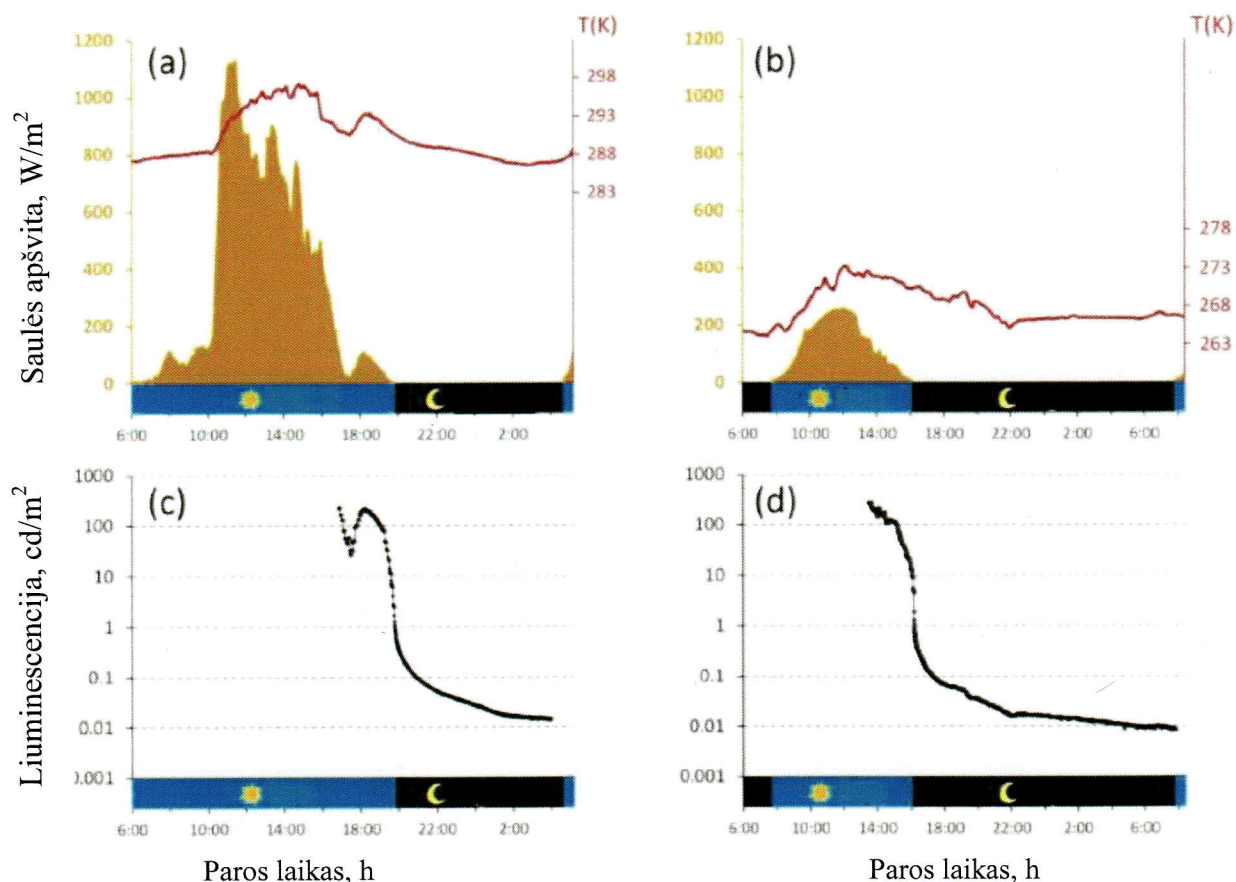


9 pav. $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu,Dy}$ šviesos emisijos priklausomybės nuo laiko ir temperatūros grafikas
(šaltinis: Botterman et al. 2013)

9 pav. kairėje pusėje pavaizduotas imituojamas švytėjimo mažėjimo intensyvumas vienam diskrečiam gaudyklės gyliui su 0,85 eV esant funkcijos priklausomybei nuo temperatūros, pagal pirmojo laipsnio reakcijų kinetikos lygtį. Šioje šviesos spinduliavimo priklausomybės diagramoje, esant tam tikrai temperatūrai, ištisinės linijos vaizduoja nustatytas temperatūras (263 K, 283 K, 303 K). Punktyrinės linijos atitinka temperatūrų kritimą ΔT (20 K per 12 val.). Dešinėje pusėje esanti diagrama vaizduoja pagavimo centrų frakcijos ištuštėjimą po pasibaigusio sužadinimo per pirmąjį pusvalandį (mėlyna spalva), tarp 0,5 val. ir 4 val. (žalia spalva) ir tarp 4 val. ir 12 val. (raudona spalva), esant pradinei temperatūrai T_0 ir temperatūros nuokryčiui ΔT .

Diagramoje matyti, kad apšvietus ilgašvytį fosforą, jo švytėjimo intensyvumui turi įtakos pati fosforo temperatūra. Kuo aukštesnė $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu,Dy}$ temperatūra tuo pradinė šviesos emisija yra didesnė, tačiau intensyvumo laikas yra mažesnis, lyginant su žemesnėmis temperatūros vertėmis. Žemesnėse temperatūrose (283 K ar 263 K) šviesos išeiga daugiau stabilesnė ir ilgesnė. Toks skirtingas rezultatas priklauso nuo greito rekombinacijos proceso. Be to, temperatūros nuokrytis nakties metu taip pat turi stiprią įtaką elektronų išlaisvinimo iš pagavimo centrų charakteristikoms.

Taip pat autoriai J. Botterman ir Philippe F. Smet (2013) atliko tyrimą, kurio metu siekė sužinoti liuminescencijos intensyvumo priklausomybes vasaros ir žiemos naktų metu. Diagramoje (10 pav.) nurodyti saulės apšvitos duomenys (oranžinė spalva) ir temperatūros pokyčio duomenys (raudonos kreivės). A dalyje duomenys yra gauti 2012 m. liepos 6 d., o b dalyje – 2013 m. sausio 16 d. Visi šie meteorologiniai duomenys gauti iš meteorologinės stotelės „Knokke – Heist“ Belgijoje. C ir d paveikslo dalyse pavaizduotos ilgašvyčio fosforo $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu,Dy}$ liuminescencijos priklausomybės nuo laiko momento diagramos.



10 pav. Saulės apšvitos ir $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu, Dy}$ liuminescencijos priklausomybių nuo laiko momento grafikai

(šaltinis: Botterman *et al.* 2013)

Iš diagramų matyti, kad abi naktis (c ir d) švytėjimo emisijos pradžios pradinis intensyvumas siekė 1 cd/m^2 , po to staigiai ėmė mažėti. Taip pat svarbu paminėti, kad švytėjimo intensyvumas mažėjo tik pirmomis tamsaus paros momento valandomis, ir nežymiai mažėjo paskutinėmis nakties valandomis – prieš auštant. Kitu laiku, tai yra nakties laikotarpiu, intensyvumas išliko nežymiai pakitęs. 10 pav. parodo, kad švytėjimo intensyvumas mažėja sparčiau tada, kai jaučiamas žymus temperatūros nuokrytis, o tuo tarpu

pakilus temperatūrai švytėjimo intensyvumas yra stabilesnis. Ypatingai tai matyti žiemos nakties imitavimo rezultatuose (10 pav. b ir d dalys apie 22:00 val.). Abiejų vertinamų naktų švytėjimo intensyvumas yra gan žemas, tačiau nors ir žiemos naktis yra šaltesnė negu vasaros, intensyvumas visos nakties laikotarpiu yra gan panašus. Taip pat atsižvelgiant į temperatūros pokyčių priklausomybę nuo švytėjimo intensyvumo, iš 10 pav. a dalies vasaros laikotarpio, matyti, kad nakties temperatūra mažėja monotoniškai. Visa tai lemia spartesnę liuminescencijos intensyvumo mažėjimą (10 pav. c dalis), tuo tarpu žiemos nakties temperatūra yra stabilesnė ar netgi šiek tiek padidėja (10 pav. d dalis), todėl švytėjimo intensyvumas žiemos nakties metu nekinta taip sparčiai lyginant pagal vasaros duomenis.

