

LATVIJAS UNIVERSITĀTE
FIZIKAS UN MATEMĀTIKAS FAKULTĀTE



Jurgis Grūbe

Luminiscences procesi ar Er^{3+} aktivētā

NaLaF_4

Promocijas darbs

Doktora grāda iegūšanai fizikas nozarē

Apakšnozare: cietvielu fizika

Rīga, 2015



EIROPAS SAVIENĪBA



LATVIJAS
UNIVERSITĀTE
ANNO 1919

IEGULDĪJUMS TAVĀ NĀKOTNĒ

Šis darbs izstrādāts ar Eiropas Sociālā fonda atbalstu projektā «Atbalsts doktora studijām Latvijas Universitātē».

Promocijas darbs izstrādāts Latvijas Universitātes Cietvielu fizikas institūtā laika posmā no 2010. gada līdz 2014. gadam.



Eiropas Sociālā fonda projekts "Atbalsts doktora studijām Latvijas Universitātē"
Nr.2009/0138/IDP/1.1.2.1.2./09/TPIA/VIAA/004

IEGULDĪJUMS TAVĀ NĀKOTNĒ

Darbs sastāv no ievada, trīs nodaļām, aizstāvamām tēzēm un literatūras saraksta.

Darba forma: disertācija fizikas nozarē, cietvielu fizikas apkašnozārē.

Darba zinātniskie vadītāji:

- Dr. habil. phys. Māris Sprīngis, vadošais pētnieks, Optiskās spektroskopijas laboratorijas vadītājs, Latvijas Universitātes Cietvielu fizikas institūts;
- Dr. phys. Anatolijs Šarakovskis, vadošais pētnieks, direktora vietnieks mācību darbā, Latvijas Universitātes Cietvielu fizikas institūts.

Darba recenzenti:

1. Dr. habil. phys. Donāts Millers, vadošais pētnieks, Latvijas Universitātes Cietvielu fizikas institūts;
2. Dr. habil. sc. ing. Jānis Grabis, vadošais pētnieks, Rīgas Tehniskās Universitātes Neorganiskās ķīmijas institūts;
3. Dr. phys. Marina Popova, profesore, laboratorijas vadītāja, Krievijas zinātņu akadēmijas Spektroskopijas institūts, Krievija.

Promocijas darba aizstāvēšana notiks Latvijas Universitātes Fizikas, astronomijas un mehānikas zinātņu nozares promocijas padomes atklātajā sēdē 2015. gada 17. aprīlī pulksten 13:00 Ķengaraga ielā 8, konferenču zālē.

Ar promocijas darbu un tā kopsavilkumu var iepazīties Latvijas Universitātes Bibliotēkā Rīgā, Raiņa bulv. 19.

LU Fizikas, astronomijas un mehānikas specializētās promocijas padomes priekšsēdētājs Dr. habil. phys. Linards Skuja
padomes sekretāre Laureta Buševica

© Latvijas Universitāte, 2015

© Jurgis Grūbe, 2015

Anotācija

Darbs ir veltīts ar Er^{3+} aktivēta NaLaF_4 materiāla spektroskopiskiem pētījumiem, kas ir perspektīvs materiāls augšup-pārveidotās luminiscences iegūšanai. Augšup-pārveidotajā luminiscencē fotonus ar mazāku enerģiju (parasti infrasarkanā starojuma) pārveido par fotoniem ar lielāku enerģiju (redzamo un ultravioleto starojumu).

$\text{NaLaF}_4:\text{Er}^{3+}$ luminiscences spektrā novēro Er^{3+} raksturīgās luminiscences joslas ar dominējošo zaļo luminiscences joslu (${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$, 540 nm). Palielinoties Er^{3+} koncentrācijai (0.1 – 10 mol%), zaļai luminiscences joslai novēro koncentrācijas dzēšana, ko saista ar mijiedarbības procesiem starp Er^{3+} .

Luminiscences spektru un kinētikas pētījumi parāda, ka augšup-pārveidoto zaļo luminiscenci ierosina divi procesi: ierosinātā stāvokļa absorbcija un enerģijas pārdeve. Šo procesu ieguldījums zaļās augšup-pārveidotās luminiscences ierosināšanā ir atkarīgs no ierosmes starojuma viļņa garuma.

Luminiscences spektru un spektru kinētiku mērījumi ar dažādiem ierosmes starojuma viļņa garumiem (482 – 490 nm) zemajās temperatūrās (15 K) apstiprina, ka Er^{3+} var iebūvēties vairākās neekvivalentās vietās NaLaF_4 kristāliskajā struktūrā un starp Er^{3+} šajās vietās notiek enerģijas pārdeve. Augšup-pārveidotās luminiscences spektrs zemajā temperatūrā (15 K) un istabas temperatūrā (300 K) ir superpozīcija no Er^{3+} luminiscences spektriem, kuri rodas Er^{3+} atrodoties dažādās pozīcijās NaLaF_4 kristāliskajā struktūrā.

No spektroskopiskajiem mērījumiem, kas veikti dažādās temperatūrās (15 – 300 K), var secināt, ka Er^{3+} mijiedarbības procesos, kas izsauc zaļās luminiscences koncentrācijas dzēšanu, bez ${}^4\text{S}_{3/2}$ stāvokļa ir iesaistīts arī tuvu esošais ${}^2\text{H}_{11/2}$ stāvoklis.

Atslēgvārdi: luminiscence, augšup-pārveidotā luminiscence, NaLaF_4 , luminiscences spektru kinētikas, vietas jutīgā spektroskopija.

Anotation

This Thesis is dedicated to the spectroscopic studies of Er^{3+} doped NaLaF_4 , which is a promising material for obtaining up-conversion luminescence. During the process of up-conversion, the photons with lower energy (usually – infrared radiation) are converted to the photons with higher energy (visible and ultraviolet radiation).

In the $\text{NaLaF}_4:\text{Er}^{3+}$ luminescence spectrum, Er^{3+} characteristic luminescence bands with a dominant green luminescence band ($^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$, 540 nm) can be observed. As Er^{3+} concentration increases (0.1 – 10 mol%), concentration quenching is observed for the green luminescence band, which is associated with interaction processes between Er^{3+} .

The studies of luminescence spectra and kinetics show that up-conversion luminescence is excited by two processes: excited state absorption and energy transfer. The contribution of these processes to the excitation of green up-conversion luminescence depends on the excitation wavelength.

Analysis of the measured luminescence spectra and luminescence decay kinetics at different excitation wavelengths (482 – 490 nm) at low temperatures (15 K) confirm that Er^{3+} can incorporate into several non-equivalent sites in crystal structure of NaLaF_4 . It is shown that energy transfer occurs between Er^{3+} located in non-equivalent sites. Up-conversion luminescence spectrum is a superposition of Er^{3+} luminescence spectra appearing as Er^{3+} occupies different positions at the crystalline structure of NaLaF_4 .

Spectroscopic data obtained at different temperatures (15 – 300 K) allow to conclude that apart from $^4\text{S}_{3/2}$ state, an adjacent $^2\text{H}_{11/2}$ state is also involved in Er^{3+} interaction processes leading to the concentration quenching for the green luminescence.

Key words: luminescence, up-conversion luminescence, NaLaF_4 , time resolved spectroscopy, site-selective spectroscopy.

Satura rādītājs

Anotācija.....	4
Anotation.....	5
Attēlu saraksts.....	8
Tabulu saraksts.....	12
1 Ievads.....	13
1.1 Motivācija.....	13
1.2 Darba mērķis un darba uzdevumi.....	16
1.3 Darba novitāte.....	16
1.4 Autora ieguldījums.....	16
2 Teorijas sadaļa.....	17
2.1 Optiskās pārejas.....	17
2.2 Luminiscences dzišanas kinētika.....	18
2.3 Retzemju elementi, Er^{3+}	19
2.3.1 Retzemju elementu mijiedarbība ar kristālisko lauku.....	21
2.3.2 Mijiedarbība ar materiālu un bezizstarojuma pārejas varbūtība.....	22
2.3.3 Trīsvertīgs erbija jons (Er^{3+}).....	25
2.4 Aktivatoru jonu savstarpējā mijiedarbība.....	27
2.4.1 Tiesā relaksācija, D-A mijiedarbība.....	28
2.4.2 Ātrā migrācija.....	29
2.4.3 Migrācijas limitētā relaksācija.....	30
2.5 Anti Stoksa procesi un augšup-pārveidotā luminiscence.....	30
2.6 Augšup-pārveidotās luminiscences kinētikas.....	33
2.7 NaLaF_4	37
3 Eksperimentālās metodes.....	39
3.1 Paraugu sintēze.....	39
3.2 Struktūras analīze.....	40
3.3 Morfoloģiskā analīze.....	40
3.4 Luminiscences spektru reģistrēšana.....	41
3.5 Luminiscences ierosmes spektru reģistrēšana.....	41
3.6 Luminiscences kinētikas reģistrēšana.....	42
4 Rezultāti un to analīze.....	44
4.1 Sintezēto paraugu sastāvs un struktūra.....	44
4.1.1 Struktūranalīze.....	44
4.1.2 Morfoloģiskā analīze.....	45
4.2 Er^{3+} koncentrācijas ietekme uz Stoksa luminiscenci $\text{NaLaF}_4:\text{Er}^{3+}$	45

4.2.1	Secinājumi.....	51
4.3	Augšup-pārveidotā luminiscence NaLaF ₄ :Er ³⁺	51
4.3.1	Zaļā luminiscence (540 nm).....	52
4.3.2	Secinājumi.....	57
4.4	NaLaF ₄ :Er ³⁺ luminiscences spektri un spektru kinētikas zemajās temperatūrās (15 K)	58
4.4.1	Stoksa luminiscence	58
4.4.2	Augšup-pārveidotā luminiscence	67
4.4.3	Secinājumi.....	69
4.5	NaLaF ₄ :Er ³⁺ luminiscences spektru un spektru kinētikas mērījumi dažādās temperatūrās (15 – 300 K)	70
4.5.1	Izmaiņas zaļās luminiscences spektros un spektru kinētikas līknēs	70
4.5.2	Zaļās luminiscences kinētikas analīze	73
4.5.3	Secinājumi.....	79
5	Aizstāvamās tēzes	80
6	Izmantotā literatūra	81
7	Autora publikāciju saraksts.....	88
8	Dalība konferencēs.....	90
8.1	Starptautiska mēroga konferences:.....	90
8.2	Vietējās konferences vai kongresi:.....	91
9	Pateicības	93

Attēlu saraksts

2.1. att. Optiskās pārejas 2 enerģijas līmeņu sistēmā: a) ierosmes starojuma absorbcija, b) spontānā emisija, c) inducētā emisija.....	17
2.2 att. Dieke diagramma, kas attēlo trīsvērtīgu retzemju jonu enerģijas līmeņu novietojumu [16]	20
2.3. att. Enerģijas līmeņu sašķelšanās dažādu mijiedarbību iespaidā. n – raksturo Štarka apakšjoslu skaitu, kas rodas kristāliskā lauka sašķelšanās dēļ [36].....	21
2.4. att. Starojuma (W_R) un bezizstarojuma (W_{NR}) pārejas 2 enerģijas līmeņu starpā.....	22
2.5. att. Bezizstarojuma pārejas varbūtība atkarībā no enerģijas starpības starp ierosināto stāvokli un nākamo stāvokli ar mazāku enerģiju materiālos ar dažādām fononu enerģijām. Leģendas aprakstā ir norādītas attiecīgo materiālu fononu enerģijas (iekavās) [38, 40]	24
2.6. att. Er^{3+} līmeņu shēma $LaCl_3$ [42]	26
2.7. att. Kross-relaksācijas shēma mijiedarbojoties diviem aktivatoru joniem	29
2.8. att. Dažādi anti Stoksa procesi: a) otrās harmonikas ģenerācija, b) divu fononu absorbcija, c) ierosinātā stāvokļa absorbcija, d) enerģijas pārdeve divu aktivatoru jonu starpā, e) enerģijas pārdeve trīs aktivatoru jonu starpā, f) kooperatīvā ierosme, g) kooperatīvā luminiscence	31
2.9. att. Enerģijas relaksācijas mehānismi ar atbilstošajām luminiscences kinētikas līknēm: a) ierosinātā stāvokļa absorbcija, b) enerģijas pārdeves process.....	34
2.10. att. Enerģijas pārdeves process starp 2 joniem, W_{10} – pārejas varbūtība no $E1$ pamatstāvoklī $E0$, k_T – enerģijas pārdeves varbūtība, W_{21} - pārejas varbūtība no $E2$ uz $E1$, W_{20} - pārejas varbūtība no $E2$ pamatstāvoklī $E0$	35
2.11. att. Eksperimentāli novērojamās augšup-pārveidotās luminiscences kinētikas (nepārtrauktā līnija), ierosinātā stāvokļa absorbcija un enerģijas pārdeves process (zilā pārtrauktā līnija)	36
2.12. att. $NaLaF_4$ Ramana spektrs. Fononu efektīvā enerģija ir $\sim 290\text{ cm}^{-1}$	37
2.13. att. $NaLaF_4$ struktūra attēlota kā $Na_{1.5}La_{1.5}V_{Na}F_6$ kristāls $P\bar{6}$ grupā [68]	38
3.1. att. Eksperimentālā iekārta parauga karsēšanai fluora un argona atmosfērā	40
3.2. att. Eksperimentālās iekārtas shēma luminiscences spektru un kinētiku noteikšanai	41
3.3. att. Datorprogrammas saskarsne luminiscences ierosmes spektru analīzei. Augšējā kreisā stūrī ir parādīts luminiscences ierosmes spektrs (x-ass luminiscences viļņa garums, y-ass ierosmes starojuma viļņa garums), apakšējā kreisajā stūrī ierosmes spektrs pie dažādiem luminiscences viļņa garumiem, apakšējā labajā stūrī luminiscences spektri pie dažādiem ierosmes starojuma viļņa garumiem	42

3.4. att. Datorprogrammas saskarsne luminiscences spektru kinētiku analīzei. Labajā augšējā stūrī eksperimentāli iegūtais luminiscences spektra kinētikas (x-ass luminiscences viļņa garums, y-ass laiks), apakšējā kreisajā stūrī luminiscences kinētikas dažādiem luminiscences viļņa garumiem, apakšējā labajā stūrī luminiscences spektri attēloti dažādos laika momentos luminiscences kinētikā.....	43
4.1. att. Rentgendifrakcijas aina NaLaF ₄ paraugam ar dažādām Er ³⁺ koncentrācijām. Ielaidumā ir detalizētāk parādīta difrakcijas maksimumu nobīde.....	44
4.2. att. NaLaF ₄ :Er ³⁺ (2 mol%) SEM attēls	45
4.3. att. Luminiscences spektrs NaLaF ₄ aktivēts ar 0.2 un 10 mol% Er ³⁺ , ierosinot ar 489 nm.....	46
4.4. att. Er ³⁺ enerģijas līmeņu shēma ar eksperimentāli novērojamajām optiskajām pārejām. 46	
4.5. att. Luminiscences joslu intensitātes atkarība no Er ³⁺ koncentrācijas (dubultlogaritmiskajā skalā). Zilā līnija attēlo luminiscences intensitāti, kurai vajadzētu būt proporcionālai aktivatoru jonu koncentrācijai, ja nenotiek aktivatoru jonu savstarpējā mijiedarbība	47
4.6. att. Iespējamie kross-relaksācijas procesi Er ³⁺ : bultiņa ar trekno līniju – starojuma pāreja (luminiscence), bultiņa ar pārtraukto līniju– enerģijas pārdeves process, bultiņa ar punktēto līniju – bezizstarojuma pāreja.....	48
4.7. att. Luminiscences kinētikas (puslogaritmiskajā mērogā) ⁴ F _{9/2} → ⁴ I _{15/2} (a) un ⁴ S _{3/2} → ⁴ I _{15/2} (b) optiskajām pārejām pie dažādām Er ³⁺ koncentrācijām. Ierosmes starojuma viļņa garums (a) 650 nm un (b) 520 nm.....	49
4.8. att. Augšup-pārveidotās luminiscences spektrs NaLaF ₄ :Er ³⁺ (2 mol%), ierosinot ar 981 nm impulsa lāzeru.....	51
4.9. att. Augšup-pārveidotās zaļās luminiscences (540 nm) kinētikas līknes NaLaF ₄ :Er ³⁺ (2 mol%), ierosinot ar dažādiem viļņa garumiem.....	52
4.10. att. Ierosinātā stāvokļa absorbcija un enerģijas pārdeves process Er ³⁺ enerģijas līmeņu shēmā, ierosinot ar 980 nm starojumu.....	53
4.11. att. Augšup-pārveidotās zaļās luminiscences spektrs NaLaF ₄ :Er ³⁺ (2 mol%), ierosinot ar dažādiem ierosmes starojuma viļņa garumiem.....	54
4.12. att. Enerģijas līmeņu shēma: a) ierosinātā stāvokļa absorbcija notiek, b) ierosinātā stāvokļa absorbcija nenotiek, jo pietrūkst ierosmes enerģija, c) enerģijas pārdeve ir iespējama	55
4.13. att. NaLaF ₄ :Er ³⁺ (2 mol%) augšup-pārveidotās luminiscences (pie 540 nm) ierosmes spektrs infrasarkanajā spektra apgabalā	56

4.14. att. Augšup-pārveidotās zaļās luminiscences (540 nm) kinētika NaLaF ₄ :Er ³⁺ (2 mol%), ierosinot ar 972 nm, kas sastāv no ierosinātā stāvokļa absorbcijas un enerģijas pārdeves procesiem.....	57
4.15. att. Luminiscences un tās ierosmes spektri NaLaF ₄ aktivētam ar 2 mol% Er ³⁺ , kas mērīti 15 K. Ierosme notiek ⁴ F _{7/2} stāvoklī un luminiscenci novēro pārejā ⁴ S _{3/2} → ⁴ I _{15/2}	59
4.16. att. NaLaF ₄ :Er ³⁺ (2 mol%) luminiscences (542.3 nm) ierosmes spektri, kas iegūti ierosinot dažādos Er ³⁺ stāvokļos: a) ⁴ F _{3/2} un ⁴ F _{5/2} , b) ⁴ F _{7/2} , c) ² H _{11/2} , d) ⁴ S _{3/2} . Mērījumi veikti 15 K	60
4.17. att. Luminiscences spektri NaLaF ₄ :Er ³⁺ (2 mol%) reģistrēti 15 K un ierosināti ar dažādiem ierosmes starojuma viļņa garumiem, kas atbilst pārejai ⁴ I _{15/2} → ⁴ F _{7/2} : a) platajā joslā ierosmes spektrā, b) Štarka apakšjoslās.....	60
4.18. att. NaLaF ₄ :Er ³⁺ (2 mol%) 3 dominējošie zaļās luminiscences spektri, ierosinot ar dažādiem ierosmes starojuma viļņa garumiem. Mērījumi veikti 15 K.....	61
4.19. att. NaLaF ₄ :Er ³⁺ (2 mol%) zaļās luminiscences kinētikas, ierosinot ar dažādiem ierosmes starojuma viļņa garumiem, kas atbilst atšķirīgām Er ³⁺ pozīcijām. Mērījumi veikti 15 K.....	62
4.20. att. NaLaF ₄ :Er ³⁺ (2 mol%) 3 dominējošie zaļās luminiscences spektri, kas iegūti no luminiscences kinētiku sākuma posma, ierosinot ar dažādiem ierosmes starojuma viļņa garumiem. Mērījumi veikti 15 K.....	64
4.21. att. Dažādo erbiju zaļās luminiscences spektru salīdzināšana NaLaF ₄ :Er ³⁺ (0.1 un 2 mol%). 2 mol% paraugam zaļās luminiscences spektrs iegūts no luminiscences kinētikas sākuma posma. Mērījumi veikti 15 K	65
4.22. att. NaLaF ₄ :Er ³⁺ (2 mol%) zaļās luminiscences spektri pie dažādiem ierosmes starojuma viļņa garumiem, mērīti 15 K. Ar simboliem ir atzīmēti luminiscences spektri, kas iegūti eksperimentāli, ar līniju attēlots modelētais luminiscences spektrs, kas modelēts no trīs Er ³⁺ pamatspektriem.....	65
4.23. att. Dažādo Er ³⁺ vietu ieguldījums (proporcionalitātes koeficients) eksperimentāli noteiktā luminiscences spektru veidošanā, pie dažādiem ierosmes starojuma viļņa garumiem	66
4.24. att. NaLaF ₄ :Er ³⁺ (2 mol%) zaļās augšup-pārveidotās luminiscences spektri pie dažādiem ierosmes starojuma viļņa garumiem, mērīti 15 K	67
4.25. att. NaLaF ₄ :Er ³⁺ (2 mol%) zaļās luminiscences spektra kinētika, ierosinot ar 972 nm. Mērīti 15 K. Kreisajā malā augšup-pārveidotās luminiscences kinētikas 544.4 nm (Er(1)) un 545.5 nm (Er(2)) luminiscences joslām.....	68

4.26. att. Er(1) un Er(2) zaļās augšup-pārveidotās luminiscences spektri NaLaF ₄ :Er ³⁺ (2 mol%), kas iegūti no dažādiem laika momentiem luminiscences kinētikā.....	69
4.27. att. NaLaF ₄ :Er ³⁺ (2 mol%) zaļās luminiscences spektru temperatūras atkarības, ierosinot Er ³⁺ dažādās pozīcijās (Er(1), Er(2) un Er(3)).....	71
4.28 att. NaLaF ₄ :Er ³⁺ (2 mol%) atšķirīgo erbiju jonu luminiscences ierosmes spektri uzņemti dažādās temperatūrās. Ierosmes spektri ir normēti.....	71
4.29. att. NaLaF ₄ :Er ³⁺ (2 mol%) zaļās luminiscences kinētikas pie 544.4 nm (Er(1)) un 545.5 nm (Er(2)), ierosinot ar 484.8 nm (Er(2)) dažādās temperatūrās	72
4.30. att. NaLaF ₄ :Er ³⁺ (2 mol%) zaļās luminiscences kinētikas pie a) 544.4 nm un b) 545.5 nm, ierosinot ar 484.8 nm (Er(2)) dažādās temperatūrās	73
4.31. att. NaLaF ₄ :Er ³⁺ (2 mol%) zaļās luminiscences (520 nm) spektri ierosinot ar 484.8 nm (Er(2)) dažādās temperatūrās.....	75
4.32. att. NaLaF ₄ :Er ³⁺ (0.1 mol%) zaļās luminiscences kinētikas pie a) 545.5 nm un b) 544.4 nm, ierosinot ar 484.8 nm (Er(2)) dažādās temperatūrās	76
4.33. att. Luminiscences spektri infrasarkanajā spektra apgabalā, ierosinot ar 484.8 nm (Er(2)) dažādās temperatūrās, NaLaF ₄ ar dažādām Er ³⁺ koncentrācijām.....	77
4.34 att. Papildināta kross-relaksācijas procesu shēma Er ³⁺ , iesaistot arī ierosināto ² H _{11/2} stāvokli: bultiņa ar trekno līniju – starojuma pāreja (luminiscence), bultiņa ar pārtraukto līniju– enerģijas pārdeves process, bultiņa ar punktēto līniju – bezizstarojuma pāreja	78

Tabulu saraksts

2.1. tabula Sašķelto Štarka apakšjoslu skaits n atkarībā no vietas simetrijas un J skaitļa [37]	22
2.2. tabula Er^{3+} līmeņu shēma LaCl_3 [42]. Viļņa garums ir norādīts jonu pārejai uz pamatstāvokli.....	26
2.3. tabula Dažādu anti Stoksa procesu efektivitāte [52]	33
2.4. tabula Informācija par NaLaF_4 kristalogrāfisko vietu apzīmējumiem un vietas simetriju	38
4.1. tabula Spektroskopiskie raksturlielumi Er^{3+} , kas atrodas dažādās NaLaF_4 kristāliskā režģa pozīcijās.....	61

1 Ievads

1.1 Motivācija

Augšup-pārveidotā luminiscences process, kurā ierosmes starojuma fotonus ar mazāku enerģiju (garāku viļņa garumu) pārveido par fotoniem ar lielāku enerģiju (īsāku viļņa garumu), ir piesaistījusi zinātnieku interesi jau vairākus gadus. Augšup-pārveidoto luminiscenci ir iespējams iegūt, ja pakāpeniski absorbē un uzkrāj ierosmes starojuma fotonu enerģija. 1959. gadā Bloembergs izteica hipotēzi, ka infrasarkano starojumu varētu detektēt izmantojot secīgu vairāku fotonu absorbciju vienā jonā [1]. Dažus gadus vēlāk 1966. gadā Auzels pirmo reizi novēroja augšup-pārveidoto luminiscenci un šo procesu saistīja ar ierosmes enerģijas pārdevi starp 2 aktivatora joniem [2]. Augšup-pārveidoto luminiscenci var izmantot dažādos praktiskos pielietojumos, piemēram, cietvielu lāzeros [3], temperatūras sensoros [4], baltās gaismas simulācijā [5], Saules bateriju efektivitātes uzlabošanā [6], bioloģiskajos marķieros [7], fotodinamiskajā terapijā [8], signāla pastiprināšanā optiskajās šķiedrās [9] kā arī citur.

Augšup-pārveidoto luminiscenci ir iespējams novērot dažāda veida materiālos, kuros atrodas piemaisījuma joni – aktivatora joni. Galvenais priekšnosacījums šiem aktivatora joniem ir vairāki ekvidistanciāli reāli enerģijas līmeņi un šim nosacījumam atbilst vairums retzemju elementu, jo to enerģijas līmeņu shēma sastāv no vairākiem diskrētiem enerģijas līmeņiem, starp kuriem ir vienāda enerģijas starpība. **Perspektīvs retzemju elements, ar kuru aktivējot materiālu ir iespējams novērot augšup-pārveidoto luminiscenci, ir Er^{3+}** [10, 11, 12], kurš labi atbilst minētajiem nosacījumiem. Atkarībā no matricas materiāla izvēles, Er^{3+} koncentrācijas un citiem faktoriem ir iespējams iegūt intensīvu zaļu [13], sarkanu [14] vai dzeltenu luminiscenci [15], ierosinot to ar infrasarkano starojumu.

Luminiscējošu materiālu praktiska izmantošana ir saistīta ar luminiscences efektivitāti. **Augšup-pārveidotās luminiscences efektivitāte ir atkarīga no vairākiem faktoriem: materiāla fonona enerģija, piemērota kristāliskā struktūra, kurā aktivatora jonam ir iespēja iebūvēties, optimāla aktivatoru jonu koncentrācija.** Atkarībā no pielietojuma veida ir nepieciešami daudzveidīgi materiāli, piemēram, caurspīdīgi kristāli vai stikli, pulverveida vielas vai nanodaļiņas. Atšķirīga veida materiālos mainās arī augšup-pārveidotās luminiscences efektivitāte. Tādējādi katram pielietojumam ir jāatrod piemērotākais materiāls, piemēram, labs caurspīdīgums un intensīva augšup-pārveidotā luminiscence vai nanoizmēra graudi ar noteiktu luminiscences viļņa garumu.

Viens no nosacījumiem, kas ietekmē luminiscences efektivitāti ir matricas fononu enerģija. **Materiālos ar mazāku fononu enerģiju ir mazāka varbūtība, ka notiks**

bezizstarojuma pārejas – process, kas saistīts ar ierosmes enerģijas zudumiem, respektīvi, samazinātu luminiscences efektivitāti [16]. Par perspektīviem materiāliem šajā jomā min jodīdu, bromīdu un hlorīdu lantanoīdu savienojumi (LaI_3 , LaBr_3 , LaCl_3) [17]. Augsto augšup-pārveidotās luminiscences efektivitāti skaidro ar šo materiālu zemo fononu enerģiju, kā rezultātā mazinās bezizstarojuma pārejas varbūtība. Taču šo materiālu praktiskā izmantošana ir apgrūtināta, jo jodīdi, bromīdi un hlorīdi ir higroskopiski, tādēļ tos nevar izmantot atklātā veidā. Tāpēc fluorīdu savienojumus uzskata par **perspektīviem materiāliem augšup-pārveidotās luminiscences praktiskai izmantošanai** [18]. Šiem materiāliem arī ir zema fonona enerģija, bet ir ievērojami lielāka noturība pret dažādiem ārējās vides faktoriem.

Starp daudzveidīgiem ar retzemju elementiem aktivētu fluoru saturošiem materiāliem (LaF_3 , CaF_2 , YF_3 , SrF_2 , LiYF_4 un citiem), literatūrā, perspektīvākie efektīvas augšup-pārveidotās luminiscences iegūšanai minēti heksagonālie NaLnF_4 ($\text{Ln}=\text{Y}$, La-Lu). Patlaban kā viens no perspektīvākajiem materiāliem tiek uzskatīts NaYF_4 , kas aktivēts ar dažāda tipa retzemju elementiem. Augsto augšup-pārveidotās luminiscences efektivitāti skaidro ne tikai ar materiāla zemo fonona enerģiju, bet arī ar kristāliskā režģa uzbūvi, kas ir labvēlīga retzemju elementu iebūvēšanai vairākās neekvivalentās vietās kristāliskajā režģī [19 – 25].

Pie NaLnF_4 kristāliskās struktūras saimes pieder arī NaLaF_4 . Salīdzinot ar citiem NaLnF_4 saimes pārstāvjiem, kam ir novērojama gan heksagonālā, gan kubiskā kristāliskā struktūra, NaLaF_4 ir novērota tikai heksagonālā struktūra. Latvijas Universitātes Cietvielu fizikas institūta (LU CFI) Optiskās spektroskopijas laboratorijas veiktajos pētījumos ir noskaidrots, ka **NaLaF_4 fononu efektīvā enerģija ir $\sim 290 \text{ cm}^{-1}$** [26], kas ir mazāka nekā NaYF_4 gadījumā $\sim 360 \text{ cm}^{-1}$ [25]. Mazāka fononu efektīvā enerģija liecina par to, ka bezizstarojuma pārejas norisinās ar mazāku varbūtību nekā NaYF_4 , līdz ar to varētu sagaidīt, ka augšup-pārveidotās luminiscences efektivitāte ar retzemju elementiem aktivēta NaLaF_4 būs līdzīga kā NaYF_4 .

Pirmie pētījumi, kas saistīti ar NaLaF_4 spektroskopiskajām īpašībām, veikti jau 1972. gadā, kad Kano ar kolēģiem pētīja NaLaF_4 aktivētu ar Er^{3+} un Yb^{3+} spektroskopiskās īpašības [27]. **Līdz šim brīdim ir veikti tikai nedaudzi pētījumi, kuros apskata aktivēta NaLaF_4 sintēzes veidus un to spektroskopiskās īpašības** [26, 28 – 31].

No šiem nedaudziem pētījumiem ir zināms, ka ar Er^{3+} aktivētā NaLaF_4 ir novērojama zaļa augšup-pārveidotā luminiscence. Er^{3+} koncentrācijas pieaugums izmaina zaļās un sarkanās augšup-pārveidotās luminiscences joslu intensitāšu attiecības. Papildus tam, zaļās luminiscences joslai ($^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$) ir novērojama koncentrācijas dzēšana, tas ir palielinoties Er^{3+} koncentrācijai, straujāk samazinās ierosināta $^4\text{S}_{3/2}$ stāvokļa apdzīvotība. **Līdz šim nav veikti koncentrācijas dzēšanas mehānismu pētījumi $\text{NaLaF}_4:\text{Er}^{3+}$.**

Struktūras analīze ir parādījusi, ka NaLnF_4 kristāliskā režģa struktūra pieder pie $P\bar{6}$ grupas [19, 32 – 34]. Šajā kristāliskajā struktūrā ir 3 dažādas katjonu vietas, kurās ir sagaidāms, ka varētu iebūvēties retzemju elements kā aktivatora jons. Vairākos eksperimentālajos darbos ir apstiprināts, ka retzemju elements NaLnF_4 kristāliskajā struktūrā var iebūvēties 3 neekvivalentās vietās, piemēram, $\beta\text{-NaEuF}_4$ [33], $\text{NaYF}_4:\text{Pr}^{3+}$ [35]. Tomēr ir arī novērots, ka atbilstošo vietu skaits, kurā retzemju elementam ir iespējams iebūvēties, var atšķirties no 3, piemēram, $\text{NaGdF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ [19] gadījumā tika konstatētas tikai 2 vietas, bet $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ gadījumā tika novēroti 7 dažādi Er^{3+} zaļo luminiscences ($^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$) spektri [20]. **Pētījumi, kas saistīti ar neekvivalento vietu noteikšanu un dažādās kristāliskā lauka apkārtnes ietekmi uz aktivarota jona spektroskopiskām īpašībām, $\text{NaLaF}_4:\text{Er}^{3+}$ līdz šim nav veikti.**

1.2 Darba mērķis un darba uzdevumi

Galvenais šī darba mērķis ir padziļināti izpētīt un izprast luminiscences procesus ar Er^{3+} aktivētā NaLaF_4 . Mērķa sasniegšanai izvirzīti uzdevumi:

- Sintezēt NaLaF_4 aktivētu ar Er^{3+} atšķirīgās koncentrācijās;
- Izpētīt Er^{3+} koncentrācijas ietekmi uz $\text{NaLaF}_4:\text{Er}^{3+}$ luminiscences īpašībām;
- Izpētīt NaLaF_4 iespējamo atšķirīgo vietu skaitu, kurās iebūvējas Er^{3+} , un to ietekmi uz Er^{3+} luminiscences īpašībām.

1.3 Darba novitāte

Šajā darbā veiktie pētījumi ļaus pilnvērtīgāk izprast:

- Er^{3+} koncentrācijas ietekmi uz spektroskopiskajām īpašībām NaLaF_4 ;
- Neekvivalento katjonu vietu skaitu un ietekmi uz $\text{NaLaF}_4:\text{Er}^{3+}$ spektroskopiskajām īpašībām.

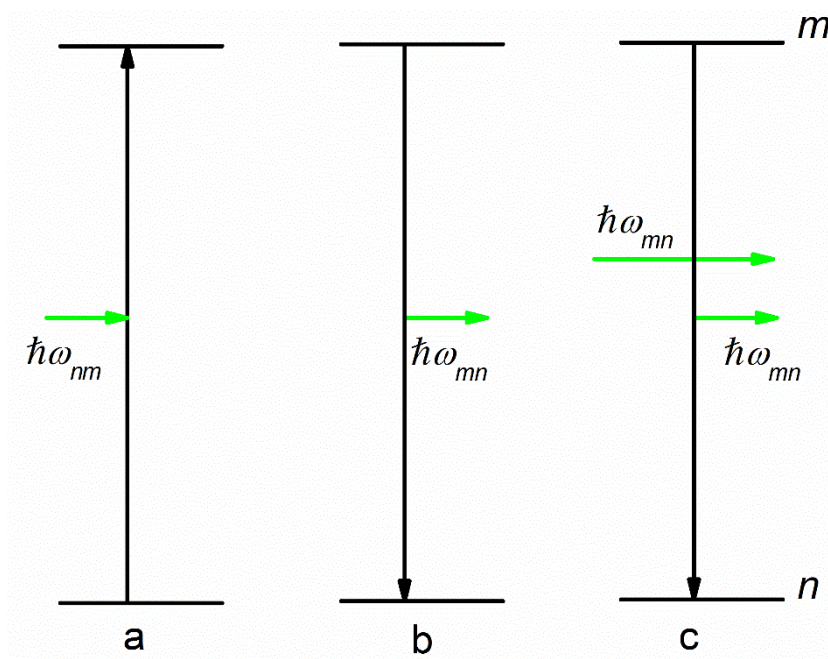
1.4 Autora ieguldījums

Paraugu sintēzi veica darba autors kopā ar MSc. Gunu Doķi. Luminiscences spektru, ierosmes spektru, luminiscences kinētiku mērījumus dažādās parauga temperatūrās patstāvīgi veica darba autors. Visu eksperimentālo datu analīze, rezultātu interpretācija un publikāciju veidošana ir darba autora veikums, konsultējoties ar darba vadītājiem: Dr. habil. phys. Māri Sprinģi un Dr. phys. Anatoliju Šarakovski.

Rentgendifrakcijas mērījumus sintezētajiem paraugiem veica Dr. phys. Līga Grīnberga, SEM mērījumus sintezētajiem paraugiem veica BSc. Guna Krieķe.

2 Teorijas sadaļa

2.1 Optiskās pārejas



2.1. att. Optiskās pārejas 2 enerģijas līmeņu sistēmā: a) ierosmes starojuma absorbcija, b) spontānā emisija, c) inducētā emisija

Optiskie procesi atomos un jonos norisinās tiem pārejot starp dažādiem stāvokļiem (enerģijas līmeņiem). Atbilstoši kvantu mehānikas priekšstatiem jonu (atomu) stāvokļi ir diskrēti, tas ir joniem nav nepārtraukts enerģijas spektrs, bet gan “stingri” noteiktas vērtības. Līdz ar to jonu enerģija var izmainīties tikai lēcienveidīgi, pārejot starp dažādiem stāvokļiem, piemēram, $n \leftrightarrow m$ (2.1. att.). Šādas pārejas rezultāta sistēma absorbē vai izstaro fonu, kura enerģija ir vienāda ar starpību starp pamata (E_n) un ierosinātu (E_m) stāvokli:

$$\hbar\omega_{mn} = E_m - E_n \quad (E_m > E_n) \quad (2.1)$$

kur $\omega_{mn} = 2\pi\nu_{mn}$ ir starojuma leņķiskā frekvence, \hbar ir reducētā Planka konstante.

Pēc ierosmes starojuma fotona absorbcijas, jons no pamatstāvokļa n nonāk ierosinātā stāvoklī m (2.1. att. a). No ierosinātā stāvokļa m jons pamatstāvoklī n var nonākt 2 veidos:

1. Spontānās emisijas veidā (2.1. att. b), kad jons nonāk pamatstāvoklī bez ārēju spēku mijiedarbības;
2. Inducētās emisijas veidā (2.1. att. c), kad jons nonāk pamatstāvoklī ārēja elektromagnētiskā lauka ietekmē.

Ar Er^{3+} aktivēta NaLaF_4 luminiscences pētījumos šajā darbā procesi, kas saistīti ar inducēto starojumu, netiks apskatīti. Tādēļ visā darbā ar jona pāreju uz stāvoklī ar mazāku enerģiju starojuma veidā ir saistīta ar spontāno emisiju (starojuma pāreju).

