



**LATVIJAS
UNIVERSITĀTE**

PROMOCIJAS DARBS

**Rīga
2023**



LATVIJAS UNIVERSITĀTE

FIZIKAS, MATEMĀTIKAS UN OPTOMETRIJAS FAKULTĀTE

Meldra Ķemere

RETZEMJU JONU LUMINISCENCE UN ENERĢIJAS PĀRNESE DIAKTIVĒTOS OKSIFLUORĪDU STIKLOS UN STIKLA KERAMIKĀ

PROMOCIJAS DARBS

Doktora grāda iegūšanai fizikas un astronomijas nozarē

Apakšnozare: cietvielu fizika

Darba vadītājs:

Dr. habil. phys. Uldis Rogulis

Rīga, 2023

Promocijas darbs izstrādāts Latvijas Universitātes Cietvielu fizikas institūtā laika posmā no 2015. gada līdz 2023. gadam

Darbs sastāv no ievada, 5 nodaļām, nobeiguma, literatūras saraksta.

Darba forma: disertācija fizikas un astronomijas zinātņu nozarē, cietvielu fizikas apakšnozarē

Darba zinātniskais vadītājs/-a: *Dr. habil. phys.* **Uldis Rogulis**, vadošais pētnieks Latvijas Universitātes Cietvielu fizikas institūtā

Darba recenzenti:

- 1) **Linards Skuja**, *Dr. habil. phys.*, vadošais pētnieks, Latvijas Universitāte;
- 2) **Artūrs Medvids**, *Dr. habil. phys.*, profesors, Rīgas Tehniskā universitāte;
- 3) **Vitali Nagirnoi**, *Dr. phys.*, profesors, Tartu Universitāte, Igaunija.

Promocijas darba aizstāvēšana notiks

Latvijas Universitātes Fizikas un astronomijas zinātņu nozares promocijas padomes atklātā sēdē 2023. gada 8. septembrī plkst. 15.00, Latvijas Universitātes Cietvielu fizikas institūta konferenču zālē, Ķengaraga ielā 8, Rīgā.

Ar promocijas darbu un tā kopsavilkumu var iepazīties Latvijas Universitātes Bibliotēkā Rīgā, Kalpaka bulvārī 4.

LU fizikas un astronomijas zinātņu nozares
promocijas padomes priekšsēdētājs/-a

_____ / *Dr. habil. phys.* Linards Skuja /
(paraksts)

promocijas padomes sekretārs/-e

_____ / Sintija Siliņa /
(paraksts)

© Latvijas Universitāte, 2023
© Meldra Ķemere, 2023

Anotācija

Darbā pētītas ar retzemju jonu pāriem Dy^{3+}/Eu^{3+} un Tb^{3+}/Eu^{3+} aktivētu oksifluorīdu stiklu un stikla keramikas luminiscences īpašības. Apskatīta oksifluorīdu stikla keramika, kas satur CaF_2 vai SrF_2 nanokristālus ar izmēru 10–60 nm. Retzemju joni oksifluorīdu stikla keramikā atrodas gan amorfā stikla matricā, gan fluoīdu nanokristālos, aizvietojot Ca^{2+} vai Sr^{2+} jonus, un darbā pētīta retzemju jonu luminiscence un enerģijas pārnese šajās apkārtnēs. Lai gan literatūrā atrodams liels skaits pētījumu par retzemju jonu pāriem stiklā, ir maz pētījumu par oksifluorīdu stikla keramiku, darbs papildina zināšanas šajā jomā.

Stikla paraugi izgatavoti ar kausējuma dzesēšanas metodi, tos vēlreiz karsējot 650–750 °C temperatūrā, iegūta stikla keramika. Paraugi pētīti, izmantojot diferenciālās termiskās analīzes, rentgenstaru difrakcijas, optiskās spektroskopijas, elektronu paramagnētiskās rezonanses metodes.

Ar retzemju joniem aktivētos stiklos un stikla keramikā novērota enerģijas pārnese no Dy^{3+} un Tb^{3+} joniem uz Eu^{3+} joniem. CaF_2 un SrF_2 nanokristālus saturošās paraugu sērijās ar Dy^{3+} un Eu^{3+} joniem lielāko ieguldījumu luminiscences signālā rada retzemju joni stiklveida apkārtnē, un enerģijas pārnese efektivitāte stiklā un stikla keramikā ir līdzīga. Secināts, ka notiek Dy^{3+} jonu luminiscences dzēšana šķērsrelaksācijas procesu dēļ, kas kļūst izteiktāki stikla keramikā. SrF_2 nanokristālus saturošā paraugu sērijā ar Tb^{3+} un Eu^{3+} joniem novērota efektīva retzemju jonu ieiešana SrF_2 nanokristālos, kas noved pie luminiscences spektru un krāsas izmaiņām un enerģijas pārnese pieauguma. Visās paraugu sērijās novērota arī neliela Eu^{2+} jonu klātbūtne.

Retzemju jonu ieiešana fluoīdu kristālos un ar to saistītās spektru izmaiņas iespējams izmantot luminiscences vizuālās krāsas pielāgošanai – izmantošanai baltās gaismas diodēs un citās optiskās ierīcēs.

Abstract

In this work, the luminescence properties of $\text{Dy}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ and $\text{Tb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ co-doped oxyfluoride glasses and glass-ceramics are studied. Oxyfluoride glass-ceramics containing CaF_2 or SrF_2 nanocrystallites with a size of 10–60 nm are investigated. Rare earth ions in oxyfluoride glass-ceramics are located both in the amorphous glass matrix and fluoride nanocrystals, where they substitute Ca^{2+} or Sr^{2+} ions, and the luminescence and energy transfer of rare earth ions in both of these environments are studied. Although a large number of studies on rare earth ion activator pairs in glass can be found in the literature, few studies consider oxyfluoride glass-ceramics; this work increases the knowledge in the field.

Glass samples were synthesized by the melt quenching method, and glass-ceramics were obtained by successive heat treatment of the glasses at a temperature of 650–750 °C. The samples were studied using differential thermal analysis, X-ray diffraction, optical spectroscopy, and electron paramagnetic resonance methods.