1.3. APIBENDRINIMAS

Atlikus literatūros analizę galima teigti, kad ilgašvyčių fosforų išskirtinės fizikinės ir cheminės savybės leidžia jiems sukaupti ir išlaikyti šviesos energiją savyje ilgesnį laiką, nutraukus sužadinimo procesą. Švytėjimo intensyvumas ir trukmė yra priklausomi nuo bangos ilgio, nuo aplinkos temperatūros, tačiau yra atsparus vandeniui (drėgmei). Tai leidžia manyti, kad jis turi potencialių galimybių rasti panaudojimą saulės energetikoje.

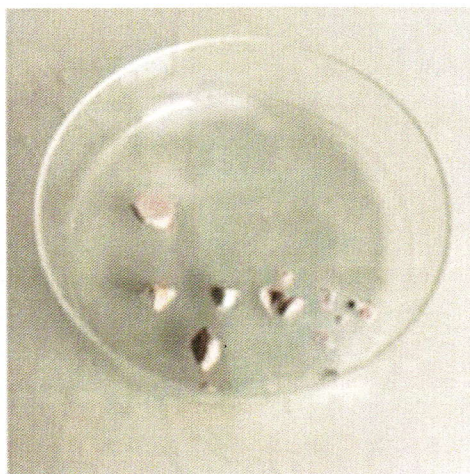
2. DARBO TYRIMO METODIKA

Šioje dalyje pateikiama ilgašvyčio fosforo bandinio $\text{Zn}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_2\text{O}_{10}:0,5\%\text{Cr}^{3+}$ savybių tyrimo metodika. Tyrimams pasirinkta ši medžiaga, nes jos spinduliuojamos šviesos kvanto energija yra, viena vertus, pakankama elektrono ir skylės poros generavimui silicyje – vienoje iš plačiausiai saulės energetikoje naudojamų puslaidininkinių medžiagų; kita vertus, fotono energija nėra per daug didelė, kad, sugeneravus elektrono ir skylės porą, jos perteklius būtų naudojamas nereikalingam silicio kristalo kaitimui.

Šis metodikos aprašymas padės struktūrizuoti tyrimo eigą, o gauti tyrimo rezultatai leis įgyvendinti darbo tikslą.

2.1. Tyrimo objektas

Tiriamas bandinys (keramikinis) yra $\text{Zn}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_2\text{O}_{10}:0,5\%\text{Cr}^{3+}$ (ZGG) (11 pav). Fotoluminescencijoje šios medžiagos junginys, 0,5 % koncentracijos trivalentis chromas Cr^{3+} , yra palankus kietųjų medžiagų liuminescencijos centras dėl siaurajuostės emisijos (paprastai ~ 700 nm), kuri yra priskiriama dėl uždraustojo šuolio ${}^2\text{E} \rightarrow 4\text{A}_2$ perėjimo arba dėl plačiąjuostės emisijos (650 – 1,600 nm) leidžiamo šuolio ${}^4\text{T}_2 \rightarrow 4\text{A}_2$ perėjimo, stipriai priklausančio nuo aplinkos, priimančiosios gardelės kristalo lauką (Struve *et al.* 1985). Tiriamoji cinko galio germanato chromo medžiaga yra susintetinta iš oksidų ZnO , Ga_2O_3 , GeO_2 zolio-gelio metodu (reagentų preliminarūs kiekiai nurodyti 2 lentelėje), skirtų gaminti kietoms medžiagoms.



11 pav. Tiriamo $\text{Zn}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_2\text{O}_{10}:0,5\%\text{Cr}^{3+}$
bandinio gabaliukai Petri lėkštelėje

2 lentelė. Reagentų kiekiai

ZnO	Ga_2O_3	GeO_2	Cr_2O_3
3,8104 g	8,7757 g	4,8966 g	0,4385 g

(Šaltinis: Zanini *et al.* 2015)

2 lentelėje nurodyti oksidų junginiai buvo sutrinti ir vėliau 2 val. kaitinti ore, esant $\sim 900^\circ\text{C}$ temperatūrai. Sukepinta medžiaga vėl sutrinta iki tinkamos sintetinimui. Dalis paruoštų miltelių supresuoti į 15 mm skersmens tabletes, naudojant 15 t hidraulinę presą.

Diskas vėl kaitintas $1200^\circ\text{C} - 1400^\circ\text{C}$ temperatūroje, 2 valandas. Susintetinus medžiagą ir sumaišius su polietano-akrilo laku (Pan 2001), galutinai suformuotos fotoluminescencinės medžiagos tabletės yra naudojamas tyrimo metu. Šios medžiagos bandinys buvo pasirinktas dėl savo fizikinių savybių, leidžiančių ilgai ir pastoviai liuminescensuoti ir po nutraukto sužadinimo. Fosforo kristalas, pasak autoriaus J. Z. Bunzli (2005), gali švytėti iki 360 val. Tyrėjai iš Miunsterio mokslo universiteto chemijos fakulteto Vokietijoje pateikia tokias optinius $Zn_3Ga_2Ge_2O_{10}:0,5\%\text{Cr}^{3+}$ medžiagos parametrus (3 lentelė):

3 lentelė. Optiniai $Zn_3Ga_2Ge_2O_{10}:0,5\%\text{Cr}^{3+}$ medžiagos parametrai

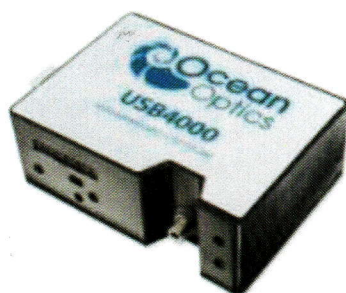
Optiniai parametrai	vertės
Sužadinimo maksimumas (699 nm em)	413 nm ($\sim 3,0$ eV), 564 ($\sim 2,2$ eV)
Emisijos maksimumas (450nm sužad.)	699 nm ($\sim 1,8$ eV)
Liumenų ekvivalentas	5 lm/W

(Šaltinis: Münster University of Applied Sciences 2016)

Eksperimento metu bandinys buvo šaldomas skystu azotu. Azoto virimo temperatūra 78 K (-195°C) (Gaschema 2010). Šiame tyrime jis naudojamas, nes jo fizikinės savybės leidžia greitai užšaldyti bandinį.

2.2. Fotoluminescencijos spektro tyrimas

Atliekant spektro analizės tyrimą buvo naudojamas „Ocean Optic“ spektrometras (12 pav.). Šio spektrometro techninės charakteristikos pateikiamos 4 lentelėje.



12 pav. „Ocean Optics“ spektrometras

(Šaltinis: „Ocean Optics“ 2016)

4 lentelė. „Ocean Optics“ spektrometro techninės charakteristikos

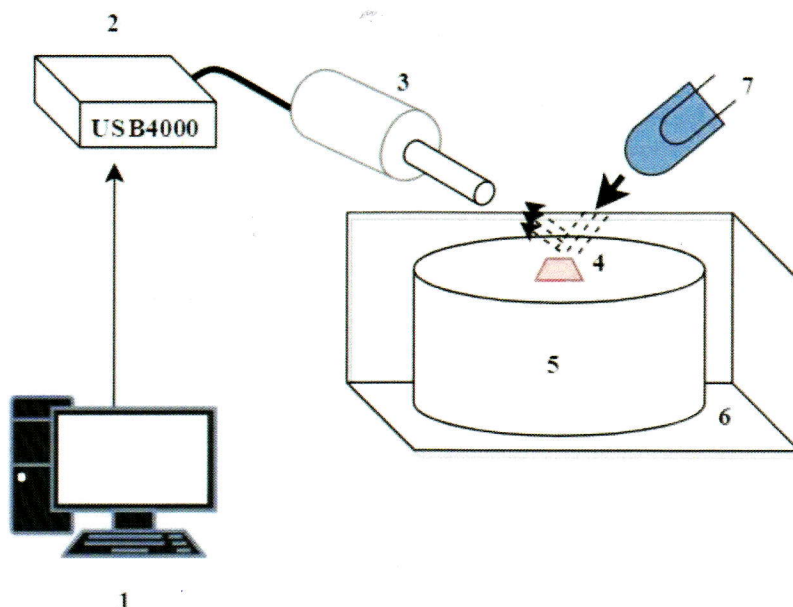
	USB4000-UV-VIS
Bangos ilgių diapazonas	200 – 850 nm
Jautrumas	3.8 ms – 10 s
Optinė rezoliucija	1.5-2.3 nm FWHM
Matmenys, svoris	89.1 mm x 63.3 mm x 34.4 mm, 190 g