Jona pāreju starp dažādiem stāvokļiem raksturo ar pārejas varbūtību. Pēc kvantu mehānikas likumsakarībām, pārejas varbūtību starp stāvokļiem m uz n , ir iespējams uzrakstīt veidā [16]:

$$W_{m \rightarrow n} = \frac{\omega_{mn}^3}{3\pi\epsilon_0\hbar^2c^3} |M_{mn}|^2 \quad (2.2)$$

kur ϵ_0 ir dielektriskā konstante, c – gaismas ātrums vakuumā, M_{mn} – pārejas dipola moments. Luminiscences procesu aprakstam bieži vien izmanto pārejas varbūtības apgrieztais lielums – ierosinātā stāvokļa dzīves laiku τ_{mn} , kuru definē kā:

$$\tau_{mn}^{-1} = W_{m \rightarrow n} \quad (2.3)$$

Gadījumā, ja jonam no ierosinātā stāvokļa ir iespējams pāriet uz vairākiem stāvokļiem ar mazāku enerģiju, tad katra no šīm pārejām raksturojas ar savu pārejas varbūtību. Tādā gadījumā jona ierosinātais stāvoklis raksturojas ar summu no pārejas varbūtībām uz katru no zemāk esošiem stāvokļiem, un ierosinātā stāvokļa dzīves laiku definē kā [16]:

$$\tau_m^{-1} = W_m = \sum_n W_{m \rightarrow n} \quad (2.4)$$

Literatūrā bieži vien vienkāršības labad izvēlēta ierosinātā stāvokļa dzīves laiku apzīmē ar simbolu τ_0 .

2.2 Luminiscences dzišanas kinētika

Ierosinātu jonu skaitu (enerģijas līmeņa apdzīvotības) izmaiņas laikā, ir iespējams aprakstīt matemātiski, izmantojot diferenciālvienādojumu:

$$\frac{dN_m(t)}{dt} = -N_m(t)W_m \quad (2.5)$$

kur N_m ir jonu skaits ierosinātajā stāvoklī. Pieņemot, ka sākuma momentā $t=0$ ierosināto jonu skaits ir $N_m(0)$, diferenciālvienādojuma (2.5) atrisinājums ir:

$$N_m(t) = N_m(0)e^{-W_m t} \quad (2.6)$$

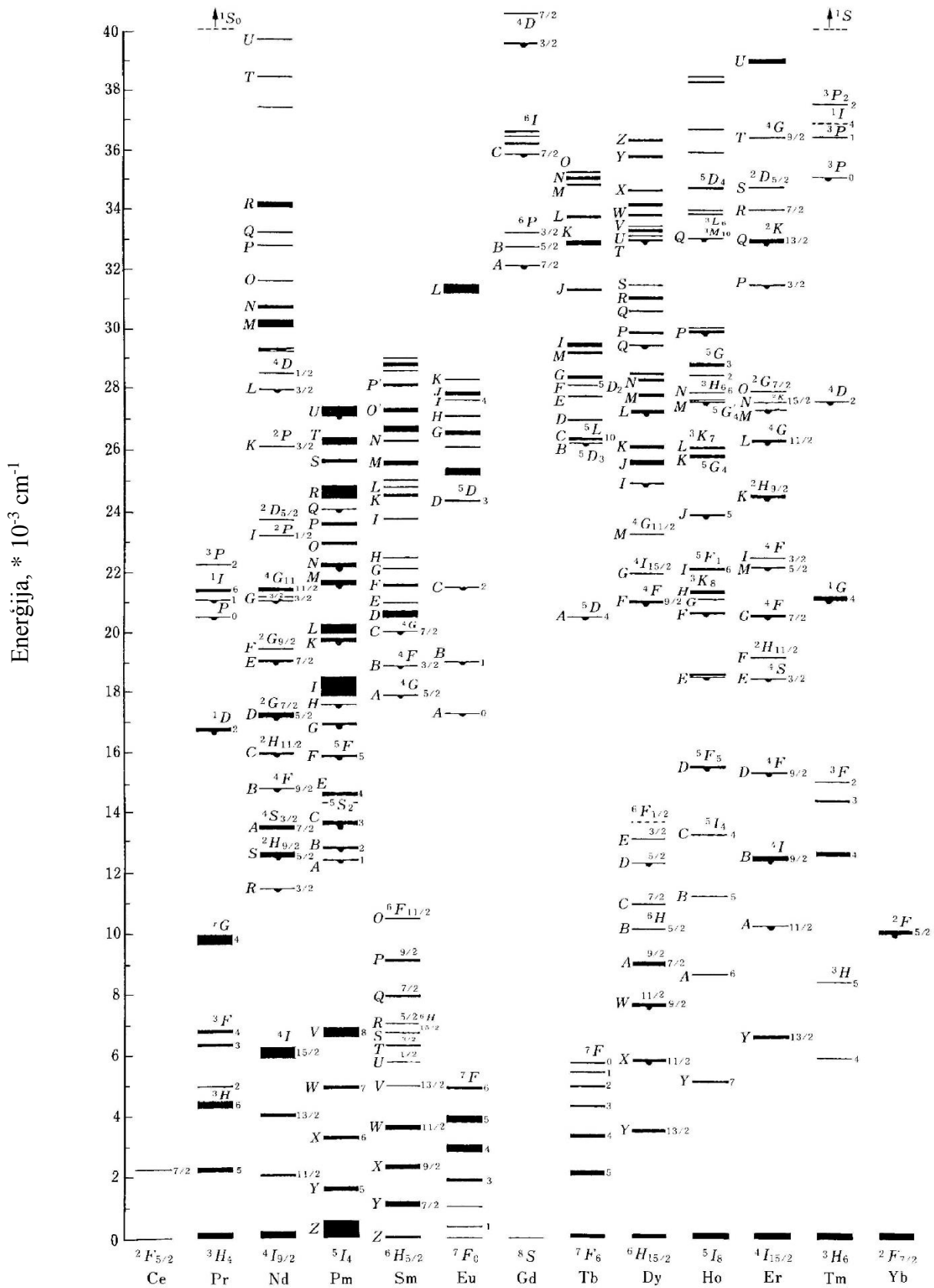
Zinot sakarību (2.3), atrisinājumu (2.6) var pierakstīt arī formā:

$$N_m(t) = N_m(0)e^{-\frac{t}{\tau_0}} \quad (2.7)$$

kur τ_0 ir apskatāmā ierosinātā stāvokļa raksturīgais dzīves laiks [16].

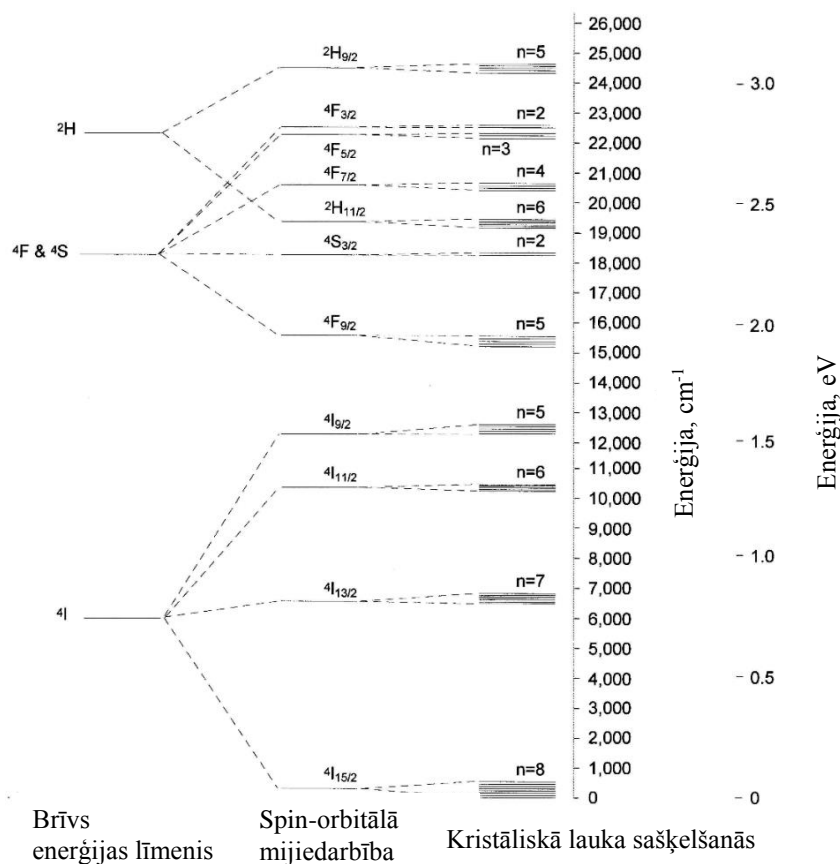
2.3 Retzemju elementi, Er^{3+}

Retzemju elementi veido ķīmisko elementu saimi, kas sastāv no 17 elementiem, 15 elementi sākot no La līdz Lu (lantanoīdi), kā arī Sc un Y. Retzemju joniem, kuriem 4f čaula nav aizpildīta (nav elektronu) vai ir aizpildīta pilnībā: Sc^{3+} , Y^{3+} , La^{3+} un Lu^{3+} , jonu stāvokļu konfigurācija ir tāda, ka nav novērojama luminiscence redzamajā un tuvu redzamajam spektrālajam apgabalam. Elementiem no Ce^{3+} līdz Yb^{3+} , kuriem 4f čaula ir daļēji aizpildīta, ir vairāki jonu stāvokļi, starp kuriem var notikt starojuma absorbcija un emisija infrasarkanajā, redzamajā un ultravioletajā spektra apgabalā. (2.2. att.). Vairākus no šiem retzemju elementiem izmanto kā luminiscences avotus (aktivatorus) dažādos materiālos [16]. Piemēram, $Y_2O_2S:Eu+Fe_2O_3$ izmanto par sarkanās krāsas luminoforiem TV ekrānos, savukārt $(La,Ce,Tb)PO_4:Ce,Tb$ izmanto baltās gaismas luminiscējošās lampās, $YAG:Ce^{3+}$ izmanto baltajos LED gaismas avotos, $YAG:Nd$ izmanto kā optiski aktīvo vidi lāzeros.



2.2 att. Dieke diagramma, kas attēlo trīsvērtīgu retzemju jonu enerģijas līmeņu novietojumu [16]

2.3.1 Retzemju elementu mijiedarbība ar kristālisko lauku



2.3. att. Enerģijas līmeņu sašķelšanās dažādu mijiedarbību iespaidā. n – raksturo Štarka apakšjoslu skaitu, kas rodas kristāliskā lauka sašķelšanās dēļ [36]

Vairums trīsvērtīgajiem retzemju elementiem $4f$ elektroni, kas rada optiskās pārejas, maz mijiedarbojas ar matricu, jo $4f$ elektronus ekranē ārējie $5s$ un $5p$ elektroni. Aktivējot kādu materiālu ar trīsvērtīgiem retzemju elementiem, tā absorbcijas un luminiscences spektrā novēro šauras joslas ($\sim 1\text{-}20$ nm). Materiālos, kas aktivēti ar pārejas metālu elementiem, absorbcijas un luminiscences spektros novēro platas joslas ($\sim 50\text{-}200$ nm), jo pārejas metāla elementos $3d$ elektronus, kas realizē optiskās pārejas, spēcīgi ietekmē apkārtējā matrica.

Nelielā mijiedarbība starp retzemju elementu un ārējiem laukiem izpaužas ievadot to kādā cietā vielā (kristālā vai stiklā). Elektriskā lauka dēļ, kas pastāv starp materiāla veidojošiem joniem, retzemju elementa enerģijas līmeņi sašķeļas, izveidojot tā saucamos Štarka apakšlīmeņus (nosaukums radies no Štarka efekta). Štarka sašķelšanās nav liela un cietās vielās parasti tā ir ar kārtu līdz 10^2 cm^{-1} . Salīdzinot Kulona mijiedarbībā un spin-orbitālajā mijiedarbībā, enerģijas līmeņi sašķeļas attiecīgi ar kārtu 10^4 cm^{-1} un 10^3 cm^{-1} (2.3. att.). Tādējādi luminiscences un absorbcijas spektrā ir novērojama joslu paplašināšanās vai joslas sašķelšanās sīkākā struktūrā.

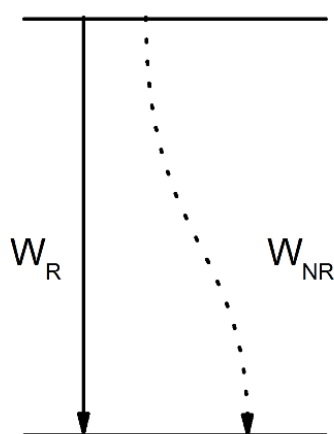
Sašķelto Štarka apakšlīmeņu skaits ir atkarīgs no katra enerģijas līmeņa pilnā leņķiskā momenta **J** un vietas simetrijas (apkārtējo jonu izvietojuma) kristāliskajā struktūrā, kurā iebūvējas aktivatora jons. Informācija par sašķelto līmeņu skaitu ir apkopota *tabulā 2.1.*

2.1. tabula

Sašķelto Štarka apakšjoslu skaits n atkarībā no vietas simetrijas un **J** skaitļa [37]

Simetrija	Vietas simetrija	Vesels J skaitlis								
		0	1	2	3	4	5	6	7	8
Kubiskā	T, T _d , T _h , O, O _h	1	1	2	3	4	4	6	6	7
Heksagonālā	C _{3h} , D _{3h} , C ₆ , C _{6h} , C _{6v} , D ₆ , D _{6h}	1	2	3	5	6	7	9	10	11
Triognālā	C ₃ , S ₆ , C _{3v} , D ₃ , D _{3d}	1	2	4	5	7	8	10	11	13
Tetragonālā	C ₄ , S ₄ , C _{4h} , C _{4v} , D ₄ , D _{2d} , D _{4h}									
Zemāka simetrija	C ₁ , C _s , C ₂ , C _{2h} , C _{2v} , D ₂ , D _{2h}	1	3	5	7	9	11	13	15	17
Simetrija	Vietas simetrija	Pusvesels J skaitlis								
		1/2	3/2	5/2	7/2	9/2	11/2	13/2	15/2	17/2
Kubiskā	T, T _d , T _h , O, O _h	1	1	2	3	3	4	5	6	6
Visas citas	Skatīt augstāk	1	2	3	4	5	6	7	8	9

2.3.2 Mijiedarbība ar materiālu un bezizstarojuma pārejas varbūtība



2.4. att. Starojuma (W_R) un bezizstarojuma (W_{NR}) pārejas 2 enerģijas līmeņu starpā

Ierosināto aktivatoru jonu skaits var samazināties ne tikai starojuma pārejas veidā, bet arī mijiedarbojoties ar matricu, kurā atrodas aktivatora jons. Galvenokārt šī mijiedarbība ir saistīta

ar jona pāreju no ierosinātā stāvokļa uz stāvokli ar mazāku enerģija bezizstarojuma pārejās veidā (2.4. att.), tas ir neizstarojot luminiscences fotonu. Ierosmes enerģija tiek atdota matricai siltuma veidā. Diferenciālvienādojums, kas apraksta ierosināto jonu skaita izmaiņu laikā, šajā gadījumā ir:

$$\frac{dN_m(t)}{dt} = -(W_R + W_{NR})N_m(t) \quad (2.8)$$

kur W_R ir starojuma pārejas varbūtība, W_{NR} ir bezizstarojuma pārejas varbūtība. Vienādojuma (2.8) atrisinājums ir:

$$N_m(t) = N_m(0)e^{-(W_R+W_{NR})t} \quad (2.9)$$

No vienādojuma (2.9) var secināt, ka ierosināto jonu skaits samazināsies straujāk, nekā gadījumā, ja notiktu tikai starojuma pāreja.

Eksperimentāli, reģistrējot luminiscences kinētiku, nosaka ierosinātā stāvokļa pilno pārejas varbūtību, kas summējas no dažādiem procesiem ($W_R + W_{NR}$).

Luminiscences kvantu iznākums η , raksturo kāda daļa no joniem, kas atrodas ierosinātā stāvoklī, nonāk stāvoklī ar zemāku enerģiju starojuma veidā. Luminiscences kvantu iznākumu η , matemātiski apraksta ar starojuma pārejas varbūtības attiecību pret starojuma un bezizstarojuma pārejas varbūtību summu [16]:

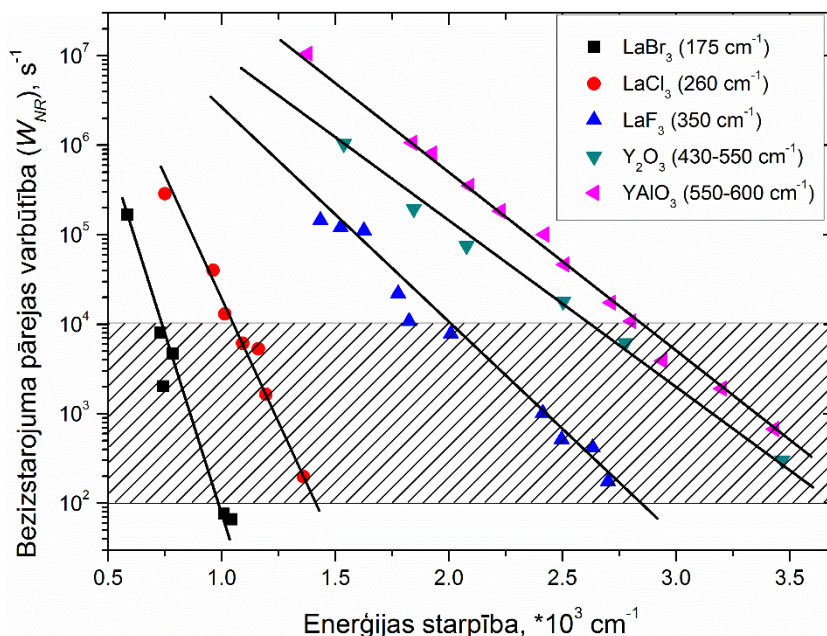
$$\eta = \frac{W_R}{W_R + W_{NR}} \quad (2.10)$$

No vienādojuma (2.10) var izdarīt secinājumu, ka, lai palielinātu luminiscences efektivitāti, ir nepieciešams samazināt bezizstarojuma pārejas varbūtību.

Vairākos pētījumos daudzu gadu garumā ir noskaidrots, ka bezizstarojuma pārejas varbūtība ir izteikti atkarīga no materiāla, kurā ir ievadīts retzemju elements un enerģijas starpības no ierosinātā stāvokļa uz stāvokli ar mazāku enerģiju uz kuru nonāk jons bezizstarojuma veidā. Risebergs un Vebers [38] ir apkopējuši informāciju par bezizstarojuma pārejas varbūtību dažādos materiālos atkarībā no starpības starp dažādiem stāvokļiem retzemju elementos (2.5. att.). Šai atkarībai piemīt eksponenciāls raksturs (taisne puslogaritmiskajā mērogā) [39]:

$$W_{NR} = A e^{(-\alpha(\Delta E - 2\hbar\omega))} = A e^{(-\beta(p-2))} \quad (2.11)$$

kur $p = \frac{\Delta E}{\hbar\omega}$ ir fononu skaits (ar enerģiju $\hbar\omega$), kas tiek ģenerēti pārvarot enerģijas starpību ΔE uz stāvokli ar mazāku enerģiju (2.4. att.), A , α un β ir pozitīvi lielumi, kas raksturo mijiedarbību starp elektronu un kristālrežģi.



2.5. att. Bezizstarojuma pārejas varbūtība atkarībā no enerģijas starpības starp ierosināto stāvokli un nākamo stāvokli ar mazāku enerģiju materiālos ar dažādām fononu enerģijām. Legēdas aprakstā ir norādītas attiecīgo materiālu fononu enerģijas (iekavās) [38, 40]

Attēlā 2.5. ir parādīts Riseberga un Vebera apkopotā informācija par bezizstarojuma pārejas varbūtībām materiālos ar atšķirīgām fononu enerģijām. Iekrāsotais apgabals apzīmē aptuvenās starojuma pārejas varbūtības vērtības retzemju elementiem dažādos materiālos. Šajā apgabalā starojuma pārejas varbūtība ir samērojama ar bezizstarojuma pārejas varbūtību. Virs šī iekrāsotā apgabala ierosināto jonu skaita samazināšanās galvenokārt ir saistīta ar bezizstarojuma pārejas procesiem. Tādējādi luminiscence nav intensīva, vai vispār novēro. Zem iekrāsotā reģiona bezizstarojuma pārejas varbūtība ir daudz mazāka par starojuma pārejas varbūtību, tādējādi starojuma pāreja ir dominējošs process, kas samazina ierosināto jonu skaitu. Līdz ar to ir iespējams novērot intensīvu luminiscenci. Aprēķini, kas ir saistīti ar starojuma un bezizstarojuma pārejas varbūtību norisi starp dažādiem jonu stāvokļiem ir sarežģīti un laikietilpīgi. Tādēļ empīriski ir noteikts, ka gadījumā, ja enerģijas starpības pārvarēšanai ir nepieciešams vairāk par 5-6 fononiem, tad dominējošais process ierosināto jonu skaita samazināšanā ir starojuma pāreja [40]. Līdz ar to būs novērojama efektīva luminiscence.

Lai samazinātu bezizstarojuma pārejas varbūtību, ir nepieciešams vai nu palielināt enerģijas starpību starp dažādiem jonu stāvokļiem, vai arī izvēlēties materiālu ar pēc iespējas zemāku fononu enerģiju. Pirmo variantu ir grūti realizēt, jo izmainīt jonu stāvokļu izvietojumu plašā enerģijas apgabalā, kādam konkrēti izvēlētam retzemju elementiem praktiski nevar. Toties materiālu, kuru var aktivēt ar retzemju elementiem, var mainīt plašā amplitūdā.

Bezizstarojuma pārejas varbūtība ir atkarīga arī no materiāla temperatūras un izsakās ar eksponenciālu sakarību [41]:

$$W_{NR}(T) = W_{NR}(0) * (1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}})^{-p} \quad (2.12)$$

kur $W_{NR}(0)$ ir bezizstarojuma pārejas varbūtība nulles temperatūrā. No formulas (2.12) var secināt, ka bezizstarojuma pārejas varbūtība kļūst mazāka, samazinot materiāla temperatūru.

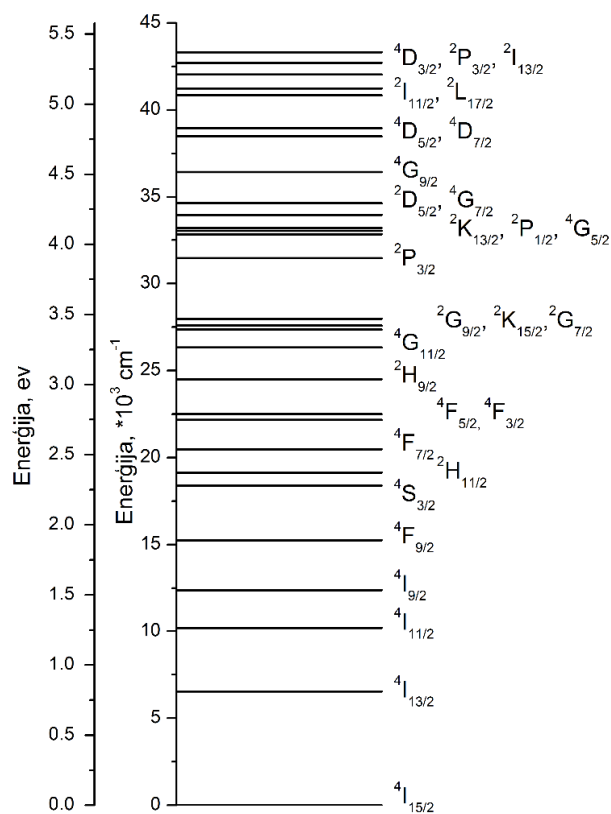
2.3.3 Trīsvērtīgs erbija jons (Er^{3+})

Er^{3+} ir viens no visbiežāk izmantojamiem aktivatoriem dažādos materiālos, kuros pēta luminiscences procesus. Er^{3+} enerģijas līmeņu struktūra ir parādīta *attēlā 2.6.* un *tabulā 2.2.* Kā redzams, optiskās pārejas var norisināties plašā spektra apgabalā, sākot no infrasarkanā līdz ultravioletajam.

Pateicoties savam enerģijas līmeņu izkārtojumam, Er^{3+} plaši izmanto dažādās rūpnieciskās un zinātniskās jomās. Er:YAG lāzers, kura raksturīgais viļņa garums ir 2940 nm ($^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$), plaši pielieto medicīnā, piemēram, kaulu operācijās. Optiskās šķiedras aktivētas ar Er^{3+} , ir iespējams izmantot, lai iegūtu jaudīgus lāzerus ar raksturīgo viļņa garumu ~1550 nm ($^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$). Lāzera "pumpēšanu" šādām optiskām šķiedrām ir iespējams īstenot ar 980 nm ($^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$) un 1540 nm ($^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$) starojumu.

Er^{3+} plaši izmanto komunikācijas sistēmās, jo 1550 nm signālu, kas atbilst silīcija dioksīda optiskās šķiedras caurlaidības logam infrasarkanajā spektra apgabalā, ir iespējams optiski pastiprināt.

Jonu pārejai starp stāvokļiem $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ un $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ ir cēlonis Er^{3+} intensīvai zaļajai un sarkanajai luminiscencei. Šādu luminiscences joslu pastāvēšana ir labvēlīgs priekšnosacījums, lai ar Er^{3+} aktivētus materiālus izmantotu dažādu krāsu luminoforos.



2.6. att. Er³⁺ līmeņu shēma LaCl₃ [42]

2.2. tabula

Er³⁺ līmeņu shēma LaCl₃ [42]. Viļņa garums ir norādīts jonu pārejai uz pamatstāvokli

Nr.	Līmenis	Energija		Viļņa garums, nm	Nr.	Līmenis	Energija		Viļņa garums, nm
		ev	cm ⁻¹				ev	cm ⁻¹	
1	⁴ I _{15/2}	0	0	0	16	² P _{3/2}	3.90	31468	318
2	⁴ I _{13/2}	0.81	6548	1527	17	² K _{13/2}	4.07	32844	304
3	⁴ I _{11/2}	1.27	10206	980	18	² P _{1/2}	4.10	33032	303
4	⁴ I _{9/2}	1.54	12389	807	19	⁴ G _{5/2}	4.12	33203	301
5	⁴ F _{9/2}	1.89	15252	656	20	² D _{5/2}	4.21	33956	294
6	⁴ S _{3/2}	2.28	18385	544	21	² G _{7/2}	4.29	34624	289
7	² H _{11/2}	2.37	19133	523	22	⁴ G _{9/2}	4.52	36421	275
8	⁴ F _{7/2}	2.54	20477	488	23	⁴ D _{5/2}	4.77	38471	260
9	⁴ F _{5/2}	2.75	22165	451	24	⁴ D _{7/2}	4.83	38949	257
10	⁴ F _{3/2}	2.79	22500	444	25	² I _{11/2}	5.06	40828	245
11	² H _{9/2}	3.04	24502	408	26	² L _{17/2}	5.11	41226	243
12	⁴ G _{11/2}	3.26	26325	380	27	⁴ D _{3/2}	5.21	42018	238
13	² G _{9/2}	3.39	27358	366	28	² P _{3/2}	5.29	42693	234
14	² K _{15/2}	3.42	27596	362	29	² I _{13/2}	5.37	43320	231
15	² G _{7/2}	3.47	27987	357					

2.4 Aktivatoru jonu savstarpējā mijiedarbība

Aktivatoru jonu koncentrācija materiālā būtiski ietekmē tā spektroskopiskās īpašības, piemēram, luminiscences spektru, luminiscences kinētikas, luminiscences efektivitāti. Minēto lielumu izmaiņas atkarībā no aktivatoru jonu koncentrācijas ir saistītas ar šo jonu savstarpējo mijiedarbību.

Gadījumā, kad aktivatora joni ir vienmērīgi sadalīti pa materiāla tilpumu un to koncentrācija ir maza, savstarpējais aktivatoru jonu attālums ir liels (vairāki nm). Līdz ar to ir maza varbūtība, ka aktivatora joni mijiedarbosies savā starpā. Tādējādi var uzskatīt, ka katrs aktivatora jons ir individuāls luminiscences centrs.

Palielinoties aktivatora jonu koncentrācijai vai papildus ievadot cita tipa aktivatora jonus, savstarpējie aktivatora jonu attālumi samazinās. Mazāks savstarpējais attālums palielina varbūtību, ka tie mijiedarbosies savā starpā. Šīs mijiedarbības ietekme uz aktivatoru jonu enerģijas līmeņu izvietojumu var būt niecīga (bieži vien nemanāma). Toties aktivatoru jonu savstarpējā mijiedarbība var būt pietiekama, lai ierosmes enerģija varētu tikt pārdota no viena aktivatora jona otram. Tādējādi enerģijas pārdeve starp aktivatora joniem var izmainīt materiāla spektroskopiskās īpašības.

Enerģijas pārdeves procesa aprakstam bieži vien tiek izmantots donora (D) un akceptora (A) jēdziens. Par donoru sauc aktivatora jonu, kuram, absorbējot ierosmes starojumu, iegūtā enerģija tiek pārdota citam aktivatora jonam – akceptoram, no kura pēc tam novēro luminiscence. Akceptors šajā gadījumā absorbē sevī ierosmes enerģiju, neļaujot tai nokļūt atpakaļ pie donora. Donoram pārdodot ierosmes enerģiju akceptoram notiek tā saucamā tiešā relaksācija.

Gadījumā, ja donoru koncentrācija ir pietiekami liela, ierosmes enerģija var migrēt starp donoriem, līdz nonāk pie akceptoram. Šādu aktivatoru jonu mijiedarbību sauc par ātro migrāciju. Gadījumā, kad abi minētie mijiedarbības procesi (enerģijas migrācija un tiešā relaksācija) var norisināties ar vienādu varbūtību, tad notiek migrācijas limitētā relaksācija.

Analizējot donora luminiscences kinētikas, tas ir skatoties kā mainās ierosināto donora skaits laikā, ir iespējams noteikt, kurš no minētajiem savstarpējās mijiedarbības procesiem notiek.

2.4.1 Tiešā relaksācija, D-A mijiedarbība

Tiešā relaksācija donoru un akceptoru starpā var realizēties divos veidos: multipolu-multipolu mijiedarbībā un apmaiņas mijiedarbībā. Multipolu-multipolu mijiedarbība notiek Kulona mijiedarbību dēļ, bet apmaiņas mijiedarbība notiek elektronu orbitāļu pārklāšanās dēļ.

Izmantojot Forstera un Dekstera [43, 44] pieņēmumus par multipolu-multipolu mijiedarbību starp donoru un akceptoru, ir iespējams aprakstīt donora luminiscences kinētiku ar sakarību [45, 46, 47]:

$$N(t) = N(0)e^{-\left(w_0 t + \frac{4}{3}\pi R_0^3 n_a \Gamma\left(1 - \frac{3}{s}\right)(w_0 t)^{\frac{3}{s}}\right)} \quad (2.13)$$

kur w_0 ir donora ierosinātā stāvokļa starojuma pārejas varbūtība, $\Gamma()$ ir gammas funkcija, n_a ir akceptoru jonu koncentrācija, R_0 ir kritiskais attālums starp donoru un akceptoru, kad enerģijas pārdeves varbūtība ir vienāda ar donora ierosinātā stāvokļa starojuma pārejas varbūtību w_0 , $s = (6, 8, 10)$ attiecīgi raksturo dipolu-dipolu, dipolu-kvadrupolu un kvadrupolu-kvadrupolu mijiedarbību. No minētajām multipolu-multipolu mijiedarbībām, dipolu-dipolu mijiedarbība izpaužas visspēcīgāk, jo šī mijiedarbība var norisināties samērā lielos attālos starp donoru un akceptoru (~ 4 nm). Dipolu-kvadrupolu un kvadrupolu-kvadrupolu mijiedarbībai ir nepieciešams, lai donori un akceptori atrastos pēc iespējas tuvāk viens otram (attiecīgi ~ 0.8 un 0.2 nm) [48], līdz ar to varbūtība, ka notiks šie mijiedarbības veidi ir maza.

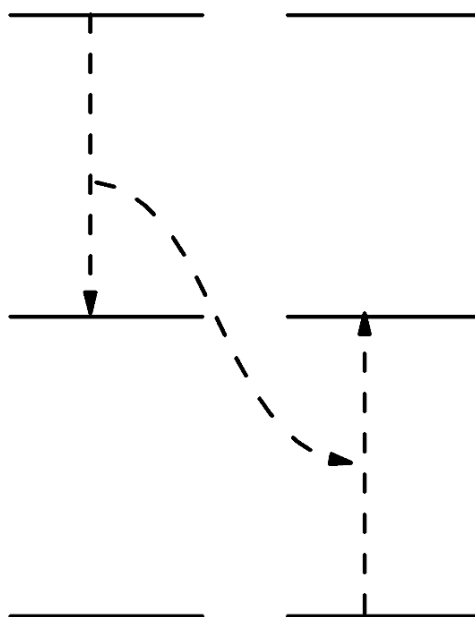
Vienādojumu (2.13) dipolu-dipolu mijiedarbības gadījumā ir iespējams izteikt formā:

$$N(t) = N(0)e^{-\left(w_0 t + \frac{4}{3}\pi^2 R_0^3 n_a (w_0 t)^{\frac{1}{2}}\right)} \quad (2.14)$$

Kā redzams no sakarības (2.14), donora luminiscences kinētikai nebūs vienkāršs eksponenciāls raksturs. Vēl no sakarībās (2.14) var secināt, ka, palielinoties akceptoru koncentrācijai n_a , ierosināto donoru skaits samazināsies straujāk, ko ir iespējams reģistrēt izmērot donora luminiscences kinētiku.

Apmaiņas mijiedarbība, kā enerģijas pārdeves veids, ir ļoti atkarīga no donoru un akceptoru savstarpējā attāluma, jo ir nepieciešams, lai donora un akceptora elektronu orbitāles pārklātos. Tas nozīmē, ka donoram un akceptoram ir jāatrodas blakus pozīcijās kristāliskajā režģī [49], kas ir mazvarbūtīgs gadījums. Šāds process var realizēties gadījumos, ja donoru un/vai akceptoru jonu koncentrācija ir liela, vai arī tie veido pāru sistēmu.

Materiālā, kurā ir tikai viena tipa aktivatora joni, šis aktivators var būt gan donors, gan akceptors. Donora un akceptora savstarpējā mijiedarbība izpaužas kross-relaksācijas procesa veidā. Kross-relaksācijas procesā ierosināts aktivators daļu no savas enerģijas, pārejot uz stāvokli ar mazāku enerģiju, pārdod blakus esošam aktivatora jonam, kurš no pamatsāvokļa tiek ierosināts stāvoklī ar lielāku enerģiju (2.7. att.).



2.7. att. Kross-relaksācijas shēma mijiedarbojoties diviem aktivatoru joniem

2.4.2 Ātrā migrācija

Gadījumā, ja donoru savstarpējie attālumi ir mazi, ierosmes enerģija var migrēt pa donoriem līdz brīdim, kad ir iespēja notikt donoru un akceptoru mijiedarbībai vai donors ierosmes enerģiju izstaro fotona veidā. Šajā gadījumā donora luminiscences kinētiku var aprakstīt ar eksponenciālu sakarību [50]:

$$N(t) = N(0)e^{-(w_0 + w_D)t} \quad (2.15)$$

kur w_D migrācijas varbūtība starp donoriem, kas ir lineāri atkarīgs no donoru koncentrācijas [51, 52].

2.4.3 Migrācijas limitētā relaksācija

Situācija kļūst sarežģīta gadījumā, kad abi iepriekš minētie procesi: tiešā relaksācija un ātrā migrācija, var norisināties ar vienādu varbūtību. Yokota un Tanimoto, izmantojot pieņēmumu, ka ierosmes enerģija starp donoriem var izplatīties difūzijas veidā un donoru akceptoru mijiedarbība notiek dipola-dipola tuvinājumu, ieguva analītisku izteiksmi [53], kas ir veiksmīgi pielietota, aprakstot donora luminiscences kinētiku migrācijas limitētās relaksācijas gadījumā dažādos materiālos [54 – 56]:

$$N(t) = N(0)e^{-w_0 t} e^{-\frac{4}{3}\pi^2 R_0^3 n_a (w_0 t)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{1+10.87x+15.50x^2}{1+8.743x} \right)^{\frac{3}{4}}} \quad (2.16)$$

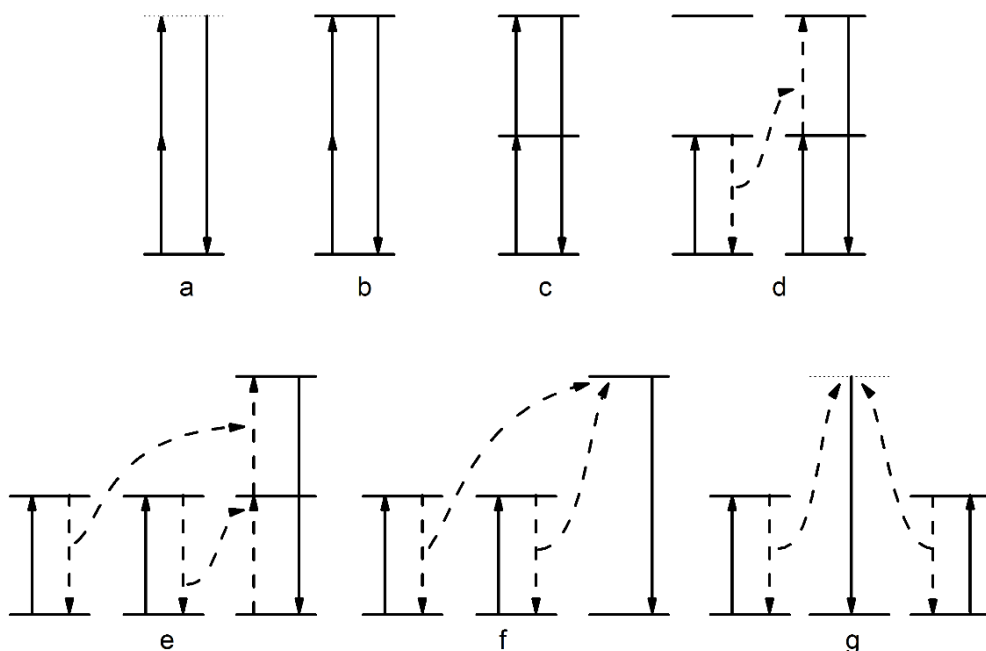
kur $x = DC^{-\frac{1}{3}}t^{\frac{2}{3}}$, D difūzijas koeficients, kas raksturo donoru-donoru mijiedarbību, un C koeficients, kas raksturo donora un akceptora mijiedarbību dipolu-dipolu tuvinājumā. Kā redzams no šī vienādojuma, donora luminiscences kinētikai ir sarežģīts eksponenciāls raksturs. Izmantojot dažādus tuvinājumus, ir iespējams vienādojumu (2.16) reducēt uz vienkāršākām sakarībām. Luminiscences sākuma posmā, kad ap ierosinātu donoru atrodas vairāki neierosināti akceptori, ar lielu varbūtību var notikt donoru un akceptoru mijiedarbība un noteicošais enerģijas pārdeves process būs tiešā relaksācija. Tādējādi, pie maziem laika momentiem t , vienādojumu (2.16) ir iespējams reducēt uz vienādojumu (2.14). Kinētikas beigu posmā, kad ap donoru vairums akceptoru jau ir ierosināti, ierosmes enerģija migrē starp donoriem līdz nonāk pie akceptora. Tad noteicošāks enerģijas pārdeves process būs enerģijas migrācija (difūzija). Līdz ar to pie lieliem laikiem t , vienādojums (2.16) reducējas uz vienādojumu (2.15).