Energy transfer from Dy^{3+} and Tb^{3+} ions to Eu^{3+} ions has been observed in the studied glasses and glass-ceramics. In the CaF_2 and SrF_2 nanocrystals containing sample series with Dy^{3+} and Eu^{3+} ions, the most significant contribution to the luminescence signal comes from the rare earth ions in the glassy environment, and the energy transfer efficiency in glass and glass-ceramics is similar. It is concluded that the luminescence quenching of Dy^{3+} ions occurs due to cross-relaxation processes, which become more significant in glass-ceramics. In a series of samples containing SrF_2 nanocrystallites with Tb^{3+} and Eu^{3+} ions, efficient incorporation of rare earth ions into SrF_2 nanocrystallites was observed, which leads to changes in luminescence spectra and color and an increase in energy transfer from Tb^{3+} to Eu^{3+} ions. In all series, Eu^{2+} ions in low concentrations were observed.

The incorporation of rare earth ions into fluoride crystallites and the subsequent changes in the luminescence spectra can be employed to adjust the color coordinates of luminescence for application in white light-emitting diodes and other optical devices.

Saturs

Anotācija	3
Abstract	4
Apzīmējumu saraksts	9
1. Ievads.....	10
1.1. Tēmas aktualitāte un motivācija	10
1.2. Darba mērķis un uzdevumi.....	10
1.3. Darba novitāte.....	11
1.4. Autores ieguldījums.....	11
1.5. Promocijas darba struktūra	12
2. Teorija un literatūras apskats.....	13
2.1. Luminiscences mehānismi cietā vielā	13
2.1.1. Luminiscences veidi un mehānismi	13
2.1.2. Luminiscences dzišana un bezizstarojuma pārejas	15
2.1.3. Enerģijas pārnese starp aktivatoriem	16
2.2. Oksifluorīdu stikli un stikla keramika	19
2.2.1. Stikli.....	19
2.2.1.1. Stikla definīcija.....	19
2.2.1.2. Oksīdu stikli	20
2.2.2. Oksifluorīdu stikla keramika.....	20
2.2.2.1. Stikla keramikas izgatavošana.....	20
2.2.2.2. Oksifluorīdu stikla keramikas sastāvs un īpašības	22
2.2.2.3. Ar RE joniem aktivētas oksifluorīdu stikla keramikas pielietojumi	23
2.2.3. Retzemju jonu luminiscence CaF_2 un SrF_2 kristāliskajā fāzē.....	24
2.3. Retzemju jonu fotoluminiscence	26
2.3.1. Retzemju joni un to pielietojumi.....	26
2.3.2. Retzemju jonu enerģijas līmeņi cietvielu materiālos	27
2.3.2.1. Retzemju jonu elektronisko līmeņu veidošanās – Eu^{3+} piemērs	27
2.3.2.2. Elektriskā un magnētiskā dipola pārejas un to izvēles likumi.....	29
2.3.3. Eu^{3+} jonu luminiscences īpašības.....	30
2.3.3.1. Luminiscence.....	30
2.3.3.2. Absorbēšana un ierosme.....	31
2.3.4. Dy^{3+} jonu luminiscences īpašības	32

2.3.4.1. Luminiscence	32
2.3.4.2. Absorbēcija un ierosme	33
2.3.5. Tb ³⁺ jonu luminiscences īpašības	34
2.3.5.1. Luminiscence	34
2.3.5.2. Absorbēcija un ierosme	34
2.3.6. Eu ²⁺ jonu luminiscences īpašības	35
2.3.7. Literatūras pārskats par Eu ³⁺ , Dy ³⁺ , Tb ³⁺ jonu luminiscenci un enerģijas pārnesei oksifluorīdu stiklā un stikla keramikā	36
2.3.7.1. Eu ³⁺ , Eu ²⁺ , Dy ³⁺ , Tb ³⁺ jonu luminiscence CaF ₂ saturošā stikla keramikā	36
2.3.7.2. Eu ³⁺ , Eu ²⁺ , Dy ³⁺ , Tb ³⁺ jonu luminiscence SrF ₂ saturošā stikla keramikā	37
2.3.7.3. Enerģijas pārnese starp Dy ³⁺ un Eu ³⁺ joniem oksifluorīdu stikla keramikā	37
2.3.7.4. Enerģijas pārnese starp Tb ³⁺ un Eu ³⁺ joniem oksifluorīdu stikla keramikā	38
3. Pētījuma metodika	39
3.1. Paraugu sintēze un vispārēja raksturošana	39
3.1.1. Stikla paraugu sintēze	39
3.1.2. Stikla keramikas paraugu izgatavošana	41
3.1.3. Diferenciālā termiskā analīze (DTA)	42
3.1.4. Rentgenstaru difrakcija (XRD)	42
3.2. Fotoluminiscences mērījumi	43
3.2.1. Laikā integrētie luminiscences ierosmes un emisijas mērījumi	43
3.2.2. Laikā izšķirtie luminiscences mērījumi	44
3.2.3. Luminiscences dzišanas mērījumi	45
3.3. Elektronu paramagnētiskās rezonanses mērījumi	46
3.4. Krāsu koordinātas	47
4. Rezultāti	49
4.1. Ar Dy ³⁺ /Eu ³⁺ aktivēti stikli un stikla keramika, kas satur CaF ₂ nanokristalītus	49
4.1.1. Diferenciālā termiskā analīze (DTA)	49
4.1.2. Rentgenstaru difrakcijas analīze (XRD)	50
4.1.3. Luminiscence stiklā	52
4.1.3.1. Ierosmes spektri	52
4.1.3.2. Luminiscences spektri	56
4.1.4. Luminiscence stikla keramikā	59
4.1.4.1. Ierosmes spektri	59
4.1.4.2. Luminiscences spektri	61