(Šaltinis: „Ocean Optics“ 2016)

Matavimo rezultatai gauti naudojant „Spectra Suite“ programą ir modeliuojami kompiuterine programa „OriginPro8“ – braižomi grafikai, diagramos, įvertinamos charakteringosios trukmių vertės, kurios yra gaunamos ilgąsytį fosforo bandinį tiriant trijose skirtingose sąlygose:

1. Bandinys tiriamas kambario temperatūros aplinkoje.
2. Tiriamasis bandinys sušaldomas skystu azotu ir apšviečiamas šviesos spinduliuote.
3. Bandinys po sušaldymo atšildomas ir sužadinas šviesos spinduliuote.

Fotoluminescencijos savybių tyrimo metu, žemos temperatūros rezervuare, tiriamasis $\text{Zn}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_2\text{O}_{10}:0,5\%\text{Cr}^{3+}$ fosforo bandinys buvo padėtas ant šilumai laidaus pagrindo, kuris buvo panardintas į sniegą rezervuare, taip leidžiant išlaikyti 0 °C aplinkos temperatūrą ir tiriamojo bandinio temperatūros sumažėjimą nuo 22 °C iki 11 °C (matavimo schema pavaizduota 13 pav.).



13 pav. $\text{Zn}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_2\text{O}_{10}:0,5\%\text{Cr}^{3+}$ fosforo fotoluminescencijos spektro tyrimo matavimo schema: 1 – kompiuteris, 2 – „Ocean Optics“ spektrometras, 3 – spektrometro zondas, 4 – $\text{Zn}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_2\text{O}_{10}:0,5\%\text{Cr}^{3+}$ fosforo bandinys, esantis ant šilumai laidaus (žalvarinio) pagrindo 5, 6 - skysto azoto rezervuaras, 7 – diodas

Taip pat bandinys ant laidaus pagrindo buvo panardinamas į skystą azotą, lėmusi greitą bandinio atšalimą iki $-117\text{ }^{\circ}\text{C}$. Šios vertės nurodytos 5 lentelėje.

5 lentelė. Temperatūrų lentelė

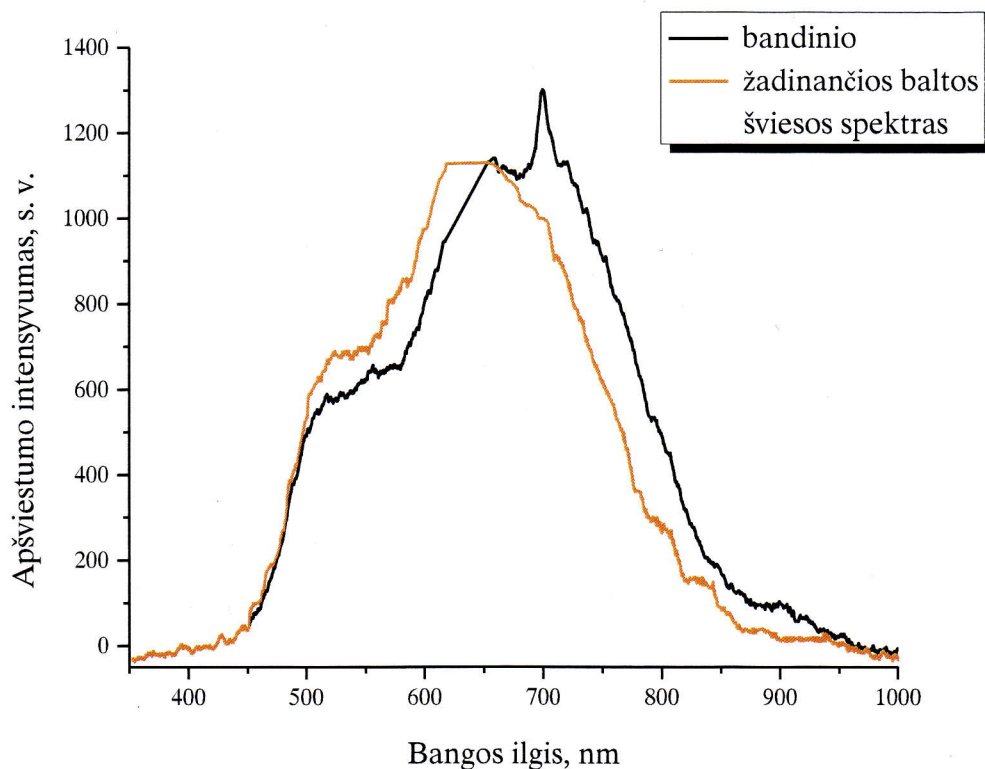
<i>Tiriamasis objektas</i>	Rezervuaro temperatūra	Bandinio temperatūra
<i>mat. vnt.</i>	$^{\circ}\text{C}$	$^{\circ}\text{C}$
1.	22	22
2.	0	11
3.	-193	-117

Tiriamąo fosforo temperatūra buvo matuojama naudojant termoporą (varis – konstantanas), kuri pasirinkta dėl to, kad gali būti naudojama dideliu tikslumu plačiame temperatūrų intervale.

3. DARBO TYRIMO REZULTATAI IR ANALIZĖ

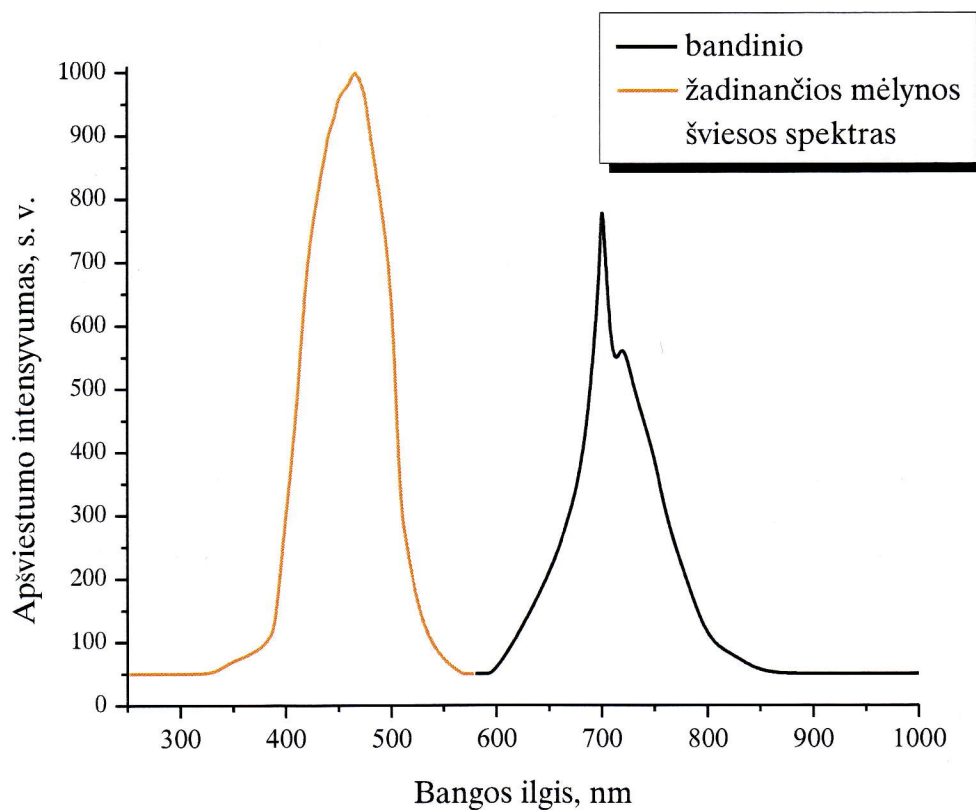
3.1. $\text{Zn}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_2\text{O}_{10}:0,5\%\text{Cr}^{3+}$ fosforo fotoluminescencijos spektras