2.5 Anti Stoksa procesi un augšup-pārveidotā luminiscence

Līdz šim apskatītajos spektroskopiskajos procesos izpildījās Stoksa sakarība, kad luminiscences fotona enerģija bija vienāda vai mazāka par ierosmes starojuma fotona enerģiju. Pretēju efektu, kad luminiscences fotona enerģija ir lielāka par ierosmes starojuma fotona enerģiju, sauc par anti Stoksa procesiem. *Attēlā 2.8.* ir parādīti vairāki anti Stoksa luminiscences procesi, kuru rezultātā starojumu ar mazu fotona enerģiju ir iespējams pārveidot starojumā ar lielāku fotona enerģiju.

Attēlā 2.8. a ir parādīta otrās harmonikas ģenerācija. Šis process norisinās optiski nelineāros materiālos, kad divi ierosmes starojuma fotoni mijiedarbojoties ar šo materiālu,

pārveidojas par vienu fotonu, kuram ir tieši 2 reizes lielāka enerģija. Otrās harmonikas ģenerācijas procesā nav iesaistīti reāli materiāla enerģētiskie stāvokļi. Ierosmes process norisinās caur virtuāliem stāvokļiem. Tādēļ, lai šis process norisinātos, ir nepieciešams koherenti ierosmes starojuma fotoni (ar vienādu viļņa garumu un fāzi). Līdz ar to šo procesu var novērot tikai gadījumā, ja par ierosmes starojumu izmanto lāzeru. Lāzeru fizikā šo procesu plaši izmanto, lai no starojuma ar mazāku fotona enerģiju iegūtu starojumu ar lielāku fotona enerģiju, piemēra, lai no Nd:YAG pamatlīnijas, kas ir 1064 nm, iegūtu “zaļo” starojumu ar viļņa garumu 532 nm. Pēdējos gados zinātniekiem ir izdevies iegūt materiālu, kurā var norisināties pat piektās harmonikas ģenerācija, tas ir piecus fotonus ar mazu enerģiju pārveido par vienu fotonu ar lielu enerģiju [57].



2.8. att. Dažādi anti Stoksa procesi: a) otrās harmonikas ģenerācija, b) divu fotonu absorbcija, c) ierosinātā stāvokļa absorbcija, d) enerģijas pārdeve divu aktivatoru jonu starpā, e) enerģijas pārdeve trīs aktivatoru jonu starpā, f) kooperatīvā ierosme, g) kooperatīvā luminiscence

Līdzīgs process ir parādīts *attēlā 2.8. b*, kur ir parādīts divfotonu absorbcija. Šajā procesā notiek 2 fotonu vienlaicīga absorbcija, tikai šajā gadījumā ierosinātais stāvoklis ir nevis virtuāls kā otrās harmonikas ģenerācijas gadījumā, bet gan reāls materiālā novērojams elektroniskais stāvoklis. Pirmo reizi šis process tika novērots $\text{CaF}_2:\text{Eu}^{2+}$ [58]. Mūsdienās šo procesu izmanto dažādās mikroskopijas jomās [59].

Nākamais process, kas ir parādīts *attēlā 2.8. c*, ir ierosinātā stāvokļa absorbcija. Šajā procesā jau visi iesaistītie elektroniskie stāvokļi ir reāli. Aktivatora jons, absorbējot vienu

ierosmes starojuma fotonu, tiek ierosināts. Atrodoties ierosinātajā stāvoklī, pastāv varbūtība aktivatora jonam absorbēt vēl vienu ierosmes starojuma fotonu, kā rezultātā jonu ierosina stāvoklī ar lielāku enerģiju, no kura pēc tam novēro luminiscenci. Šo procesu bieži vien ir iespējams novērot dažāda veida materiālos, kas ir aktivēti ar Er^{3+} [60], jo Er^{3+} enerģijas starpībā starp dažādiem elektroniskajiem stāvokļiem ir vienāda, piemēram, starpība starp $^4\text{I}_{15/2}$ un $^4\text{I}_{11/2}$ ir praktiski vienāda ar enerģijas starpību starp $^4\text{I}_{11/2}$ un $^4\text{F}_{7/2}$ stāvokļiem (2.2. tab.).

Līdz šim šajā nodaļā aprakstītie procesi norisinājās viena luminiscences centra ietvaros, tai skaitā vienā aktivatora jonā. *Attēlā 2.8. d* ir parādīts enerģijas pārdeves process starp diviem aktivatora joniem (tie var būt gan vienādi, gan dažāda tipa aktivatora joni). Pirmajā etapā abus aktivatora jonus ierosina, absorbējot ierosmes starojuma fotonu. Vienam aktivatora jonam pārejot pamatstāvoklī, ierosmes enerģiju nevis izstaro luminiscences fotona veidā, bet gan pārdot blakus esošam aktivatora jonam, kuru ierosina stāvoklī ar vēl lielāku enerģiju. Attiecīgi no šī otrā ierosinātā stāvokļa, jonam pārejot uz stāvokli ar mazāku enerģiju, novēro luminiscenci. Šādu procesu bieži vien novēro dažādos materiālos, kas aktivēti ar Er^{3+} [61].

Līdzīgs enerģijas pārdeves process var norisināties gadījumos, ja ir iesaistīts vēl trešais aktivatora jons (2.8. att. e). Pēc ierosmes starojuma absorbcijas divi no trim aktivatora joniem tiek ierosināti, bet trešais aktivatora jons netiek ierosināts. Šādā gadījumā pastāv varbūtība, ka divi ierosinātie aktivatora joni secīgi pārdos savu ierosmes enerģiju trešajam aktivatora jonam, pakāpeniski ierosinot to augstākā elektroniskajā stāvoklī. Šāda situācija bieži vien ir novērojama materiālā, kas ir aktivēts ar Yb^{3+} un Er^{3+} [18]. Yb^{3+} ir tikai viens ierosinātais stāvoklis $^2\text{F}_{5/2}$ un tas sakrīt ar Er^{3+} stāvokli $^4\text{I}_{11/2}$. Tādējādi starojumu ar atbilstošu viļņa garumu (980 nm) varētu absorbēt abi šie joni. Salīdzinot ar Er^{3+} , Yb^{3+} ir lielāks absorbcijas šķērsgriezuma laukums, kura rezultātā Yb^{3+} efektīvāk absorbē ierosmes starojums ar 980 nm viļņa garumu [62]. Līdz ar to liela ir varbūtība, ka ierosinot ar 980 nm starojumu divi Yb^{3+} atradīsies ierosinātajā stāvoklī, bet Er^{3+} būs neierosināts. Pēc tam abi Yb^{3+} secīgi pārdod ierosmes enerģiju Er^{3+} ierosinot no sākuma $^4\text{I}_{11/2}$ stāvoklī un pēc tam $^4\text{F}_{7/2}$ stāvoklī.

Attēlā 2.8. f ir parādīts gadījums, kad 2 ierosināti aktivatora joni vienlaicīgi pārdod ierosmes enerģiju trešajam aktivatora jonam, ierosinot to augstākā elektroniskajā stāvoklī. Šo procesu sauc par kooperatīvo ierosmi. Šādu ierosmes veidu var novērot materiālā, kas aktivēts ar Yb^{3+} un Tb^{3+} [63, 64]. Ierosinātie Yb^{3+} enerģiju vienlaicīgi pārdod enerģiju Tb^{3+} , kuru ierosina $^5\text{D}_4$ stāvoklī.

Pēc būtības ar kooperatīvo ierosmi līdzīgs process ir arī kooperatīvajā luminiscencē, kas ir parādīts *attēlā 2.8. g*. Kooperatīvā luminiscence tiek ierosināta diviem aktivatora joniem, kuri ir ierosināti, mijiedarbojoties savā starpā. Šīs mijiedarbības rezultātā izveidojas sistēma, kurā

abiem aktivatora joniem, pārejot uz pamatstāvokli, ierosmes enerģija summējas un tiek izstarots viens luminiscences fotons. Šādu kooperatīvo luminiscenci var novērot materiālos, kuri, piemēram, ir aktivēti tikai ar Yb^{3+} [65]. Kā jau iepriekš minēts, Yb^{3+} ir tikai viens ierosinātais stāvoklis. Ierosinot Yb^{3+} ar starojumu, kas atbilst šai pārejai (~ 980 nm), ir iespējams novērot zilu un zaļu luminiscenci, lai arī Yb^{3+} pašam atbilstošajā enerģijas apgabalā nav reālu elektronisko stāvokļu.

Minētajos anti Stoksa procesos iesaistītie elektronu stāvokļi ir gan virtuāli, gan reāli. Visus procesus, kuros iesaistītie stāvokļi ir reāli eksistējoši aktivatora jona elektroniskie stāvokļi, ir saistīti ar augšup-pārveidotās luminiscences rašanos (2.8. att. c, d, e, f).

Salīdzinot šo procesu efektivitātes (2.3. tab.) ir iespējams redzēt, ka enerģijas pārdeve un ierosinātā stāvokļa absorbcija ir efektīvākie anti Stoksa procesi.

2.3. tabula

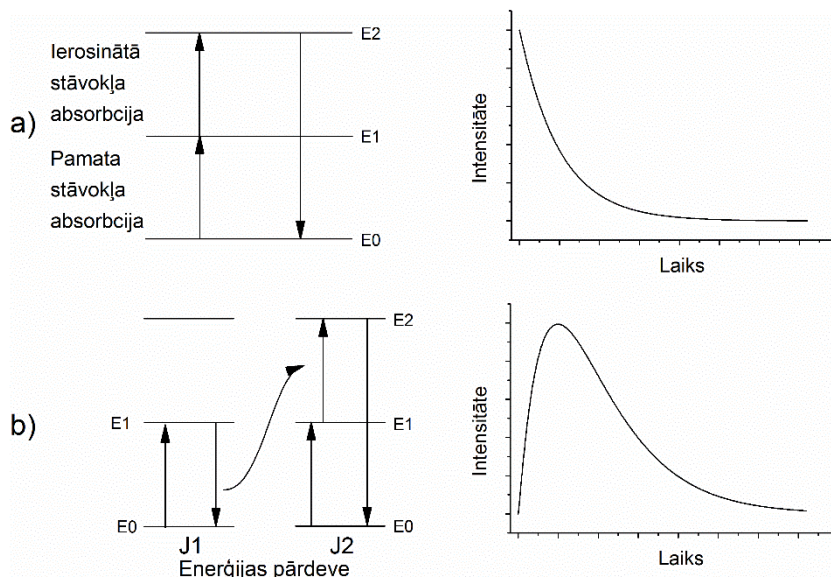
Dažādu anti Stoksa procesu efektivitāte [52]

Process	Otrās harmonikas ģenerācija (2.8. att. a)	divu fotonu absorbcija (2.8. att. b)	Ierosinātā stāvokļa absorbcija (2.8. att. c)	Enerģijas pārdeve (2.8. att. d, e)	Kooperatīvā ierosme (2.8. att. f)	Kooperatīvā luminiscence (2.8. att. g)
Efektivitāte, cm^2W^{-1}	10^{-11}	10^{-13}	10^{-5}	10^{-3}	10^{-6}	10^{-8}

2.6 Augšup-pārveidotās luminiscences kinētikas

Kā jau iepriekš tika noskaidrots, augšup-pārveidotās luminiscences rezultātā aktivatora jonu ierosina ar vairāku mazākas enerģijas kvantu palīdzību. Apskatot ierosmes starojuma enerģijas absorbcijas un sekojošos relaksācijas mehānismus ir iespējams labāk izprast luminiscences procesus, kuru rezultātā rodas augšup-pārveidotā luminiscence.

Apskatīsim divus galvenos augšup-pārveidotās luminiscences ierosmes mehānismus: ierosinātā stāvokļa absorbciju un enerģijas pārdevi. 2.9. att. a) gadījumā var aplūkot ierosinātā stāvokļa absorbciju. Apskatot impulsveida (lāzera impulsa ilgumam ir jābūt daudz mazākam par ierosinātā stāvokļa dzīves laiku) ierosmes gadījumu, divu fotonu absorbcija norisinās ierosmes impulsa laikā. Ja pieņem, ka nenotiek nekādi citi papildus procesi, tad ierosināto jonu skaits, kas atrodas stāvoklī E_2 , var mainīties tikai starojuma pārejas rezultātā. Ierosināto jonu skaitu izmaiņu līdz ar laiku ir iespējams uzrakstīt izmantojot tādu pašu diferenciālvienādojumu kā (2.5), kura atrisinājums ir tāds pats kā (2.6):



2.9. att. Enerģijas relaksācijas mehānismi ar atbilstošajām luminiscences kinētikas līknēm: a) ierosinātā stāvokļa absorbcija, b) enerģijas pārdeves process

$$N_2^{ESA}(t) = N_0 e^{-W_2 t} \quad (2.17)$$

kur N_2 ierosināto jonu $E2$ skaits, W_2 – starojuma pārejas varbūtības summa no stāvokļa $E2$ uz stāvokļiem $E1$ un $E0$ (atceroties sakarību (2.4)), N_0 ir ierosināto jonu $E2$ skaits sākumā momentā (uzreiz pēc ierosmes impulsa iedarbības). Kā redzams no sakarības (2.17), ierosināto jonu $E2$ skaits samazināsies pēc eksponenciālas sakarības.

2.9. att. b) gadījumā ir parādīts enerģijas pārdeves process. Matemātiski šī procesa aprakstam ir nepieciešams izmantot diferenciālvienādojuma sistēmu, jo svarīgi ir kā mainās ierosināto jonu skaits abos stāvokļos ($E1$ un $E2$). Pieņemsim, ka abi joni ir vienādi ($J1 = J2$). Tad jonu skaits stāvoklī $E1$ un $E2$ ($N_1(t)$ un $N_2(t)$) izmaiņas laikā var uzrakstīt šādi [66]:

$$\begin{cases} \frac{\partial N_1(t)}{\partial t} = -W_{10}N_1(t) - 2k_T N_1^2(t) + W_{21}N_2(t) \\ \frac{\partial N_2(t)}{\partial t} = k_T N_1(t) - W_{20}N_2(t) - W_{21}N_2(t) \end{cases} \quad (2.18)$$

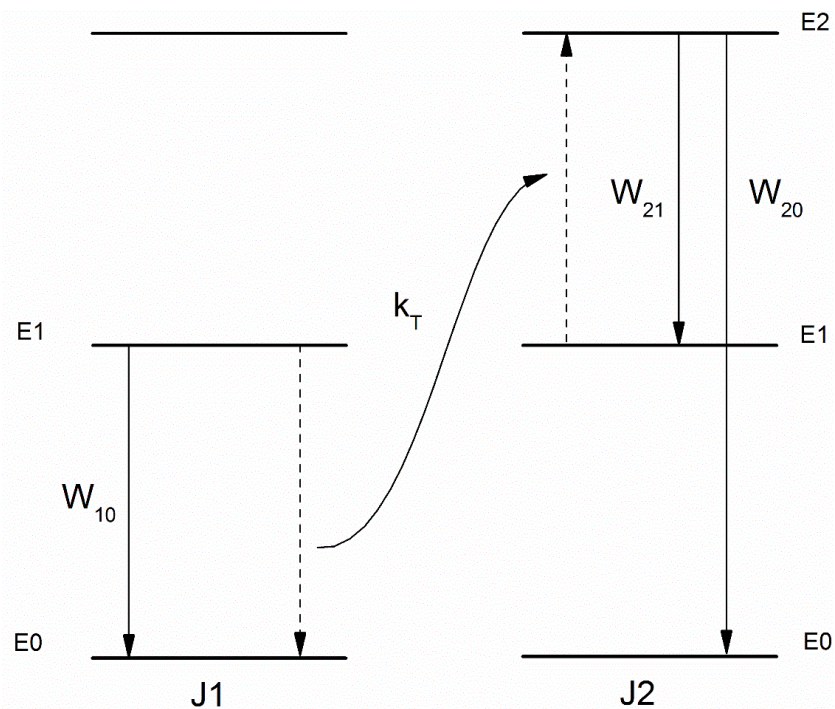
kur W_{10} , W_{20} un W_{21} ir starojuma pārejas varbūtības no ierosinātajiem stāvokļiem ($E1$ un $E2$) uz stāvokļiem ar mazāku enerģiju, k_T – enerģijas pārdeves varbūtība no jona $J1$ jonam $J2$ (2.10. att.). Analītiski šo diferenciālvienādojumu sistēmu nav iespējams atrisināt, tāpēc ir jāizdara tuvinājumi. Pieņem, ka nenotiek jonu pāreja no stāvokļa $E2$ uz $E1$ ($W_{21}=0$), kā arī, ierosmes starojuma blīvums ir mazs, tad var pieņemt, ka:

$$2N_1^2(t) \approx N_1(t) \quad (2.19)$$

Līdz ar to diferenciālvienādojuma sistēmas (2.18) atrisinājums ir šāds [66]:

$$\begin{cases} N_1(t) = N_0 e^{-(k_T + W_{10})t} \\ N_2^{ET}(t) = \frac{k_T N_0}{W_{10} + k_T - W_{20}} (1 - e^{-(W_{10} + k_T - W_{20})t}) e^{-W_{20}t} \end{cases} \quad (2.20)$$

kur N_0 ir ierosināto jonu $E1$ skaits sākumā momentā. Augšup-pārveidotās luminiscences kinētika no ierosinātā stāvokļa $E2$ sastāvēs no divām eksponenciālām komponentēm. Viena eksponenciālā komponente aprakstīs augšup-pārveidotās luminiscences kinētikas pieauguma daļu, bet otra – dzišanas daļu. Galvenā enerģijas pārveides procesa iezīme ir tāda, ka augšup-pārveidotās luminiscences kinētikā ir novērojams luminiscences intensitātes pieaugums pēc ierosmes impulsa beigām.



2.10. att. Enerģijas pārveides process starp 2 joniem, W_{10} – pārejas varbūtība no $E1$ pamatstāvoklī $E0$, k_T – enerģijas pārveides varbūtība, W_{21} - pārejas varbūtība no $E2$ uz $E1$, W_{20} - pārejas varbūtība no $E2$ pamatstāvoklī $E0$

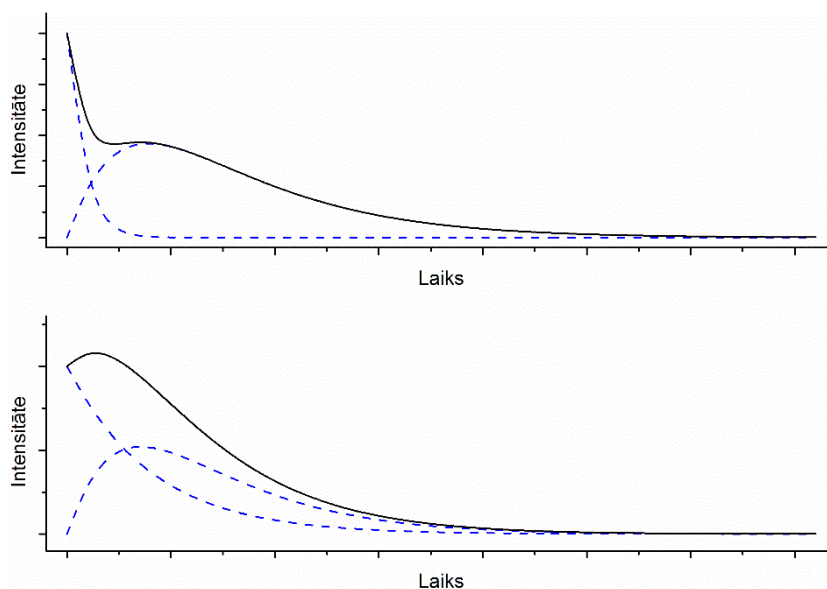
Eksperimentos novēro sarežģītākas luminiscences kinētikas, kas sastāv no abiem iepriekš minētiem enerģijas relaksācijas mehānismiem (2.11. att.). Līdz ar to, lai aprakstītu ierosināto stāvokli $E2$, ir jāizmanto abi iepriekš iegūtie atrisinājumi. Tā kā ierosinātā stāvokļa absorbcija

un enerģijas pārdeves process norisinās neatkarīgi viens no otra, tad ierosināto jonu skaitu var summēt [66]:

$$N_2(t) = fN_2^{ESA}(t) + (1 - f)N_2^{ET}(t) \quad (2.21)$$

kur f ir proporcionalitātes koeficients. Ja $f=1$, tad stāvokli $E2$ nosaka ierosinātā stāvokļa absorbcija, ja $f=0.5$, tad pusi no stāvokļa $E2$ nosaka ierosinātā stāvokļa absorbcija un otru pusi – enerģijas pārdeves process.

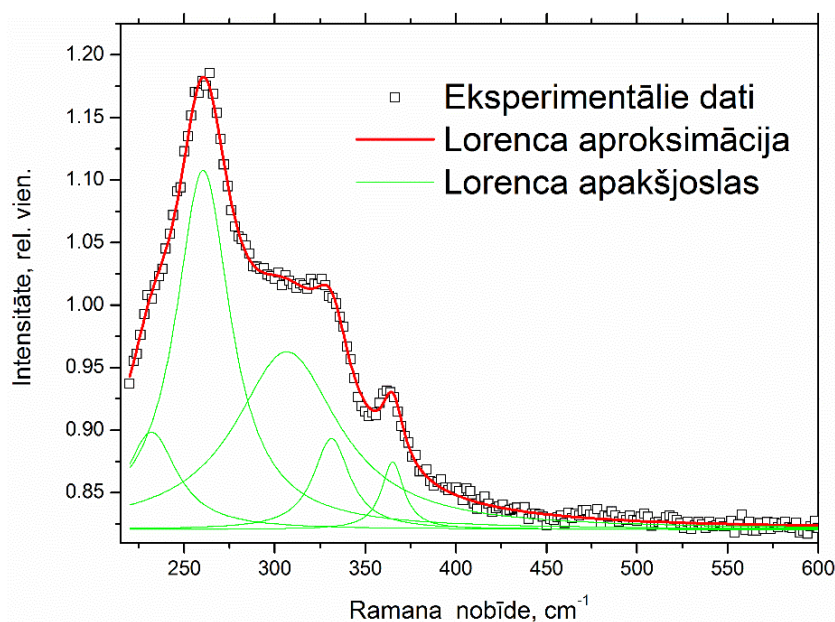
No šiem piemēriem ir redzams, ka, lai iegūtu analītisku atrisinājumu, ar kura palīdzību varētu aprakstīt augšup-pārveidotās luminiscences kinētiku, jau tika izdarīti vairāki tuvinājumi. Lai kvantitatīvi varētu analizēt augšup-pārveidotās luminiscences kinētiku, ir nepieciešams sastādīt diferenciālvienādojumu sistēmu, kas ir jārisina skaitliskā veidā. Tā, piemēram, Luthi ar kolēģiem [67], aprakstot Er^{3+} pirmos 8 elektroniskos stāvokļus, ierosinot ar $1.54 \mu m$ starojumu, izmantoja 35 enerģijas pārdeves variantus starp dažādiem jonu stāvokļiem. Līdz ar to bieži vien augšup-pārveidotās luminiscences kinētikas analizē kvalitatīvā veidā, tādējādi noskaidrojot vai notiek tikai ierosinātā stāvokļa absorbcija, vai tikai enerģijas pārdeves process, vai arī abi procesi notiek vienlaicīgi.



2.11. att. Eksperimentāli novērojamās augšup-pārveidotās luminiscences kinētikas (nepārtrauktā līnija), ierosinātā stāvokļa absorbcija un enerģijas pārdeves process (zilā pārtrauktā līnija)

2.7 NaLaF₄

Viens no svarīgākajiem aspektiem, lai luminiscenci varētu novērot ar lielāku efektivitāti, ir izvēlēties materiālu ar mazu fononu enerģiju. Materiāla fonona mazā enerģija samazina bezizstarojuma pāreju varbūtību, palielinot luminiscences efektivitāti. Augšup-pārveidotās luminiscences gadījumā, kad luminiscences ierosināšana notiek caur vairākiem jonu stāvokļiem, ir svarīgi, lai ierosināto jonu skaitu nesamazinātu citi procesi, tai skaitā bezizstarojuma pārejas.



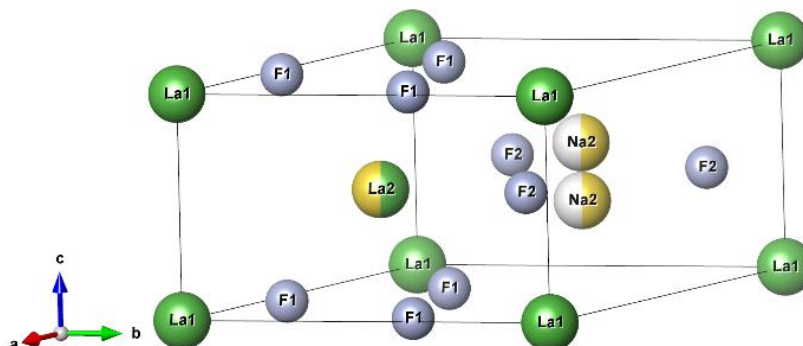
2.12. att. NaLaF₄ Ramana spektrs. Fononu efektīvā enerģija ir $\sim 290 \text{ cm}^{-1}$

NaLaF₄ ir perspektīvs materiāls, kurā var realizēt augšup-pārveidoto luminiscenci, jo šī materiāla fonona enerģija ir zema $\sim 290 \text{ cm}^{-1}$ [26] (2.12. att.).

Pēc savas kristāliskās struktūras uzbūves NaLaF₄ tā pat kā citi NaLnF₄ saimes pārstāvji pieder pie $P\bar{6}$ grupas (2.13. att.) [19, 32 – 34]. Šajā struktūrā La³⁺ ieņem 1a (Vickofa apzīmējums) vietu ar C_{3h} simetriju. 1f vieta, kurai arī ir C_{3h} simetrija, tiek kopīgi dalīta ar La³⁺ un Na⁺ (½ vietu aizņem La³⁺ un ½ aizņem Na⁺). 2h vieta (C₃ simetrija) struktūrā puse aizpildīta ar Na⁺ otru pusi aizpilda Na vakance (V_{Na}). Fluora joni F1 un F2 aizņem 2 neekvivalentas vietas: 3j un 3k ar C_s simetriju [68]. Visa minētā informācija ir apkopota tabulā 2.4.

NaLnF₄ saimes pārstāvjos kā piemērotākās pozīcijas kristāliskajā režģī, kurās iebūvējas retzemju elementi, minētas ir trīs katjonu vietas 1a, 1f un 2h [33, 35]. Vienādā kristālrežģa struktūra liek domāt, ka NaLaF₄ matricā retzemju elementi varētu iebūvēties tādās pašās

kristalogrāfiskajās pozīcijās (1a, 1f un 2h). Protams, nevar izslēgt varbūtību, ka retzemju elements var iebūvēties arī starpmezglu telpā.



2.13. att. NaLaF₄ struktūra attēlota kā Na_{1,5}La_{1,5}V_{Na}F₆ kristāls $P\bar{6}$ grupā [68]

2.4. tabula

Informācija par NaLaF₄ kristalogrāfisko vietu apzīmējumiem un vietas simetriju

Jons	Vickofa vieta	Kristālrežģa vietas simetrija
La ³⁺	1a	C _{3h}
La ³⁺ , Na ⁺	1f	C _{3h}
Na ⁺ , V _{Na}	2h	C ₃
F ⁻	3j	C _s
F ⁻	3k	C _s

3 Eksperimentālās metodes

3.1 Paraugu sintēze

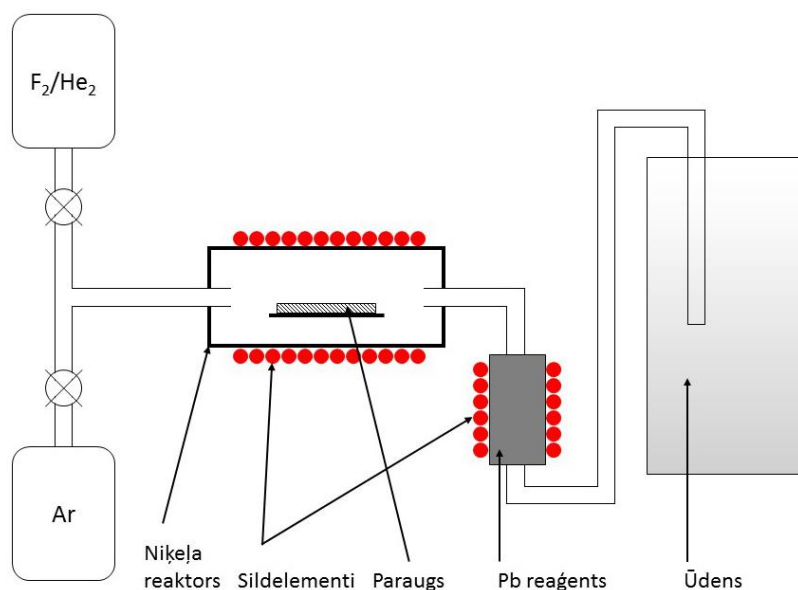
Ar dažādām Er^{3+} koncentrācijām aktivēta NaLaF_4 sintēze veikta LU CFI Optiskās Spektroskopijas laboratorijā, kurā jau vairāku gadu garumā attīsta, pilnveido un vienkāršo šī materiāla sintēzes metode. Šajā nodaļā ir īsi aprakstītas divas $\text{NaLaF}_4:\text{Er}^{3+}$ sintēzes metodes. Veicot vairākus spektroskopiskos eksperimentus ir noskaidrots, ka neatkarīgi no sintēzes metodēm, apskatāmās materiāla spektroskopiskās īpašības kļūdu robežās ir nemainīgas.

Sintezējot $\text{NaLaF}_4:\text{Er}^{3+}$ no retzemju elementu oksīdiem, izejvielas (La_2O_3 un Er_2O_3 (tīrība 99.99%)) no sākuma izšķīdina sālsskābē, iegūstot LaCl_3 un ErCl_3 . Iegūtos maisījumus tvaicē, lai atbrīvotos no sālsskābes pārpalikumiem. Pēc tam retzemju hlorīdus izšķīdina dejonizētā ūdenī, kuram klāt pievieno NaF (tīrība 99.99%) pārākumā, iegūstot LaF_3 un ErF_3 . Attiecīgi iegūto masu karsē He_2/F_2 atmosfērā 600°C 6h. Sintēzes rezultātā iegūst polikristālisks pulverveida $\text{NaLaF}_4:\text{Er}^{3+}$. Aprakstītais sintēzes process ir laiktietilpīgs un resursus patērējošs. Tādēļ tika uzlabota un pilnveidota NaLaF_4 sintēzes metode.

Otrajā $\text{NaLaF}_4:\text{Er}^{3+}$ sintēzes metodē komerciāli iegādātas izejvielas, LaF_3 , ErF_3 un NaF (tīrība 99.99%) rūpīgi sajauc hloroforma šķīdumā, līdz viss hloroforms iztvaiko. Pulverveida masu karsē He_2/F_2 atmosfērā 150°C 1h pēc tam karsēšana turpina Ar atmosfērā 550°C 1h. Iegūto pulverveida maisījumu samaļ un rūpīgi maisa hloroformā pēc kā seko atkārtota maisījuma karsēšana tādos pašos režīmos kā minēts iepriekš. Sintēzes procesa beigās iegūst polikristālisks pulverveida NaLaF_4 . Salīdzinot ar pirmo aprakstīto sintēzes metodi, otrā sintēzes metode patērē mazāk resursus un laiku.

Svarīgs NaLaF_4 sintēzes posms ir parauga karsēšana fluora atmosfērā. Karsēšana fluora atmosfērā ir nepieciešama, lai samazinātu skābekļa defektu koncentrāciju sintezētajā materiālā. Fluoru saturošos materiālos ir izplatīti skābekļa defekti, kuri rodas sintēzes procesā un negatīvi ietekmē luminiscences īpašības, piemēram, maina luminiscences efektivitāti.

Paraugu karsēšanas fluora atmosfērā veica speciāli izveidotā krāsnī (3.1. att.). Karsēšana ir iespējama gaisā, fluora (10% F_2 un 90% He_2 gāzu maisījums) un argona (99.99%) atmosfērā. Fluora gāze ir ļoti labs oksidētājs un spēcīgi reaģē ar daudziem materiāliem. Tādēļ gāzu pievadām un izvadei izmanto teflona caurules. Krāsns aktīvā daļa, kura pakļauta siltuma ietekmei, izgatavota no Ni, materiāla, kas spēj ilgstoši izturēt fluora atmosfēru paaugstinātā temperatūrā. Neizreaģējušā fluora gāzi izvadīta caur Pb skaidiņām veidojot PbF_2 un pēc tam caur ūdeni izvada ārā no sistēmas.



3.1. att. Eksperimentālā iekārta parauga karsēšanai fluora un argona atmosfērā

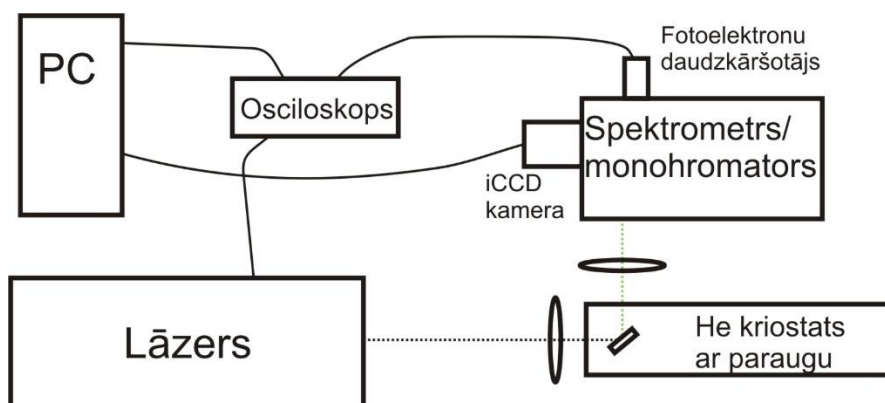
3.2 *Struktūras analīze*

Parauga struktūras noteikšanai izmanto rentgendifrakcijas analīzi. Rentgendifrakcijas mērījumiem izmanto X'Pert Pro MPD difraktometru. Difraktometrs ir aprīkots ar vara anodu ($\lambda_{\text{XRD}} = 0.154056 \text{ nm}$). Darba spriegums ir 40 kV un strāva 30 mA. Difraktometra precizitāte ir 0.07° .

3.3 *Morfoloģiskā analīze*

Parauga morfoloģijas analīzei izmanto Zeiss EVO50 XVP skenējošais elektronu mikroskopu (15 kV, 100 pA).

3.4 Luminiscences spektru reģistrēšana

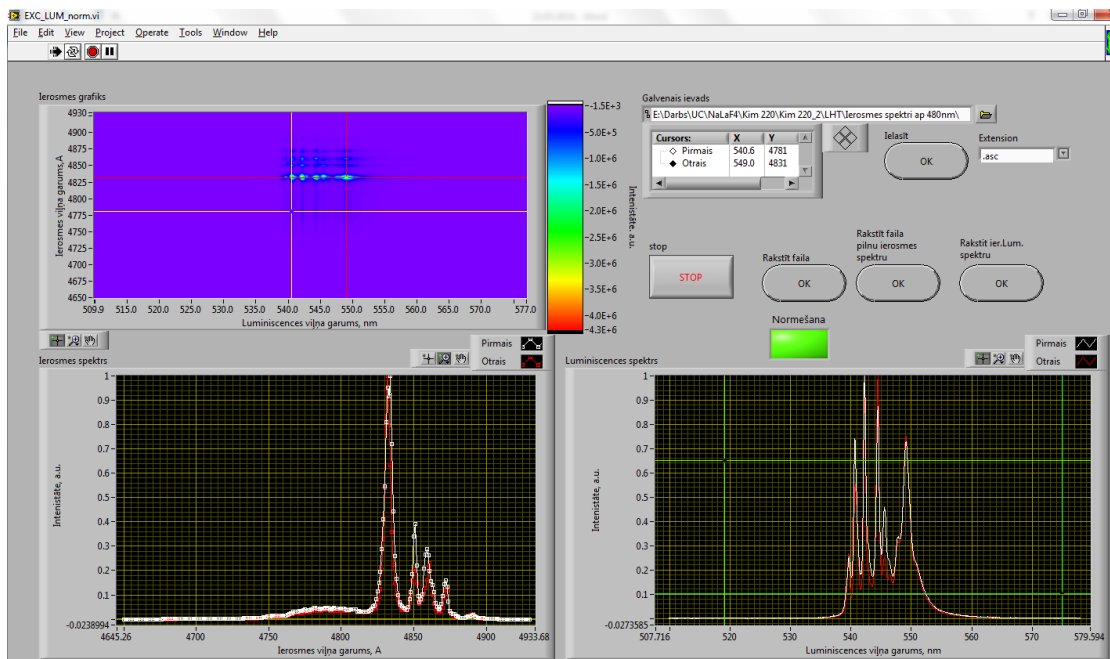


3.2. att. Eksperimentālās iekārtas shēma luminiscences spektru un kinētiku noteikšanai

Darbā izmantotās eksperimentālas iekārtas shēma ir parādīta attēlā 3.2. Tradicionālās luminiscences, kā arī augšup-pārveidotās luminiscences ierosināšanai izmanto pārskaņojamu (210 – 2300 nm, izmantojot optisko parametrisko oscilatoru) impulsa lāzeru (impulsa ilgums ir ~ 5 ns un atkārtotāšanās frekvence 10 Hz) NT342/3UV no Ekspla. Luminiscences detektēšanai izmanto DU-401 BV CCD kameru no Andor un iCCD kameru iSTAR DH734_18mm no Andor, kas savienotas ar Andor SR-303i-B monohromātoru/spektrometru. Infrasarkanāko spektru detektēšanai izmanto Andor iDus 1.7µm InGaAs CCD (DU490A-1.7) kameru savienota kopā ar to pašu spektrometru. Zemo temperatūru mērījumiem paraugu ievietoja noslēgtā cikla He kriostatā DE202N no Advanced Research Systems. Parauga temperatūras kontrolei izmanto LakeShore 325 temperatūras kontrolētāju (precizitāte ± 1 K).