4.1.5. Laikā izšķirtie luminiscences spektri	63
4.1.6. Eu^{2+} jonu luminiscence un elektronu paramagnētiskās rezonanses spektri	67
4.1.7. Luminiscences dzišanas kinētikas un enerģijas pārnese starp Dy^{3+} un Eu^{3+} joniem	69
4.1.7.1. Luminiscences dzišana stiklos.....	69
4.1.7.2. Luminiscences dzišana stikla keramikā	71
4.1.8. Paraugu krāsu koordinātas	72
4.2. Ar $\text{Dy}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ aktivēti stikli un stikla keramika, kas satur SrF_2 nanokristalītus.....	74
4.2.1. Diferenciālā termiskā analīze (DTA).....	74
4.2.2. Rentgenstaru difrakcija (XRD)	75
4.2.3. Luminiscence stiklā.....	76
4.2.3.1. Ierosmes spektri.....	76
4.2.3.2. Luminiscences spektri	78
4.2.4. Luminiscence stikla keramikā.....	80
4.2.4.1. Ierosmes spektri.....	80
4.2.4.2. Luminiscences spektri	81
4.2.5. Laikā izšķirtie luminiscences spektri	83
4.2.6. Eu^{2+} jonu luminiscence	86
4.2.7. Luminiscences dzišanas kinētikas stikla un stikla keramikas paraugos un enerģijas pārnese starp Dy^{3+} un Eu^{3+} joniem.....	87
4.2.8. Paraugu krāsu koordinātas	90
4.3. Ar $\text{Tb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ aktivēti stikli un stikla keramika, kas satur SrF_2 nanokristalītus	91
4.3.1. Diferenciālā termiskā analīze (DTA).....	91
4.3.2. Rentgenstaru difrakcijas mērījumi (XRD)	92
4.3.3. Luminiscence stiklā.....	94
4.3.3.1. Ierosmes spektri.....	94
4.3.3.2. Luminiscences spektri	96
4.3.4. Luminiscence stikla keramikā.....	99
4.3.4.1. Ierosmes spektri.....	99
4.3.4.2. Luminiscences spektri	102
4.3.5. Eu^{2+} jonu luminiscence.....	108
4.3.6. Laikā izšķirtie luminiscences spektri stiklos un stikla keramikā	109
4.3.7 Luminiscences dzišanas kinētikas stiklos un stikla keramikā un enerģijas pārnese starp Tb^{3+} un Eu^{3+} joniem	113
4.3.8. Paraugu krāsu koordinātas	119

5. Noslēguma daļa.....	121
5.1. Secinājumi.....	121
5.2. Tēzes.....	122
5.3. Nobeigums	122
5.4. Autores publicitāte	123
5.4.1. Publikācijas par darba tēmu.....	123
5.4.2. Citas publikācijas, kas saistītas ar RE aktivatoriem fluorīdu nanodaļiņās un stikla keramikā.....	123
5.4.3. Citas publikācijas.....	124
5.4.4. Dalība konferencēs	125
5.4.4.1. Vietējās konferences	125
5.4.4.2. Starptautiskās konferences.....	125
Literatūra.....	127
Pateicības	136

Apzīmējumu saraksts

RE joni – retzemju joni
PL – fotoluminiscence
PLE – fotoluminiscences ierosme
Eu – eiropijs
Dy – disprozijs
Tb – terbijs
CaF₂ – kalcija fluorīds
SrF₂ – stroncija fluorīds
ED – elektriskais dipols
MD – magnētiskais dipols
XRD – rentgenstaru difrakcija
DTA – diferenciālā termiskā analīze
EPR – elektronu paramagnētiskā rezonanse
WLED – balto gaismu emitējošā diode
CIE – krāsu koordinātas
IH modelis – Inokuti-Hirajamas modelis

1. Ievads

1.1. Tēmas aktualitāte un motivācija

Retzemju (RE) jonu luminiscence ir pētīta jau vairākus gadu desmitus, un tā tiek izmantota apgaismes ierīcēs, displejos, sensoros, cietvielu lāzeros u. c. Viens no aktuāliem pētījumu virzieniem (aktualitāti pierāda nozares publikāciju augstā citējamība) ir ar retzemju joniem aktivēti materiāli izmantojumam baltās gaismas diodēs (*white light emitting diodes* – WLED). Šādas diodes visbiežāk sastāv no luminofora materiāla – itrija alumīnija granāta, kas aktivēts ar cērija (Ce^{3+}) joniem – un ierosinoša LED čipa vai arī no trīs dažādu krāsu LED čipiem. Materiālu nolietojums var negatīvi izmainīt diodes izstarotās gaismas īpašības. Nepieciešami arī spektrālā sastāva uzlabojumi – YAG:Ce luminofors neizstaro sarkanajā spektra apgabalā.

Oksifluorīdu stikla keramika, savukārt, tiek uzskatīta par labu materiālu optiskiem pielietojumiem, tai skaitā, baltās gaismas diodēs, jo tā apvieno labās oksīdu stiklu un fluorīdu nanokristālītu īpašības – oksīdu matricas ķīmisko, termisko stabilitāti un fluorīdiem piemītošo zemo fononu enerģiju. Oksifluorīdu stikla keramikā RE joni tiecas atrasties kristāliskajā fluorīdu fāzē, un tās zemā fononu enerģija ļauj samazināt RE jonu bezizstarojuma pāreju varbūtību un palielināt luminiscences intensitāti. Alumosilikātu stikla keramika ar CaF_2 un SrF_2 nanokristālītiem ir relatīvi vienkārši sintezējama, turklāt šo kristālisko fāžu un alumosilikātu matricas gaismas laušanas koeficienti ir līdzīgi, ļauj iegūt materiālus ar augstu caurspīdību.

Retzemju joniem Eu^{3+} , Tb^{3+} un Dy^{3+} raksturīgas intensīvas luminiscences joslas spektra redzamajā daļā, un šie joni tiek plaši izmantoti industrijā (tiks apskatīts turpmākajās nodaļās). RE jonu luminiscence un enerģijas pārnese starp minētajiem joniem atkarībā no to koncentrācijas stiklos ir plaši pētīta, bet salīdzinoši maz ir pētījumu par enerģijas pārnesei oksifluorīdu stikla keramikā. Oksifluorīdu stikla keramikā retzemju jonu savstarpējo mijiedarbību ietekmē daudzi faktori: to koncentrācija, savstarpējais attālums, apkārtne (stikla matrica vai nanokristālīti), fononu enerģija, parauga kristalizēšanās īpašības un nanokristālītu izmēri u. c. Papildus jāņem vērā, ka, izmantojot dažādus ierosināšanas viļņa garumus, diaktivētos materiālos iespējams iegūt dažādu krāsu luminiscenci. Apkopojot – diaktivētu stiklu un no tiem izgatavotu stikla keramikas materiālu luminiscences spektri var būt ļoti atšķirīgi.