Liuminescencijos spektras buvo matuojamas apšviečiant $\text{Zn}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_2\text{O}_{10}:0,5\%\text{Cr}^{3+}$ bandinį dviejų skirtingų šviesos spalvų diodais: baltos ir mėlynos („Opto Supply“, 20 mA, 3,5 V, Ø3 mm) kambario temperatūroje. Grafikuose, esančiuose 14 pav. ir 15 pav., pavaizduotos „Ocean Optics“ USB4000 spektrometro užfiksuotos tiriamojo bandinio sužadinimo ir emisijos spektrų kreivės. 14 pav. grafikas buvo gautas bandinį apšviečiant baltos šviesos diodu. Šiame grafike oranžinė linija pažymėta gautoji diodo šviesos spektro kreivė, juoda – bandinio spinduliuotės kreivė. Iš 14 pav. matyti, kad bandinio apšviečiamos šviesos bangos ilgio maksimumas yra 655 nm. Kai bandinys yra apšviečiamas 655 nm, maksimaliu šviesos bangos ilgiu, buvo gauta plati tiriamojo fosforo bandinio emisijos juosta, pasislinkusi į ilgujų bangų pusę. Šios spinduliuotės intensyvumas buvo didžiausias esant 700 nm emisijos spektro bangos ilgiui. Taip pat šiame grafike pastebimos kitos 2 nedidelės spinduliuotės smailės (jų vertės ~ 520 nm ir 670 nm), kurios galėjo būti tiesiogiai patenkančios išbarstytos šviesos atspindžiai, nuo paviršių atsispindėjusi ir užfiksuota šviesa.



14 pav. Baltos spalvos šviesos ruožo diodo ir $\text{Zn}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_2\text{O}_{10}:0,5\%\text{Cr}^{3+}$ ilgašvyčio fosforo bandinio spektrai

15 pav. grafike pavaizduoti duomenys buvo gauti $\text{Zn}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_2\text{O}_{10}:0,5\%\text{Cr}^{3+}$ fosforo bandinį apšviečiant mėlynos šviesos spalvos diodu. Kreivė, vaizduojanti duomenų pasiskirstymą po sužadinimo šviesa, yra oranžinės spalvos. Šviesos bangos ilgio maksimumas yra 466 nm. Juodos spalvos kreivė yra tiriamojo fosforo bandinio spinduliuotės spektras. Šis spektras parodė, kad tiriamojo fosforo spinduliuotė yra 600 – 830 nm ribose, o jo spinduliavimo intensyvumas buvo didžiausias esant 700 nm emisijos spektro bangos ilgiui. Ši maksimali vertė parodo, kad fosforo liuminescencijos spektras yra raudonos šviesos riboje. Tai priklauso nuo Cr^{3+} junginio koncentracijos (Katelnikovas 2012).

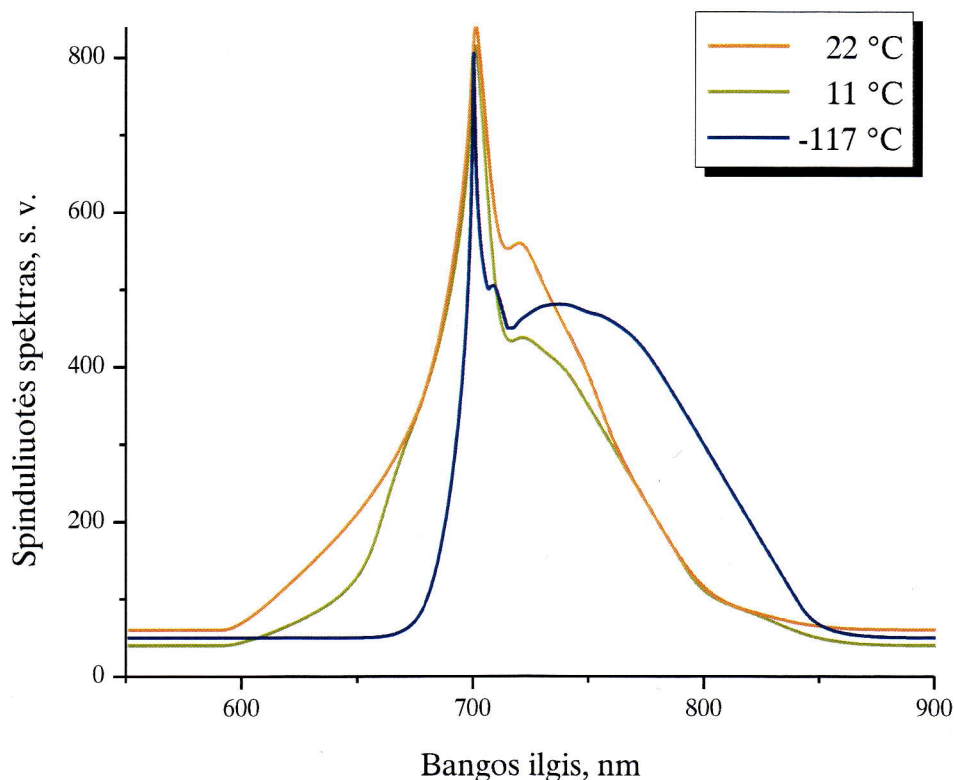


15 pav. Mėlynos spalvos šviesos ruožo diodo ir $\text{Zn}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_2\text{O}_{10}:0,5\%\text{Cr}^{3+}$ ilgašvyčio fosforo bandinio spektrai

Skirtingai nei 14 pav. grafike, 15 pav. pavaizduoti sužadinimo ir spinduliavimo spektrai yra siauresni, spektrų duomenų vertės fiksuotos, aiškiai apibrėžtos, jos nėra persidengusios, nėra papildomų spinduliuotės smailių, kurios gali atsirasti dėl fiksuojamos plataus baltos šviesos ultravioletinio spektro ruožo. Sužadinimas baltos šviesos diodu turi bendrą tendenciją skleisti daugiau šviesos. Toks spektro netolygumas gali sukelti papildomą paklaidą tiriant $\text{Zn}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_2\text{O}_{10}:0,5\%\text{Cr}^{3+}$ ilgašvytį fosforą. Todėl siekiant tolimesniame tyrime gauti kuo stabilesnes duomenų vertes ir tyrimo rezultatus, buvo panaudotas mėlynos spalvos šviesos diodas.

3.2. $\text{Zn}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_2\text{O}_{10}:0,5\%\text{Cr}^{3+}$ fosforo fotoluminescencijos spektras skirtingose temperatūrose

Grafike esančiame 16 pav. yra pavaizduoti gauti ilgašvyčio fosforo bandinio $\text{Zn}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_2\text{O}_{10}:0,5\%\text{Cr}^{3+}$ emisijos spektrai, esant skirtingoms bandinio temperatūroms.



16 pav. $\text{Zn}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_2\text{O}_{10}:0,5\%\text{Cr}^{3+}$ emisijos spektrų kreivės esant skirtingoms temperatūroms

Iš šio grafiko matyti, kad skirtingos bandinio temperatūros turi įtakos ilgašvyčio fosforo bandinio emisijos spektro kreivės formai, nes padidėja spinduliuotės smailių skaičius ir keičiasi emisijos juosta, bet spinduliuotės maksimumo bangos ilgis išlieka toks pat t. y. 700 nm. Žemoje temperatūroje (-117 °C) išmatavus emisijos spektrą matomas staigus kritimas ties 710 – 780 nm. Aukštesnėje temperatūroje (22 °C) – jo nėra. Šis reiškinys, kai spektras keičiasi, ilgesnių bangos ilgių srityje atsiranda papildoma plati linija („kupra“), yra aiškinamas energijos pernaša iš didesnės energijos emisijos juostos mažesnės energijos emisijos juostai. Aukštesnės temperatūros aplinkoje energijos pernašos efektyvumas didėja, todėl didesnės energijos emisijos juostos intensyvumas mažėja.