3.5 Luminiscences ierosmes spektru reģistrēšana

Luminiscences ierosmes spektru reģistrācijai izmanto aprakstīto eksperimentālo iekārtu (3.2. att.). Mainot ierosmes lāzera viļņa garumu (intervālā 210 – 710 nm ar soli 0.1 nm, intervālā 710 – 2300 nm ar soli 0.3 nm), reģistrē luminiscences spektrus. Iegūtos luminiscences spektrus, pie dažādiem ierosmes starojuma viļņa garumiem, pēc tam apstrādā ar autora izveidotu programmu LabView (3.3. att.) vidē, kas ļauj salīdzināt luminiscences spektru pie dažādiem ierosmes viļņa garumiem un attēlot ierosmes spektru konkrēti izvēlētajam luminiscences viļņa garumam.



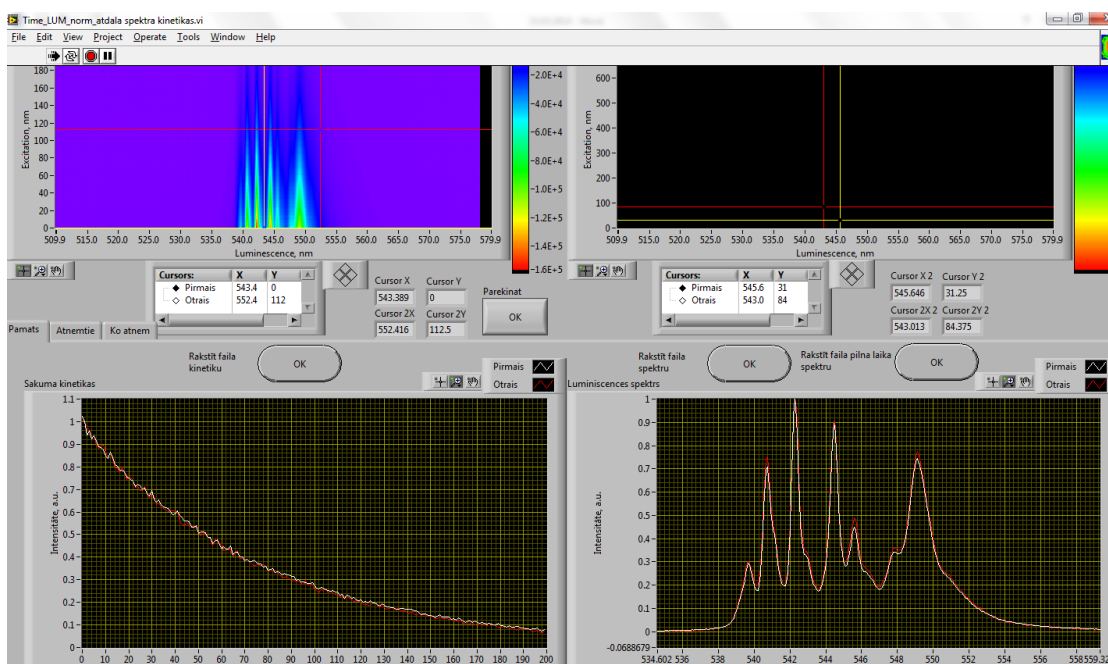
3.3. att. Datorprogrammas saskarsne luminiscences ierosmes spektru analīzei. Augšējā kreisā stūrī ir parādīts luminiscences ierosmes spektrs (x-ass luminiscences viļņa garums, y-ass ierosmes starojuma viļņa garums), apakšējā kreisajā stūrī ierosmes spektrs pie dažādiem luminiscences viļņa garumiem, apakšējā labajā stūrī luminiscences spektri pie dažādiem ierosmes starojuma viļņa garumiem

3.6 Luminiscences kinētikas reģistrēšana

Luminiscences kinētikas eksperimentāli noteica ar divām metodēm: izmantojot fotoelektronu daudzkārstotāju (FED) un iCCD kameru.

Luminiscences kinētiku reģistrēšanai izmantots fotoelektronu daudzkārstotājs ФЭУ-115, kas pievienots pie izejas spraugas Andor SR-303i-B monohromatorā režīmā. Signāls no FED tika reģistrēts ar Tektronix osciloskopu TDS 684A. Kopējā sistēmas laika izšķiršana ir labāka par 10 ns.

Otra metode, ar kuru reģistrēja luminiscences spektru kinētikas, ir izmantojot iCCD kameru ar kuras palīdzību ir iespējams reģistrēt vairākus luminiscences spektrus pie dažādām laika vērtībām pēc lāzera impulsa. Izmantojot secīgas laika aiztures vienu aiz otras, ir iespējams reģistrēt luminiscences spektrus visā luminiscences procesa garumā. Attiecīgi pēc tam no šiem luminiscences spektriem, kas ir iegūti dažādos laika momentos, ir iespējams konstruēt luminiscences kinētiku. Iegūtais datu masīvu apstrādā ar autora izveidotu programmu LabView vidē (3.4. att.), kas ļauj attēlot luminiscences kinētiku pie konkrēta izvēlēta luminiscences viļņa garuma un attēlot luminiscences spektrus pie dažādiem laikiem luminiscences kinētikā.



3.4. att. Datorprogrammas saskarsne luminiscences spektru kinētiku analīzei. Labajā augšējā stūrī eksperimentāli iegūtais luminiscences spektra kinētikas (x-ass luminiscences viļņa garums, y-ass laiks), apakšējā kreisajā stūrī luminiscences kinētikas dažādiem luminiscences viļņa garumiem, apakšējā labajā stūrī luminiscences spektri attēloti dažādos laika momentos luminiscences kinētikā

Abām luminiscences kinētikas reģistrēšanas metodēm ir savas priekšrocības un trūkumi. Izmantojot FED, luminiscences signāls uz detektoru nonāk caur monohromatora izejas spraugu. Tādējādi uz FED nonāk nevis kāds viens izvēlēts luminiscences viļņa garums λ , bet gan neliels spektrālais intervāls $\Delta\lambda$, kas ir atkarīgs no uzstādītās monohromatora izejas spraugas platumā ($>100 \mu\text{m}$ atkarībā no luminiscences intensitātes) un spektrālaparāta dispersijas (5.2 nm/mm). Gadījumā, ja luminiscences joslai pie dažādiem viļņa garumiem kinētikas forma nemainās, tad šādu metodi var izmantot un ātri ($\sim 1 \text{ min}$) iegūt eksperimentālos rezultātus.

Izmantojot iCCD kameru, luminiscences kinētiku reģistrēšanai, iegūts labāku spektrālo izšķirtspēju (labāka par 0.4 nm), kā arī luminiscences kinētikas uzņemtas visam spektrālajam diapazonam vienlaicīgi (katram viļņa garumam). Metode ļoti labi noder, ja luminiscences joslai pie dažādiem viļņa garumiem ir atšķirīgas luminiscences kinētikas. Izmantojot iCCD kameru luminiscences kinētiku reģistrēšana var prasīt dažus desmitus minūšu, jo ir jāuzņem vairāki luminiscences spektri pie dažādām laika aiztures vērtībām.

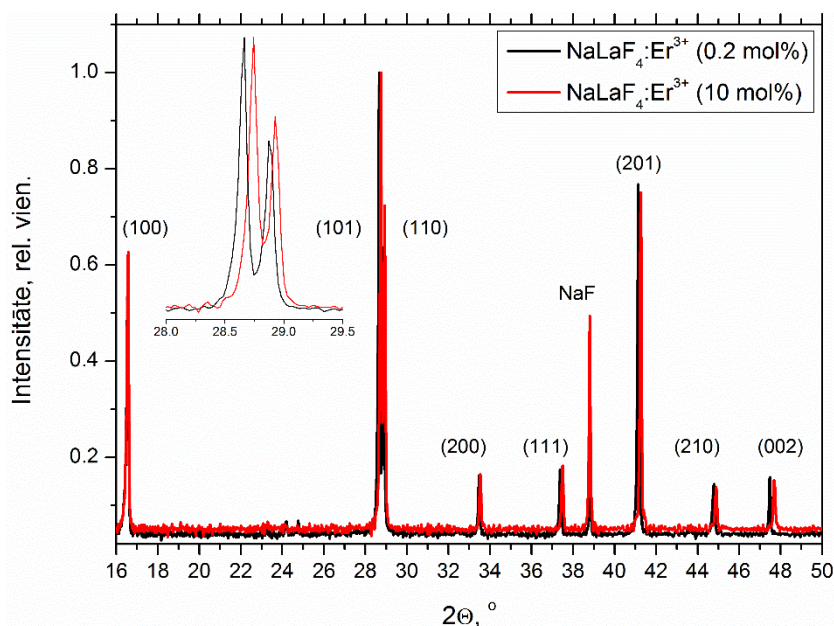
Līdz ar to katrā konkrētajā brīdī ir jāizvēlas atbilstošā luminiscences kinētikas reģistrēšanas metode, lai iegūtu nepieciešamos rezultātus.

4 Rezultāti un to analīze

4.1 Sintezēto paraugu sastāvs un struktūra

Aprakstīto sintēzes metožu rezultātā tiek iegūts balts polikristālisks pulverveida NaLaF_4 aktivēts ar Er^{3+} dažādās koncentrācijās (0.1 – 10 mol%). Iegūto pulverveida materiālu sapresē tabletes veidā mērījumu veikšanai.

4.1.1 Struktūranalīze



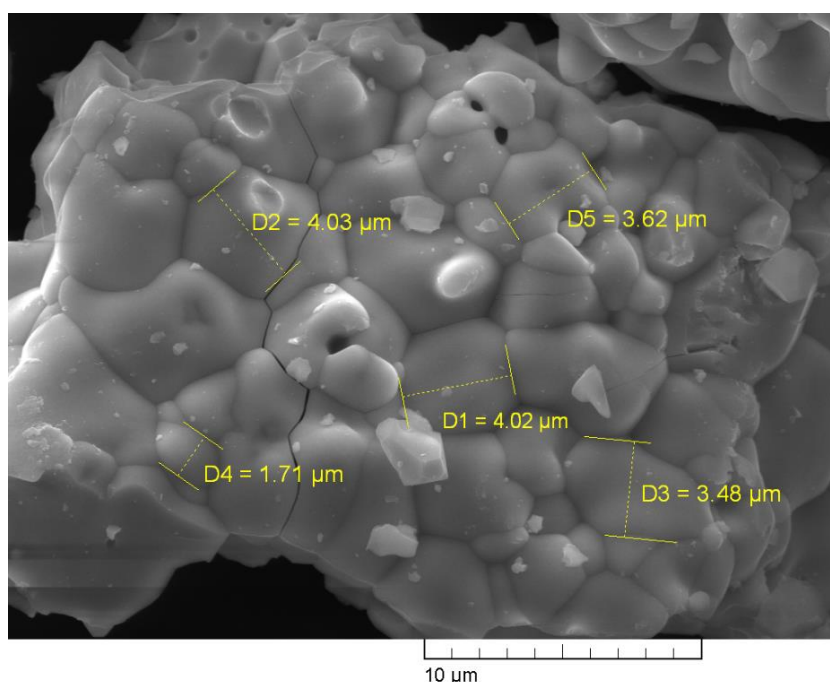
4.1. att. Rentgendifrakcijas aina NaLaF_4 paraugam ar dažādām Er^{3+} koncentrācijām. Ielaidumā ir detalizētāk parādīta difrakcijas maksimumu nobīde

Lai pārlicinātos, ka sintēzes rezultātā ir iegūts NaLaF_4 , sintezētajiem paraugiem veica rentgendifrakcijas analīzi. *Attēlā 4.1.* ir parādīta rentgendifrakcijas aina 2 sintezētajiem paraugiem ar atšķirīgām Er^{3+} koncentrācijām (0.2 mol% un 10 mol%).

Abiem izvēlētajiem paraugiem galvenokārt novēroti NaLaF_4 difrakcijas maksimumi. Sintezētajos paraugos novēroti nelieli pārpalikumi no NaF. Veicot materiāla skalošanu ir iespējams atbrīvoties arī no NaF pārpalikumiem. Savstarpēji salīdzinot paraugus, kuriem ir veikta skalošana, ar paraugiem, kuriem nav veikta skalošana, konstatēts, ka materiāla skalošana neizmaina materiāla spektroskopiskās īpašības apskatītajā spektrālajā apgabalā (350 – 1050 nm). Tādējādi ir iespējams secināt, ka NaF pārpalikumi pēc sintēzes procesa beigām neietekmē materiāla spektroskopiskās īpašības.

Pie lielākām Er^{3+} koncentrācijām novēro NaLaF_4 difrakcijas maksimumu nobīde uz lielāku leņķu pusi (4.1. att. ielaidums). Difrakcijas maksimumu nobīdi ir iespējams skaidrot ar to, ka Na^+ , La^{3+} un Er^{3+} joniem ir dažādi rādiusi: Na^+ – 102 pm, La^{3+} – 106 pm un Er^{3+} – 88 pm. Er^{3+} rādiuss ir mazāks par Na^+ un La^{3+} rādiusu, tādējādi Er^{3+} iebūvējoties NaLaF_4 kristāliskajā struktūrā, kristālrežģa parametrs samazinās, līdz ar to rentgendifrakcijas maksimumi nobīdās uz lielākiem leņķiem [26].

4.1.2 Morfoloģiskā analīze



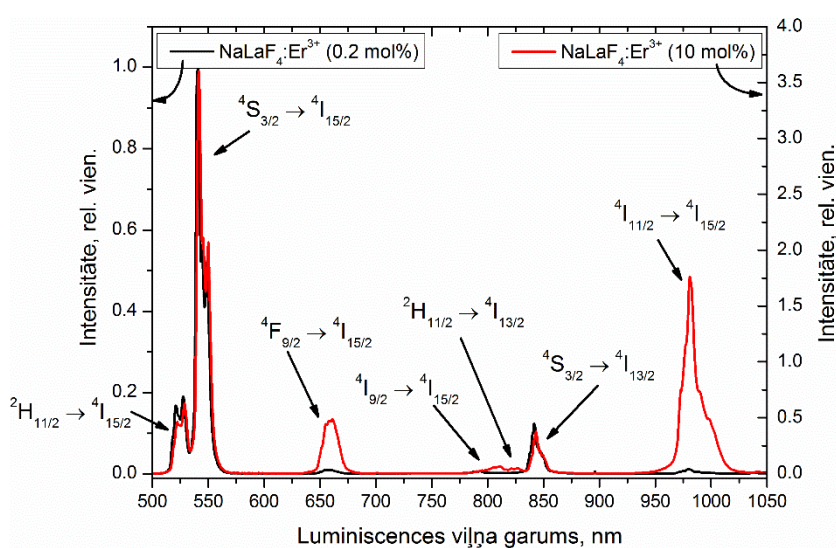
4.2. att. $\text{NaLaF}_4:\text{Er}^{3+}$ (2 mol%) SEM attēls

Iegūto SEM datu analīze parāda, ka pēc sintēzes iegūtie pulverveida paraugi sastāv no polikristāliskiem graudiem, kuri satur kopā saaugušus NaLaF_4 kristālitus (4.2. att.). Graudu izmēri ir sadalījušies vienmērīgi un ir ar kārtu dažī mikrometri. Er^{3+} atšķirīgās koncentrācijas NaLaF_4 matricā neizmaina materiāla morfoloģisko struktūru.

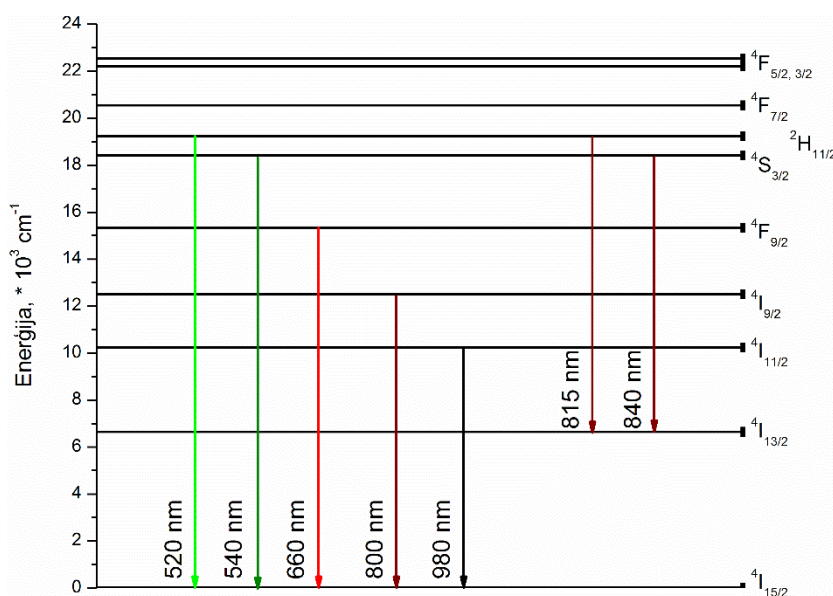
4.2 Er^{3+} koncentrācijas ietekme uz Stoksa luminiscenci $\text{NaLaF}_4:\text{Er}^{3+}$

Pateicoties Er^{3+} elektronisko stāvokļu novietojumam (2.6. att., 2.2. tab.) ar atšķirīgiem ierosmes starojuma viļņa garumiem ir iespējams ierosināt Er^{3+} jonu atšķirīgos stāvokļos un novērot luminiscences joslas ultravioletā, redzamajā un infrasarkanajā spektra apgabalā.

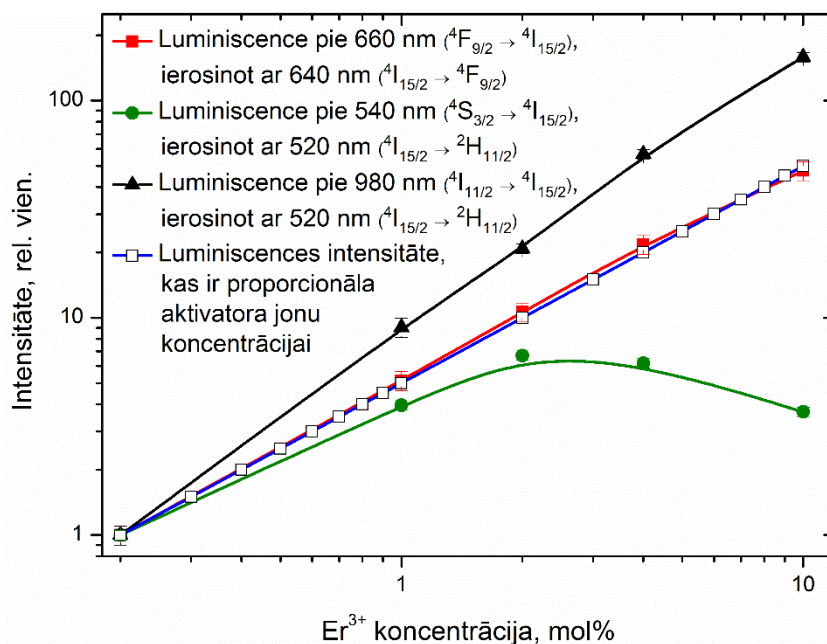
Ierosinot dažādām Er^{3+} koncentrācijām aktivētu NaLaF_4 ar 489 nm ($^4\text{F}_{7/2}$ stāvoklī), ir iespējams novērot vairākas Er^{3+} raksturīgās luminiscences joslas redzamajā un infrasarkanajā spektra apgabalā (4.3. att.). Visi eksperimentālie mērījumi šajā (4.2) un nākamajā (4.3) nodaļā ir veikti istabas temperatūrā. Attēlā 4.4. Er^{3+} enerģijas līmeņu shēmā ir parādītas jona pārejas starp dažādiem stāvokļiem, kuru rezultātā rodas novērotās luminiscences joslas. Kā redzams luminiscences joslas rodas ne vien Er^{3+} pārejot no ierosinātā stāvokļa uz pamatstāvokli, bet arī pārejot starp dažādiem ierosinātiem stāvokļiem. Mainot ierosmes starojuma viļņa garumu nelielā spektrālā diapazonā (470 – 495 nm) netika novērotas izmaiņas luminiscences spektros paraugos ar dažādām Er^{3+} koncentrācijām.



4.3. att. Luminiscences spektrs NaLaF_4 aktivēts ar 0.2 un 10 mol% Er^{3+} , ierosinot ar 489 nm



4.4. att. Er^{3+} enerģijas līmeņu shēma ar eksperimentāli novērojamajām optiskajām pārejām



4.5. att. Luminiscences joslu intensitātes atkarība no Er^{3+} koncentrācijas (dubultlogaritmiskajā skalā). Zilā līnija attēlo luminiscences intensitāti, kurai vajadzētu būt proporcionālai aktivatoru jonu koncentrācijai, ja nenotiek aktivatoru jonu savstarpējā mijiedarbība

Paraugiem ar dažādām Er^{3+} koncentrācijām $NaLaF_4$ matricā novērotas izmaiņas luminiscences joslu intensitāšu savstarpējās attiecībās. *Attēlā 4.3.* ir attēloti divi $NaLaF_4:Er^{3+}$ luminiscences spektri, kas iegūti pie dažādām Er^{3+} koncentrācijām. Normalizētajā (pie 540 nm) luminiscences spektrā (0.1 un 10 mol% Er^{3+}) var redzēt, ka infrasarkanās luminiscences joslas intensitāte ir pieaugusi straujāk. Uzskatāmāk to ir iespējams aplūkot *attēlā 4.5.*, kurā ir salīdzinātas dažādas luminiscences joslas intensitātes (zaļās (540 nm), sarkanās (660 nm) un infrasarkanās (980 nm)), kurām novēro būtiskas izmaiņas to intensitātē pie dažādām Er^{3+} koncentrācijām.

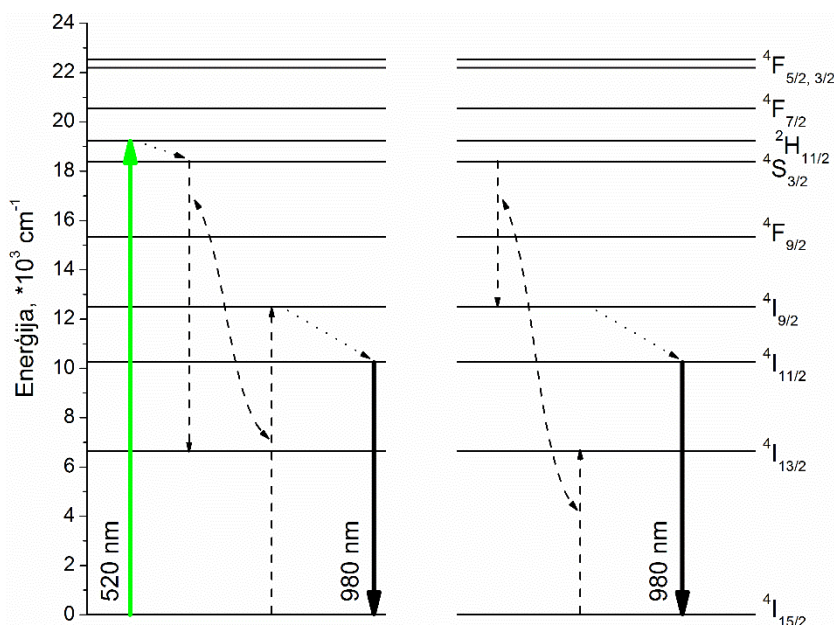
Sarkanās luminiscences joslas (660 nm) novērotais intensitātes pieaugums ir lineāri proporcionāls Er^{3+} koncentrācijai apskatītajā koncentrācijas diapazonā. Šāds luminiscences joslas intensitātes pieaugums, līdz ar aktivatoru jonu skaita palielināšanos, notiek gadījumā, ja izmaiņas ierosināto jonu skaitā ir saistītas tikai ar starojuma (un bezizstarojuma) pāreju (zilā līnijā *attēlā 4.5.*). Apskatītā situācija var realizēties gadījumā, ja nenotiek aktivatoru jonu savstarpējā mijiedarbība [69].

Novērotās zaļās luminiscences joslas (540 nm) intensitātes izmaiņas atšķiras no tām, kas ir novērotas sarkanās luminiscences joslas gadījumā. Pie mazākas Er^{3+} koncentrācijas ir novērojams zaļās luminiscences joslas intensitātes pieaugums, bet ne tik straujš kā sarkanās luminiscences joslas gadījumā. Zaļās luminiscences intensitāte sasniedz savu maksimumu, kad Er^{3+} koncentrācija ir ~2 mol%. Pie lielākām Er^{3+} koncentrācijām, luminiscences intensitāte sāk

samazināties. Infrasarkanās joslas (980 nm) gadījumā novērotās intensitātes izmaiņas atšķiras no tām, kas ir novērotas zaļās luminiscences joslas gadījumā. Ierosinot ar 520 nm, infrasarkanai joslai, ir novērojams straujš luminiscences intensitātes pieaugums, kas ir straujāks nekā sagaidāms pie aktivatoru jonu skaita pieauguma (zilā līnijā attēlā 4.5.). Novērotās infrasarkanās luminiscences joslas intensitātes pieaugums ir 160 reizes, kamēr Er^{3+} koncentrācija palielinās tikai 50 reizes.

Novērotās izmaiņas zaļās luminiscences intensitātē, palielinot Er^{3+} koncentrācijai (0.2 – 10 mol%), var saistīt ar koncentrācijas dzēšanas procesu [16], kad dažādi enerģijas pārdeves procesi (migrācijas, kross-relaksācija) starp erbija joniem palielinās. Līdz ar to parādās papildus “ceļi”, kuru rezultātā samazinās jonu skaits ierosinātajā $^4\text{S}_{3/2}$ stāvoklī. Savukārt straujš infrasarkanās luminiscences joslas intensitātes pieaugums, palielinoties Er^{3+} koncentrācijai, liecina par jonu skaitu palielināšanos ierosinātajā $^4\text{I}_{11/2}$ stāvoklī. Šādas izmaiņas var norisināties gadījumā, ja pastāv procesi, piemēram, enerģijas pārdeve, kas izmaina jonu skaitu, kuri atrodas dažādos elektroniskajos stāvokļos.

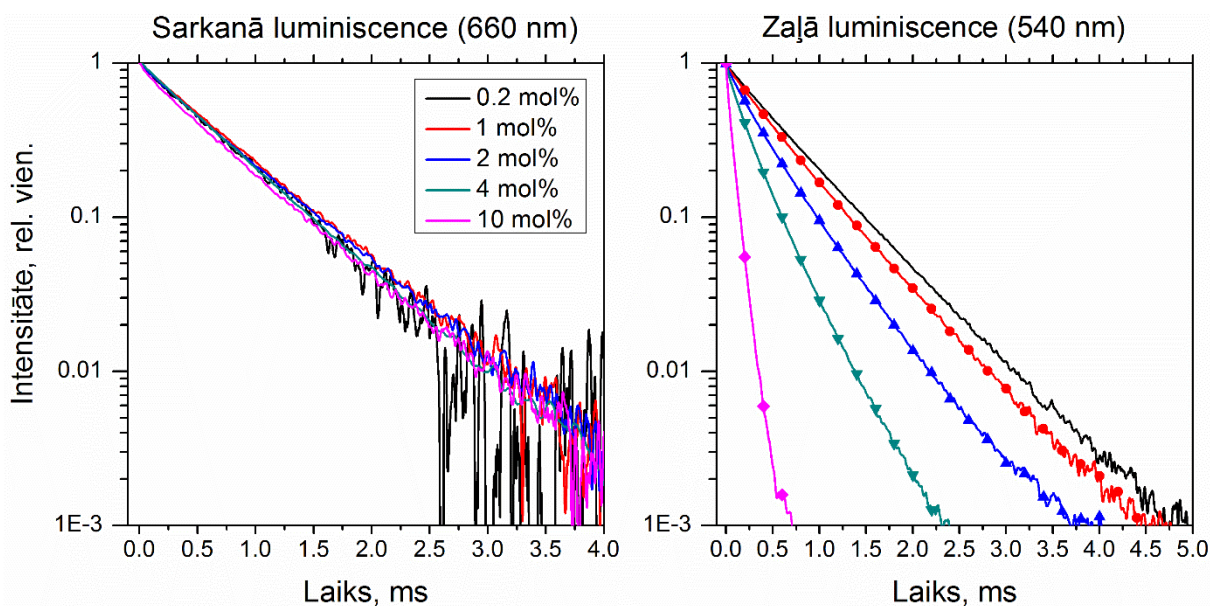
Izmaiņas zaļās un infrasarkanās luminiscences joslu intensitātēs (jonu skaitu ierosinātajā stāvoklī) ir iespējams apskatīt ar vienotu enerģijas pārdeves procesu – kross-relaksāciju. Kross-relaksācijas mehānismi, kas saistītu savā starpā $^4\text{S}_{3/2}$ un $^4\text{I}_{11/2}$ stāvokļus, ir piedāvāti jau iepriekš [70].



4.6. att. Iespējamie kross-relaksācijas procesi Er^{3+} : bultiņa ar trekno līniju – starojuma pāreja (luminiscence), bultiņa ar pārtraukto līniju – enerģijas pārdeves process, bultiņa ar punktēto līniju – bezizstarojuma pāreja

Šajā darbā apskatītajā gadījumā piemērotākie kross-relaksācijas procesi ir $(^4S_{3/2}; ^4I_{15/2}) \rightarrow (^4I_{13/2}; ^4I_{9/2})$ un $(^4S_{3/2}; ^4I_{15/2}) \rightarrow (^4I_{9/2}; ^4I_{13/2})$, kas ir parādīti 4.6. att. Abos gadījumos jonam nonākot $^4I_{9/2}$ stāvoklī, tas bezizstarojuma ceļā nonāk stāvoklī ar mazāku enerģiju - $^4I_{11/2}$. Joni no stāvokļa $^4I_{11/2}$ starojuma veidā nonākot pamatstāvoklī izstaro infrasarkano starojums, kas atbilst 980 nm. Šādu kross-relaksācijas procesu rezultātā (4.6. att.) jonu skaits, kas atrodas stāvoklī $^4S_{3/2}$, samazinās un pieaug jonu skaits stāvoklī $^4I_{11/2}$. Līdz ar to zaļās luminiscences intensitātes samazināsies, bet infrasarkanās 980 nm luminiscences joslas intensitāte pieaugs, kā tas ir parādīts attēlā 4.5.

Kross-relaksācijas procesa izpausmes ir iespējams novērot ne tikai luminiscences spektros, kā tas jau ir parādīts, bet arī luminiscences kinētikā. Novērojot izmaiņas luminiscences kinētikas līknēs, būtu iespējams papildus pārliecināties par kross-relaksācijas procesu norisi. Tādēļ ir veikta luminiscences kinētikas analīze sarkanajai un zaļajai luminiscences joslai. Iegūtie eksperimentālie rezultāti ir aplūkojami attēlā 4.7.



4.7. att. Luminiscences kinētikas (puslogaritmiskajā mērogā) $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (a) un $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (b) optiskajām pārejām pie dažādām Er^{3+} koncentrācijām. Ierosmes starojuma viļņa garums (a) 650 nm un (b) 520 nm

Izvēlētajā Er^{3+} koncentrāciju diapazonā sarkanās luminiscences kinētikas līknes neizmainās un ir ar vienkāršu eksponenciālu raksturu (4.7. att. a). Tas, ka nav novērotas izmaiņas luminiscences kinētikas līknēs, liecina par to, ka nav novērojama koncentrācijas dzēšana sarkanajai luminiscences joslā. Līdz ar to nenotiek enerģijas pārdeves procesi, kuru rezultātā varētu samazināties jonu skaits stāvoklī $^4F_{9/2}$. Ierosinātā stāvokļa $^4F_{9/2}$ dzīves laiks ir 704 μs .

Zaļās luminiscences kinētikas līknes ierosinot ar 520nm ir parādītas *attēlā 4.7. b.* Mainot ierosmes starojuma viļņa garumu šaurā spektrālajā intervālā (470 – 520 nm), netika novērotas būtiskas izmaiņas zaļās luminiscences kinētikas līknēs. Zaļās luminiscences kinētikas līknēs atšķiras paraugos ar dažādām Er^{3+} koncentrācijām. Pie mazas Er^{3+} koncentrācijas luminiscences kinētikai ir vienkāršs eksponenciāls raksturs, kas varētu liecināt par to, ka nav novērojama Er^{3+} savstarpējā mijiedarbība. Šādā gadījumā zaļās luminiscences dzišanas kinētika raksturo tikai ierosinātā stāvokļa $^4\text{S}_{3/2}$ dzīves laiks. Aprakstot šo zaļās luminiscences kinētiku ar sakarību (2.7), iegūst, ka ierosinātā stāvokļa $^4\text{S}_{3/2}$ dzīves laiks ir $667 \mu\text{s}$. Palielinoties Er^{3+} koncentrācijai luminiscences intensitātes samazināšanās notiek straujāk (*4.7. att. b.*). Papildus tam, luminiscences kinētikas līknei vairs nav vienkāršs eksponenciāls raksturs (taisne puslogaritmiskajā mērogā). Abi šie novērojumi liecina, ka notiek Er^{3+} savstarpējā mijiedarbība, kuras rezultātā samazinās jonu skaits apskatāmajā ierosinātajā stāvoklī.

Teorijas sadaļā ir aprakstīti vairāki enerģijas pārdeves mehānismi (tiešā relaksācija, ātrā migrācija, migrācijas limitētā relaksācija), kas var norisināties starp aktivatora joniem un, kuru rezultātā samazinās jonu skaits ierosinātajā stāvoklī. No šīm sakarībām sekoja, ka ātrās migrācijas gadījumā luminiscences kinētikas līkne būs ar eksponenciālu raksturu (2.15), bet tiešajā relaksācijā (kross-relaksācija) (2.14) un limitētajā migrācijā (kross-relaksācija un migrācija kopā) (2.16) luminiscences kinētikas līknei būs neeksponenciāls raksturs. Novērotais zaļās luminiscences kinētikas līknes neeksponenciālais raksturs, izvēlētajā Er^{3+} koncentrāciju diapazonā, liecina par to, ka Er^{3+} savstarpējā mijiedarbība ir saistīta ar kross-relaksācijas procesiem. Tādējādi var uzskatīt, ka ātrā migrācija, kā vienīgais savstarpējās mijiedarbības veids starp Er^{3+} nenotiek vai ir maz izteikts.

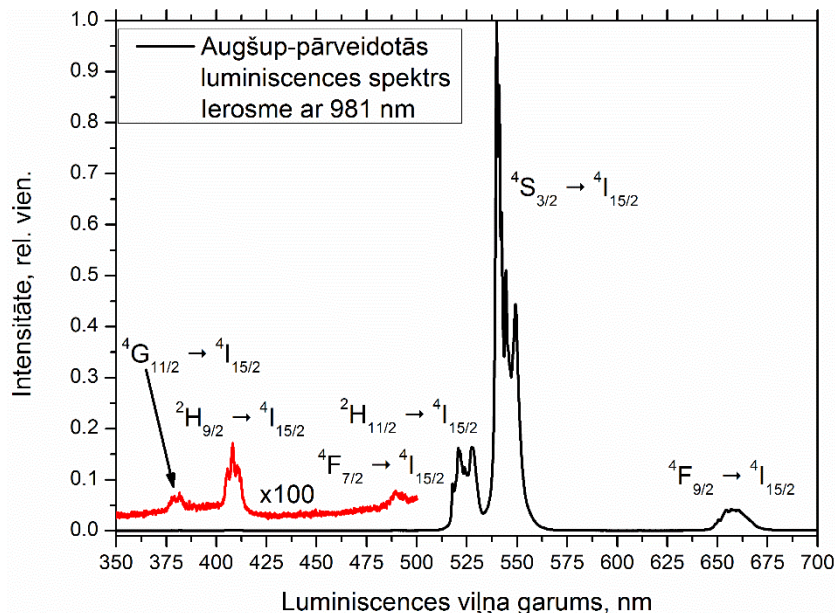
Vienkāršākais no atlikušajiem Er^{3+} savstarpējās mijiedarbības procesiem ir saistīts ar to, ka ir novērojama tikai kross-relaksācija. Šādā gadījumā zaļās luminiscences dzišanas kinētikai vajadzētu pakļauties sakarībai (2.14). Par parametra w_0 vērtību, kas raksturo ierosināto stāvokli un tādējādi ir uzskatāms par konstantu lielumu neatkarīgi no Er^{3+} koncentrācijas, tiek pieņemts dzīves laiks, kas iegūts aprakstot zaļās luminiscences kinētiku pie mazākās Er^{3+} koncentrācijas ar vienkāršu eksponenti, tas ir $667 \mu\text{s}$. Veicot kinētiku analīzi, izmantojot sakarību (2.14), konstatēts, ka, nemainot parametra w_0 vērtību, nav iespējams iegūt pilnīgu sakritību starp aproksimēto funkciju (2.14) un eksperimentālajiem rezultātiem. Līdz ar to, ir iespējams izdarīt secinājumu, ka kross-relaksācija nav vienīgais enerģijas pārdeves mehānisms, kas samazina jonu skaitu ierosinātajā $^4\text{S}_{3/2}$ stāvoklī. Ir iespējama arī enerģijas migrācija starp erbija joniem $^4\text{S}_{3/2}$ stāvokļiem. Luminiscences kinētiku analīze parādīja, ka limitētās relaksācijas modelis (sakarība (2.16)) vislabāk apraksta eksperimentāli iegūtās zaļās luminiscences kinētikas līknes.

Zaļās luminiscences kinētiku analīzes rezultāti apstiprina iepriekš izteikto pieņēmumu, ka zaļās luminiscences koncentrācijas dzēšana ir saistīta ar kross-relaksācijas procesiem. Papildus tam ir noteikts, ka starp joniem kas atrodas ierosinātajā stāvoklī $^4S_{3/2}$, notiek enerģijas migrācija.