Apsverot ar RE joniem diaktivētu oksifluorīdu stikla keramiku attīstīšanu pielietojumiem optiskās ierīcēs, nepieciešams izprast, kā RE jonu koncentrācija un stikla keramikas izgatavošanas apstākļi ietekmē to luminiscences īpašības.

Šajā promocijas darbā ir pētītas ar retzemju joniem aktivētu oksifluorīdu stiklu un stikla keramikas luminiscences īpašības, lai novērtētu to perspektīvu baltās gaismas diodēs un citos optiskos pielietojumos. Pētījumā galvenais uzsvars likts uz retzemju jonu apkārtnes īpašībām un tās ietekmi uz retzemju jonu luminiscenci.

1.2. Darba mērķis un uzdevumi

Darba mērķis ir izpētīt retzemju jonu luminiscences īpašības un apkārtni oksifluorīdu stiklā un stikla keramikā, kas satur CaF_2 un SrF_2 nanokristālītus, un analizēt apkārtnes ietekmi uz enerģijas pārnesei efektivitāti starp retzemju joniem.

Darba mērķa izpildīšanai noteikti šādi uzdevumi:

1. Oksifluorīdu stikla un stikla keramikas paraugu izgatavošana;
2. Paraugu raksturošana ar rentgenstaru difrakcijas (XRD) un diferenciālās termiskās analīzes (DTA) metodēm;
3. Paraugu luminiscences ierosmes un emisijas spektru mērījumu un laikā izšķirtās luminiscences mērījumu veikšana;
4. Luminiscences dzišanas kinētikas mērījumu veikšana un enerģijas pārnese starp RE joniem analīze;
5. Eu^{2+} jonu elektronu paramagnētiskās rezonanses (EPR) mērījumu veikšana un datu analīze;
6. Iegūto rezultātu analīze.

1.3. Darba novitāte

Enerģijas pārnese starp retzemju aktivatoriem ir pētīta oksifluorīdu stiklā, taču atrodams ļoti maz publikāciju par enerģijas pārnesei oksifluorīdu stikla keramikā, kur enerģijas pārnese procesus ietekmē arī attāluma samazināšanās starp retzemju joniem un retzemju jonu daļēja ieiešana kristāliskā vidē (fluorīdu nanokristālos) ar zemāku fononu enerģiju. Iepriekš pētīta enerģijas pārnese starp Tb^{3+} un Eu^{3+} joniem CaF_2 , $\beta\text{-PbF}_2$, NaYF_4 , SrLaF_5 nanokristālus saturošā stikla keramikā un ar sola-gēla metodi iegūtā SrF_2 nanokristālus saturošā stikla keramikā, kā arī enerģijas pārnese no Eu^{2+} uz Dy^{3+} joniem CaF_2 nanokristālus saturošā stikla keramikā. Nav atrodami pētījumi par enerģijas pārnesei starp Dy^{3+} un Eu^{3+} joniem CaF_2 un SrF_2 nanokristālus saturošā stikla keramikā un Tb^{3+} un Eu^{3+} joniem SrF_2 saturošā stikla keramikā, kas iegūta, karsējot sākotnējos amorfos stiklus. Promocijas darbs sniedz ieguldījumu ar retzemju joniem aktivētu oksifluorīdu stikla keramikas pētījumos, kas varētu būt svarīgi, attīstot šos materiālos optiskiem pielietojumiem.

Pirmoreiz pētīta enerģijas pārnese jonu pāros $\text{Dy}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ un $\text{Tb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ oksifluorīdu alumosilikātu stikla keramikā, kas satur CaF_2 vai SrF_2 nanokristālus. Papildus retzemju jonu mijiedarbībai enerģijas pārnesei ceļā pētīta arī to apkārtnē, izmantojot laikā izšķirto un vietas jutīgo spektroskopiju.

1.4. Autores ieguldījums

Paraugu sintēze un visi eksperimentālie mērījumi ir veikti Latvijas Universitātes Cietvielu fizikas institūtā (LU CFI). Darba autore veikusi paraugu sintēzi, kā arī rentgenstaru difrakcijas (XRD) mērījumus, luminiscences ierosmes, emisijas, luminiscences dzišanas un laikā izšķirtos luminiscences mērījumus, kā arī datu apstrādi un interpretāciju, zinātniskās literatūras analīzi. Elektronu paramagnētiskās rezonanses (EPR) mērījumus un rezultātu analīzi veicis Andris Antuzevičs. Diferenciālās termiskās analīzes (DTA) mērījumi veikti sadarbībā ar kolēģiem Andri Antuzeviču un Edgaru Elstu.

Darba autore ir pirmā un korespondējošā autore divām zinātniskām publikācijām un līdzautore vienai zinātniskai publikācijai citējamajos žurnālos par promocijas darba tēmu.

1.5. Promocijas darba struktūra

Promocijas darba 2. nodaļā “Teorija un literatūras apskats” dots teorijas un literatūras apskats par fotoluminiscences mehānismiem, oksifluorīdu stikliem un stikla keramiku, retzemju jonu luminiscenci, CaF_2 un SrF_2 kristālisko struktūru, Dy^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} jonu luminiscences pētījumiem oksifluorīdu stikla keramikā.

3. nodaļā “Pētījumu metodika” sniegts ieskats paraugu izgatavošanas procedūrā un pētījumos izmantotajā metodikā.

Praktiskie rezultāti apkopoti 4. nodaļas “Rezultāti” trīs apakšnodaļās:

4.1. Ar $\text{Dy}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ aktivēti stikli un stikla keramika, kas satur CaF_2 nanokristalītus;

4.2. Ar $\text{Dy}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ aktivēti stikli un stikla keramika, kas satur SrF_2 nanokristalītus;

4.3. Ar $\text{Tb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ aktivēti stikli un stikla keramika, kas satur SrF_2 nanokristalītus.