3.3. $\text{Zn}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_2\text{O}_{10}:0,5\%\text{Cr}^{3+}$ ilgašvyčio fosforo emisijos gesimo laikinės priklausomybės

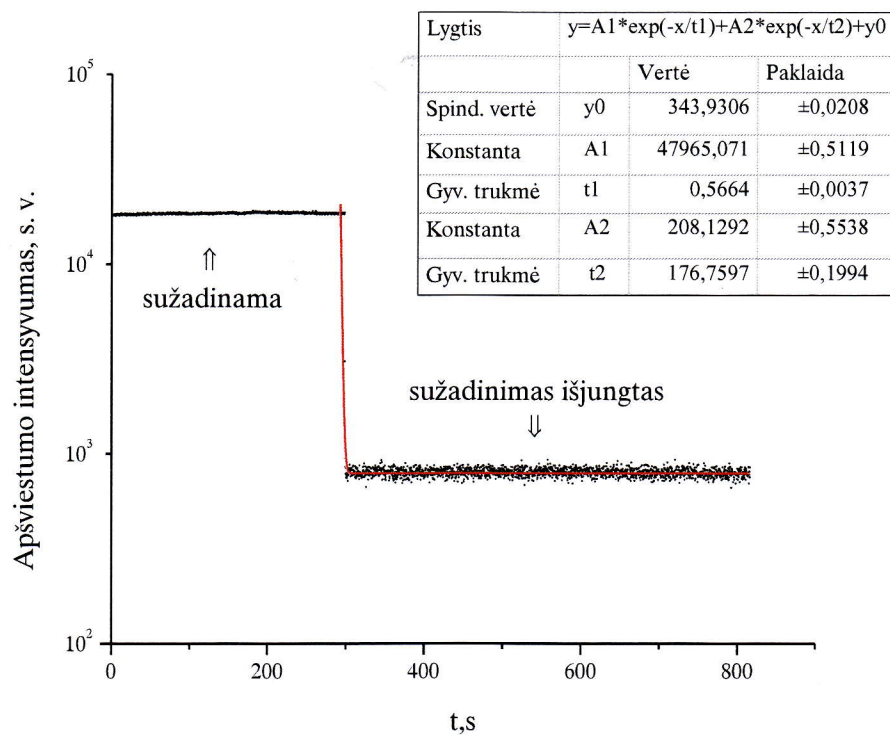
Nustatyti ilgašvyčio fosforo charakteringąsias emisijos gesimo laikų trukmes yra svarbu tam, kad būtų galima suprasti fosforo ilgo švytėjimo elgseną po sužadavimo. Šios tiriamojo bandinio gesimo laiko trukmės τ iš sužadavimo būsenos į pagrindinę būseną yra išmatuotos ir nustatytos pagal eksponentinės formulės sąryšį (3.1), spektrometro užfiksuotus duomenis ir „OriginPro8“ programa (Bhushan *et al.* 2016).

$$I(t) = I_0 + A_1 e^{-t/\tau_1} + A_2 e^{-t/\tau_2} \quad (3.1)$$

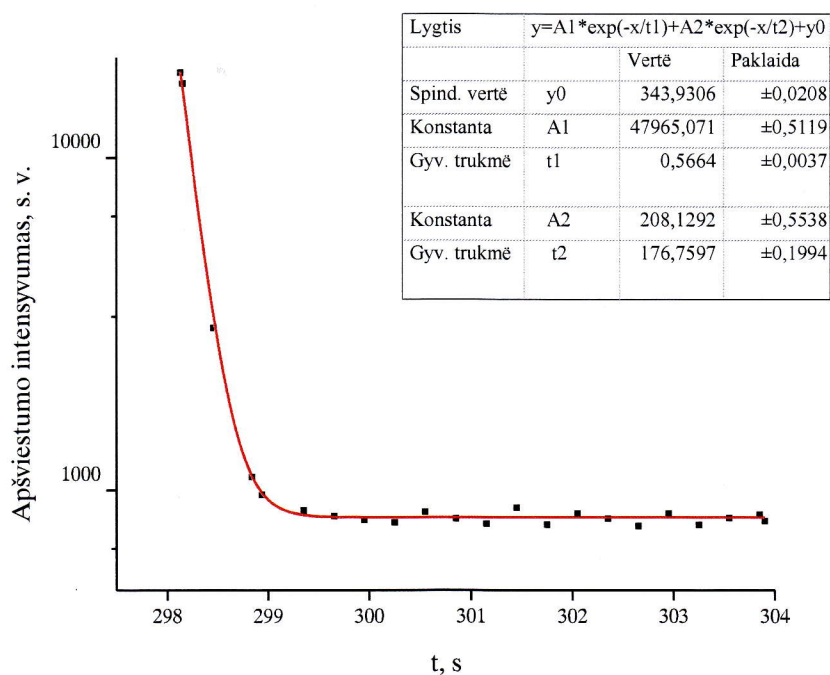
Čia I_0 – galutinė spinduliavimo vertė, $A_{1,2}$ – pradinės spinduliavimo vertės konstantos, t – laikas, τ_1 – pradinė, greitoji emisijos gesimo trukmė, τ_2 – uždelstoji emisijos gesimo trukmė.

Tyrimo metu buvo išmatuota ir diodo įtaka tiriamoms bandinio charakteringosioms laiko trukmėms. Diodo švytėjimo gesimo laiko vertė $\tau=0,027$ s. Ji, lyginant su gautais bandinio duomenimis, buvo 10 kartų mažesnė, todėl galima teigti, kad tiriamojo bandinio gautiems fosforo liuminescenciją apibūdinantiems duomenims ir rezultatams, programoje fiksuojant šviesos emisijos bangos ilgio maksimumą (700,13 nm), diodo švytėjimo laiko trukmė didesnės įtakos neturėjo.

17 pav. esančiame paveiksle yra pavaizduotas $\text{Zn}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_2\text{O}_{10}:0,5\%\text{Cr}^{3+}$ fosforo bandinio liuminescencijos intensyvumo pasiskirstymas laike, bandinį apšviečiant 466 nm ultravioletinės spinduliuotės ruožo mėlynos spalvos diodo šviesa 5 min ir išjungus šviesos šaltinį. „OriginPro8“ programa pagal eksponentę, aprašančią sužadintos būsenos gesimą (3.1), buvo sumodeliuota eksponentinė tapatinimo kreivė ir gautos tiriamojo bandinio charakteringosios spinduliuotės vertės. Šios vertės nurodytos 17 pav. interpo lentelėje. 18 pav. pavaizduotas padidinto mastelio 17 pav. esantis $\text{Zn}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_2\text{O}_{10}:0,5\%\text{Cr}^{3+}$ bandinio liuminescencijos intensyvumo pasiskirstymas laike.