4.2.1 Secinājumi

- NaLaF₄ ar Er³⁺ dažādās koncentrācijās ir novērojamas erbijs jona raksturīgās luminiscences joslas zaļajā, sarkanajā un infrasarkanajā spektrālajā reģionā;
- Sarkanās (660 nm) luminiscences joslai 0.2 – 10 mol% Er³⁺ koncentrācijas diapazonā nav novērojama koncentrācijas dzēšanas efekts;
- Zaļās (540 nm) luminiscences joslai 0.2 – 10 mol% Er³⁺ koncentrācijas diapazonā ir novērojams koncentrācijas dzēšanas efekts un tas ir saistīts ar Er³⁺ savstarpējo mijiedarbību kross-relaksācijas un enerģijas migrācijas veidā.

4.3 Augšup-pārveidotā luminiscence NaLaF₄:Er³⁺



4.8. att. Augšup-pārveidotās luminiscences spektrs NaLaF₄:Er³⁺ (2 mol%), ierosinot ar 981 nm impulsa lāzeru

Tradicionāli ar Er³⁺ aktivētos materiālos augšup-pārveidoto luminiscenci var ierosināt ar dažādiem ierosmes starojuma viļņa garumiem infrasarkanajā spektra apgabalā, piemēram, ~1.5 μm, ~980 nm un ~800 nm. Ierosinot NaLaF₄:Er³⁺ (2 mol%) ar 980 nm starojumu, novēro,

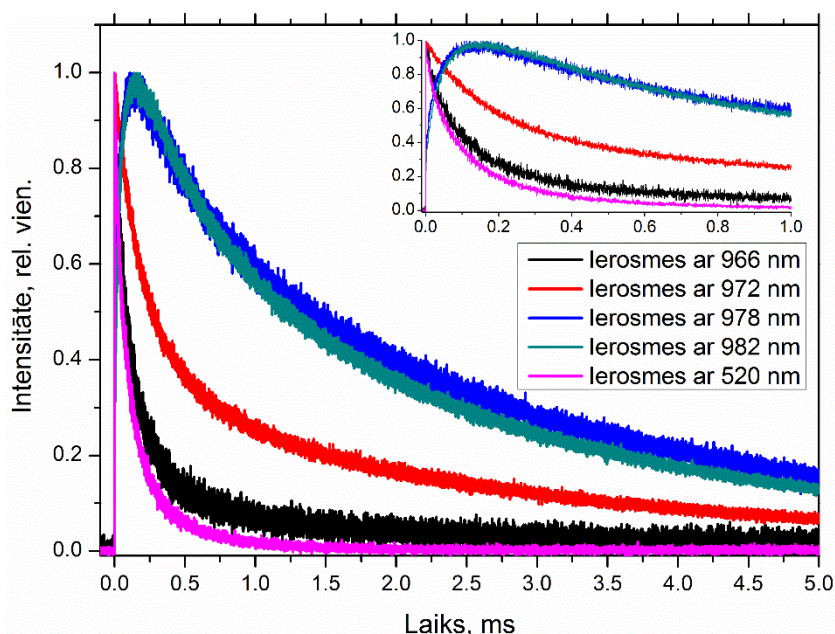
ka paraugs spīd intensīvā zaļā krāsā. Reģistrējot augšup-pārveidotās luminiscences spektru ir redzamas Er^{3+} raksturīgās luminiscences joslas, redzamajā un pat ultravioletajā spektra apgabalā (4.8. att.).

980 nm ierosmes starojuma fotona enerģija ir 1.27 eV. Salīdzinot ar luminiscences joslu fonu enerģijām var noteikt, ka 660 nm (1.89 eV), 540 nm (2.37 eV), 520 nm (2.28 eV) un 490 nm (2.54 eV) luminiscences ierosināšanai ir nepieciešami vismaz 2 ierosmes starojuma fotoni, bet 408 nm (3.04 eV) un 380 nm (3.26 eV) – vismaz 3 ierosmes starojuma fotoni.

Augšup-pārveidotās luminiscences spektrā zaļā luminiscences josla pie 540 nm arī ir visintensīvākā, tādēļ šajā nodaļā, tiks apskatīti procesi, kas ir saistīti ar zaļās augšup-pārveidotās luminiscences joslas ierosināšanos.

4.3.1 Zaļā luminiscence (540 nm)

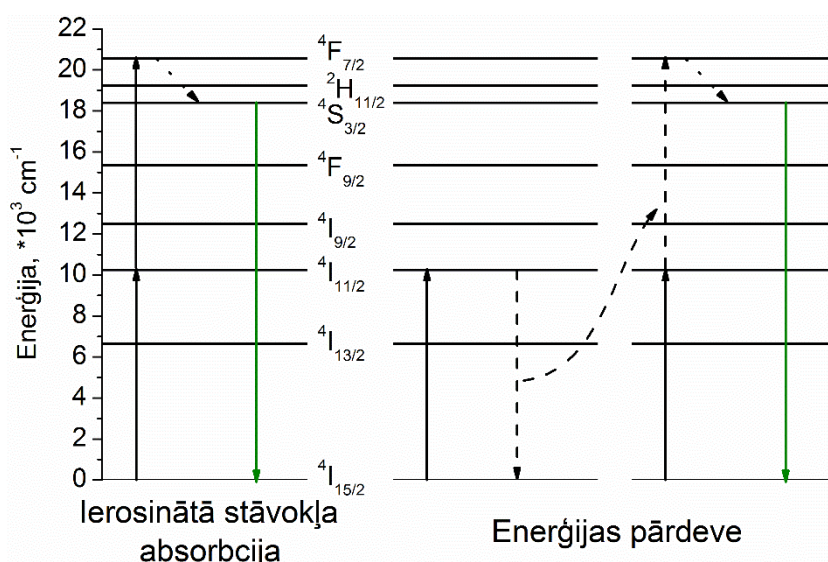
No literatūras ir zināms, ka Er^{3+} zaļās augšup-pārveidotās luminiscences ierosme var norisināties enerģijas pārdeves ceļā un ar ierosinātā stāvokļa absorbciju [41]. Atkarībā no dažādiem faktoriem, piemēram, Er^{3+} koncentrācijas, ierosmes starojuma viļņa garuma, Er^{3+} iebūvēšanās dažādās vietās NaLaF_4 kristāliskajā režģī, zaļās augšup-pārveidotās luminiscences ierosmes procesi var mainīties [71, 72].



4.9. att. Augšup-pārveidotās zaļās luminiscences (540 nm) kinētiskās līknes $\text{NaLaF}_4:\text{Er}^{3+}$ (2 mol%), ierosinot ar dažādiem viļņa garumiem

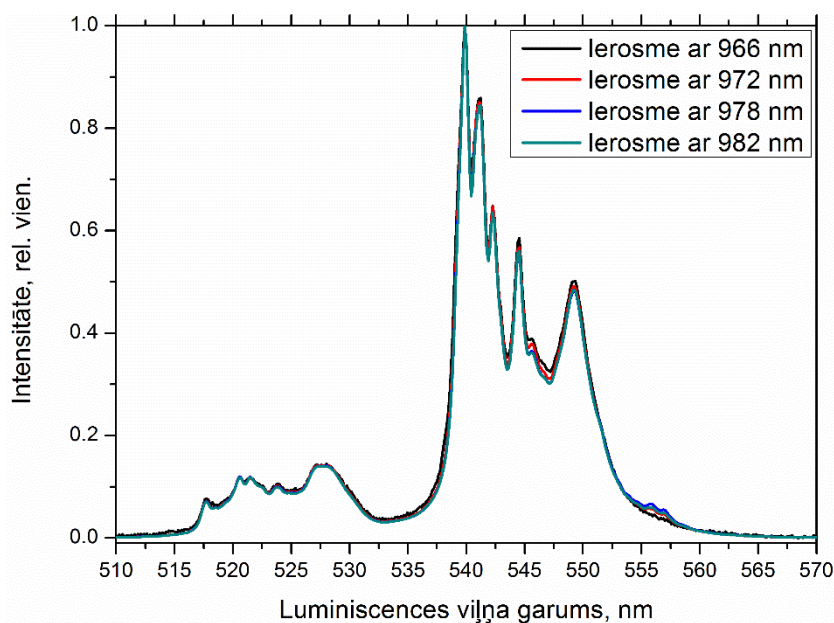
Analizējot augšup-pārveidotās zaļās luminiscences kinētiku ir iespējams noteikt, kurš no augšup-pārveidotās luminiscences ierosmes mehānismiem norisinās. Attēlā 4.9. ir parādītas

augšup-pārveidotās zaļās luminiscences kinētikas līknes, ierosinot ar dažādiem ierosmes starojuma viļņa garumiem (966 – 982 nm) un zaļās luminiscences kinētikas līkne tiešajā ierosmē (520 nm). Kā redzams ir novērojamas atšķirības luminiscences kinētikas līknēs. Pie īsākiem ierosmes starojuma viļņa garumiem (966 nm, 972 nm), luminiscences intensitātes maksimumus ir novērojams līdz ar ierosmes impulsu (lāzera impulsu) pēc kā seko dzišanas daļa. Pie garākiem ierosmes starojuma viļņa garumiem (978 nm, 982 nm) luminiscences intensitātes maksimumu novēro pēc ierosmes starojuma impulsa beigām, tas ir, luminiscences kinētikas līknē ir novērojams luminiscences intensitātes pieaugums. Attiecīgi tas nozīmē, ka pie īsākiem ierosmes starojuma viļņa garumiem dominē ierosinātā stāvokļa absorbcija, bet pie garākiem ierosmes starojuma viļņa garumiem noteicošais ir enerģijas pārveides process zaļās augšup-pārveidotās luminiscences ierosināšanā.



4.10. att. Ierosinātā stāvokļa absorbcija un enerģijas pārveides process Er^{3+} enerģijas līmeņu shēmā, ierosinot ar 980 nm starojumu

Minētie augšup-pārveidotās zaļās luminiscences ierosmes mehānismi ir parādīti attēlā 4.10. Ierosinātā stāvokļa absorbcijas gadījumā (4.10. att. a) notiek divu ierosmes starojuma fotonu absorbcija, ierosinot jonu no $4I_{15/2}$ uz $4I_{11/2}$ un pēc tam no $4I_{11/2}$ uz $4F_{7/2}$ stāvokli. Jonam relaksējot no $4F_{7/2}$ bezizstarojuma pārejā uz $4S_{3/2}$ stāvokli, no kura tiek novērota zaļā augšup-pārveidotā luminiscence. Enerģijas pārveides gadījumā (4.10. att. b), absorbējot ierosmes starojuma fotonus, divi erbija joni nonāk ierosinātajā stāvoklī $4I_{11/2}$. Pēc tam, vienam no joniem nonākot pamatstāvoklī, enerģija tiek pārdota otram Er^{3+} , kurš attiecīgi no $4I_{11/2}$ tiek ierosināts stāvoklī $4F_{7/2}$. Bezizstarojuma ceļā jonam no $4F_{7/2}$ ir nonākot uz $4S_{3/2}$, tiek novērota Er^{3+} raksturīgā zaļā augšup-pārveidotā luminiscence.



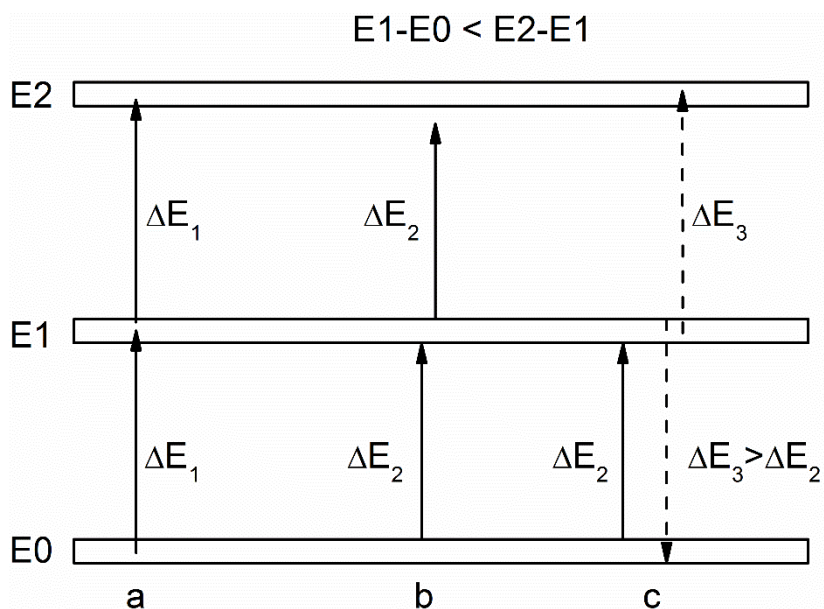
4.11. att. Augšup-pārveidotās zaļās luminiscences spektrs $\text{NaLaF}_4:\text{Er}^{3+}$ (2 mol%), ierosinot ar dažādiem ierosmes starojuma viļņa garumiem

Zaļās augšup-pārveidotās luminiscences spektrs neizmainīja savu formu (4.11. att.), ierosinot ar iepriekš apskatītajiem ierosmes starojuma viļņa garumiem (966 – 982 nm). Vienādie luminiscences spektri pie dažādiem ierosmes starojuma viļņa garumiem liecina par to, ka luminiscenci novēro no viena un tā paša Er^{3+} kopuma.

Minētās augšup-pārveidotās zaļās luminiscences kinētikas formas izmaiņas ir iespējams skaidrot ar augšup-pārveidotās luminiscences ierosmes mehānismu maiņu. Pie īsākiem ierosmes starojuma viļņa garumiem (966 nm) dominē ierosinātā stāvokļa absorbcija, jo luminiscences kinētikas līknei nav novērojama izteikta pieauguma daļa (pēc ierosmes impulsa) un šī luminiscences kinētika ir vislīdzīgākā tiešās ierosmes luminiscences kinētikai (4.9. att. 520 nm). Palielinot ierosmes starojuma viļņa garumu, ir redzams, ka luminiscences kinētika kļūst “garāka” un ir novērojama pieauguma daļas veidošanās. Tas attiecīgi liecina par to, ka pakāpeniski enerģijas pārdeves procesa īpatsvars pieaug. Līdz ar to ir iespējams secināt, ka mainot ierosmes starojuma viļņa garumu par dažiem nanometriem, mainās augšup-pārveidotās luminiscences ierosmes mehānisms.

Lai izskaidrotu šādu dominējošā augšup-pārveidotās luminiscences ierosmes mehānisma nomaiņu, ir jāaplūko enerģijas līmeņu shēma. Elektriskā lauka dēļ, kas pastāv kristāliskajās struktūrās, enerģijas līmeņi sašķeļas vairākos apakšlīmeņos – Štarka komponentēs, veidojot nosacītu nelielu zonu (4.12. att.). Papildus tam enerģijas starpība starp $E1-E0$ (${}^4\text{I}_{15/2} - {}^4\text{I}_{11/2}$) un $E2-E1$ (${}^4\text{I}_{11/2} - {}^4\text{F}_{7/2}$) nedaudz tomēr atšķiras.

Gadījumā, ja ierosmes starojums ir ar īsāku viļņa garumu, tad ierosmes starojuma fotona enerģija ir pietiekama (ΔE_1 4.12. att. a), lai pārvarētu enerģijas starpību starp $E1-E0$ un $E2-E1$ (4.12. att.). Tādā gadījumā ir novērojama ierosinātā stāvokļa absorbcija.



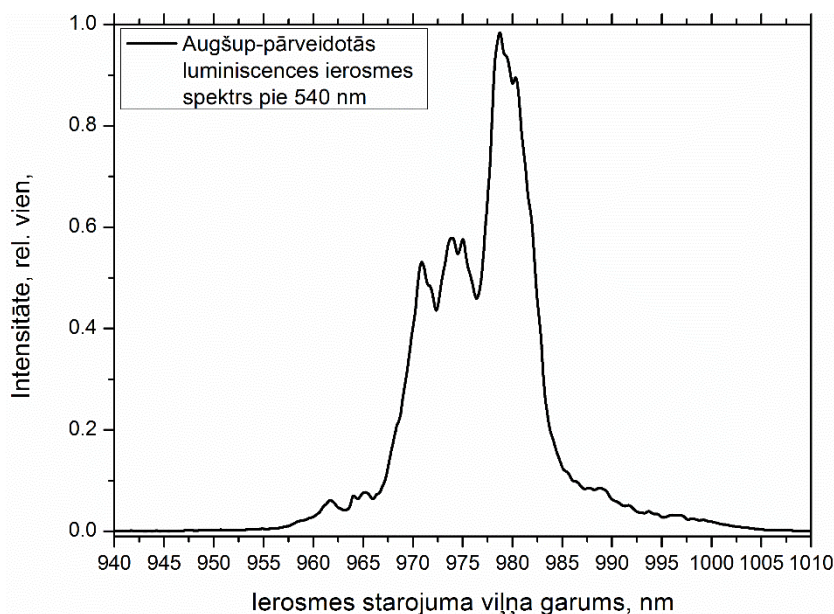
4.12. att. Enerģijas līmeņu shēma: a) ierosinātā stāvokļa absorbcija notiek, b) ierosinātā stāvokļa absorbcija nenotiek, jo pietrūkst ierosmes enerģija, c) enerģijas pārdeve ir iespējama

Ierosinot augšup-pārveidoto luminiscenci ar garākiem viļņa garumiem, ierosmes starojuma fotona enerģija (ΔE_2 4.12. att.) ir pietiekama, lai pārvarētu pirmo enerģijas starpību starp $E0$ un $E1$ ($E1-E0$, 4.12. att.), bet ar šo pašu fotona enerģiju nepietiek, lai pārvarētu otro enerģijas starpību starp $E1$ un $E2$ ($E2-E1$, 4.12. att. b). Šādā gadījumā nav iespējams novērot ierosinātā stāvokļa absorbciju.

Trūkstošo enerģijas daudzumu, lai pārvarētu enerģijas starpību starp $E2-E1$, ir iespējams iegūt no matricas kristāliskā režģa svārstībām (termiskas enerģijas). Ierosinot jonu stāvoklī $E1$, Štarka apakšlīmeņu apdzīvotība pakļaujas Bolcmana sadalījumam, respektīvi, lielākā temperatūrā jonam ir lielāka varbūtība atrasties ierosinātā stāvokļa $E1$ augstākajās enerģijās. Tādā gadījumā jonam no stāvokļa $E1$ augstākiem Štarka līmeņiem nonākot pamatstāvokļa $E0$ zemākajos Štarka līmeņos, pārdod jau lielāku enerģiju nekā ierosmes starojuma viļņa garumam ($\Delta E_3 > \Delta E_2$) blakus esošam Er^{3+} , kura ir pietiekama, lai pārvarētu enerģijas starpību starp $E2-E1$ (4.12. att. c). Līdz ar to ir iespējama enerģijas pārdeve.

Apskatot augšup-pārveidotās luminiscences kinētikas formu, ir iespējams pateikt, kurš no ierosmes procesiem: ierosinātā stāvokļa absorbcija vai enerģijas pārdeves process, norisinās, kā arī salīdzināt to savstarpējo ieguldījumu. Tomēr šādā veidā ir grūti pateikt, kurš no šiem ierosmes mehānismiem nodrošina pēc iespējas efektīvāku augšup-pārveidotās zaļās

luminiscences ierosmi. Lai to noteiktu, ir nepieciešams uzņemt augšup-pārveidotās zaļās luminiscences ierosmes spektru, ierosinot ar infrasarkano starojumu (940 – 1010 nm). No šī ierosmes spektra (4.13. att.) ir redzams, ka vislabāk augšup-pārveidoto zaļo luminiscenci ir iespējams ierosināt ap 978 nm, kad enerģijas pārdeves process ir dominējošais augšup-pārveidotās luminiscences ierosināšanai.



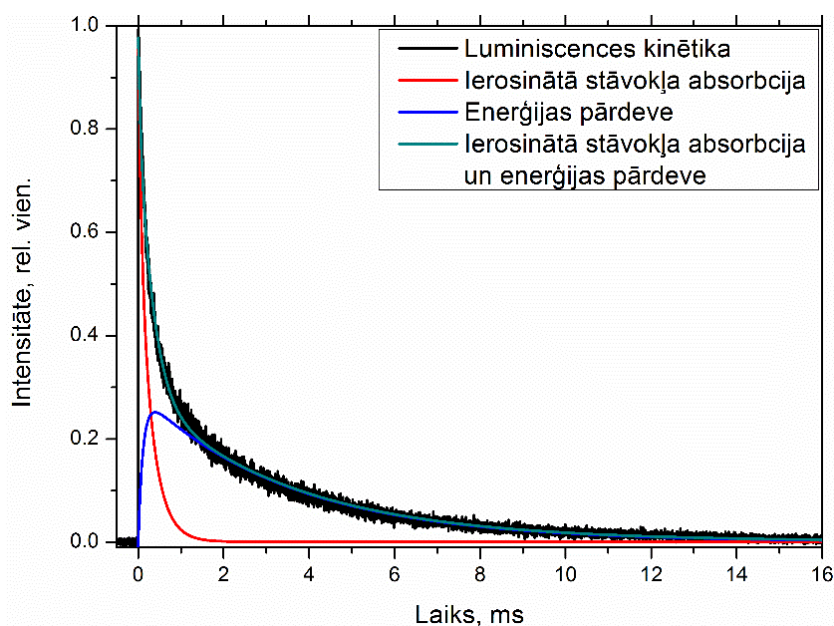
4.13. att. NaLaF₄:Er³⁺ (2 mol%) augšup-pārveidotās luminiscences (pie 540 nm) ierosmes spektrs infrasarkanajā spektra apgabalā

Ierosinot ar 966 nm, kad pārsvarā norisinās ierosinātā stāvokļa absorbcija (4.9. att. 966 nm), ierosmes spektrā ir redzams, ka augšup-pārveidotā zaļā luminiscence ierosinās 10 reizes mazāk (4.13. att.), nekā gadījumā kad norisinās enerģijas pārdeve starp erbija joniem, ierosinot ar 978 nm. Šis novērojums labi saskan ar literatūra atrodamiem rezultātiem par to, ka enerģijas pārdeves process ir līdz pat par divām kārtām efektīvāks process nekā ierosinātā stāvokļa absorbcija (2.3. tab.) [52].

Kā jau tika teikts nodaļā par enerģijas pārneses mehānismiem, reālajos eksperimentos var novērot abus augšup-pārveidotās luminiscences ierosmes mehānismus, respektīvi, eksperimentālos datus var aprakstīt ar abu procesu summu pēc formulas (2.21). Attēlā 4.14. ir parādīta augšup-pārveidotās luminiscences kinētika zaļajai luminiscences joslai (540 nm) ierosinot ar 972 nm. Doto augšup-pārveidotās luminiscences kinētiku ir iespējams sadalīt 2 daļās: ierosinātā stāvokļa absorbcija (sarkanā līnija) un enerģijas pārdeves daļā (zilā līnija).

Zaļā augšup-pārveidotā luminiscence enerģijas pārdeves procesā var ierosināt, gadījumā, ja erbija joni atrodas tuvu viens otram. Er³⁺ koncentrācijas pieauguma gadījumā, kad tie atrodas tuvāk viens otram, šis process var norisināties efektīvāk. To ir iespējams novērot arī zaļās

augšup-pārveidotās luminiscences kinētikās, kad enerģijas pārdeves procesa īpatsvars pieaug, salīdzinot ar ierosinātā stāvokļa absorbciju.



4.14. att. Augšup-pārveidotās zaļās luminiscences (540 nm) kinētika $\text{NaLaF}_4:\text{Er}^{3+}$ (2 mol%), ierosinot ar 972 nm, kas sastāv no ierosinātā stāvokļa absorbcijas un enerģijas pārdeves procesiem

4.3.2 Secinājumi

- $\text{NaLaF}_4:\text{Er}^{3+}$ augšup-pārveidotās luminiscences spektrā novērojamas Er^{3+} luminiscences joslas ultravioletajā, redzamajā un infrasarkanajā spektra apgabalā ar dominējošo zaļo (540 nm) luminiscences joslu;
- Zaļās (540 nm) augšup-pārveidotās luminiscences ierosmes mehānisms ir saistīts gan ar ierosinātā stāvokļa absorbciju, gan ar enerģijas pārdeves procesu;
- Palielinot ierosmes starojuma viļņa garumu enerģijas pārdeves process kļūst dominējošais zaļās augšup-pārveidotās luminiscences ierosināšanai.

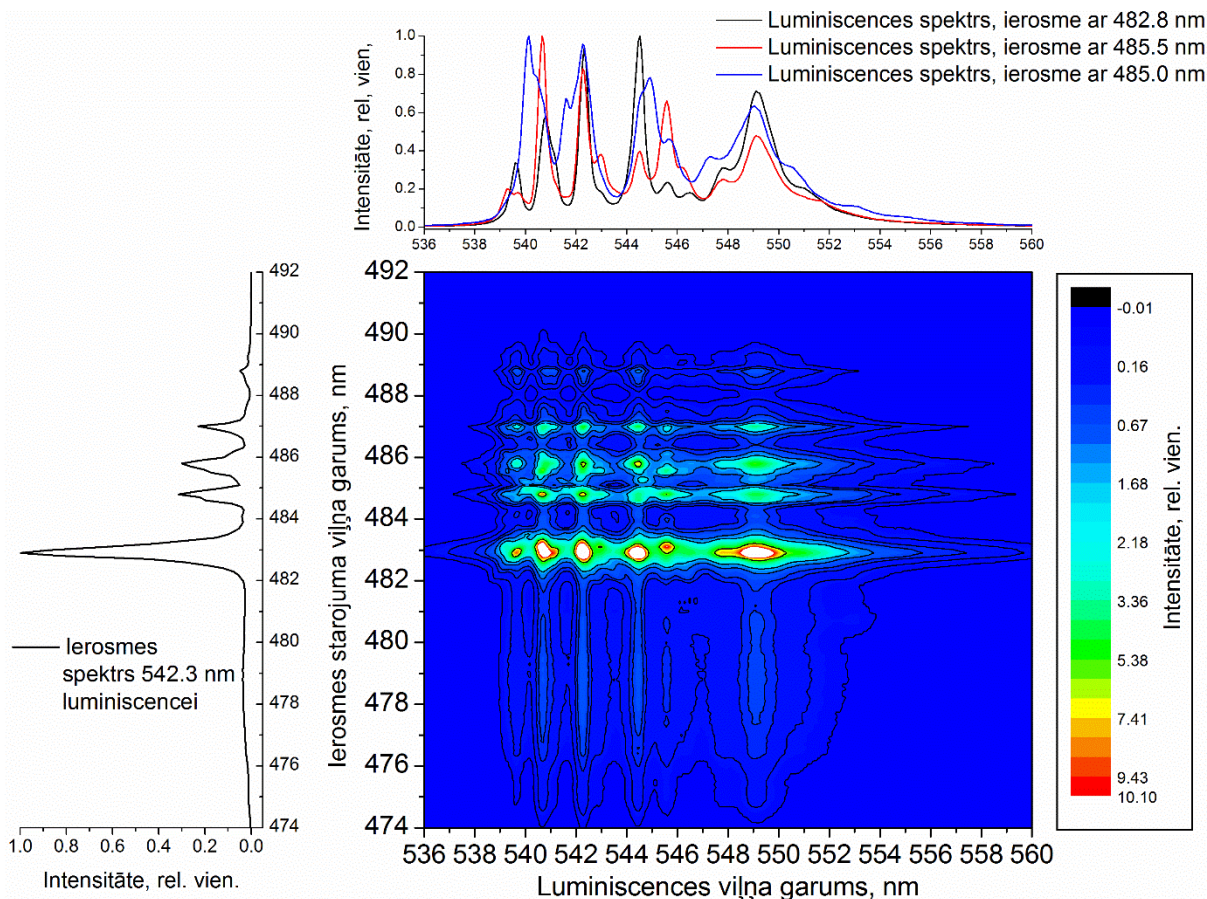
4.4 NaLaF₄:Er³⁺ luminiscences spektri un spektru kinētikas zemajās temperatūrās (15 K)

4.4.1 Stoksa luminiscence

NaLaF₄ kristāliskajā struktūrā eksistē trīs neekvivalentas katjonu vietas, kurās kā aktivators varētu iebūvēties dažādi retzemju elementu joni, piemēram, Er³⁺. Atšķirīgās kristāliskās apkārtnes var ietekmēt un izmainīt dažādus luminiscences raksturlielumus, piemēram, luminiscences spektrus, ierosmes spektrus, luminiscences spektru kinētikas, tādēļ šādus retzemjus elementus ir iespējams izmantot kā materiāla zondes. Līdz šim apskatītajos tiešās un augšup-pārveidotās luminiscences procesos NaLaF₄:Er³⁺, kas veikti istabas temperatūrā, netika novērotas spektroskopisko īpašību izmaiņas, ko varētu saistīt ar Er³⁺ atrašanos dažādās NaLaF₄ kristāliskajās vietās. Piemērotāki eksperimentālie nosacījumi, lai novērotu šādas izmaiņas, ir veikt dažādus luminiscences mērījumus zemajās temperatūrās (15 K), kad samazinās termisko procesu ietekme uz luminiscences īpašībām, piemēra, pazeminoties temperatūrai, luminiscences joslas kļūst šaurākas. Lai to varētu izdarīt tiks apskatīti divi NaLaF₄ paraugi ar dažādām Er³⁺ koncentrācijām. Galvenokārt apskatīs NaLaF₄ paraugu ar 2 mol% Er³⁺ koncentrāciju, pie kuras zaļās luminiscences joslas intensitāte ir vislielākā. Papildus tam apskatīs arī NaLaF₄ paraugu ar 0.1 mol% Er³⁺ koncentrāciju, pie kuras Er³⁺ savstarpējie attālumi ir pietiekami lieli un savstarpējā mijiedarbība būtu neievērojami maza.

NaLaF₄, kas aktivēts ar 2 mol% Er³⁺, tika uzņemti zaļās luminiscences spektri (⁴S_{3/2} → ⁴I_{15/2}), ierosinot ⁴F_{7/2} stāvoklī. Iegūtie eksperimentālie rezultāti ir parādīti *attēlā 4.15*. 2D grafikā uz x-ass ir attēlots luminiscences viļņa garums un uz y-ass ir ierosmes starojuma viļņa garums. Attēlojot iegūtos eksperimentālos datus šādā veidā, ir iespējams skaidri saskatīt Štarka apakšjoslu novietojumu luminiscences un ierosmes spektrā.

Apskatot luminiscences (pie 542.3 nm) ierosmes spektru (*4.15. att. grafiks pa kreisi*), ir skaidri saskatāmas šauras, labi izšķirtas Štarka apakšlīmeņu komponentes. Papildus šaurajām Štarka joslām uz īsāku ierosmes starojuma viļņa garuma pusi (ap 478 nm) ir novērojama arī viena plata josla. Šāda pati plata josla ierosmes spektrā, kas atrodas uz īsāku viļņa pusi no Štarka apakšlīmeņiem, tika novērota arī gadījumos, kad zaļā luminiscences ierosināšana notiek caur ⁴F_{3/2,5/2}, ²H_{11/2}, ⁴S_{3/2} (*4.16. att.*). Platās joslas parādīšanās ierosmes spektros ierosinot Er³⁺ atšķirīgos stāvokļos (ar dažādiem viļņa garumiem), liecina par to, ka šīs joslas rašanās ir saistīta ar Er³⁺ un NaLaF₄ matricas mijiedarbību.

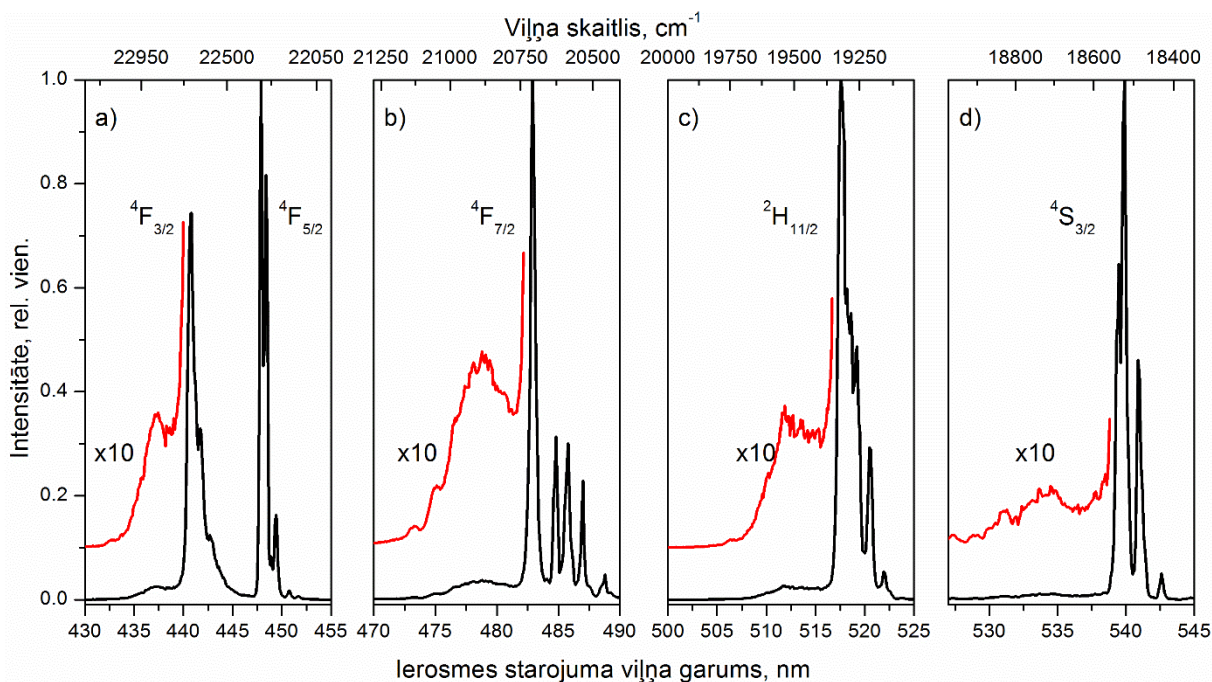


4.15. att. Luminiscences un tās ierosmes spektri NaLaF₄ aktivētam ar 2 mol% Er³⁺, kas mērīti 15 K. Ierosme notiek ⁴F_{7/2} stāvoklī un luminiscenci novēro pārejā ⁴S_{3/2} → ⁴I_{15/2}

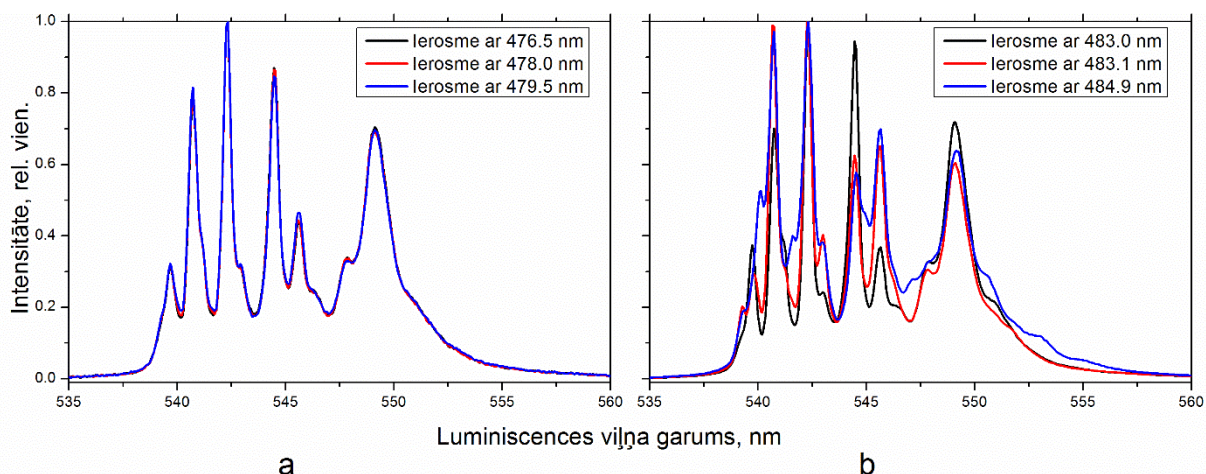
Platas joslas parādīšanās ierosmes spektrā ir novērojami arī NaYF₄, kas aktivēts ar Er³⁺ (2 mol%) un Yb³⁺ (20 mol%) [20]. Zaļās luminiscences ierosmes spektrā, ap 480 nm (⁴F_{7/2}), blakus šaurām Štarka joslām uz īsāku ierosmes starojuma viļņa garuma pusi ir novērojama arī plata ierosmes josla. Minētajā darbā šī platā josla netiek analizēta un skaidrota. NaYF₄ matricā bez Er³⁺ atrodas arī vēl Yb³⁺, kas iespējams varētu būt par cēloni šādas joslas rašanās. Šajā darbā apskatītajā materiāla šīs platās joslas rašanās ir saistīta ar NaLaF₄ aktivēta ar Er³⁺ ietekmi, jo Yb³⁺ kā aktivators sintēzes procesā netika pievienots.

Līdzīgi eksperimentālie rezultāti ierosmes spektros ir novēroti ne tikai NaLnF₄, bet arī citos materiālos, kas ir aktivēti ar retzemju elementiem [73 – 75]. Šajos darbos platās joslas parādīšanās ierosmes spektrā uz īsāku viļņa garuma pusi no jonu pārejām tiek saistītas ar fononu blakusjoslām [76, 77].

Tik tiešām, attēlā 4.16. ir redzams, ka visos ierosmes spektros šī platā josla ir novietojusies aptuveni 300 cm⁻¹ uz īsāku ierosmes starojuma viļņa garuma pusi no Štarka komponentēm, kas labi saskan ar noteikto fononu enerģiju NaLaF₄ matricai ~ 290 cm⁻¹ (2.12. att.).