Lai gan pētītās paraugu sērijas ir ar līdzīgu sastāvu, promocijas darba mērķis nav veikt tiešu salīdzinošu pētījumu starp šīm sērijām.

5. nodaļā “Noslēguma daļa” apkopoti secinājumi, tēzes un autores publicitāte.

2. Teorija un literatūras apskats

2.1. Luminiscences mehānismi cietā vielā

2.1.1. Luminiscences veidi un mehānismi

Luminiscences parādība dabā tika ievērota un aprakstīta jau pirms vairākiem tūkstošiem gadu, taču pirmie zinātniskie apraksti parādījušies īsi pēc 1600. gada, kad tika atklāts tā sauktais Boloņas akmens (bārija sulfāts), savukārt 1852. gadā Stokss aprakstījis fluorescenci minerālā fluorītā (CaF_2 , *fluorite*, *fluorspar*) ar piemaisījumiem [1]. Terminu “luminiscence” (vācu: *Lumineszenz*) ieviesis vācu zinātnieks E. Vīdemans (*Wiedemann*) 1888. gadā [2]. 20. gadsimtā veikts luminiscences apraksts, izmantojot kvantu fizikas sakarības.

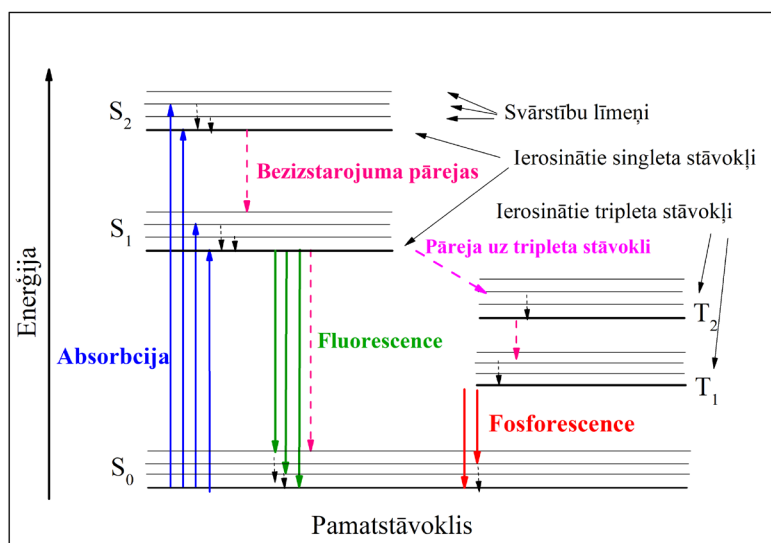
Par luminiscenci sauc starojumu, kuru izstaro kāds ķermenis papildus termiskajam starojumam un kurš ir ievērojami ilgāks par gaismas svārstību periodu [2]. Luminiscences procesā elektroni no ierosināta stāvokļa atgriežas pamatstāvoklī, vienlaicīgi izstarojot elektromagnētiskā starojuma (redzamās gaismas, UV, IR) kvantu, kura enerģija atbilst enerģijas starpībai starp iesaistītajiem enerģijas līmeņiem (ierosināto līmeni un pamatstāvokli). Lai luminiscence būtu iespējama, materiālam jāpiemīt diskrētām enerģijas līmeņu spektram – vielās ar nepārtrauktu enerģijas līmeņu spektru (metālos) luminiscenci nenovēro, tā vietā ierosinošā enerģija tiek izkliedēta materiālā siltuma veidā. Kvantu enerģiju (arī – enerģijas starpību starp diviem enerģijas līmeņiem) var pierakstīt, izmantojot Planka-Einšteina vienādojumu.

Elektronu ierosināšana no pamatstāvokļa uz stāvokli ar augstāku enerģiju iespējama, izmantojot dažādus ierosmes avotus – elektromagnētiskā starojuma kvantus (to sauc par fotoluminiscenci), rentgenstarojumu (rentgenluminiscence), elektronus (katodluminiscence), α , β , γ starojumu (radioluminiscence), elektrisko lauku (elektroluminiscence), siltuma pievadīšanu (termoluminiscence), mehānisku iedarbību (triboluminiscence), ķīmiskus procesus (hemiluminiscence) utt. [1, 3]. Šajā promocijas darbā tiks apskatīta fotoluminiscence cietvielu materiālos (stiklā, stikla keramikā).

Fotoluminiscences gadījumā elektrona ierosināšana notiek, vielai absorbējot enerģiju elektromagnētiskā starojuma – gaismas (vai UV, IR starojuma) kvanta – formā. Pēc kvanta absorbēšanas elektrons atgriežas pamatstāvoklī starojuma vai bezizstarojuma pārejas veidā. Ar luminiscenci saistītie procesi parādīti **2.1. attēlā** (šādu līmeņu shēmu ar iezīmētiem procesiem sauc par Jablonski vai Perina-Jablonski diagrammu) [2, 4].

Absorbcija ir ātrs starojuma process (t. i., tiek absorbēts reāls fotons), kas notiek laika intervālā ar kārtu 10^{-15} s [2, 4]. Absorbcijas rezultātā elektrons tiek ierosināts no pamatstāvokļa uz ierosinātu stāvokli (šeit: no S_0 uz S_1 , S_2), kur tas uzturas kādu laiku (ierosinātā stāvokļa dzīves laiks), un pēc tam elektrons atgriežas pamatstāvoklī.

Cietā vielā vispārīgā gadījumā luminiscences procesā izstarotā kvanta enerģija ir zemāka nekā absorbētā kvanta enerģija. Tas ir saistīts ar cietvielu materiāla režģa svārstībām – fononiem, kā arī mijiedarbību starp luminiscences centriem (tiks apspriests vēlāk). Tādējādi emisijas josla ir nobīdīta uz garākiem viļņiem (zemāku enerģiju) salīdzinājumā ar ierosinošā starojuma joslu. To sauc par Stoksa nobīdi (*Stokes shift*) [3, 4].