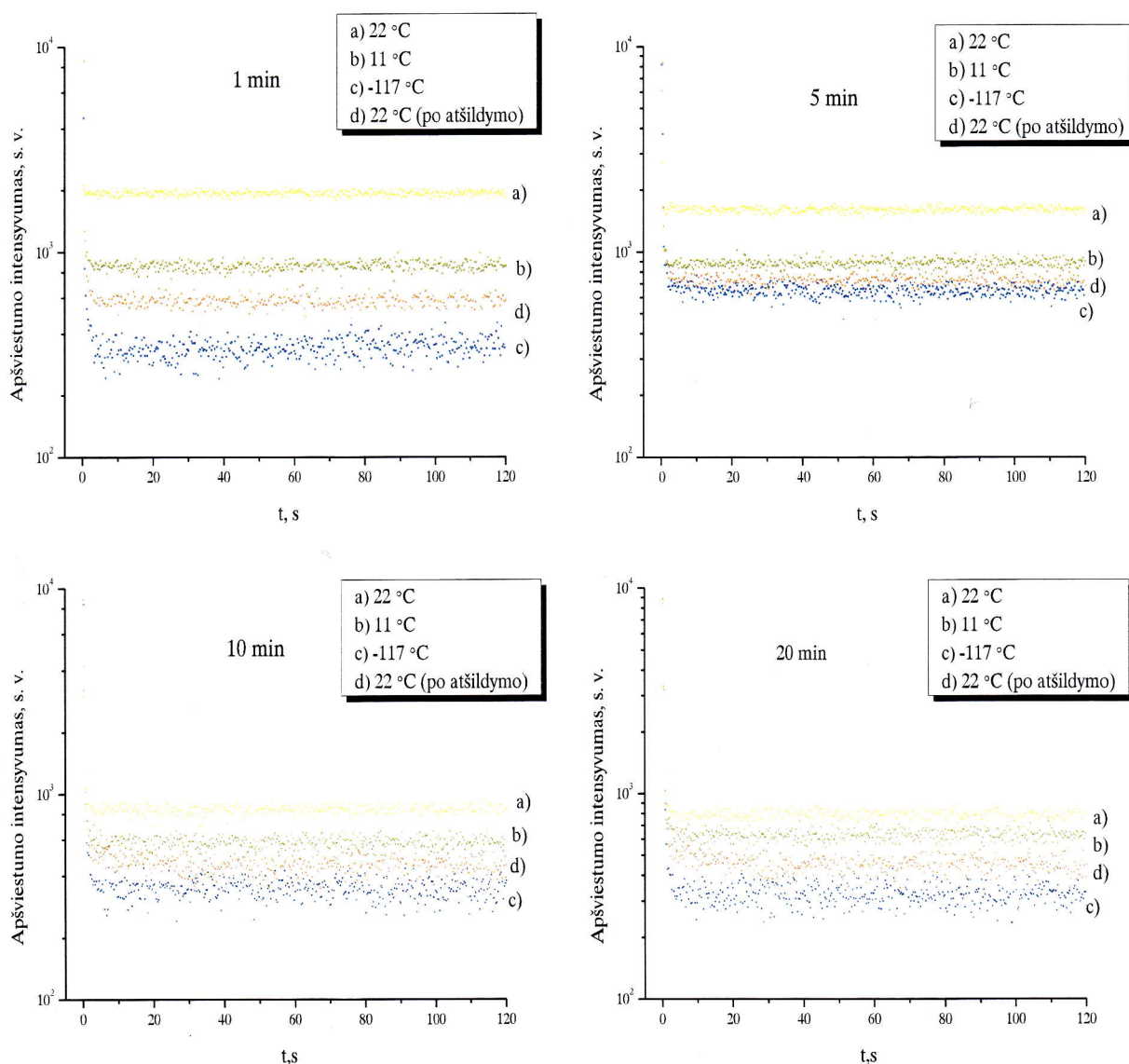


17 pav. Fotoluminescencijos gesimo trukmės priklausomybė po 5 min sužadinimo mėlynos spalvos diodo šviesa 22 °C temperatūros aplinkoje. Juodi taškai – matavimo rezultatai, raudona linija – „OriginPro8“ tapatinimo kreivė; intarpe – „OriginPro8“ pateikiami tapatinimo duomenys



18 pav. Padidinto mastelio fotoluminescencijos gesimo trukmės priklausomybė po 5 min sužadinimo šviesa 22 °C temperatūros aplinkoje. Juodi taškai – matavimo rezultatai, raudona linija – „OriginPro8“ tapatinimo kreivė

Tokiu būdu buvo tiriami bandinio emisijos laiko trukmių pokyčiai, jį apšviečiant skirtingomis laiko trukmėmis, ilgąsiai fosforo bandiniui esant skirtingose temperatūrose. Tiriamojo bandinio sužadinimo laiko trukmės: 1 min, 5 min, 10 min ir 20 min. 19 pav. esančiuose grafikuose yra pavaizduotos gautos švytėjimo intensyvumo gesimo laikinės priklausomybės. Matyti, kad liuminescencijos emisijos duomenų pasiskirstymas yra artimas bandiniui esant prieš šaldymą kambario temperatūroje, nepriklausomai nuo švitinimo trukmės. Tačiau žemėjant bandinio temperatūrai, ilgalaikio švytėjimo santykinis intensyvumas mažėja. Tai paaiškinama didesniu šviesos energijos sukaupimu fosfore, esant žemesnei temperatūrai.



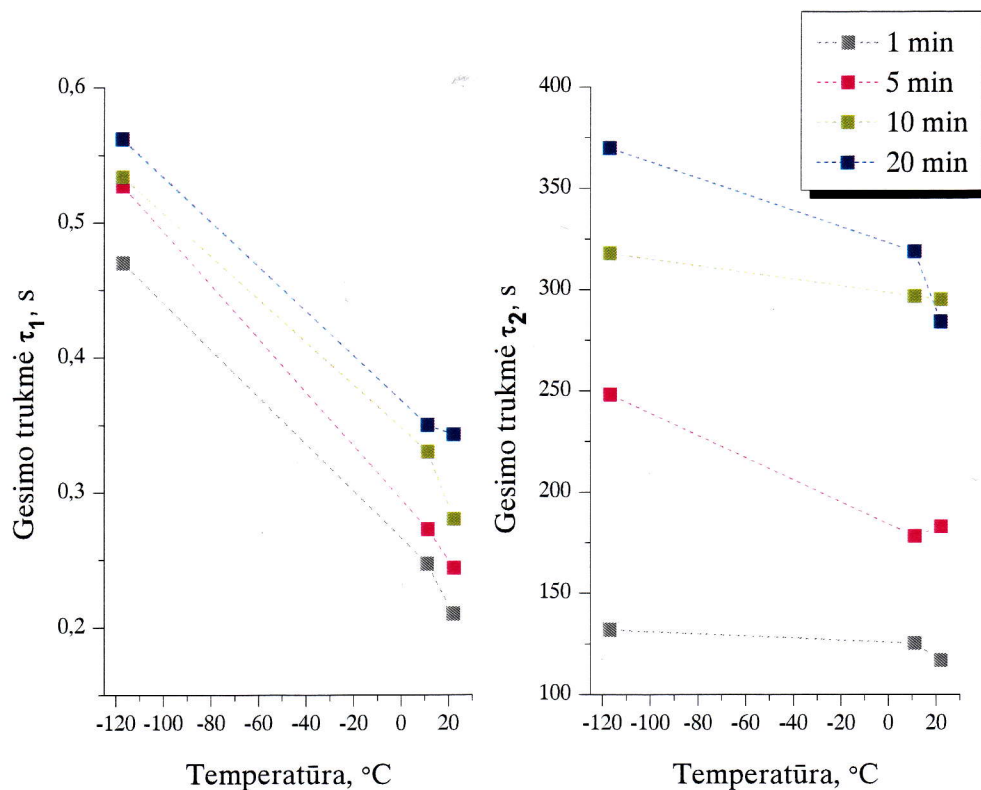
19 pav. Fotoliuminescencijos gesimo trukmių priklausomybės po skirtingų trukmių sužadinimo skirtingose temperatūrose

6-oje lentelėje nurodytos τ_1 ir τ_2 fosforo švytėjimo gesimo laiko trukmės, charakterizuojančios $\text{Zn}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_2\text{O}_{10}:0,5\%\text{Cr}^{3+}$ fosforo bandinio švytėjimo elgseną po sužadinimo. Charakteringosios laiko vertės τ_1 , nurodo pradinį greitąją šviesos emisijos gesimą po sužadinimo, τ_2 – uždelstąją bandinio švytėjimą po sužadinimo. Taip pat, iš 6 lentelėje pateiktų duomenų matyti, kad esant skirtingoms temperatūrų sąlygoms – vertės yra skirtingos. Trukmės ilgėja šaldant tiriamąjį bandinį. Reiktų atkreipti dėmesį, jog po atšaldymo fosforą atšildžius, charakteringosios gesimo trukmės lieka ilgesnės, nei buvo prieš šaldymą. Taigi, atšaldžius fosforą galima sulėtinti juo sukauptos energijos emitavimą.