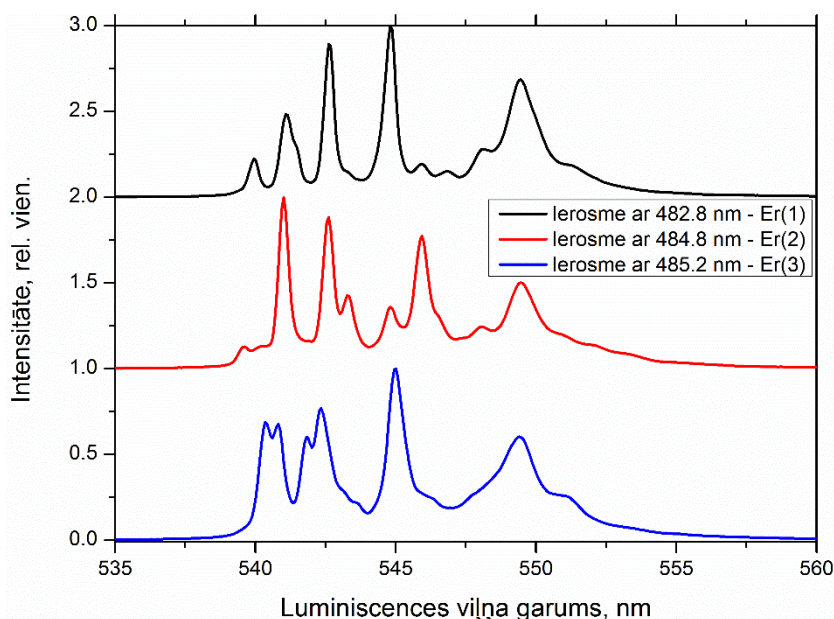
4.16. att. NaLaF₄:Er³⁺ (2 mol%) luminiscences (542.3 nm) ierosmes spektri, kas iegūti ierosinot dažādos Er³⁺ stāvokļos: a) ⁴F_{3/2} un ⁴F_{5/2}, b) ⁴F_{7/2}, c) ²H_{11/2}, d) ⁴S_{3/2}. Mērījumi veikti 15 K



4.17. att. Luminiscences spektri NaLaF₄:Er³⁺ (2 mol%) reģistrēti 15 K un ierosināti ar dažādiem ierosmes starojuma viļņa garumiem, kas atbilst pārejai ⁴I_{15/2} → ⁴F_{7/2}: a) platajā joslā ierosmes spektrā, b) Štarka apakšjoslās

Ierosinot luminiscenci ar viļņa garumiem, kas atbilst platajai joslai ierosmes spektrā, netika novērotas izmaiņas zaļās luminiscences spektrā (4.17. att. a). Toties, ierosinot ar dažādiem viļņa garumiem, kas atbilst Štarka apakšlīmeņiem, tika novērotas būtiskas izmaiņas zaļās luminiscences spektros (4.17. att. b). Šādas īpaši jutīgas izmaiņas zaļās luminiscences spektrā atkarībā no ierosmes starojuma viļņa garuma, var skaidrot ar faktu, ka Er³⁺ ir iebūvējies dažādās vietās NaLaF₄ kristāliskā režģa struktūrā. Analizējot iegūtos luminiscences spektrus, ir

iespējams izsecināt atšķirīgo vietu skaitu, kurās Er^{3+} varētu iebūvētie NaLaF_4 kristāliskajā režģī.



4.18. att. $\text{NaLaF}_4:\text{Er}^{3+}$ (2 mol%) 3 dominējošie zaļās luminiscences spektri, ierosinot ar dažādiem ierosmes starojuma viļņa garumiem. Mērījumi veikti 15 K

Analizējot zaļās luminiscences spektrus, kas ierosināti ar dažādiem ierosmes starojuma viļņa garumiem, izdevās atlasīt 3 intensīvus zaļās luminiscences spektrus, kas savā starpā atšķirās visvairāk (4.18. att.). Iegūto spektru skaits liek domāt, ka Er^{3+} var iebūvēties NaLaF_4 kristāliskajā režģī trīs neekvivalentās vietās. Lai par to pārliecinātos pilnībā, tika veikta papildus zaļās luminiscences spektru analīze.

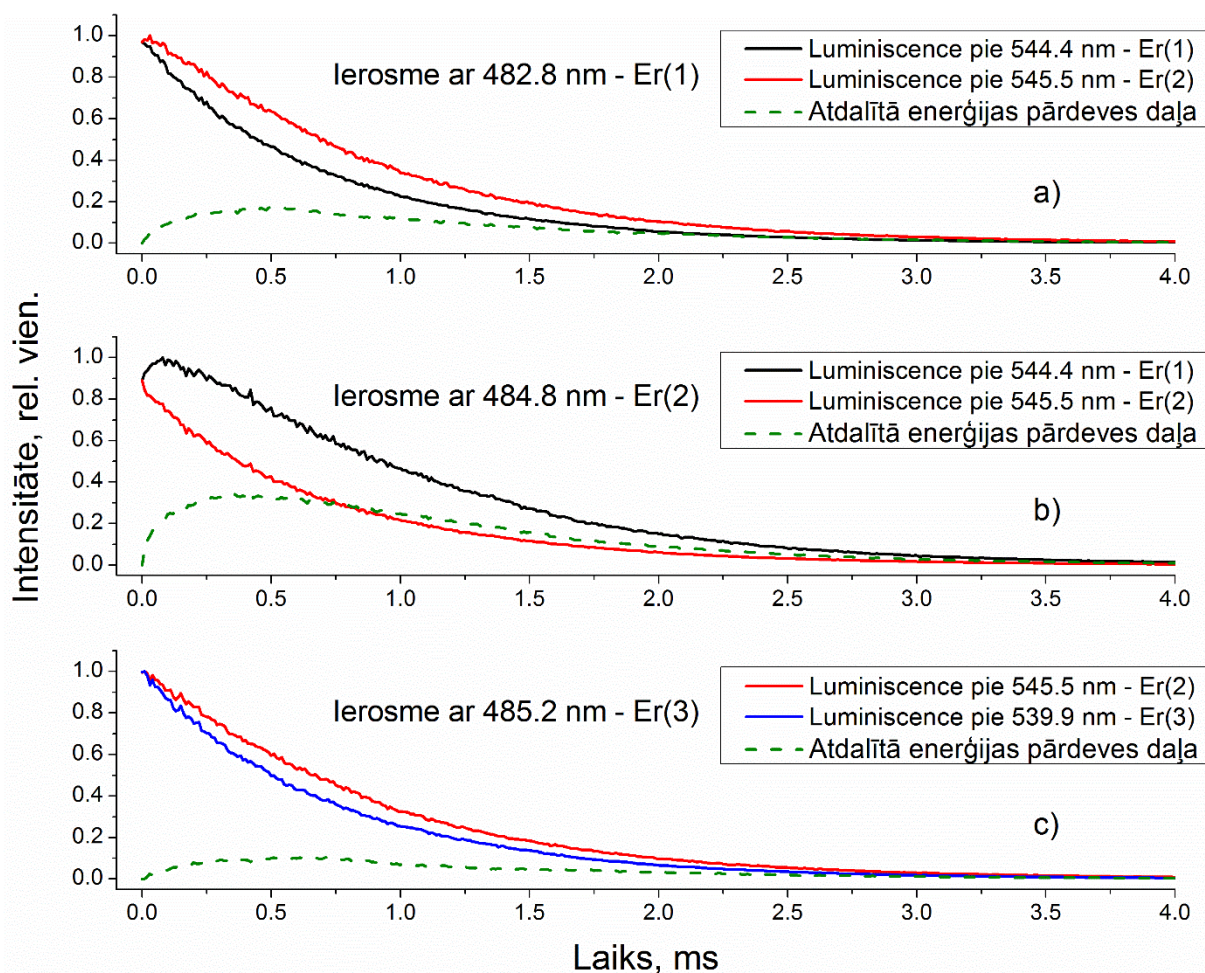
4.1. tabula

Spektroskopiskie raksturlielumi Er^{3+} , kas atrodas dažādās NaLaF_4 kristāliskā režģa pozīcijās

Vieta	Er(1)	Er(2)	Er(3)
Ierosmes starojuma viļņa garums, nm	482.8	484.8	485.2
Luminiscences viļņa garums, nm	544.4	545.5	539.9

Vienkāršības labad katru no iegūtajiem zaļās luminiscences spektriem apzīmēsim Er(1), Er(2) un Er(3) un tie raksturo Er^{3+} , kas atrodas kādā no neekvivalentās pozīcijas NaLaF_4 kristāliskajā struktūrā. Raksturīgie (izteikti atšķirīgie) ierosmes starojuma viļņa garumi un luminiscences viļņa garumi izteikti atšķirīgajām Štarka apakšjoslām ir parādīti tabulā 4.1. Katram no iegūtajiem zaļās luminiscences spektriem ir kāda raksturīga Štarka apakšjosla, kas parādās tieši šajā luminiscences spektrā. Er(1) pozīcijā šī raksturīgā Štarka apakšjosla atrodas

pie 544.4 nm, Er(2) – 545.5 nm un Er(3) – 539.9 nm. Atlikušajos 2 atlasītajos unikālajos luminiscences spektros šī josla neparādās, vai parādās ar mazāku intensitāti, piemērām, 544.4 nm un 545.5 nm parādās gan Er(1), gan Er(2) spektrā. Tas liek domāt, ka ierosinot paraugā luminiscenci ar izvēlēto ierosmes starojuma viļņa garumu, pārsvarā tiek ierosināts Er³⁺ vienā vietā un nedaudz tiek ierosināts arī Er³⁺ kādā citā vietā. Tāpēc, lai labāk varētu izšķirt unikālos zaļās luminiscences spektros, kas rodas no Er³⁺ dažādās kristāliskās vietās, tika uzņemtas zaļās luminiscences spektru kinētikas. Štarka apakšjoslām, kas nāktu no Er³⁺ dažādām pozīcijām kristāliskajā režģī, luminiscences kinētikas varētu atšķirties. Izmantojot šīs atšķirības, būtu iespējams iegūt “tīrākus” dažādās vietās esošo Er³⁺ zaļās luminiscences spektros.



4.19. att. NaLaF₄:Er³⁺ (2 mol%) zaļās luminiscences kinētikas, ierosinot ar dažādiem ierosmes starojuma viļņa garumiem, kas atbilst atšķirīgām Er³⁺ pozīcijām. Mērījumi veikti 15 K

Zaļās luminiscences spektru kinētikas, ierosinot Er(1), Er(2) un Er(3), ir parādītas attēlā 4.19. Ierosinot zaļo luminiscenci ar 482.8 nm (raksturīgs Er(1)) un skatoties raksturīgo viļņa garumu Er(1) pozīcijai (544.4 nm), luminiscences kinētikas līknē novēro vienkāršu

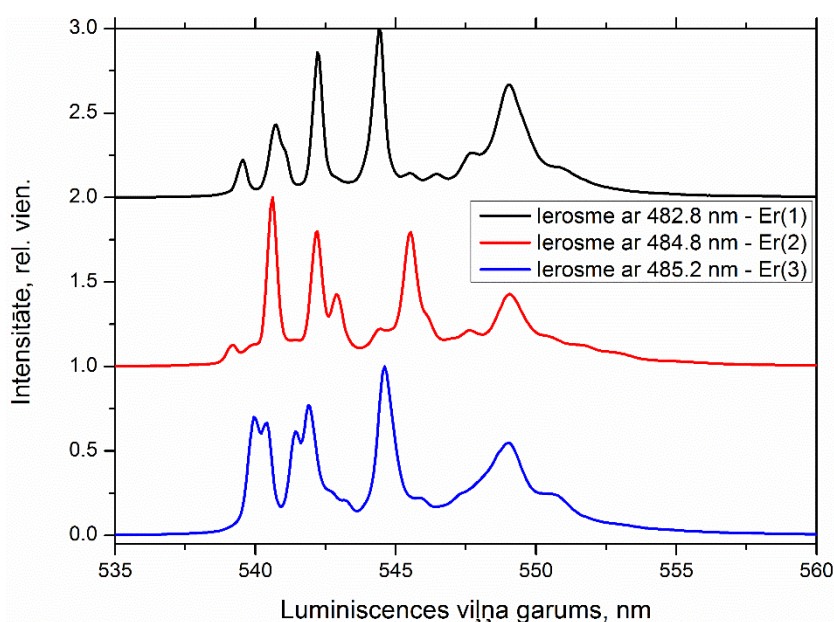
eksponenciālu raksturu (4.19. att. a). Ierosinot ar 484.8 nm un novērojot 545.5 nm, kas ir raksturīgie viļņa garumi Er(2) pozīcijai, zaļās luminiscences kinētikai ir eksponenciāls raksturs (4.19. att. b). Ierosinot un skatoties luminiscenci, kas raksturīgs Er(3) pozīcijai (ierosme ar 485.2nm un luminiscence pie 539.9 nm) luminiscences kinētika arī ir ar eksponenciālu raksturu (4.19. att. c). No luminiscences kinētikas vienkāršā eksponenciāla rakstura ir iespējams secināt, ka nenotiek kross-relaksācijas process, kā tas bija novērots mērījumos istabas temperatūrā.

Ja apskatāmās luminiscences viļņa garums atbilst vienai Er³⁺ pozīcijai, bet ierosmes starojuma viļņa garums atbilst kādai citai Er³⁺ pozīcijai, tad pie šī izvēlēta luminiscences viļņa garuma luminiscences kinētikas līknei nav novērojams vienkāršs eksponenciāls raksturs. Ierosinot ar 482.8 nm, kas atbilst Er(1) pozīcijai, un apskatot luminiscences kinētiku pie 545.5 nm, kas atbilst Er(2) pozīcijai, luminiscences kinētikas līknē novēro pieauguma daļas veidošanos (4.19. att. a). Krietni vien izteiktāka pieauguma daļa luminiscences kinētikā ir novērojama gadījumā, ja ierosina ar 484.8 nm (Er(2) pozīcijā) un skatās luminiscences kinētiku pie 544.4 nm (Er(1) pozīcijā) (4.19. att. b). Ierosinot ar 485.2 nm (Er(3) pozīcijā) un apskatot luminiscences viļņa garumu, piemēram, pie 545.5 nm (Er(2) pozīcijā), arī ir novērojama pieauguma daļas veidošanās (4.19. att. c). Er(3) pozīcijai raksturīgie luminiscence viļņa garumi netika novēroti, ierosinot ar Er(1) un Er(2) raksturīgajiem ierosmes starojuma viļņa garumiem. To ir iespējams skaidrot ar to, ka Er(3) pozīcijas luminiscences spektrs ir novērojams ar mazāko intensitāti, kas liecina, ka Er(3) pozīcijas skaits ir mazs.

Pieauguma daļas veidošanās luminiscences kinētikā liecina par to, ka sākuma momentā ierosināto jonu skaits ir mazs (ir novērojama neliela sākuma intensitāte). Nākamajos laika sprīžos pēc ierosmes impulsa beigām ierosināto jonu skaits palielinās. Tā kā jonu ierosināšana vairs nevar notikt ar ierosmes starojuma fotoniem, tad enerģijas līmeņa apdzīvotība var palielināties tikai gadījumā, ja ierosmes enerģija, jonu ierosināšanā attiecīgajā stāvoklī, tiek saņemta no citurienes. Tas ir iespējams gadījumā, ja jau ierosināts Er³⁺ pārdod savu enerģiju blakus esošam Er³⁺, kas nozīmē, ka notiek enerģijas pārdeve starp Er³⁺, kas atrodas dažādās vietās NaLaF₄ kristāliskajā režģī. Tā kā enerģijas pārdeve notiek no ⁴S_{3/2} (pēc ierosmes ⁴F_{7/2} stāvoklī jons pāriet ātri ⁴S_{3/2} stāvoklī) un luminiscence notiek no ⁴S_{3/2} enerģijas līmeņa, tad var secināt, ka starp Er³⁺, kas atrodas dažādās kristāliskajās apkārtņēs, notiek enerģijas migrācija.

Zaļās luminiscences spektru kinētikas (4.19. att.) parāda to, ka iegūtie 3 unikālie zaļās luminiscences spektri (4.18. att.), kas varētu raksturot Er³⁺ kādā no dažādajām NaLaF₄ kristāliskajām apkārtņēm, tomēr ir neliela ietekme no pārējo Er³⁺ luminiscences spektriem. Pieauguma daļas esamība luminiscences kinētikā liecina par to, ka citu luminiscences spektru ieguldījums, novērotā luminiscences spektra veidošanā, parādās pēc kāda laika momenta. Lai

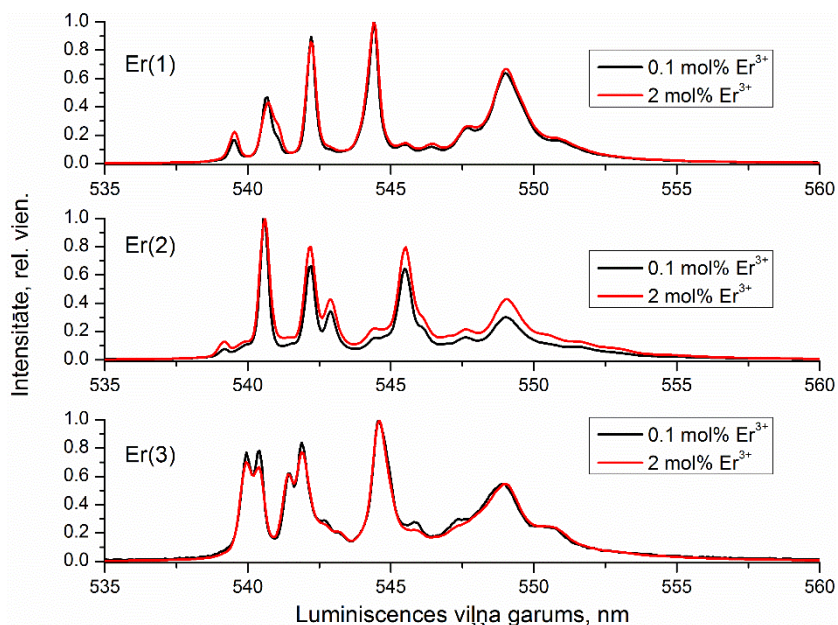
iegūtu kvalitatīvākus unikālo Er^{3+} luminiscences spektrus, ir nepieciešams tos reģistrēt, kad enerģijas pārdeves īpatsvars ir mazs, tas ir luminiscences kinētikas sākuma posmā, uzreiz pēc lāzera ierosmes impulsa beigām. Šādā veidā iegūtos luminiscences spektrus ir iespējams apskatīt *attēlā 4.20*. Salīdzinot ar *4.18. att.* ir redzams, ka šo luminiscences spektru formas ir samērā līdzīgas, bet ar nelielām atšķirībām: samazinās dažu Štarka apakšjoslu, kas raksturīgs citai Er^{3+} pozīcijai, īpatsvars luminiscences spektrā. Šīs atšķirības parāda to, ka ir samazinājušās citu Er^{3+} luminiscences spektru ietekme. Tādējādi iegūtie trīs dažādie luminiscences spektri no luminiscences kinētiku sākuma momenta, raksturo trīs dažādus Er^{3+} , kas atrodas dažādās NaLaF_4 kristāliskajās apkārtņēs.



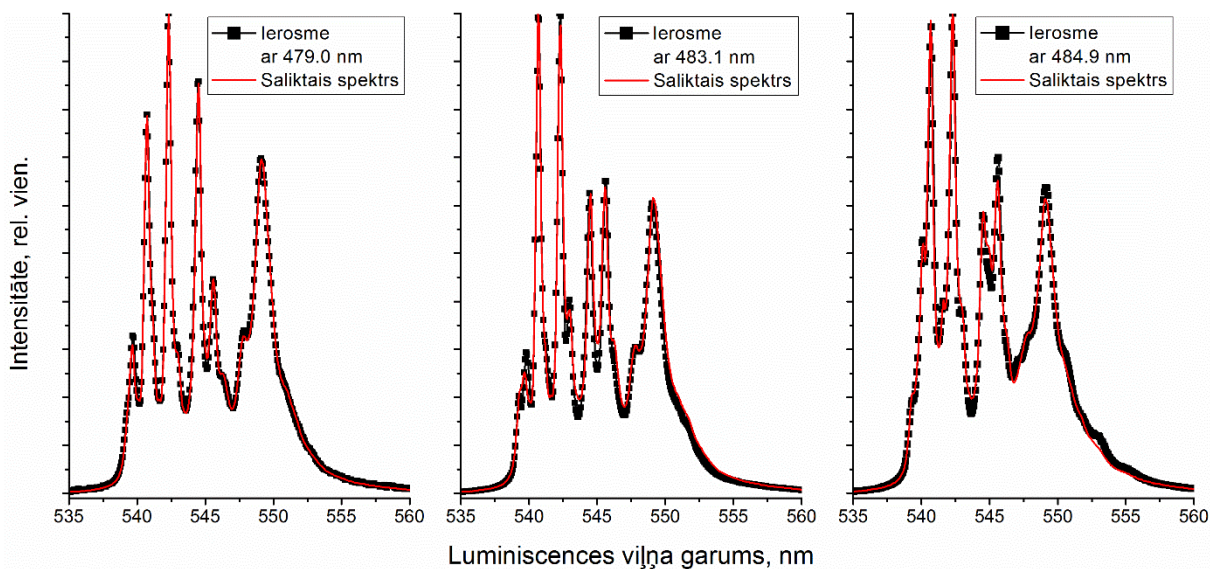
4.20. att. $\text{NaLaF}_4:\text{Er}^{3+}$ (2 mol%) 3 dominējošie zaļās luminiscences spektri, kas iegūti no luminiscences kinētiku sākuma posma, ierosinot ar dažādiem ierosmes starojuma viļņa garumiem. Mērījumi veikti 15 K

Lai pārlicinātos par iegūto spektru unikalitāti (*4.20. att.*), tika uzņemti zaļās luminiscences ierosmes spektri NaLaF_4 ar 0.1 mol% Er^{3+} koncentrāciju. Tādas mazas Er^{3+} koncentrācijas gadījumā zaļās luminiscences kinētikas līknēs netika novērota pieauguma daļas veidošanās, kā arī luminiscences kinētikas līknē visām Štarka apakšjoslām bija vienāda. Tādējādi ir iespējams secināt, ka pie šīs Er^{3+} koncentrācijas (0.1 mol%) enerģijas pārdeve nenotiek. Līdz ar to iegūtie dažādie spektri raksturo Er^{3+} , kas atrodas kādā no dažādajām Er^{3+} pozīcijām. Salīdzinot luminiscences spektru, kas iegūti pie 0.1 mol% Er^{3+} koncentrācijas, ar luminiscences spektriem, kas iegūti no luminiscences spektru kinētiku sākuma momenta paraugam ar 2 mol% Er^{3+} koncentrāciju, var redzēt, ka tie ir praktiski identiski (*4.21. att.*). Līdz ar to ir iespējams secināt, ka izmantojot metodi luminiscences spektru iegūšanai no

luminiscences kinētiku sākuma momenta, ir iespējams iegūt luminiscences spektrus, kas raksturo Er^{3+} atrašanos dažādās NaLaF_4 kristāliskajās apkārtņēs.



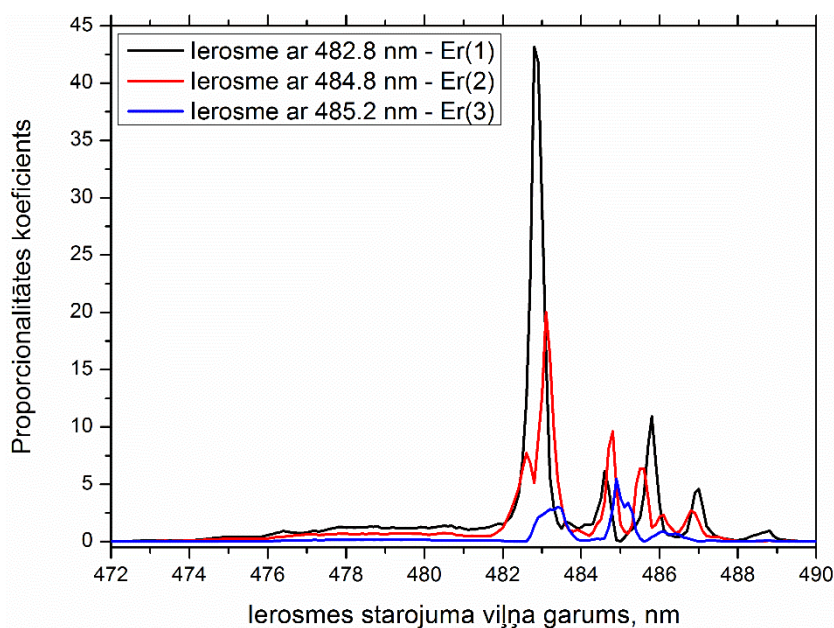
4.21. att. Dažādo erbiju zaļās luminiscences spektru salīdzināšana $\text{NaLaF}_4:\text{Er}^{3+}$ (0.1 un 2 mol%). 2 mol% paraugam zaļās luminiscences spektrs iegūts no luminiscences kinētikas sākuma posma. Mērījumi veikti 15 K



4.22. att. $\text{NaLaF}_4:\text{Er}^{3+}$ (2 mol%) zaļās luminiscences spektri pie dažādiem ierosmes starojuma viļņa garumiem, mērīti 15 K. Ar simboliem ir atzīmēti luminiscences spektri, kas iegūti eksperimentāli, ar līniju attēlots modelētais luminiscences spektrs, kas modelēts no trīs Er^{3+} pamatspektriem

Iegūtos 3 unikālos luminiscences spektrus no kinētiku sākuma posma (4.20. att.) izmantoja, lai aprakstītu eksperimentāli iegūtos luminiscences spektrus $\text{NaLaF}_4:\text{Er}^{3+}$ (2 mol%). Izmantojot lineāro kombināciju, no unikālajiem 3 luminiscences spektriem tika ģenerēts viens

luminiscences spektrs, kas pēc iespējas labāk sakristu ar eksperimentāli novēroto luminiscences spektru. Attēlā 4.22. ir salīdzināti ģenerētie luminiscences spektri ar eksperimentāli novērotajiem luminiscences spektriem, pie dažādiem ierosmes starojuma viļņa garumiem. Kā redzams, sakritība starp ģenerēto un eksperimentāli iegūto luminiscences spektru ir laba. Attiecīgi katra individuāla luminiscences spektra ieguldījumu kopējā luminiscences spektra iegūšanai aplūkojams attēlā 4.23. Izmantojot spektru salikšanu ir iespējams kvalitatīvi aprakstīt visus eksperimentāli iegūtos luminiscences spektrus, kuru intensitāte pie dažādiem ierosmes starojuma viļņa garumiem (470 – 493 nm) nav mazāka par 5% no maksimālās novērotās luminiscences intensitātes. Šis rezultāts parāda to, ka eksperimentāli novērotie luminiscences spektri ir 3 dažādu luminiscences spektru superpozīcija, kas atbilst erbija joniem 3 dažādās kristāliskajās apkārtņēs. Līdz ar to var secināt, ka Er^{3+} iebūvējas 3 neekvivalentās vietās NaLaF_4 kristāliskajā režģī, kas sakrīt ar katjonu vietu skaitu NaLaF_4 kristāliskajā struktūrā. Problēmas aprakstīt atlikušos spektrus, kuriem luminiscences intensitāte ir mazāka par 5% no maksimālās novērotās luminiscences intensitātes, liecina par to, ka Er^{3+} varētu iebūvēties vēl kādās vietās kristāliskajā režģī, vai arī šīs 3 vietas ir nedaudz kroplotas, bet šo vietu ietekme uz luminiscences spektriem ir maza.



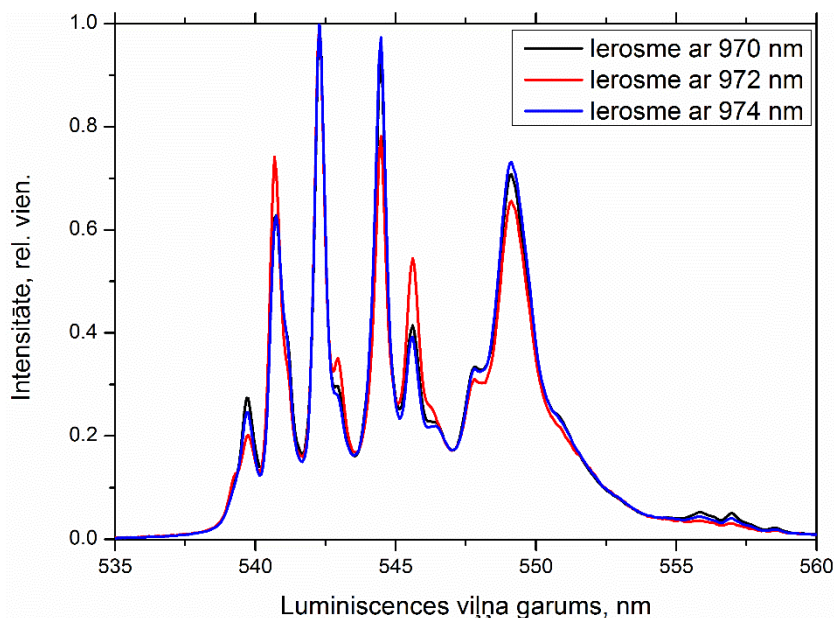
4.23. att. Dažādo Er^{3+} vietu ieguldījums (proporcionalitātes koeficients) eksperimentāli noteiktā luminiscences spektru veidošanā, pie dažādiem ierosmes starojuma viļņa garumiem

Piekārtot kādu no trim unikālajiem luminiscences spektriem erbija jonam, kas atrodas kādā konkrētā katjona vietā NaLaF_4 kristāliskajā režģī, ir samērā grūti izdarāms. Salīdzinot luminiscences spektrus paraugiem ar atšķirīgām Er^{3+} koncentrācijām (0.1 mol% un 2 mol%), ir iespējams spriest, ka Er^{3+} sadalījums pa neekvivalentajām vietām NaLaF_4 matricā ir

vienmērīgs, jo iegūto trīs unikālo luminiscences spektru intensitāšu savstarpējās attiecības ir vienādas paraugos ar apskatāmajām Er^{3+} koncentrācijām.

4.4.2 Augšup-pārveidotā luminiscence

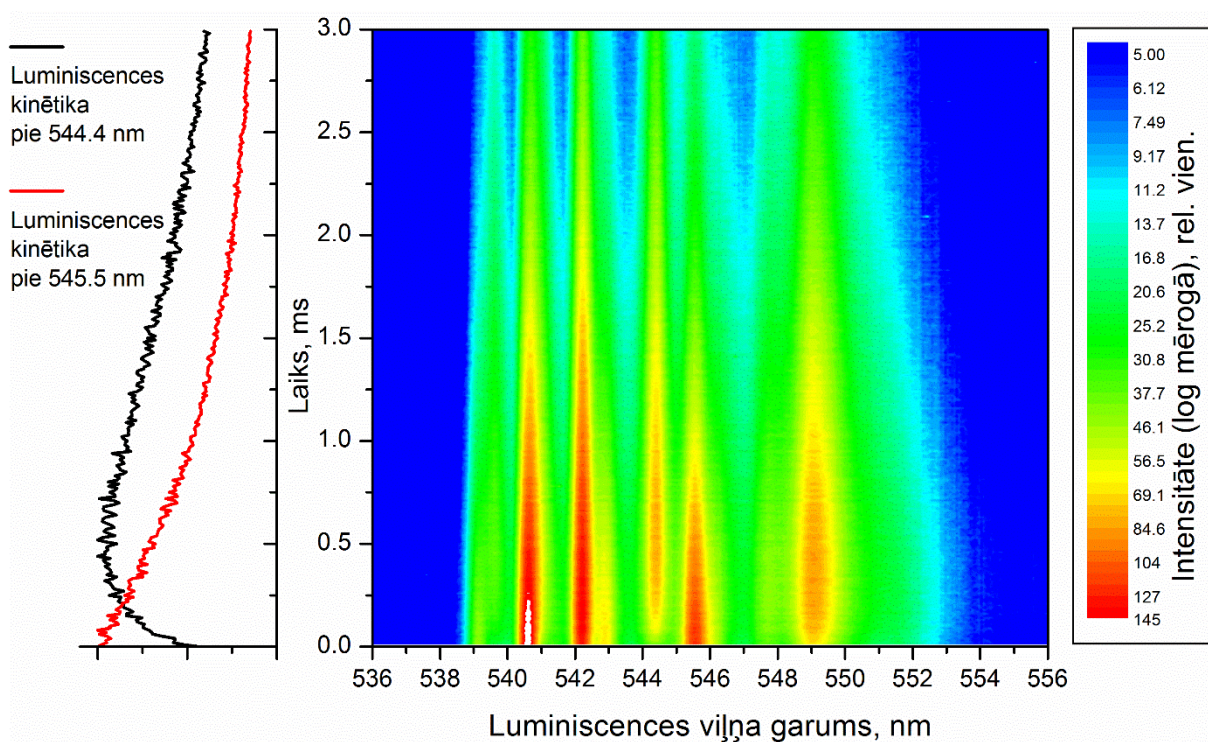
Līdz šim ir noskaidrots, ka Er^{3+} var iebūvēties dažādās vietās NaLaF_4 kristāliskā režģa pozīcijās un novērotais zaļās luminiscences spektrs, pie dažādiem ierosmes starojuma viļņa garumiem, ir superpozīcija no dažādo erbiju luminiscences spektriem. Augšup-pārveidotās luminiscences gadījumā, mainot ierosmes starojuma viļņa garumu (960 – 980 nm), netika novērotas būtiskas izmaiņas zaļās augšup-pārveidotās luminiscences spektrā (4.24. att.). Līdzīgi rezultāti par zaļās luminiscences spektra formas saglabāšanos (4.17. att. a) bija novērojami arī tiešās ierosmes gadījumā, kad ierosinot luminiscenci paraugā ar viļņa garumiem (470 – 480 nm), kas atbilda platajai joslai ierosmes spektrā (4.15. att. grafiks pa kreisi). Turklāt tiešās ierosmes gadījumā platajā joslā ierosmes spektrā (4.17. att. a) un augšup-pārveidotās luminiscences gadījumā (4.24. att.) zaļās luminiscences spektra forma ir praktiski vienāda. Zinot to, ka ierosinot ar 470 – 480 nm zaļās luminiscences spektrs veidojas no trīs atsevišķo Er^{3+} luminiscences spektriem, varam secināt, ka zaļās augšup-pārveidotās luminiscences spektrs arī rodas no 3 dažādo Er^{3+} luminiscences spektru superpozīcijas.



4.24. att. $\text{NaLaF}_4:\text{Er}^{3+}$ (2 mol%) zaļās augšup-pārveidotās luminiscences spektri pie dažādiem ierosmes starojuma viļņa garumiem, mērīti 15 K

Vienādos zaļās augšup-pārveidotās luminiscences spektrus ir iespējams skaidrot ar to, ka pie izvēlētajiem ierosmes starojuma viļņa garumiem, zaļās augšup-pārveidotās luminiscences

kinētikas līknēs ir novērojama pieauguma daļas veidošanās, kas liecina par enerģijas pārdeves procesu. Tādējādi, pēc ierosmes starojuma fotona absorbcijas, Er^{3+} , kas atrodas dažādās pozīcijās NaLaF_4 kristāliskajā režģī, tiek ierosināts $^4\text{I}_{11/2}$ stāvoklī. Pēc tam šī ierosmes enerģija var tik pārdota tālāk jebkuram blakus esošam erbija jonam, ierosinot to stāvoklī ar lielāku enerģiju. Rezultātā novērotais zaļās augšup-pārveidotās luminiscences spektrs rodas no ierosinātiem Er^{3+} , kas atrodas dažādās pozīcijās NaLaF_4 kristāliskajā režģī.

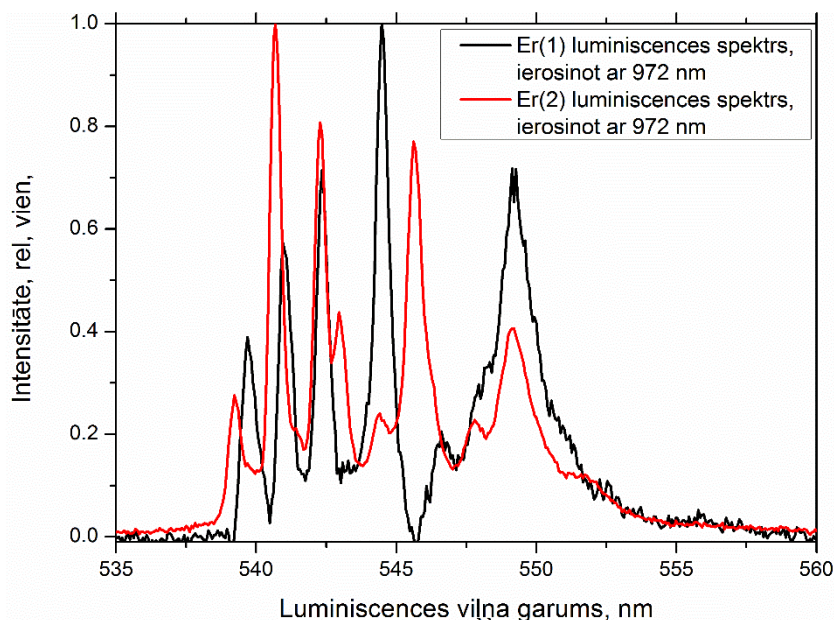


4.25. att. $\text{NaLaF}_4:\text{Er}^{3+}$ (2 mol%) zaļās luminiscences spektra kinētika, ierosinot ar 972 nm. Mērīti 15 K. Kreisajā malā augšup-pārveidotās luminiscences kinētikas 544.4 nm (Er(1)) un 545.5 nm (Er(2)) luminiscences joslām

Ierosinot ar 972 nm, zaļās augšup-pārveidotās luminiscences spektrā ir novērojamas nelielas atšķirības (4.24. att.), salīdzinot ar citiem zaļās augšup-pārveidotās luminiscences spektriem. Izmantojot ierosmes starojuma ar 972 nm, Štarka apakšjosla pie 545.5 nm, kas atbilst Er(2) pozīcijai, ir nedaudz intensīvāka, bet pie 544.4 nm, kas atbilst Er(1) pozīcijai, ir mazāk intensīva, salīdzinot ar citiem ierosmes starojuma viļņa garumiem. Interesanti, ka šīs atšķirības parādās luminiscences spektru kinētikās (4.25. att.). Dažādiem zaļās augšup-pārveidotās luminiscences viļņa garumiem kinētikas līknes atšķiras. Tā piemēram, 545.5 nm, luminiscences kinētikā ir novērojama dzišanas daļa, kas liecina par ierosinātā stāvokļa absorbciju. Toties pie 544.4 nm, luminiscences kinētikā ir izteikta pieauguma daļa, liecinot par enerģijas pārdeves procesu. Attēlā 4.26. ir parādīti Er(1) un Er(2) zaļās augšup-pārveidotās luminiscences spektri, kas iegūti no 4.25. att. datiem. Er(2) luminiscences spektrs ir iegūts no luminiscences spektru

kinētiku sākuma. Er(1) luminiscences spektrs iegūts no izdalītās pieauguma daļu kopējās luminiscences spektru kinētikā. Salīdzinot 4.26. att. ar 4.20. att. luminiscences spektriem, redzams, ka tie sakrīt. Šie mērījumi parāda, ka ir iespējams Er^{3+} , kas atrodas dažādās vietās NaLaF_4 kristāliskajā režģī, ierosināt selektīvi arī augšup-pārveidotās luminiscences gadījumā. Izteiktāki to ir iespējams novērot paraugā ar mazāku Er^{3+} koncentrāciju (0.1 mol%), kad ierosinātā stāvokļa absorbcija ir dominējošas augšup-pārveidotās luminiscences ierosmes mehānisms.