2.1. attēls. Shematisks ar luminiscenci saistīto procesu attēlojums cietā vielā

Cietā vielā pastāv svārstību līmeņi, kuri atdalīti ar enerģiju $\hbar\omega$, un, lai pārietu no viena svārstību līmeņa uz citu, nepieciešams absorbēt vai izstarot fononu. Absorbējot gaismas kvantu, elektrons vispirms nonāk ierosinātā stāvokļa augstākā svārstību līmenī, bet pēc tam bezizstarojuma ceļā nokļūst ierosinātā stāvokļa minimumā – tā zemākajā svārstību līmenī –, mijiedarbojoties ar fononiem (*vibrational relaxation*) un nododot tiem daļu enerģijas (šeit: nonāk S_1 , S_2 stāvokļu minimumā) [2]. Šis relaksācijas process norisinās laika intervālā 10^{-12} s. Ja divu elektronisko līmeņu svārstību līmeņi pārklājas, var notikt bezizstarojuma pāreja starp elektroniskiem līmeņiem un rezultātā elektrons bezizstarojuma ceļā nonāk zemākā enerģijas līmenī (no S_2 uz S_1) [2].

Pēc minētajiem procesiem elektrons var atgriezties pamatstāvoklī (no S_2 vai S_1 uz S_0) starojuma pārejas ceļā, izstarojot gaismas kvantu. Tādā gadījumā tiek novērota vielas luminiscence. Luminiscenci iedala vairākos veidos pēc tās ilguma un mehānismiem: *fluorescences* ilgums ir 10^{-9} – 10^{-7} s, bet *fosforescences* – 10^{-4} – 10^{-1} s vai ilgāks. Fluorescence notiek starp singleta stāvokļiem, bet fosforescences mehānismā iesaistīta pāreja uz metastabilu stāvokli ar atšķirīgu spina multiplicitāti (t. i., uz tripleta stāvokli) [2, 4]. Pārejas starp stāvokļiem ar atšķirīgu spina multiplicitāti ir aizliegtas, tādēļ šie procesi norisinās ilgākā laika skalā nekā fluorescences gadījumā [2, 4]. Atsevišķi izšķir arī pēcspīdēšanu jeb ilgspīdēšanu (*afterglow*, *persistent luminescence*), kas norisinās ilgāk nekā fosforescence un ir saistīta galvenokārt ar lādiņnesēju ķērājcentriem materiālā un lādiņnesēju atbrīvošanos no tiem, ja tiek pievadīts siltums vai notiek apstarošana ar gaismu [3].

Luminiscence materiālā visbiežāk notiek vietās, kur ir izjaukta tā ideālā struktūra. Izšķir pašvielas luminiscenci un piemaisījumu luminiscenci. Pašvielas luminiscenci rada pašvielas defekti – jonu vakances, starpmezglu atomi, dažādi defektu aglomerāti. Pusvadītājos novēro luminiscenci, rekombinējot vadītspējas zonas elektronam un valences zonas caurumam [2]. Piemaisījumu luminiscenci visbiežāk rada aktivatoru joni, kas pievienoti nelielā koncentrācijā, lai iegūtu vēlamās materiāla luminiscences īpašības.

2.1.2. Luminiscences dzišana un bezizstarojuma pārejas

Ierosinātā stāvokļa elektronu populācija samazinās gan starojuma, gan bezizstarojuma pāreju dēļ. Luminiscences (starojuma pāreju) intensitāte ir proporcionāla elektronu blīvumam ierosinātā stāvoklī. Apdzīvotības izmaiņu ierosinātā stāvoklī atkarībā no laika var aprakstīt, izmantojot 2.1. formulu [2]:

$$\frac{dN}{dt} = -(k_R + k_{NR}) \cdot N(t) \quad (2.1.)$$

kur N – elektronu skaits ierosinātā stāvoklī, k_R – starojuma pāreju varbūtība (*rate of radiative transitions*), k_{NR} – bezizstarojuma pāreju varbūtība (*rate of non-radiative transitions*).

Elektronu skaits ierosinātajā stāvoklī samazinās eksponenciāli, ar laika konstanti τ , ko sauc par ierosinātā stāvokļa dzīves laiku (2.2) [2]:

$$\tau = \frac{1}{k_R + k_{NR}} \quad (2.2.)$$

Savukārt starojuma pārejas varbūtības apgriezto lielumu sauc par starojuma dzīves laiku (2.3.) [2]:

$$\tau_R = \frac{1}{k_R} \quad (2.3.)$$

Elektronu skaitu ierosinātajā stāvoklī atkarībā no laika var pierakstīt sekojoši (2.4.) [2]:

$$N_{ier}(t) = N_e(0)e^{-t/\tau_R} \quad (2.4.)$$

kur τ_R – starojuma dzīves laiks, $N_{ier}(t)$ – elektronu skaits ierosinātajā stāvoklī laikā t pēc ierosināšanas [2]. Luminiscences intensitāte $I(t)$ ir proporcionāla elektronu skaitam $N_{ier}(t)$.

Luminiscences intensitāti var samazināt dažādi procesi, tai skaitā temperatūras dzēšana, kad, paaugstinoties temperatūrai, pieaug bezizstarojuma pāreju varbūtība. Šo parādību apraksta, izmantojot Mota-Zeica (*Mott-Seitz*) teoriju un attēlojot enerģijas līmeņus konfigurācijas koordinātu sistēmā, kur savstarpēji nobīdītas parabolas – potenciāla līknes – attēlo stāvokļu pilno enerģiju [2, 4]. Tad bezizstarojuma pārejas varbūtība atkarībā no temperatūras pierakstāma formā (2.5.):

$$k_{NR}(T) = A \cdot \exp(-\Delta E/k_B T) \quad (2.5.)$$

kur ΔE ir enerģijas starpība starp ierosinātā stāvokļa minimumu un punktu, kur krustojas ierosinātā stāvokļa un pamatstāvokļa potenciāla līknes, k_B ir Bolcmaņa konstante, A ir frekvences konstante ar kārtu 10^{13} s^{-1} , kas maz atkarīga no temperatūras. Tātad nepieciešams sistēmai pievadīt enerģiju ΔE , lai elektrons varētu atgriezties pamatstāvoklī bezizstarojuma pārejas ceļā un visa kvanta enerģija tiktu izkliedēta materiālā. No formulas redzams, ka bezizstarojuma pārejas varbūtība pieaug, palielinoties temperatūrai, kā arī tā ir zemāka lielākai ΔE vērtībai [2].