6 lentelė. $\text{Zn}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_2\text{O}_{10}:0,5\%\text{Cr}^{3+}$ bandinio švytėjimo gesimo laikų vertės

Nr.	Fosforo temperatūra	Apšvietimo trukmė	Gesimo trukmės, s	
			τ_1	τ_2
1.				
	22 °C	1min	0,210	116,848
	22 °C	5 min	0,244	182,903
	22 °C	10 min	0,280	292,185
	22 °C	20 min	0,343	313,169
2.				
	11 °C	1min	0,247	125,341
	11 °C	5 min	0,272	178,115
	11 °C	10 min	0,333	296,640
	11 °C	20 min	0,350	318,785
3.				
	-117 °C	1min	0,470	131,962
	-117 °C	5 min	0,527	248,149
	-117 °C	10 min	0,534	317,878
	-117 °C	20 min	0,562	369,978
4.	Po šaldymo			
	22 °C (nuo -117 °C)	1min	0,350	180,875
	22 °C (nuo -117 °C)	5 min	0,411	195,860
	22 °C (nuo -117 °C)	10 min	0,463	365,303
	22 °C (nuo -117 °C)	20 min	0,470	376,245

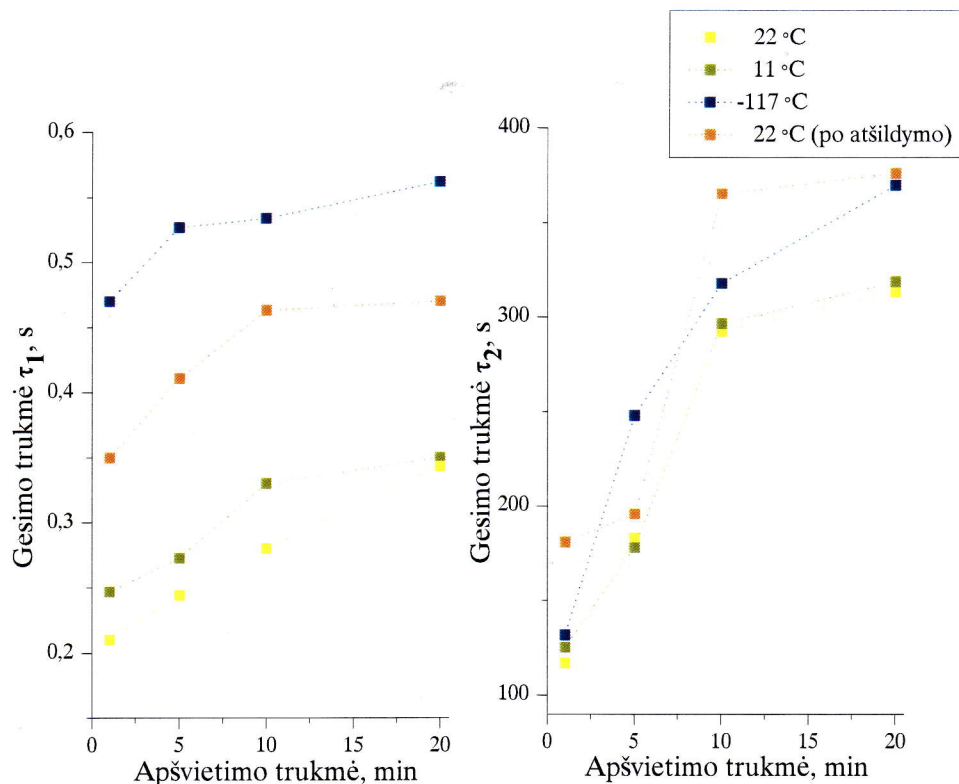
Šių laiko verčių priklausomybė nuo temperatūros pavaizduota 20 pav. 6 lentelėje matyti, kad pradinės greitojo gesimo trukmės τ_1 vertės padidėjo ~2 kartus bandinį šaldant, t.y jam pasiekus -117 °C, atitinkamai jį sužadinant skirtingomis apšvietimo trukmėmis. $\text{Zn}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_2\text{O}_{10}:0,5\%\text{Cr}^{3+}$ bandiniui atšilus iki kambario temperatūros po atšaldymo, gesimo trukmės τ_1 taip pat pakito. Jos tapo šiek tiek mažesnės, lyginant su gautomis esant -117 °C temperatūrai, tačiau išlieka ilgesnės negu τ_1 vertės gautos iki šaldymo (22 °C).



20 pav. Gesimo trukmių τ_1 ir τ_2 priklausomybės nuo temperatūros

Toks pirminio, greitojo gesimo τ_1 sumažėjimas padidėjant temperatūrai greičiausiai atsiranda dėl padidėjusios tikimybės sužadintam krūvininkui nukeliauti į defektą. Uždelstoji ilgoji gesimo trukmė τ_2 išlieka tolygiai didėjanti viso tyrimo metu, tiriant bandinį visomis skirtingomis sąlygomis, ilginant sužadinimo trukmes 1, 5, 10 bei 20 min.

21 pav. esančiame paveiksle yra pateiktos gesimo trukmių τ_1 ir τ_2 priklausomybės nuo apšvietimo trukmės skirtingos temperatūros aplinkose. Jame matyti, kad pradinė, greitoji emisijos gesimo trukmė τ_1 ir uždelstoji emisijos gesimo trukmė τ_2 yra ilgesnės, ilginant $\text{Zn}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_2\text{O}_{10}:0,5\%\text{Cr}^{3+}$ fosforo emisijos sužadinimo trukmes, skirtingų temperatūrų aplinkose: tiek kambario temperatūroje 22°C, tiek ir fosforą šaldant 11°C ir -117 °C bei jam atgavus pradinę temperatūrą po atšildymo.



21 pav. Gesimo trukmių τ_1 ir τ_2 priklausomybės nuo apšvietimo trukmės

Taigi, yra svarbios dvi ypatybės. Pirma, mažėjant fosforo temperatūrai (žemiau kambario temperatūros), tiek τ_1 , tiek ir τ_2 vertės didėja, t.y. fosforas vis lėčiau išspinduliuoja sužadinimo metu sukauptą energiją. Antra, ilgėjant sužadinimo trukmei, fosforas sukaupia daugiau energijos, o vėliau ją išspinduliuoja vis ilgesnį laiko tarpą (su vis didesnėmis τ_1 ir τ_2 vertėmis).

3.4. Apibendrinimas

Pagal gautus rezultatus galima teigti, kad bandinio švytėjimo metu jo temperatūra turi didelės įtakos fosforo švytėjimo savybėms. Taip pat matyti, kad apšvietus tiriamąjį $\text{Zn}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_2\text{O}_{10}:0,5\% \text{Cr}^{3+}$ ilgašvyčio fosforo bandinį 466 nm bangos ilgio spinduliuote, jo švytėjimo trukmei turi įtakos pati fosforo temperatūra, kuri matomai aktyvuoja gardelės fononus bei keičia krūvio mobilumą. Todėl emisijos gesimo laiko trukmės yra skirtingos skirtingų temperatūrų aplinkoje. Žemesnėse temperatūroje (-117 °C) pradinė šviesos išeiga (greitoji gesimo dalis) yra ilgesnė negu 22 °C, 11 °C temperatūros aplinkose. Uždelstosios luminescencijos gesimo trukmė τ_2 (ilgasis pošvytis po sužadinimo) trunka ilgiau, net ir atšildžius bandinį po sušaldymo azotu (nuo -117 °C iki 11 °C). Tokie rezultatai greičiausiai priklauso nuo greito rekombinacijos proceso ir temperatūros nuokryčio įtakos elektronų išlaisvinimo iš pagavimo centrų charakteristikoms.