Apkopojot iepriekš sacīto var secināt, ka intensīvas augšup-pārveidotās luminiscences rašanās mehānisms ir saistīts ar efektīvu enerģijas pārdevi starp Er^{3+} , kas atrodas dažādās NaLaF_4 kristāliskā režģa pozīcijās.



4.26. att. Er(1) un Er(2) zaļās augšup-pārveidotās luminiscences spektri $\text{NaLaF}_4:\text{Er}^{3+}$ (2 mol%), kas iegūti no dažādiem laika momentiem luminiscences kinētikā

4.4.3 Secinājumi

- $\text{NaLaF}_4:\text{Er}^{3+}$ luminiscences ierosmes spektrā, kas uzņemts zemajās temperatūrās (15 K) novērotas šauras joslas, kuras raksturīgas tradicionālajām jona elektroniskajām pārejām no pamatstāvokļa uz kādu no ierosinātajiem stāvokļiem;
- Platās ierosmes joslas rašanās tiek saistīta ar fononu veidošanos un tradicionālajām elektroniskajām pārejām no pamatstāvokļa uz kādu no ierosinātajiem stāvokļiem;
- Vairumu zaļās luminiscences spektrus, ieskaitot augšup-pārveidotās zaļās luminiscences spektrus, var aprakstīt ar 3 pamatspektru kombināciju;
- Er^{3+} var iebūvēties vismaz 3 nekvivalentās vietās NaLaF_4 kristāliskajā režģī;

- Augšup-pārveidotās luminiscences procesā piedalās visās neekvivalentās vietās esošie erbija joni.

4.5 NaLaF₄:Er³⁺ luminiscences spektru un spektru kinētikas mērījumi dažādās temperatūrās (15 – 300 K)

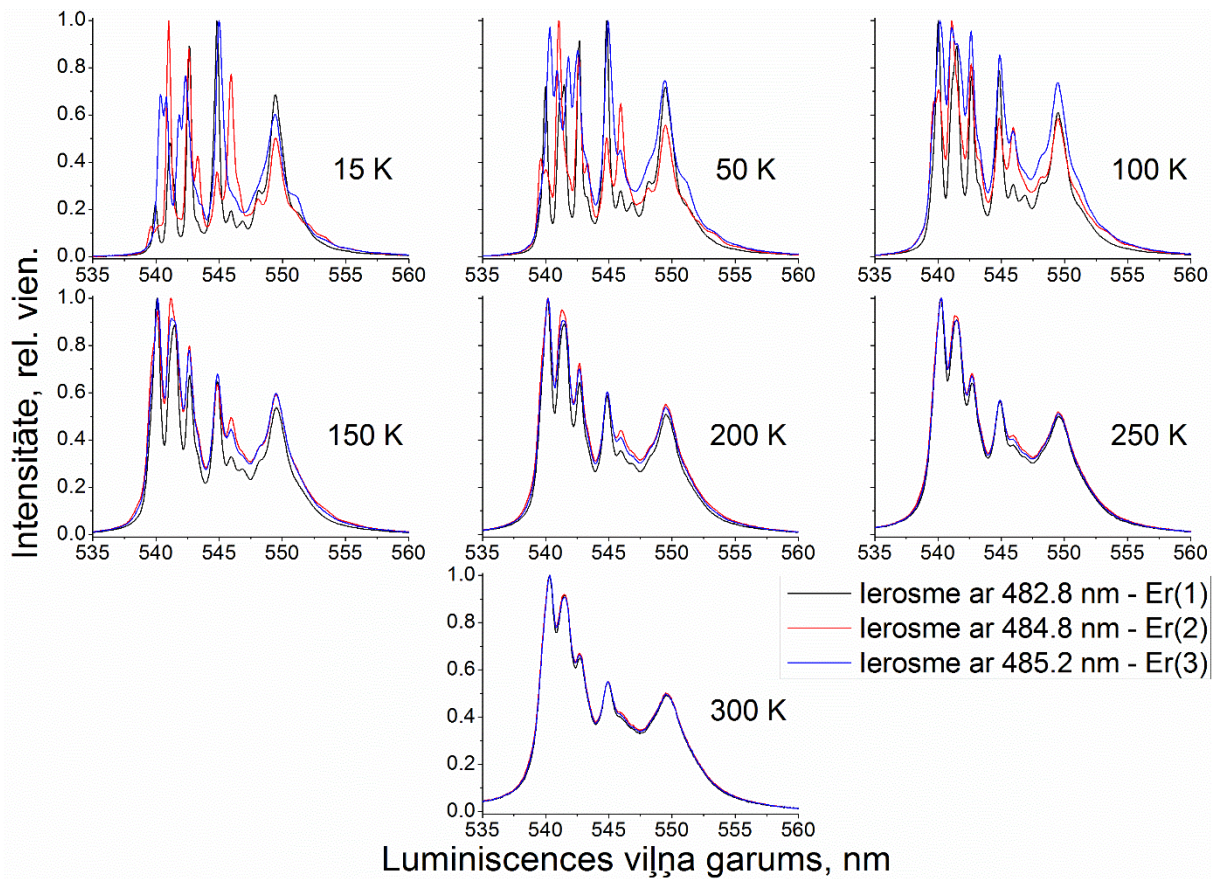
4.5.1 Izmaiņas zaļās luminiscences spektros un spektru kinētikas līknēs

Iepriekšējā nodaļā tika parādīts, ka veicot mērījumus zemajās temperatūrās ar dažādiem ierosmes starojuma viļņa garumiem (ierosinot luminiscenci $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$), būtiski izmainījās zaļās luminiscences spektri. Izteikti bija 3 unikāli luminiscences spektri, kas liecina par to, ka Er³⁺ NaLaF₄ kristāliskajā režģī iebūvējas 3 neekvivalentās vietās. Istabas temperatūrā veiktajos luminiscences spektru mērījumos nenovēroja izmaiņas zaļās luminiscences spektros, mainot ierosmes starojuma viļņa garumu.

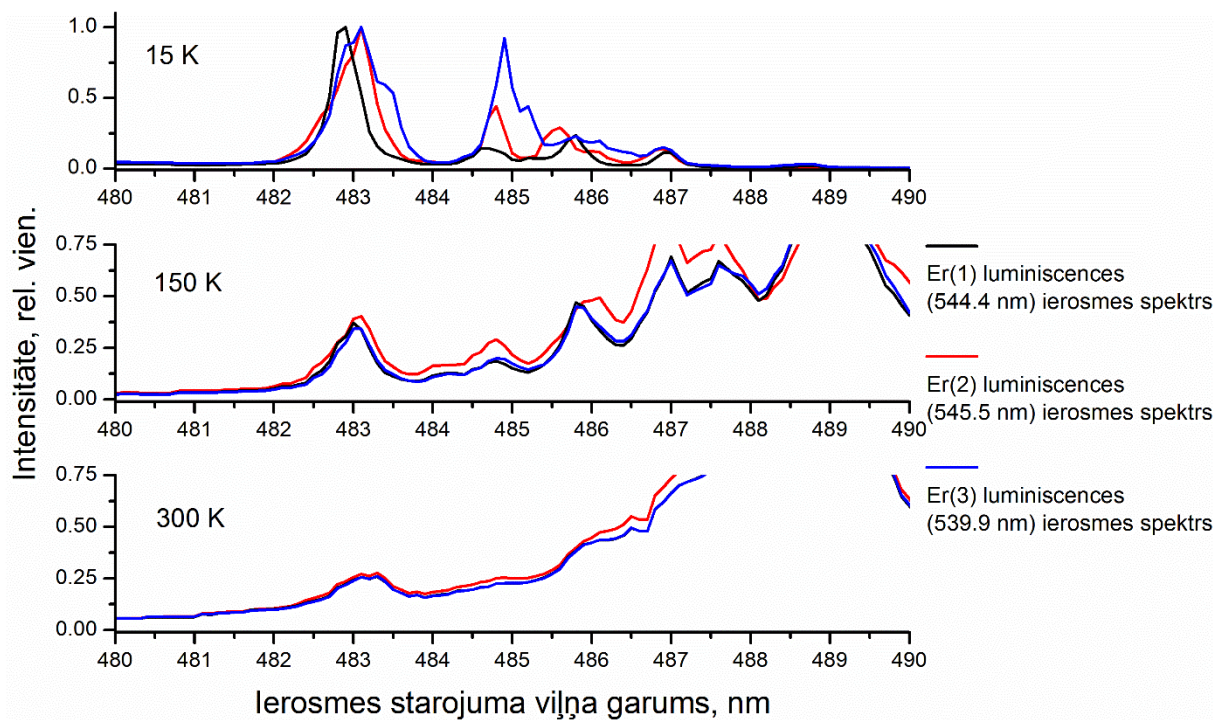
Mērījumi zemajās temperatūrās parādīja to, ka pie dažādiem zaļās luminiscences viļņa garumiem, kas atbilst dažādiem Štarka apakšlīmeņiem, luminiscences kinētikas formas atšķiras, ierosinot ar viena ierosmes starojuma viļņa garuma. Istabas temperatūrā izmaiņas luminiscences kinētiku līknēs netika novērotas, mainot ierosmes starojuma viļņa garumam un novērojot luminiscenci pie dažādiem viļņa garumam.

Šādi mērījumi dažādās temperatūrās (15 K un 300 K) liecina par to, ka mainoties parauga temperatūrai, notiek izmaiņas luminiscences procesos. Lai noskaidrotu kādi ir šie procesi, kas izmaina minētās spektroskopiskās īpašības, tika veikti luminiscences spektru un luminiscences spektru kinētiku pētījumi atkarībā no parauga temperatūras.

Attēlā 4.27. ir parādītas zaļās luminiscences spektru atkarības no parauga temperatūras, ierosinot erbija jonus (2 mol%), kas atrodas dažādās pozīcijās NaLaF₄ kristāliskajā režģī (Er(1), Er(2), Er(3)). Kā redzams no šiem luminiscences spektriem, pie 15 K un 50 K luminiscences spektru formas pie dažādiem ierosmes starojuma viļņa garumiem saglabā savu unikalitāti (atšķirību). Veicot mērījumus pie 100 K, ir novērojams, ka luminiscences spektri pamazām sāk saplūst un kļūst līdzīgāki viens otram. Pie vēl augstākām parauga temperatūrām, luminiscences spektru formas, ierosinot ar dažādiem ierosmes starojuma viļņa garumiem, kļūst aizvien līdzīgākas līdz pie 250 – 300 K luminiscences spektru formas nemainās.

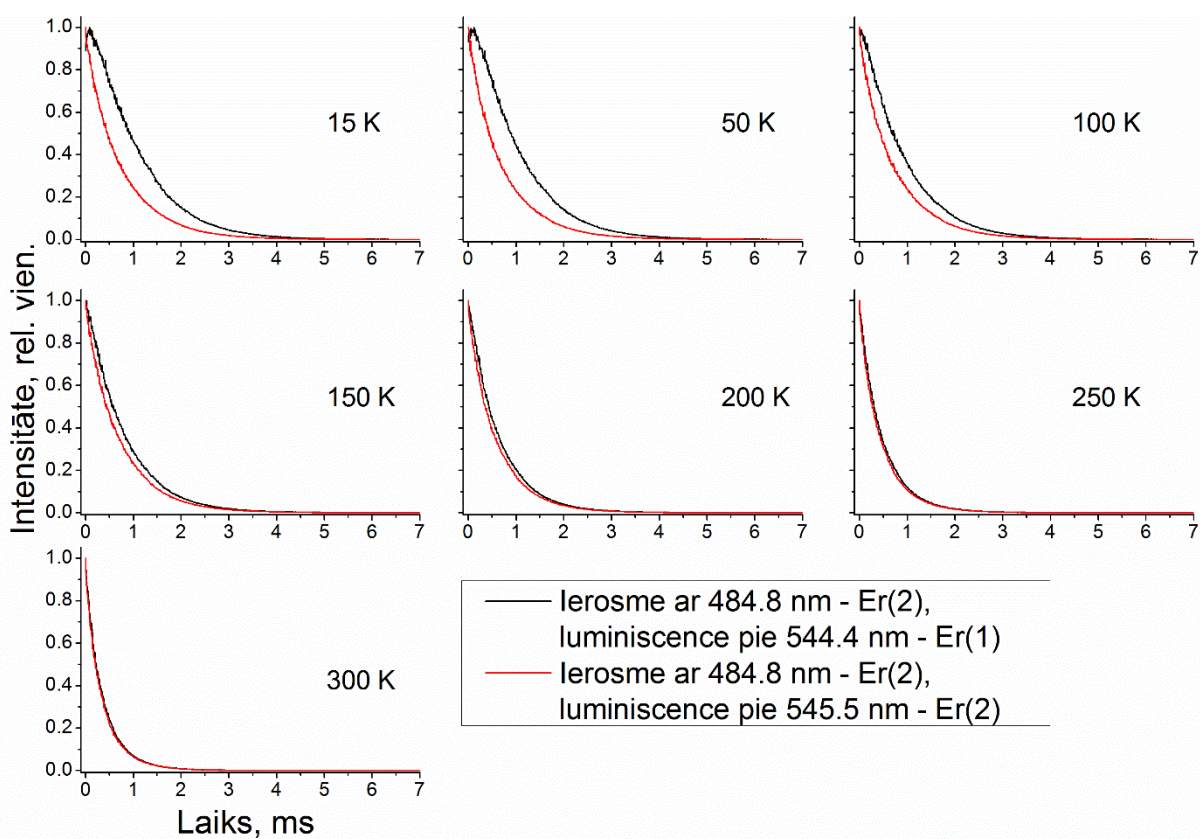


4.27. att. NaLaF₄:Er³⁺ (2 mol%) zaļās luminiscences spektru temperatūras atkarības, ierosinot Er³⁺ dažādās pozīcijās (Er(1), Er(2) un Er(3))



4.28 att. NaLaF₄:Er³⁺ (2 mol%) atšķirīgo erbiju jonu luminiscences ierosmes spektri uzņemti dažādās temperatūrās. Ierosmes spektri ir normēti

Atšķirīgo luminiscences spektru saplūšana vienā luminiscences spektra formā liecina par to, ka ierosinot $\text{NaLaF}_4:\text{Er}^{3+}$ (2 mol%) ar vienu ierosmes starojuma viļņa garumu, luminiscenci novēro no Er^{3+} , kuri atrodas neekvivalentās pozīcijās NaLaF_4 kristāliskajā struktūrā. Šāds process var norisināties gadījumā, ja ar vienu ierosmes starojuma viļņa garumu ir iespējams ierosināt atšķirīgos erbija jonus ($\text{Er}(1)$, $\text{Er}(2)$, $\text{Er}(3)$). Pārlicināties par to ir iespējams aplūkojot atšķirīgos Er^{3+} luminiscences ierosmes spektrus, kas uzņemti dažādās temperatūrās (4.28. att.). Šajā attēlā ir redzams, ka 15 K atšķirīgo Er^{3+} luminiscences ierosmes joslas (ap 482.8 nm, 484.8 nm, 485.2 nm) atrodas tuvu viena otrai, bet ir vēl izšķiramas. Paaugstinoties temperatūrai (150 K un 300 K) atšķirīgo Er^{3+} luminiscences ierosmes joslas vairs nav savstarpēji izšķiramas, kas nozīmē, ka ar izvēlētajiem ierosmes starojuma viļņa garumiem, ierosinās gan $\text{Er}(1)$, gan $\text{Er}(2)$, gan $\text{Er}(3)$.



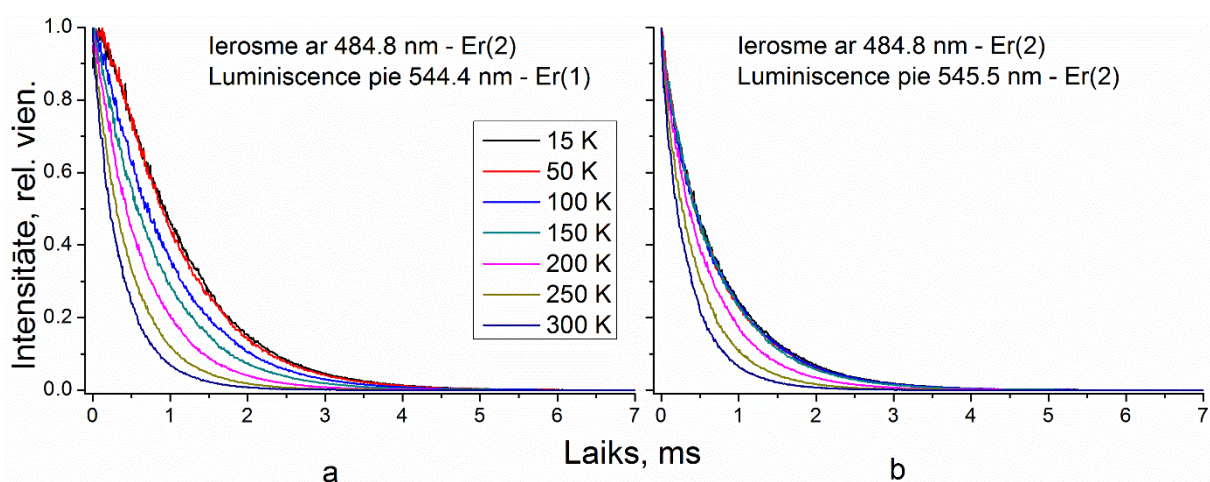
4.29. att. $\text{NaLaF}_4:\text{Er}^{3+}$ (2 mol%) zaļās luminiscences kinētikas pie 544.4 nm ($\text{Er}(1)$) un 545.5 nm ($\text{Er}(2)$), ierosinot ar 484.8 nm ($\text{Er}(2)$) dažādās temperatūrās

Luminiscences kinētikas mērījumi arī apstiprina izteikto pieņēmumu par atšķirīgo Er^{3+} luminiscences ierosmes joslu pārklāšanos. Attēlā 4.29. ir parādītas luminiscences kinētikas diviem dažādiem luminiscences viļņa garumiem (544.4 nm un 545.5 nm), kas raksturīgi divām erbija pozīcijām ($\text{Er}(1)$ un $\text{Er}(2)$), izvēloties ierosmes starojuma viļņa garumu tādu, lai pārsvarā ierosinātu tikai erbija jonus, kas atrodas vienā pozīcijā. Šajā gadījumā izvēlēts ir 484.8 nm, kas

atbilst ierosmei Er(2) pozīcijā. Šīs divas luminiscences kinētikas tika izvēlētas tāpēc, ka savā starpā tās atšķiras visvairāk, tas ir, Er(2) luminiscences kinētika sastāv tikai no dilstošas komponentes, kamēr Er(1) luminiscences kinētikas sākuma posmā ir novērojams intensitātes pieaugums, kas saistīts ar enerģijas migrāciju starp dažādajiem erbijiem, respektīvi, no Er(2) uz Er(1). Temperatūras reģionā no 9 K līdz 50 K nav novērojams būtiskas izmaiņas abās divās apskatāmajās luminiscences kinētikas līknēs. Augstākās temperatūrās (virs 100 K) parādās jau nelielas izmaiņas: Er(1) luminiscences kinētikā pieauguma daļa kļūst mazāk izteikta un abas luminiscences kinētikas līknes kļūst aizvien līdzīgākas, līdz pie 250 K un 300 K abu luminiscences kinētikas līknes sakrīt. Līdzīgas izmaiņas luminiscences kinētikas līknēs, mainoties parauga temperatūrai, ir novērojamas arī gadījumos, ja selektīvi ierosina erbiju, kas atrodas Er(1) vai Er(3) pozīcijā ar to raksturīgajiem ierosmes starojuma viļņa garumiem (attiecīgi 482.8 nm un 485.2 nm) un luminiscences kinētiku novēro pie Er(1), Er(2) un Er(3) raksturīgajiem viļņa garumiem (544.4 nm, 545.5 nm un 539.9 nm).

Pieauguma daļas samazināšanās luminiscences kinētikā liecina par to, ka ir izlīdzinājies jonu skaits ierosinātajā $^4S_{3/2}$ stāvoklī atšķirīgo Er^{3+} starpā. Tas nozīmē, ka ierosinot ar Er(2) raksturīgo ierosmes starojuma viļņa garumu, tiek ierosināts arī Er(1), kas atbilst novērotajiem eksperimentālajiem rezultātiem, par atšķirīgo Er^{3+} luminiscences ierosmes joslu pārkļāšanos (4.28. att.).

4.5.2 Zaļās luminiscences kinētikas analīze



4.30. att. NaLaF₄:Er³⁺ (2 mol%) zaļās luminiscences kinētikas pie a) 544.4 nm un b) 545.5 nm, ierosinot ar 484.8 nm (Er(2)) dažādās temperatūrās

Iepriekšējā nodaļā tika savstarpēji salīdzināti atšķirīgo Er^{3+} luminiscences spektri un spektru kinētikas paraugiem dažādās temperatūrās, kas ļāva secināt par katras Er^{3+} vietas

“ieguldījumu” luminiscences spektru veidošanā dažādās parauga temperatūrām. Tālākajā darba gaitā tiks apskatīti un salīdzināti vienas Er^{3+} vietas luminiscences spektri un luminiscences spektru kinētikas atkarībā no parauga temperatūras.

Attēlā 4.30. ir parādītas jau iepriekš apskatītās luminiscences kinētikas pie diviem atšķirīgiem luminiscences viļņa garumiem, kas uzņemtas pie dažādām parauga temperatūrām. Ierosina erbija jonus, kas atrodas $\text{Er}(2)$ (484.8 nm) pozīcijā un luminiscences kinētikas reģistrē pie $\text{Er}(1)$ (544.4 nm) (*4.30. att. a*) un $\text{Er}(2)$ (545.5 nm) (*4.30. att. b*) raksturīgajiem viļņa garumiem. Turpmākie iegūtie secinājumi par $\text{Er}(2)$ luminiscences spektru un luminiscences spektru kinētiku izmaiņām atkarībā no parauga temperatūras ir attiecināmi arī uz minētajām spektroskopiskajam īpašībām $\text{Er}(1)$ un $\text{Er}(3)$ pozīcijām.

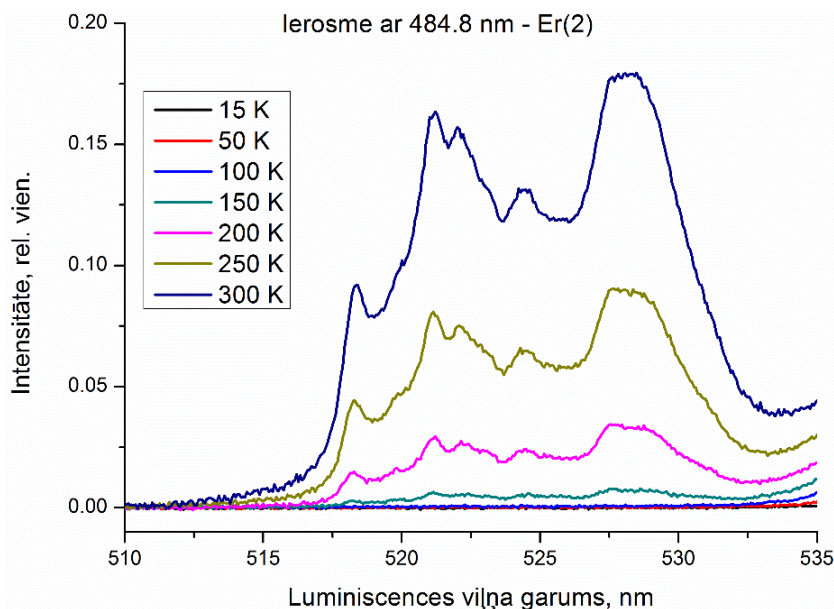
Gadījumā, ja luminiscences kinētikā ir novērojama enerģijas pārdeve (*4.30. att. a*), ierosmes notiek $\text{Er}(2)$ un luminiscences kinētiku skatās $\text{Er}(1)$ pozīcijā, var novērot, ka pie 15 K un 50 K luminiscences kinētikas forma nemainās. Paaugstinoties vēl parauga temperatūrai, ir novērojamas izmaiņas luminiscences kinētikā, pieauguma daļa kļūst mazāk izteikta. Kā jau iepriekšējā nodaļā secināts, tas ir saistīts ar to, ka pārklājās luminiscences ierosmes joslas starp Er^{3+} , kuri atrodas dažādās vietās NaLaF_4 kristāliskajā struktūrā. Līdz ar to, ar $\text{Er}(2)$ raksturīgo ierosmes starojuma viļņa garumu var ierosināt arī $\text{Er}(1)$.

Izmaiņas luminiscences kinētikas līknes gadījumā, ja ierosina $\text{Er}(2)$ un luminiscenci novēro no $\text{Er}(2)$, ir parādītas *attēlā 4.30. b*. Šajā gadījumā var redzēt, ka pie zemām temperatūrām (15 – 150 K), luminiscences kinētikas nemainās un saglabā eksponenciālu raksturu. Pieaugot temperatūrai (virs 150 K) var redzēt, ka luminiscences dzišana notiek aizvien ātrāk un luminiscences kinētikai parādās neeksponenciāls raksturs. Tādas pašas izmaiņas luminiscences kinētikas līknēs, nemainīga forma līdz 150 K un pēc tam novērojama kinētikas saīsināšanās pieaugot parauga temperatūrai, tika novērotas arī gadījumos, kad ierosina vai nu $\text{Er}(1)$ vai $\text{Er}(3)$ pozīcijā un luminiscences kinētiku skatās attiecīgi $\text{Er}(1)$ un $\text{Er}(3)$ pozīcijā.

Novērotās luminiscences kinētikas līknes izmaiņas pārsniedzot 150 K, liecina par to, ka bez starojuma pārejas, parādās papildus “ceļi”, kuru rezultātā straujāk samazinās jonu skaits ierosinātajā $^4\text{S}_{3/2}$ stāvoklī. Šie papildus “ceļi” var samazināt ne tikai jonu skaitu ierosinātajā $^4\text{S}_{3/2}$ stāvoklī, bet var arī palielināt jonu skaitu kādā citā ierosinātajā stāvoklī.

Tik tiešām, mainoties parauga temperatūrai, novērotas izmaiņas luminiscences spektrā pie 525 nm (*4.31. att.*). Pie zemām temperatūrām (15 – 100 K) šajā spektra apgabalā nav novērojama luminiscence. Paaugstinoties temperatūrai līdz 150 K novēro, ka pie 525 nm parādās luminiscence, kas rodas Er^{3+} pārejā no $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$. Paaugstinoties parauga temperatūrai, šī luminiscences josla intensitāte pieaug. 525 nm luminiscences joslas

parādīšanās pie 150 K un intensitātes pieaugums, labi saskan ar izmaiņām jonu skaitā ierosinātajā $^4S_{3/2}$ stāvoklī (luminiscences kinētikas izmaiņām 4.30. att. b), kad virs 150 K sākas luminiscences kinētikas straujāka dzišana.

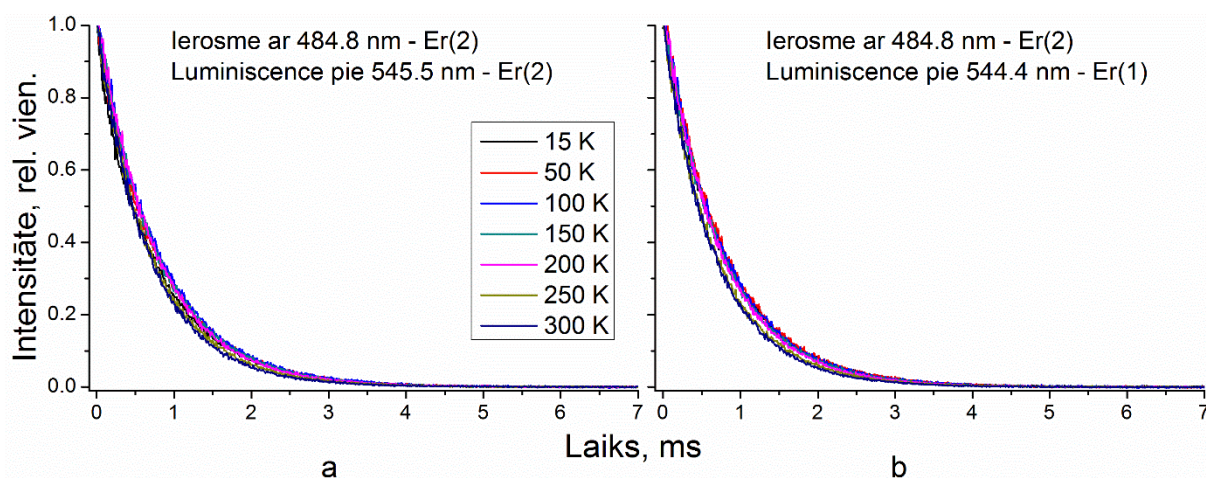


4.31. att. NaLaF₄:Er³⁺ (2 mol%) zaļās luminiscences (520 nm) spektri ierosinot ar 484.8 nm (Er(2)) dažādās temperatūrās

$^2H_{11/2}$ un $^4S_{3/2}$ stāvokļi enerģētiski atrodas tuvu viens otram (enerģijas starpība ir ar kārtu $\sim 750 \text{ cm}^{-1}$). Ir zināms, ja jonu stāvokļi atrodas tuvu viens zem otra, tad ierosinot jonu stāvoklī ar lielāku enerģiju ($^2H_{11/2}$) tas bezizstarojuma ceļā nonāks stāvoklī ar mazāku enerģiju ($^4S_{3/2}$). Gadījumā, ja šie stāvokļi atrodas ļoti tuvu viens otram, tad ir iespējams pretējs process, kad jons atrodies stāvoklī ar mazāku enerģiju ($^4S_{3/2}$), saņemot papildus enerģiju no kristālrežģa svārstībām (siltuma), var nonākt stāvoklī ar lielāku enerģiju ($^2H_{11/2}$). Šādā gadījumā jonu skaitu starp ierosinātajiem stāvokļiem, kas atrodas enerģētiski tuvu viens otram (tai skaitā Štarka apakšlīmeņiem), var aprakstīt pēc Boltzmanu sadalījuma. To ir iespējams novērot attēlā 4.31., kur parādīts kā pieaug luminiscences joslas intensitāte pie 525 nm ($^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$) paaugstinoties parauga temperatūrai (luminiscences joslas pie 540 nm ($^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$) intensitātē pie visām temperatūrām ir normēta uz 1 un labākai uzskatāmībai nav attēlota). Jonu stāvokļus, kas atrodas enerģētiski tuvu un temperatūras ietekmē izmaina attiecību starp jonu skaitu ierosinātajos stāvokļos, sauc par termiski saistītiem stāvokļiem. Šādu stāvokļu sistēmu var izmantot, piemēram, kā temperatūras sensoru [78].

Ja šādu divu termiski saistītu ierosinātu stāvokļu sistēmā, katrs ierosinātais stāvoklis raksturojas ar savu dzīves laiku (pārejas varbūtību), tad eksperimentāli noteiktais dzīves laiks no luminiscences kinētikas šādai termiski saistītai stāvokļu sistēmai atbildīs mazākajam no

tiem. Līdz ar to eksperimentāli noteiktas luminiscences kinētikas saīsināšanos (4.30. att. b) varētu saistīt ar to, ka ierosinātajiem $^4S_{3/2}$ un $^2H_{11/2}$ stāvokļiem ir atšķirīgi dzīves laiki, proti, ka ierosināta $^2H_{11/2}$ stāvokļa dzīves laiks ir mazāks. Eksperimentāli reģistrēt luminiscences kinētiku un noteikt ierosinātā $^2H_{11/2}$ stāvokļa dzīves laiku ar dotajām eksperimentālajām iekārtām nav iespējams realizēt. Pieņēmumu par atšķirīgiem ierosinātu stāvokļu dzīves laikiem ir iespējams pārlicināt savādākā veidā. Līdzīgas izmaiņas zaļās luminiscences kinētikā (pārejā $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$), mainoties parauga temperatūrai, vajadzētu novērot arī paraugos ar citu Er^{3+} koncentrāciju.

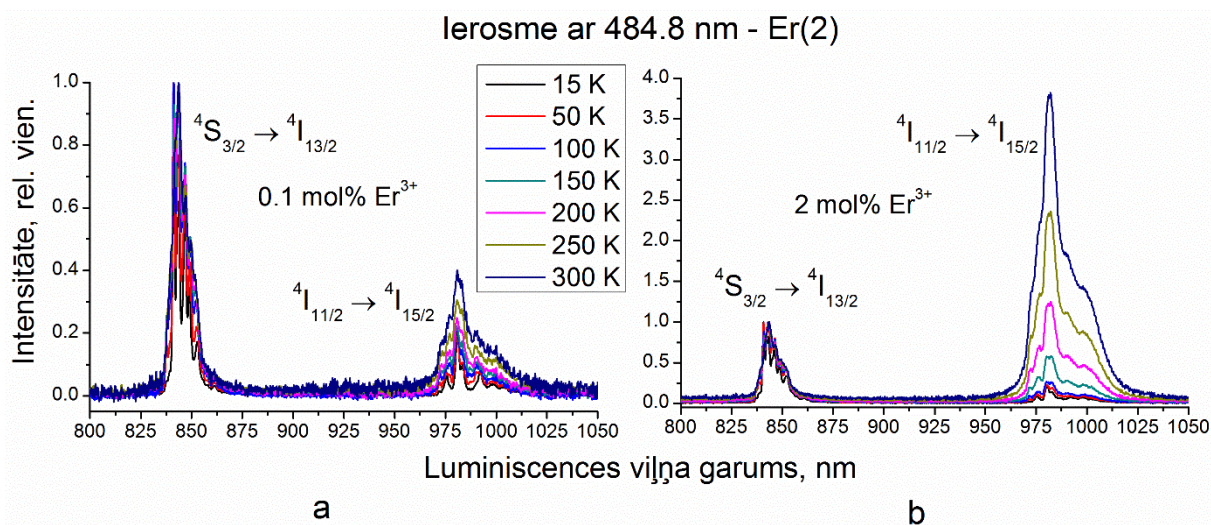


4.32. att. NaLaF₄:Er³⁺ (0.1 mol%) zaļās luminiscences kinētikas pie a) 545.5 nm un b) 544.4 nm, ierosinot ar 484.8 nm (Er(2)) dažādās temperatūrās

Luminiscences kinētiku reģistrēšana, kas veikta paraugam ar mazāku Er^{3+} koncentrāciju (0.1 mol%), neuzrādīja būtiskas izmaiņas zaļās luminiscences kinētikas līknēs ($^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$) (4.32. att.), atkarība no parauga temperatūras. Tas ļauj izdarīt secinājumu, ka straujāka jonu skaitu samazināšanās ierosinātajā $^4S_{3/2}$ stāvoklī, paraugam ar 2 mol% Er^{3+} koncentrāciju, izraisa nevis dažādie ierosināto $^4S_{3/2}$ un $^2H_{11/2}$ stāvokļu dzīves laiki, bet gan kāds cits process, kas samazina jonu skaitu ierosinātajā $^4S_{3/2}$ stāvoklī.

Novērotās atšķirīgās luminiscences kinētikas līknes izmaiņas, mainoties parauga temperatūrai, pie dažādām Er^{3+} koncentrācijām, liecina par to, ka papildus starojuma pārejai, luminiscences kinētikas raksturu nosaka arī mijiedarbība starp erbijs joniem. Nodaļā par koncentrācijas atkarībām ir parādīts, ka izmaiņas zaļās luminiscences (540 nm) kinētikas līknēs, mainoties Er^{3+} koncentrācijai, ir saistītas ar mijiedarbības procesiem starp erbijs joniem. Papildus tam ir parādīti arī iespējamie kross-relaksācijas mehānismi starp erbijs joniem, kas var izskaidrot eksperimentālos datus, tas ir, zaļās luminiscences intensitātes samazināšanos

($^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$) un 980 nm luminiscences joslas intensitātes pieaugumu ($^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$), palielinoties Er^{3+} koncentrācijai (4.5. att.).



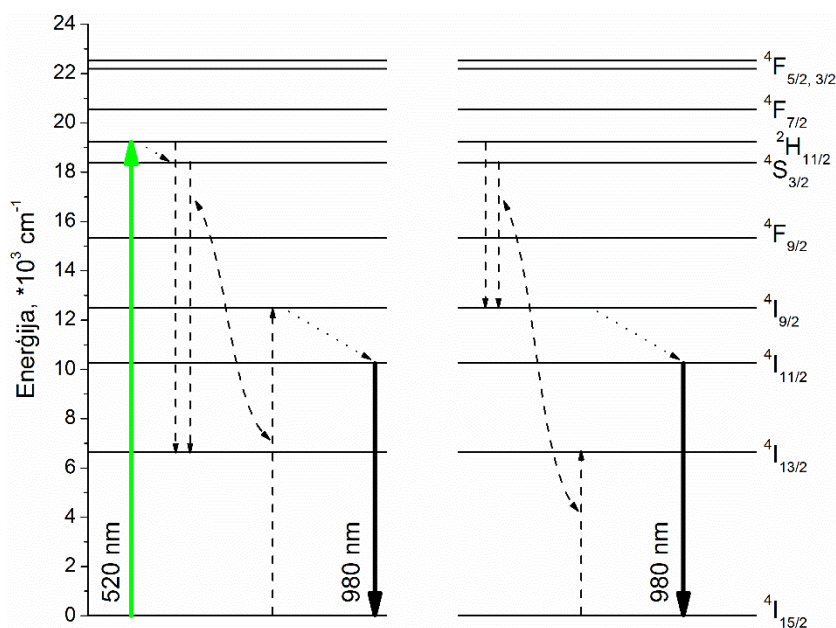
4.33. att. Luminiscences spektri infrasarkanajā spektra apgabalā, ierosinot ar 484.8 nm (Er(2)) dažādās temperatūrās, NaLaF₄ ar dažādām Er^{3+} koncentrācijām

Gadījumā, ja novērotās izmaiņas zaļās luminiscences kinētikā, mainoties parauga temperatūrai, ir skaidrojamas ar kross-relaksācijas procesiem, tad mainoties parauga temperatūrai būtu jānovēro arī izmaiņas luminiscences joslām infrasarkanajā spektrā (980 nm). Attēlā 4.33. ir parādīti infrasarkanā starojuma spektri, kas uzņemti paraugiem ar dažādu Er^{3+} koncentrāciju (0.1 mol% un 2 mol%), ierosinot ar 484.8 nm (Er(2) pozīcijā). Visi iegūtie luminiscences spektri ir normēti uz 840 nm luminiscences joslas intensitāti, kas rodas pārejā no $^4S_{3/2}$ uz pirmo ierosināto stāvokli $^4I_{13/2}$. 840 nm un 980 nm luminiscences joslas rodas no viena un tā paša ierosinātā stāvokļa, tāpēc intensitātes izmaiņas kādā no šīm luminiscences joslām raksturo izmaiņas jonu skaitā ierosinātajā $^4S_{3/2}$ stāvoklī. Šādā veidā normējot luminiscences spektrus ir vieglāk savstarpēji novērtēt 840 nm un 980 nm joslu intensitāšu attiecības.