Apskatot retzemju jonu f-f pārejas (tiks aprakstītas vēlāk), runā arī par daudzfononu relaksāciju (*multiphonon relaxation*) – procesu, kad fotona vietā tiek emitēts tāds fononu skaits,

ka to enerģijas summa ir vienāda ar enerģijas starpību starp ierosinātā stāvokļa minimumu un pamatstāvokli [1, 2].

Daudzfononu relaksācijas gadījumā bezizstarojuma pārejas varbūtību atkarībā no temperatūras apraksta 2.6. formula [2]:

$$k_{NR}(T) = k_{NR}(0) \cdot \left[\frac{\exp(h\nu/k_B T)}{\exp(h\nu/k_B T) - 1} \right]^{\frac{\Delta E}{h\nu}} \quad (2.6.)$$

kur ΔE ir enerģijas starpība starp ierosināto līmeni un nākamo zemāko līmeni, $h\nu$ ir dominējošā fononu enerģija materiālā, $k_{NR}(0)$ ir bezizstarojuma pāreju varbūtība, kad $T=0$ K – tā ir atkarīga no elektronu-fononu mijiedarbības stipruma [1, 2]. $\Delta E/h\nu$ parāda, cik daudz fononu jāemitē, lai nosegtu enerģijas starpību starp līmeņiem. Jo lielāks ir nepieciešamo fononu skaits, jo mazvarbūtīgāks ir daudzfononu relaksācijas process. Uzskata, ka procesa, kurā iesaistīti vairāk nekā septiņi fononi, iespējamība ir niecīga. Piemēram, Eu^{3+} jonu gadījumā, daudzfononu relaksācijas gadījumā $\text{GdVO}_4:\text{Eu}^{3+}$, būtu nepieciešami 14 fononi [2].

RE jonu luminiscences intensitāti var samazināt arī enerģijas pārnese procesi starp tiem, piemēram, šķērsrelaksācija (*cross-relaxation*), enerģijas migrācija (*energy migration*), kas tiks apskatīti turpmākajās nodaļās.

Eksperimentālos mērījumos luminiscences dzišanu laikā (luminiscences intensitātes izmaiņu laikā, kas proporcionāla ierosinātā līmeņa apdzīvotībai) var aprakstīt, izmantojot vienu eksponenti vai divkāršu eksponenti. Bet, ja dzišanu ietekmē vairāk nekā divi fizikāli procesi, mēdz izmantot efektīvo dzišanas laiku (*effective lifetime*), ko iegūst, integrējot laukumu zem normētas luminiscences dzišanas līknes un tā reizinājumu ar laiku (2.7.) [5]:

$$\tau_{ef} = \frac{\int I(t) dt}{\int I(t) dt} \quad (2.7.)$$

2.1.3. Enerģijas pārnese starp aktivatoriem

Ierosināts luminiscences centrs var atgriezties savā pamatstāvoklī starojuma vai bezizstarojuma ceļā, taču tas var nodot enerģiju arī citam luminiscences centram, ierosinot to. Šādu procesu sauc par enerģijas pārnese (*energy transfer*). Enerģijas pārnese iesaistīts luminiscences centrs (piemēram, retzemju jons), kurš enerģiju atdod, un luminiscences centrs, kurš enerģiju saņem. Pirmo sauc par sensitizatoru vai donoru, otru – par aktivatoru vai akceptoru [3]. Process shematiski parādīts (2.8.), kur D – sensitizators / donors, A – aktivators / akceptors [3]. Terminu *donors* un *akceptors* šajā kontekstā attiecas uz enerģijas pārnese no ierosināta luminiscences centra uz neierosinātu, ar tiem nav jāsaprot lādiņu pārnese pusvadītājos. Promocijas darbā ērtības labad tiks lietoti apzīmējumi *donors* un *akceptors*, savukārt ar terminu *aktivatori* tiks vispārīgi apzīmēti abi procesā iesaistītie luminiscences centri (piemēram, retzemju joni).



Akceptors A pēc enerģijas pārnese procesa var atgriezties pamatstāvoklī starojuma vai bezizstarojuma ceļā. Otrajā gadījumā akceptors nevēlami samazina donora luminiscences intensitāti.

Enerģijas pārnese starp aktivatoriem ir bezizstarojuma (*nonradiative*) process, t. i., tā laikā netiek izstarots un absorbēts reāls fotons. Lai starp luminiscences centriem varētu notikt enerģijas pārnese, ir jāizpildās vairākiem nosacījumiem. Pirmkārt, enerģijas starpībai starp ierosināto stāvokli un pamatstāvokli abos luminiscences centros jābūt vienādei – jāizpildās rezonanses nosacījumam. Rezonanses nosacījumu var pārbaudīt, salīdzinot donora emisijas spektru un akceptora absorbcijas spektru – lai rezonanses nosacījums tiktu izpildīts, šiem spektriem ir daļēji jāpārklājas. Otrkārt, ir jāpastāv mijiedarbībai starp abiem centriem (tiks apskatīts turpmākajās rindkopās).