IŠVADOS IR REKOMENDACIJOS

Išvados:

1. Ilgašvyčius fosforus, dėl savybių skleisti antrinę šviesą po sužadavimo nepriklausomai nuo aplinkos sąlygų, būtų galima pritaikyti kaip papildomą šviesos energijos šaltinį saulės energetikoje.
2. Temperatūra yra itin svarbus faktorius, lemiantis fosforo emisijos trukmę, spektrą ir intensyvumą.
3. $\text{Zn}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_2\text{O}_{10}:0,5\%\text{Cr}^{3+}$ fosforas emituoja raudonojoje regimojo spektro srityje (spinduliuotės maksimumas ties 700 nm), todėl jo spinduliuotė yra tinkama saulės energetikai, kadangi jo emituojamų fotonų energija yra didesnė už daugelio saulės elementams naudojamų puslaidininkių draudžiamosios energijos tarpą.
4. Tyrimo metu nustatytos dvi charakteringos liuminescencijos gesimo trukmės, sparčioji τ_1 (šimtų milisekundžių) ir lėtoji τ_2 (šimtų sekundžių).
5. Žeminant fosforo temperatūrą, tiek τ_1 , tiek ir τ_2 vertės ilgėja, t.y. fosforas vis lėčiau emituoja sukauptą energiją.
6. Ilginant fosforo apšvitos laiką, tiek τ_1 , tiek ir τ_2 vertės ilgėja.
7. Po atšaldymo, fosforą atšildžius iki kambario temperatūros, tiek τ_1 tiek ir τ_2 vertės išlieka ilgesnės nei buvo iki šaldymo, t.y. fosforo šaldymas sulėtina juo sukauptos energijos emitavimą.
8. $\text{Zn}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_2\text{O}_{10}:0,5\%\text{Cr}^{3+}$ fosforo tendencija vis lėčiau emituoti sukauptą šviesos energiją žeminant jo temperatūrą bei ilginant apšvitos trukmę būtų tinkama šviesos energijos akumuliacijai, tačiau, antra vertus, jo charakteringosios emisijos trukmės yra labai trumpos lyginant su nakties periodu, o tai nedaro jo tinkama medžiaga saulės energetikoje.

Rekomendacijos:

1. Esant galimybei ištirti $\text{Zn}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_2\text{O}_{10}:0,5\%\text{Cr}^{3+}$ fosforo emisijos trukmes dar žemesnėse temperatūrose.
2. Ieškoti fosforų, kuriems būdingos ilgesnės (valandų eilės) charakteringos emisijos trukmės ir saulės energetikai tinkama emisijos spektro sritis.
3. Atlikti tyrimus siekiant nustatyti ilgašvyčių fosforų integravimo į ar kombinavimo su saulės elementais galimybes.

LITERATŪROS SĄRAŠAS

- Bhushan, P. K.; Tamboli, S.; Dhoble, N. S.; Sinha, A. K.; Singh, M. N.; Dhoble, S. J.; Swart, H.C. 2016. Efficient resonance energy transfer study from Ce^{3+} to Tb^{3+} in BaMgF_4 . *Materials Chemistry and Physics*. p. 1–12.
- Bingyan, Q.; Zhang, B.; Wang, L.; Rulong, Z.; Xiao, Ch. Z. 2015. Mechanistic study of the persistent luminescence of $\text{CaAl}_2\text{O}_4\text{:Eu,Nd}$. *ACS Publications. American chemical society*, p. 2195–2202.
- Botterman, J.; Smet, P.F. 2015. Persistent phosphor $\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{:Eu, Dy}$ in outdoor conditions: saved by the trap distribution. *Opt. Express*, p. A868–A881.
- Bunzli, J. C.; Pecharsky V. K. 2005. *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*. USA. p. 36–58.
- Canimoglu, A.; Ayvacikli, M.; Karabulut, Y.; Karali, T.; Can N. 2016. Visible to infrared low temperature photoluminescence of rare earth doped Bismuth Germanate Crystals. *International Journal of Radiation Applications and Instrumentation. Part A. Applied Radiation and Isotopes*. p. 86.
- Feng, L.; Yanjie, L.; Yafei, Ch.; Zhengwei, P. 2016. Divalent Nickel-Activated gallate based persistent phosphors in the short wave infrared. *Advanced Optical Materials*. p. 2.
- Gaschema. Azotas [Elektroninis išteklis] [Žiūrėta 2016 m. sausio 4 d.]. Prieiga per internetą: <http://www.gaschema.lt/azotas-2>.
- Katelnikovas, A. 2012. *Liuminescencinių medžiagų sintezė, charakterizavimas ir taikymas kietakūniams šviesos šaltiniams*. Daktaro disertacijos santrauka. Vilnius: Vilniaus universitetas.
- Kiveris, A. 2008. *Fononais stimuliuoto tuneliavimo vaidmuo puslaidininkių darinių elektriniam laidumui*. Habilitacijos procedūrai teikiamų mokslo darbų apžvalga. Vilnius: Vilniaus pedagoginio universiteto leidykla. p. 12–14.
- Kumar, A.; Kedawat, G.; Kumar, P.; Dwivedi, J. 2015. Sunlight activated $\text{Eu}^{2+}/\text{Dy}^{3+}$ doped SrAl_2O_4 water resistant phosphorescent layer for optical display and defence applications. *New Journal of Chemistry*. p. 1–10.
- Lin, Y.; Tang, Z.; Zhang, Z.; Wang, X.; Zhang, J. 2001. Preparation of a new long afterglow blue-emitting $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ -based photoluminescent phosphor. *Journal of Materials Science Letters* 20(16):1505-1506. p. 1505–1506.
- Matsuzawa, T.; Aoki, Y.; Takeuchi, N.; Murayama, Y. 2012. A new long phosphorescent phosphor with high brightness, $\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{:Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$. *Optical Society of America*. p. 6–8.

Münster University of Applied Sciences. Phosphor Information Leaflet. [Elektroninis išteklius] [Žiūrėta 2016 m. spalio 24 d.]. Prieiga per internetą: https://www.fh-muenster.de/ciw/downloads/personal/juestel/juestel/Phosphor_Information_leaflet_Ba2Si5N8-Eu_.pdf.

Ocean Optics. USB4000-UV-VIS [Elektroninis išteklius] [Žiūrėta 2016 m. spalio 24 d.]. Prieiga per internetą: <https://oceanoptics.com/product/usb4000-uv-vis>.

Pan, Zh.; Lu, Y.; Liu, F. 2011. Sunlight-activated long – persistent luminescence in the near – infrared from Cr^{3+} - doped zinc gallogermanates. *Nature Materials*. p. 58–63.

Poliakovas, A. 1986. *Įminta puslaidininkio mįslė*. Kaunas: Šviesa. p. 54–59.

Požėla, I.; Radvilačius, Č. 2008. *Fizika 2. Optika ir atomo fizika: mokomoji knyga*. Kaunas: Technologija. p. 110–112.

Shanker, V.; Haranath, D.; Swati, G. 2015. *Persistence mechanisms and applications of long afterglow phosphors*. Switzerland: Trans tech Publications. p. 69–94.

Struve, B.; Huber, G. 1985. The effect of the crystal field strength on the optical spectra of Cr^{3+} in gallium garnet laser crystal. *Appl. Phys. B* 36. p. 195–201.

Šliogerienė, S. 2013. *Reklamos gamybos technologija: Mokymo priemonė su praktinėmis užduotimis*. Klaipėda: Socialinių mokslų kolegija. p. 14.

Swart, H.C. 2013. *Compound luminescent semiconductors: Their properties and uses*. Bloemfontein, South Africa: University of the Free State. p. 73–85.

Zanini, T. S. 2015. *Estudo das propriedades ópticas de pós cerâmicos à base de $\text{Zn}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_2\text{O}_{10}$: $X\%$ Cr^{3+} ($X = 0 ; 0,5 ; 0,75 ; 1,0$)*. Guaratinguetá. p. 21–22.