Pie mazas Er^{3+} koncentrācijas (4.33. att. a) var redzēt, ka 980 nm luminiscences joslas intensitātes izmaiņas ir samērā mazas, paaugstinot parauga temperatūru. Līdzīgi kā tas ir gadījumā ar zaļās luminiscences kinētikas izmaiņām (4.32. att. a). Paraugam ar lielāku Er^{3+} koncentrāciju (2 mol%) izmaiņas infrasarkanajā spektrā, mainot parauga temperatūru, jau ir krietni vien izteiktākas (4.33. att. b). Temperatūras intervālā no 15 – 100 K 980 nm luminiscences joslas intensitāte ir nemainīga. Paaugstinoties temperatūrai līdz 150 K, 980 nm luminiscences joslas intensitāte ir nedaudz pieaugusi. Vēl pie augstākām temperatūrām (200 – 300 K) 980 nm luminiscences joslas intensitāte pieaug straujāk.

Kā redzams paraugiem ar dažādām Er^{3+} koncentrācijām, ir novērojamas būtiskas atšķirības infrasarkanā spektra apgabalā, mainoties temperatūrai. Paraugam ar mazu Er^{3+} koncentrāciju (0.1 mol%) 980 nm luminiscences joslas intensitātes pieaugums ir mazs, bet paraugam ar lielāku Er^{3+} koncentrāciju (2 mol%) 980 nm luminiscences joslas intensitātes pieaugums ir jau krietni vien lielāks, mainoties parauga temperatūrai. Atceroties rezultātus par zaļās luminiscences koncentrācijas dzēšanu, šīs novērotās izmaiņas luminiscences spektros ir skaidrojams ar to, ka pie mazas Er^{3+} koncentrācijas (0.1 mol%) kross-relaksācijas procesi ir mazvarbūtīgi, jo erbijs joni atrodas pārāk tālu viens no otra. Toties pie lielākas Er^{3+} koncentrācijas (2 mol%) kross-relaksācijas procesi norisinās ar lielāku varbūtību, jo erbijs joni atrodas samērā tuvu viens otram.

Paraugam ar 2 mol% Er^{3+} koncentrāciju novērotais 980 nm luminiscences intensitātes pieaugums sākas līdz ar 150 K sasniegšanu. Pie šīs pašas temperatūras ir novērojamas arī 540 nm luminiscences joslas kinētikas izmaiņas, kas parāda straujāku ierosināto jonu skaitu samazināšanos (4.30. att. b). Kā arī pie šīs pašas temperatūras var novērot, ka parādās luminiscences josla pie 525 nm (${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$) (4.31. att.). Līdz ar to var secināt, ka visas tikko minētas spektroskopiskās izmaiņas ir saistītas ar kross-relaksācijas mehānisma “ieslēgšanos” pie 150 K. Atbilstoši minētajiem secinājumiem, piedāvātajos kross-relaksācijas procesos (4.6. att.) ierosinātie ${}^4\text{S}_{3/2}$ un ${}^2\text{H}_{11/2}$ stāvokļi ir jāapskata kopīgi un, ka lielāko ieguldījumu dod tieši ierosinātais ${}^2\text{H}_{11/2}$ stāvoklis (4.34. att.).



4.34 att. Papildināta kross-relaksācijas procesu shēma Er^{3+} , iesaistot arī ierosināto ${}^2\text{H}_{11/2}$ stāvokli: bultiņa ar trekno līniju – starojuma pāreja (luminiscence), bultiņa ar pārtraukto līniju – enerģijas pārdeves process, bultiņa ar punktēto līniju – bezizstarojuma pāreja

4.5.3 Secinājumi

- Istabas temperatūrā Er^{3+} zaļās luminiscences spektrs ir visu atšķirīgo erbija jonu ($\text{Er}(1)$, $\text{Er}(2)$, $\text{Er}(3)$) luminiscences spektru superpozīcija;
- Enerģijas pārdevē (enerģijas migrācijā un kross-relaksācijā) starp Er^{3+} ir iesaistīts ne tikai ierosinātais $^4\text{S}_{3/2}$ stāvoklis, bet arī $^2\text{H}_{11/2}$ stāvoklis.

5 Aizstāvamās tēzes

- NaLaF₄ matricā Er³⁺ iebūvējas 3 neekvivalentās vietās, kā rezultātā zaļās luminiscences spektrs ir trīs dažādu luminiscences spektru superpozīcija. Starp Er³⁺, kas iebūvējušies NaLaF₄ matricas neekvivalentās vietās, norisinās enerģijas migrācija.
- Ar Er³⁺ aktivētā NaLaF₄ intensīvās zaļās augšup-pārveidotās luminiscences joslas ierosmes mehānisms ir atkarīgs no ierosmes starojuma fotona enerģijas: pie lielākām ierosmes starojuma fotonu enerģijām dominē ierosinātā stāvokļa absorbcija, bet pie mazākām – enerģijas pārdeve.
- Zaļās luminiscences koncentrācijas dzēšana, kas izteikti notiek virs 2 mol% Er³⁺, galvenokārt ir saistīta ar kross-relaksācijas un enerģijas migrācijas procesiem starp Er³⁺.

6 Izmantotā literatūra

1. N. Bloembergen, *Solid State Infrared Quantum Counters*, Phys Rev Lett. 2 (1959), p. 84 – 85.
2. Auzel, F. C. R. Acad. Sci. (Paris) 1966, 262, 1016. Auzel, F. C. R. Acad. Sci. (Paris) 1966, 263, 819.
3. F. Tong, W.P. Risk, R.M. Macfarlen and W. Lenth, *551 nm diode-laser-pumped upconversion laser*, Electronics Letters **25**, 20 (1989), p. 1389 – 1391.
4. B. Dong, T. Yang, M.K. Lei, *Optical high temperature sensor based on green up-conversion emissions in Er³⁺ doped Al₂O₃*, Sensors and Actuators B: Chemical **123** (2007), p. 667 – 670.
5. J.E.C. Silva, G.F. de Sa, and P.A.J. Santa-Cruz, *White light simulation by up-conversion in fluoride glass host*, Journal of Alloys and Compounds **334**, 1-2 (2002), p. 260 – 263.
6. A. Shalav, B.S. Richards, P. Wurfel, M.A. Green, *Efficiency enhancement of solar cells by luminescent up-conversion of sunlight*, Solar Energy Materials and Solar Cells **90** (2007), p. 3327 – 3338.
7. H.J.M.A.A. Zijlmans, J. Bonnet, J. Burton, K. Kardos, T. Vail, R.S. Niedbala, H.J. Tanke, *Detection of Cell and Tissue Surface Antigens Using Up-Converting Phosphors: A New Reporter Technology*, Analytical Biochemistry **267**, 1 (1999) p. 30 – 36.
8. S. Cui, H. Chen, H. Zhu, J. Tian, X. Chi, Z. Qian, S. Achilefu and Y. Gu, *Amphiphilic chitosan modified upconversion nanoparticles for in vivo photodynamic therapy induced by near-infrared light*, J. Mater. Chem. **22** (2012), 4861-4873. DOI: 10.1039/C2JM16112E .
9. B.N. Samson, P.A. Tick, N.F. Borrelli, *Efficient neodymium-doped glassceramic fiber laser and amplifier*, Optics Letters **26**, 3 (2001), p. 145 – 147.
10. M.P. Hehlen, G. Frei, and H.U. Güdel, *Dynamics of infrared-to-visible upconversion in Cs₃Lu₂Br₉:1%Er³⁺*, Phys. Rev. B **50** (1994), p. 16264 – 16273.
11. T. Riedener, P. Egger, J. Hulliger, and H.U. Güdel, *Upconversion mechanisms in Er³⁺-doped Ba₂YCl₇*, Phys. Rev. B **56** (1997), p. 1800 – 1808.
12. S.K.W. MacDougall, A. Ivaturi, J. Marques-Hueso, K.W. Krämer, B.S. Richards, *Broadband photoluminescent quantum yield optimisation of Er³⁺-doped β-NaYF₄ for upconversion in silicon solar cells*, Solar Energy Materials and Solar Cells **128** (2014), p. 18 – 26.

13. S. Chen, S. Zhao, F. Zheng, C. Zhang, L. Huang, S. Xu, *Enhanced up-conversion luminescence of Er³⁺:LaOF oxyfluoride borosilicate glass ceramics*, *Ceramics International* **39** (2013), p. 2909 – 2913.
14. D. Chen, Y. Wang, E. Ma, Y. Yu, F. Liu, *Partition, luminescence and energy transfer of Er³⁺/Yb³⁺ ions in oxyfluoride glass ceramic containing CaF₂ nano-crystals*, *Optical Materials* **29** (2007), p. 1693 – 1699.
15. Y.H. Liu, D.D. Chen, Q.Y. Zhang, Z.H. Jiang, *Frequency up-conversion properties of Er³⁺-doped TeO₂-ZnO-PbCl₂ oxyhalide tellurite glasses*, *Optical Materials* **28** (2006), p. 302 – 305.
16. *Phosphor Handbook*, 2nd edition, edited by W. M. Yen, S. Shionoya, H. Yamamoto, Boca Raton, FL: CRC Press, Taylor & Francis Group, 2007.
17. A. Shalav, B.S. Richards, M.A. Green, *Luminescent layers for enhanced silicon solar cell performance: Up-conversion*, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **91**, 9 (2007), p. 829 – 842.
18. J.F. Suyver, A. Aebischer, D. Biner, P. Gerner, J. Grimm, S. Heer, K.W. Kramer, C. Reinhard, H.U. Güdel, *Novel materials doped with trivalent lanthanides and transition metal ions showing near-infrared to visible photon upconversion*, *Optical Materials* **27** (2005), p. 1111 – 1130.
19. A. Aebischer, M. Hostettler, J. Hauser, K. Kramer, T. Weber, H.U. Güdel, H.B. Burgi, *Structural and Spectroscopic Characterization of Active Sites in a Family of Light-Emitting Sodium Lanthanide Tetrafluorides*, *Angew. Chem., Int. Ed.* **45** (2006), p. 2802 – 2806.
20. C. Rennero-Lecuna, R. Martín-Rodríguez, R. Valiente, J. González, F. Rodríguez, K.W. Krämer and H.U. Güdel, *Origin of the High Upconversion Green Luminescence Efficiency in β-NaYF₄:2%Er³⁺,20%Yb³⁺*, *Chem. Mater.* **23** (2011), p. 3442 – 3448.
21. Z. Li, W. Park, G. Zorzetto, J.-S. Lemaire, C.J. Summers, *Synthesis Protocols for β-Doped NaYF₄:Yb,Er*, *Chem. Mater.* **25**, 5 (2014), p. 1770 – 1778.
22. A. Herrmann, M. Tylkowski, C. Bocker, C. Russel, *Cubic and Hexagonal NaGdF₄ Crystals Precipitated from an Aluminosilicate Glass: Preparation and Luminescence Properties*, *Chem. Mater.* **25**, 14 (2013), p. 2878 – 2884.
23. K. Kramer, D. Biner, G. Frei, H.U. Güdel, M.P. Hehlen, S.R. Luthi, *Hexagonal Sodium Yttrium Fluoride Based Green and Blue Emitting Upconversion Phosphors*, *Chem. Mater.* **16** (2004), p. 1244 – 1251.

24. L. Wang, Y. Li, *Controlled Synthesis and Luminescence of Lanthanide Doped NaYF₄ Nanocrystals*, Chem. Mater. **19**, 4 (2007), p. 727 – 734.
25. J.F. Suyver, J. Grimm, M.K. van Veen, D. Biner, K.W. Krämer, and H.U. Güdel, *Upconversion spectroscopy and properties of NaYF₄ doped with Er³⁺, Tm³⁺ and/or Yb³⁺*, Journal of Luminescence **117**, 1 (2006), p. 1 – 12.
26. A. Sarakovskis, J. Grube, A. Mishnev and M. Springis, *Up-conversion processes in NaLaF₄:Er³⁺*, Optical Materials **31**, 10 (2009), p. 1517 – 1524.
27. T. Kano, H. Yamamoto, Y. Otomo, *NaLnF₄:Yb³⁺, Er³⁺ (Ln:Y, Gd, La): efficient green-emitting infrared-excited phosphors*, Journal of Electrochemical Society: Solid State Science and Technology **119**, 11 (1972), p. 1561 – 1564.
28. A.H. Krumpel, E. van der Kolk, D. Zeelenberg, A.J.J. Bos, K.W. Krämer, P. Dorenbos, *Lanthanide 4f-level location in lanthanide doped and cerium-lanthanide codoped NaLaF₄ by photo- and thermoluminescence*, Journal of Applied Physics **104** (2008), p. 073505 – 073515.
29. G.S. Yi, W.B. Lee & G.M. Chow, *Synthesis of LiYF₄, BaYF₅, and NaLaF₄ Optical Nanocrystals*, J. Nanosci. Nanotechnol. **7** (2007), 2790 – 2794. DOI: 10.1166/jnn.2007.638.
30. G. Doke, A. Sarakovskis, J. Grube, M. Springis, *Photoluminescence of neodymium and erbium doped NaLaF₄ material*, Radiation Measurements, Volume **56**, (2013), Pages 27 – 30.
31. A. de Pablos-Martín, M.O. Ramírez, A. Durán, L.E. Bausá, M.J. Pascual, *Tm³⁺ doped oxy-fluoride glass-ceramics containing NaLaF₄ nano-crystals*, Optical Materials **33** (2010), p. 180 – 185.
32. J.H. Burns, *Crystal structure of hexagonal sodium neodymium fluoride and related compounds*, Inorganic Chemistry **4**, 6 (1965), p. 881 – 886.
33. D. Zakaria, R. Mahiou, D. Avignant, M. Zahir, *Single-crystal structure refinement and luminescence analysis of beta-NaEuF₄*, Journal of Alloys and Compounds **257** (1997), p. 65 – 68.
34. M.M. Lage, R.L. Moreira, F.M. Matinaga, J.-Y. Gesland, *Raman and Infrared Reflectivity Determination of Phonon Modes and Crystal Structure of Czochralski-Grown NaLnF₄ (Ln = La, Ce, Pr, Sm, Eu, and Gd) Single Crystals*, Chem. Mater. **17** (2005), p. 4523 – 4529.

35. N. Martina, P. Boutinaud, M. Malinowski, R. Mahiou, J.C. Cousseins, *Optical spectra and analysis of Pr in b-NaYF₄*, Journal of Alloys and Compounds **275–277** (1998), p. 304 – 306.
36. A.J. Kenyon, *Recent developments in rare-earthdoped materials for optoelectronics*, Progress in Quantum Electronics **26** (2002), p. 225 – 284.
37. P. Hanninen and H. Harma (eds.), *Lanthanide Luminescence: Photophysical, Analytical and Biological Aspects*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2010
38. L.A. Riseberg, M.J. Weber, *Relaxation Phenomena in Rare-Earth Luminescence*, Progress in Optics Volume **14** (1977), p. 89 – 159.
39. M.F.H. Schuurmans, J.M.F. van Dijk, *On radiative and non-radiative decay times in the weak coupling limit*, Physica B+C **123**, 2 (1984), p. 131 – 155, DOI 10.1016/0378-4363(84)90117-7.
40. B. Henderson, G.F. Imbusch, *Optical spectroscopy of inorganic solids*, Clarendon Press, Oxford, 1989.
41. J. Mendez-Ramos, V. K. Tikhomirov, V. D. Rodriguez, D. Furniss, *Infrared tunable up-conversion phosphor based on Er³⁺ -doped nano-glass-ceramics*, Journals of Alloys and Compounds **440** (2007), p. 328 – 332.
42. K.W. Kramer and H.U. Gudel, R.N. Schwartz, *Infrared to visible upconversion in LaCl₃:1% Er³⁺: Energy-level and line-strength calculations*, Physical Review B Volume **56**, 21 (1997), p. 13830 – 12840
43. T. Förster, Ann. Physik **2**, 55 (1948); Z. Naturforsch. **4a**, 321 (1949).
44. D.L. Dexter, *A Theory of Sensitized Luminescence in Solids*, J. Chem. Phys. **21**, 836 (1953), p. 836 – 850.
45. M.J. Weber, *Luminescence Decay by Energy migration and Transfer: Observation of Diffusion-Limited Relaxation*, Phys. Rev. B **4**, 9 (1971), p. 2932 – 2939.
46. K.B. Eisenthal, and S. Siegel, *Influence of Resonance Transfer on Luminescence Decay*, J. Chem. Phys. **41** (1965), p. 652 – 655.
47. R.K. Watts, In *Optical Properties of ions in Solids* (ed. B. Di. Bartolo), p.307, Plenum Press, New York (1975).
48. *Luminescence from theory to applications*, edited by Cees Ronda, Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008.
49. M. Inokuti, F. Hirayama, *Influence of energy transfer by the Exchange Mechanism on donor luminescence*, J. Chem. Phys. **43**, (1965), p. 1978 – 1989.

50. W.B. Gandrud, and H.W. Moos, *Rare-Earth Infrared Lifetimes and Exciton Migration Rates in Trichloride Crystals*, J. Chem. Phys. **49** (1968), p. 2170 – 2182.
51. A. Brenier, C. Pedrini, B. Moine, J. Adam, C. Pledel, *Fluorescence mechanisms in Tm^{3+} singly doped and Tm^{3+} , Ho^{3+} doubly doped indium-based fluoride glasses*, Phys. Rev. B **41** (1990), p. 5364 – 5371.
52. F. Auzel, *Upconversion and Anti-Stokes Processes with f and d Ions in Solids*, Chem. Rev. **104**, (2004), p. 139 – 173.
53. M. Yokota, and O. Tanimoto, *Effects of Diffusion on Energy Transfer by Resonance*, J. Phys. Soc. Jpn. **22**, (1967), p. 779 – 784.
54. R. K. Watts and H. J. Richter, *Diffusion and Transfer of Optical Excitation in $YF_3: Yb, Ho$* , Phys. Rev. B **6** (1972), p. 1584 – 1589.
55. Y.S. Han, D.J. Lee, J. Heo, *1.48 μm emission properties and the cross-relaxation mechanism in chalcogenide glass doped with Tm^{3+}* , Journal of Non-Crystalline Solids, **321** (2003), p. 210 – 216.
56. J. Collinsa, M. Geena, M. Bettinellib, B. Di Bartoloc, *Dependence of cross-relaxation on temperature and concentration from the 1D_2 level of Pr^{3+} in YPO_4* , Journal of Luminescence **123** (2012), p. 2626 – 2633.
57. L. Mateos, P. Molina, J. Galisteo, C. López, L.E. Bausá, and M.O Ramírez, *Simultaneous generation of second to fifth harmonic conical beams in a two dimensional nonlinear photonic crystal*, Optics Express, **20**, 28 (2012), p. 29940 – 29948.
58. W. Kaiser and C.G.B. Garrett, *Two-photon excitation in $CaF_2:Eu^{2+}$* , Physical Review Letters **7** (1961), p. 229 – 232.
59. w.microscopyu.com/articles/fluorescence/multiphoton/multiphotonintro.html
60. S. Georgescu, O. Tomaa, C. Floreab, C. Naudc, *ESA processes responsible for infrared pumped, green and violet luminescence in low-concentrated Er: YAG*, Journal of Luminescence **101** (2003), p. 87 – 99.
61. N.J. Cockroft, G.D. Jones, and D.C. Nguyen, *Dynamics and spectroscopy of infrared-to-visible upconversion in erbium-doped cesium cadmium bromide ($CsCdBr_3:Er^{3+}$)*, Phys. Rev. B **45** (1992), p. 5187 – 5198.
62. C. Li, B. Dong, S. Li, C. Song, *$Er^{3+} Yb^{3+}$ codoped silicate glass for optical temperature sensor*, Chemical Physics Letters **443** (2007), p. 426 – 429.

63. X. Qiao, X. Fan, Z. Xue, X. Xu, Q. Luo, *Intense ultraviolet upconversion luminescence of Yb^{3+} and Tb^{3+} co-doped glass ceramics containing SrF_2 nanocrystals*, Journal of Luminescence **131** (2011) 2036 – 2041.
64. H. Liang, G. Chen, L. Li, Y. Liu, F. Qin, Z. Zhang, *Upconversion luminescence in $\text{Yb}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ -codoped monodisperse NaYF_4 nanocrystals*, Optics Communications **282** (2009), p. 3028 – 3031.
65. M. Puchalska, M. Sobczyk, J. Targowska, A. Watras, E. Zych, *Infrared and cooperative luminescence in Yb^{3+} doped calcium aluminate CaAl_4O_7* , Journal of Luminescence **143** (2013), p. 503 – 509.
66. J.F. Suyver, *Upconversion Phosphors, Luminescence from theory to applications*, edited by Cees Ronda, Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008.
67. S.R. Luthi, M. Pollnau, and H.U. Gudel, M.P. Hehlen, *Near-infrared to visible upconversion in Er^{3+} -doped $\text{Cs}_3\text{Lu}_2\text{Cl}_9$, $\text{Cs}_3\text{Lu}_2\text{Br}_9$, and $\text{Cs}_3\text{Y}_2\text{I}_9$ excited at 1.54 μm* , Physical Review B Volume **60**, 1 (1999), p. 162 – 178.
68. M.M. Lage, F.M. Matinaga, J.-Y. Gesland, R.L. Moreira, *Optical phonon modes and crystal structure of NaLaF_4 single crystals*, Journal of Applied Physics **99** (2006), p. 053510 – 053517.
69. A.M. Tkachuk, S.I. Klokishner, M.V. Petrov, *Самотушение люминесценции в концентрированных кристаллах двойных фторидов лития-эрбия и лития-гольмия* Opt. Spectrosc **59** (1985), p. 802 – 811 (in russian).
70. A.M. Tkachuk, S.E. Ivanova, M.-F. Joubert, Y. Guyot, V.P. Gapontzev, *Population of excited erbium levels in $\text{Er}^{3+}:\text{Na}_{0.4}\text{Y}_{0.6}\text{F}_{2.2}$ ($\text{Er}:\text{NYF}$) laser crystals*, J. Alloys Compd. **380**, 1-2 (2004), p. 130 – 135.
71. A. Sarakovskis, J. Grube, G. Doke, M. Springis, *Excited state absorption and energy-transfer mechanisms of up-conversion luminescence in Er^{3+} -doped oxyfluoride glass ceramics at different temperatures*, Journal of Luminescence **130**, 5 (2010), p. 805 – 811.
72. X. Wu, C. Man Lau, K.W. Kwok, *Effect of phase transition on photoluminescence of Er -doped KNN ceramics*, Journal of Luminescence **155** (2014), p. 343 – 350.
73. G. Dominiak-Dzik, W. Ryba-Romanowski, S. Gołab, M. Baba, A. Pajczkowska, *Vibrational structure in optical spectra of the $\text{Ca}_4\text{GdO}(\text{BO}_3)_3$ (GdCOB) single crystal doped with Re^{3+} (Eu , Tb , Yb)*, Journal of Molecular Structure **614** (2002) 195 – 201.
74. K. Maheshvaran, P.K. Veeran, K. Marimuthu, *Structural and optical studies on Eu^{3+} doped boro-tellurite glasses*, Solid State Sciences **17** (2013), p. 54 – 62.

75. Z. Liu, Q. Meng, H. Liu, C. Yao, Q. Meng, W. Liu, W. Wang, *Energy transfer and electron–phonon coupling properties in $Gd_2(WO_4)_3:Eu$ phosphor*, *Optical Materials* **36** (2013), p. 384 – 389.
76. W. Ryba-Romanowski, P. Solarz, *Unusual electron–phonon coupling in $K_5Li_2SmF_{10}$* , *Chemical Physics Letters* **377** (2003), p. 27 – 31.
77. I. Richman, R.A. Satten and E.Y. Wong, *Lattice Vibrations of $LaCl_3$ and $LaBr_3$ from Vibronic Spectra*, *J. Chem. Phys.* **39** (1963), p. 1833 – 1846.
78. J. Grube, A. Sarakovskis, L. Dimitrocenko, M. Springis, *Temperature Effects in Up-Conversion Processes of Erbium - Ytterbium Doped Oxyfluoride Silicate Glass*, *Latvian Journal of Physics and Technical Sciences*, **45**, 6 (2008), p. 47 – 54.

7 Autora publikāciju saraksts

Par darbu:

1. A. Sarakovskis, G. Krieke, G. Doke, J. Grube, L. Grinberga, M. Springis, *Comprehensive study on different crystal field environments in highly efficient NaLaF₄:Er³⁺ upconversion phosphor*, Optical Materials **39** (2015), p. 90 – 96.
2. J. Grube, A. Sarakovskis, G. Doke, M. Springis, *Impact of Er³⁺ Concentration on Luminescence in NaLaF₄*, Latvian Journal of Physics and Technical Sciences **51**, 3 (2014), p. 42.
3. J. Grube, G. Doke, M. Voss, A. Sarakovskis and M. Springis, *Multicolor Up-Conversion Luminescence in Rare-Earth Doped NaLaF₄*, 2011 IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. **23** (2011), 012004.
4. A. Sarakovskis, M. Voss, G. Doke, J. Grube and M. Springis *Novel synthesis of up-conversion phosphor based on rare-earth doped NaLaF₄* 2011 IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. **23** (2011), 012003.
5. A. Sarakovskis, J. Grube, G. Doke, M. Springis, *Selective excitation of up-conversion luminescence by Yb³⁺-Er³⁺ energy transfer in glass and crystalline phase of oxyfluoride glass ceramics*, Optical Materials **32**, 8 (2010), p. 832 – 835.

Citas publikācijas:

1. L. Skuja, K. Kajihara, J. Grube, and H. Hosono, *Luminescence of Non-bridging Oxygen Hole Centers in Crystalline SiO₂*, AIP Conference Proceedings **1624**, (2014), p. 130 – 134.
2. G. Doke, A. Sarakovskis, J. Grube, M. Springis, *Photoluminescence of neodymium and erbium doped NaLaF₄ material*, Radiation Measurements **56** (2013), p. 27 – 30.
3. I. Brice, U. Rogulis, E. Elsts, J. Grube, *Photoluminescence of Eu and Ce activated oxyfluoride glass and glass ceramics*. Latvian Journal of Physics and Technical Sciences **6**, 1 (2012), p. 44.
4. A. Sarakovskis, M. Voss, G. Doke, D. Jankovica and J. Grube, *Synthesis of cubic and hexagonal NaYF₄:Er³⁺* 2012 IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. **38** (2012), 012038.
5. A. Sarakovskis, J. Grube, G. Doke, M. Springis, *Excited state absorption and energy-transfer mechanisms of up-conversion luminescence in Er³⁺-doped oxyfluoride glass ceramics at different temperatures*, Journal of Luminescence **130**, 5 (2010), p. 805 – 811.
6. A.N. Trukhin, A. Sharakovski, J. Grube, D.L. Griscom, *Sub-band-gap-excited luminescence of localized states in SiO₂-Si and SiO₂-Al glasses*, Journal of Non-Crystalline Solids **356**, 20-22 (2010), p. 982 – 986.
7. A. Sarakovskis, J. Grube, A. Mishnev, M. Springis, *Up-conversion processes in NaLaF₄:Er³⁺*, Optical Materials **31**, 10 (2009), p. 1517 – 1524.
8. L. Dimitrocenko, J. Grube, P. Kulis, G. Marcins, B. Polyakov, A. Sarakovskis, M. Springis, I. Tale, *Formation of deep acceptor centers in AlGaIn alloys*, Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering **7142** (2008), Article number 71420P.

9. J. Grube, A. Sarakovskis, L. Dimitrocenko, M. Springis, *Temperature Effects in Up-Conversion Processes of Erbium - Ytterbium Doped Oxyfluoride Silicate Glass*, *Latvian Journal of Physics and Technical Sciences* **45**, 6 (2008), p. 47 – 54.
10. U. Rubins, A. Grabovskis, J. Grube, I. Kukulis, *Photoplethysmography analysis of artery properties in patients with cardiovascular diseases*, *IFMBE Proceedings* **20** (2008), p. 319 – 322.

8 Dalība konferencēs

8.1 Starptautiska mēroga konferences:

1. 12th Russia/CIS/Baltic/Japan Symposium on Ferroelectricity and 9th International conference on Functional Materials and Nanotechnologies – RCBJSF–2014-FM&NT, Riga, Latvia, 2014
J. Grube, G. Doke, G. Kriekē, A. Sarakovskis, M. Springis, „*Examining Temperature Influence on Er^{3+} Luminescence in $NaLaF_4$ Matrix*”, RCBJSF–2014-FM&NT, Riga, Latvia, 2014, F-110.
2. 17th International Conference on Luminescence and Optical Spectroscopy of Condensed Matter (ICL2014)
J. Grube, G. Doke, A. Sarakovskis, and M. Springis, „*NaLaF₄ MATRIX MULTI SITE NATURE IMPACT ON Er^{3+} LUMINESCENCE*”, 17th International Conference on Luminescence and Optical Spectroscopy of Condensed Matter (ICL2014), Wroclaw, Poland, 2014, P-157.
3. Developments in optics and communications 2014, Riga
Jurgis Grube, Guna Doke, Anatolijs Sarakovskis, Maris Springis, „*NaLaF₄ matrix multi site nature impact on Er^{3+} luminescence*”, Developments in Optics and Communications 2014, Riga, 2014, 23.p.
4. The Fourth International Workshop on Advanced Spectroscopy and Optical Materials
Jurgis Grube, Guna Doke, Anatolijs Sarakovskis, Maris Springis „*Up-conversion Luminescence of $NaLaF_4$ doped with Tm^{3+} and Yb^{3+}* ” Book of Abstracts The Fourth International Workshop on Advanced Spectroscopy and Optical Materials 14-19 July 2013 Gdańsk, Poland, P67
5. "Functional materials and nanotechnologies" FM&NT-2013
J. Grube, G. Doke, A. Sarakovskis, M. Springis „*UP-CONVERSION LUMINESCENCE OF $NaLaF_4$ DOPED WITH Tm^{3+} AND Yb^{3+}* ” Book of Abstracts of the International conference "Functional materials and nanotechnologies" FM&NT-2013, Tartu Igaunija, 2013, PO-133.
6. 8th International Conference on Luminescent Detectors and Transformers of Ionizing Radiation - LUMDETR 2012, Halle (Salle) Germany, 2012
L. Grigorjeva, D. Millers, A. Sarakovskis, J. Grube, and K. Smits „*Excitonic Luminescence of ZnO Ceramics*” Book of Abstracts of the 8th International Conference on Luminescent Detectors and Transformers of Ionizing Radiation - LUMDETR 2012, Halle (Salle) Germany, 2012, P-Tue-21.
7. Functional materials and nanotechnologies 2012, Riga
J. Grube, G. Doke, M. Voss, A. Sarakovskis, M. Springis „*Concentration Impact on Er^{3+} Green Luminescence Decay Kinetics in $NaLaF_4$* ” Book of Abstracts of the International conference "Functional materials and nanotechnologies" FM&NT-2012, Riga Latvia, 2012, p.203
8. 11th Europhysical Conference on Defects in Insulating Materials, 2010, Pecs, Hungary
J. Grube, A. Sarakovskis, G. Doke, M. Springis, „ *Er^{3+} concentration impact on up-conversion properties of $NaLaF_4:Er^{3+}$* ”, Book of abstracts EURODIM 2010, Budapest, 2010, 194.p.

9. Functional materials and nanotechnologies 2010, Riga
J. Grube, A. Sarakovskis, G. Doke and M. Springis, „*Up-conversion luminescence in erbium and ytterbium doped silicate glass ceramics*”, Functional materials and nanotechnologies 2010, Riga, 2010, 77.p.
10. Advanced materials and technologies 2009, Palanga, Lithuania,
J.Grube, A.Sarakovskis, G.Doke, M.Springis, „*Different energy transfer mechanisms between Yb^{3+}/Er^{3+} ions in oxyfluoride glass and glass ceramics*”, Advanced materials and technologies, Kaunas, 2009. 72.p.
11. Developments in optics and communications 2009, Riga
J.Grube, G.Doke, A.Sarakovskis, A.Misnovs, A.Veispals, G.Cikvaidze, M.Springis, „*Up-conversion processes in $NaLaF_4:Er^{3+}$* ”, Developments in Optics and Communications 2009, Riga, 2008, 60.p.
12. Functional materials and nanotechnologies 2009, Riga
J. Grube, G. Doke, I. Aulika, J. Gabrusenoks, A. Sarakovskis, M. Springis, “*Optical spectroscopy of Er^{3+} doped tellurite glasses*”, Functional materials and nanotechnologies 2009, Riga, 209, 110.p.
13. AOMD6, 2008, Rīga
J. Grube, A. Sarakovskis, L. Dimitrocenko, M. Springis, „*Spectral and time-resolved luminescence studies on oxyfluoride glass and glass ceramics containing $LaF:Yb^{3+}, Er^{3+}$* ”, The 6th International Conference ADVANCED OPTICAL MATERIALS AND DEVICES, Rīga, 2008, 54.p
14. Developments in optics and communications 2008, Rīga
J. Grube, A. Sarakovskis, L. Dimitrocenko, M. Springis, “*Temperature effects in up-conversion processes for erbium – ytterbium doped oxyfluoride silicate glass*”, Developments in Optics and Communications 2008, Riga, 2008, 8.p.

Vairāk kā 15 prezentācijās es esmu minēts kā līdzautors.

8.2 Vietējās konferences vai kongresi:

1. CFI Zinātniskā konference, 2014, Rīga
J. Grūbe, G. Doķe, A. Šarakovskis, M. Sprinģis, DAŽĀDU KRISTĀLISKĀ REŽĢA VIETU IETEKME UZ Er^{3+} LUMINISCENCI $NaLaF_4$ MATRICĀ, LU CFI 30. zinātniskās konferences tēzes, 2014, 9. lpp
2. CFI Zinātniskā konference, 2013, Rīga
J.Grūbe, A.Šarakovskis, G.Doķe, M.Sprinģis „Ar Tm un Yb aktivēta $NaLaF_4$ luminescence”, LU CFI 29. zinātniskās konferences tēzes, 2013, 53. lpp
3. CFI Zinātniskā konference, 2012, Rīga
J.Grūbe, G.Doķe, M.Voss, A.Šarakovskis, M.Sprinģis „ Er^{3+} Zaļās Luminiscences Dzišanas Kinētiku Analīze $NaLaF_4$ Matricā” LU CFI 28. zinātniskās konferences tēzes, 2012, 32. lpp.

4. 27. CFI Zinātniskā konference, 2011, Rīga
J.Grūbe, G.Doķe, M.Voss, A.Šarakovskis, M.Spriņģis „Augšup-pārveidotā luminescence NaLaF₄ materiāla ar dažādām Er³⁺ koncentrācijām” LU CFI 27. zinātniskās konferences tēzes, 2011, 52. lpp
5. 26. CFI Zinātniskā konference, 2010, Rīga
J. Grūbe, G. Doķe, A. Šarakovskis, M. Sprinģis, „Dažādi “up-conversion” mehānismi ar Er³⁺ joniem aktivētos silikāta stiklā un stikla keramikā”, 26.zinātniskās konferences tēzes, Rīga, 2010, 45.lpp.
6. 25. CFI Zinātniskā konference, 2009, Rīga
J.Grūbe, A.Šarakovskis, A.Mišņovs, Ā.Veispāls, G. Čikvaidze, M.Spriņģis, „Daudzfotonu ierosinātā luminescence ar Er³⁺ aktivētos NaLaF₄ kristalītos”, 25.zinātniskās konferences, veltītas doc. Ludviga Jansona simtgadei, tēzes, Rīga, 2009, 81.lpp.
7. 24. CFI Zinātniskā konference, 2008, Rīga
J. Grūbe, A. Šarakovskis, L. Dimitročenko, M. Sprinģis, “Ar erbiju un iterbiju aktivēta oksifluorīdu silikāta stikla “up-conversion” procesu temperatūras atkarība”, 24.zinātniskās konferences tēzes, Rīga, 2008, 14.lpp.

Vairāk kā 10 prezentācijās es esmu minēts kā līdzautors.

9 Pateicības



EIROPAS SAVIENĪBA



LATVIJAS
UNIVERSITĀTE
ANNO 1919

IEGULDĪJUMS TAVĀ NĀKOTNĒ

Šis darbs izstrādāts ar Eiropas Sociālā fonda atbalstu projektā «Atbalsts doktora studijām Latvijas Universitātē». Paldies arī ESF projektam: ESF 2009/0202/1DP/1.1.1.2.0/09/APIA/VIAA/141 (Nanomateriāli perspektīviem energoefektīviem risinājumiem) un Valsts pētījumu programmai materiālzinātnē IMIS par finansiālo atbalstu.

Liels paldies zinātniskā darba vadītājiem Dr.habil.phys. Mārim Sprinģim un Dr.phys. Anatolijam Šarakovskim par viņu vēlmi pieņemt mani savā kolektīvā, pacietīgi apmācīt darbam ar eksperimentālajām iekārtām un ieguldījumu promocijas darba tapšanā. Liels paldies prof. Dr.phys. Uldim Rogulim par komentāriem un auglīgajām diskusijām.

Paldies LU CFI kolektīvam un īpaši Gunai Doķei, Jeļenai Butikovai, Gunai Krieķei par veiksmīgu sadarbību.

Un visvairāk es vēlos pateikties manai ģimenei: sievai Annai par palīdzību dažādos dzīves brīžos un darba tapšanā, un mazajam dēlam Haraldam, kurš spēja mani atraut no promocijas darba rakstīšanas, lai vienkārši paspēlētos.