Enerģijas pārnese procesus aprakstījuši zinātnieki Forsters (*Förster*) un Deksters (*Dexter*), tādēļ enerģijas pārnese procesu mēdz dēvēt par Forstera-Dekstera enerģijas pārnesei (*Förster-Dexter energy transfer*) vai arī par rezonantu enerģijas pārnesei (*resonant energy transfer*). Dekstera izteiksme (2.9.) enerģijas pārnese varbūtības atrašanai ir šāda [3, 6, 7]:

$$P_{SA} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle S, A^* | H_{SA} | S^*, A \rangle|^2 \cdot \int g_S(E) \cdot g_A(E) dE \quad (2.9.)$$

kur $\int g_S(E) \cdot g_A(E) dE$ raksturo donora emisijas un akceptora absorbcijas joslu pārklāšanās apmēru, $|\langle S, A^* | H_{SA} | S^*, A \rangle|^2$ – mijiedarbību starp sākuma stāvokli (donora jons ir ierosināts) un beigu stāvokli (akceptora jons ir ierosināts). No 2.9. izteiksmes redzams, ka lielāks emisijas un absorbcijas joslu pārklāšanās laukums nodrošina lielāku enerģijas pārnese varbūtību [3, 7].

Enerģijas pārnese starp aktivatoriem var notikt sekojošu mijiedarbības veidu dēļ: 1) multipolu (Kulona) mijiedarbība (*multipole interaction*) – *dipolu-dipolu*, *dipolu-kvadrupolu*, *kvadrupolu-kvadrupolu* mijiedarbība (Forstera aprakstītais mehānisms) vai 2) apmaiņas mijiedarbība (*exchange interaction*) (Dekstera aprakstītais mehānisms) [7, 8].

Multipolu mijiedarbības gadījumā donora un akceptora jonu elektroni nemaina savu piederību joniem un telpā nesaskaras – enerģijas pārnese notiek, ierosinātajam donora jonam inducējot akceptora jona dipola oscilāciju [7]. Savukārt apmaiņas mijiedarbības gadījumā elektronu viļņu funkcijas (lādiņu sadalījums) telpā pārklājas, un starp donora un akceptora joniem notiek elektronu apmaiņa [7].

Lielāka enerģijas pārnese varbūtība ir gadījumā, ja enerģijas pārnesei ir dipolu-dipolu vai apmaiņas mijiedarbības daba [3]. Enerģijas pārnese efektivitāte ir atkarīga no aktivatoru savstarpējā attāluma – multipolu mijiedarbības gadījumā kā R^{-n} ($n = 6, 8, 10$, attiecīgi elektriskā dipola-dipola, dipola-kvadrupola, kvadrupola-kvadrupola gadījumā), apmaiņas mijiedarbības gadījumā tā ir eksponenciāla [3]. Multipolu mijiedarbības stiprumu nosaka optisko pāreju stiprums – vislielākā enerģijas pārnese varbūtība būs, ja tā būs saistīta ar atļautām jonu elektriskā dipola pārejām [3].

Attālumu starp donora un akceptora joniem, pie kura enerģijas pārnese no donora jona uz akceptora jonu un donora starojuma pāreja uz pamatstāvokli ir vienlīdz varbūtīgi procesi, definē kā kritisko attālumu R_c [3, 6]. Ja reālais attālums starp donora un akceptora joniem $R > R_c$, tad dominējošais process ir donora jonu luminiscence, ja $R < R_c$ – dominē enerģijas pārnese uz akceptora jonu. Ja luminiscencē iesaistītās pārejas ir atļautas elektriskā dipola pārejas, tad R_c vērtība sagaidāma ap 30 Å (lai gan tā atkarībā no pāreju īpašībām var sasniegt arī 50–100 Å [6], savukārt aizliegtu pāreju gadījumā apmaiņas mijiedarbības procesā, R_c ir 5–8 Å [3]. Attālums starp joniem, kādā ir novērojama enerģijas pārnese, ir līdz $\sim 3,5$ nm elektriskā dipola-elektriskā dipola

mijiedarbības gadījumā, līdz 0,8 nm elektriskā dipola-elektiskā kvadrupola, 0,2 nm – elektriskā kvadrupola-elektiskā kvadrupola gadījumā (šim procesam parasti ir mazs ieguldījums enerģijas pārnēsē ļoti īsa darbības attāluma dēļ) [7].

Enerģijas pārnese var notikt gan starp dažādiem aktivatoriem (piemēram, starp Tb³⁺ un Eu³⁺ joniem), gan starp viena veida joniem (piemēram, Eu³⁺ joniem). Enerģijas pārnese starp viena veida joniem sauc arī par enerģijas migrāciju – ierosmes enerģija tiek pārnesta no jona uz jonu, atkārtotot šo procesu vairākas reizes, līdz kādā luminiscences centrā notiek starojuma pāreja uz pamatstāvokli, vai arī notiek bezizstarojuma pāreja, un enerģija tiek izdalīta fononu svārstībās. Šādus centrus sauc par dzēšanas centriem (*quenching site*), un tie samazina materiāla luminiscences intensitāti un efektivitāti [3].

Eksperimentālos luminiscences mērījumos enerģijas pārnese efektivitāti starp joniem nosaka, analizējot donora luminiscences dzišanas kinētiku paraugos 1) bez akceptora klātbūtnes un 2) ar pievienotiem akceptora joniem (2.10.) [9, 10]:

$$\eta_{EP} = \left(1 - \frac{\tau}{\tau_0}\right) \quad (2.10.)$$

kur τ_0 – donora jona dzišanas laiks bez pievienota akceptora jona, τ – donora jona dzišanas laiks, kad paraugā pievienoti akceptora joni.

Padziļinātākus secinājumus par enerģijas pārnēsē iesaistīto multipolu mijiedarbības veidu iespējams izdarīt, izmantojot Inokuti-Hirajamas (*Inokuti-Hirayama, IH*) teorētisko modeli, kurā tiek analizēta donora jona luminiscences dzišanas kinētika.

IH modelis apraksta donora luminiscences intensitātes izmaiņu laikā $I(t)$ pēc parauga ierosināšanas (2.11.) [11]:

$$I(t) = I_0 \exp \left\{ -\frac{t}{\tau_0} - Q \left(\frac{t}{\tau_0} \right)^{\frac{3}{S}} \right\} \quad (2.11.)$$

kur τ_0 – donora dzišanas laiks, kad paraugam nav pievienoti akceptora joni, S – parametrs, kurš raksturo attiecīgi dipola-dipola mijiedarbību ($S = 6$), dipola-kvadrupola mijiedarbību ($S = 8$), kvadrupola-kvadrupola mijiedarbību ($S = 10$), bet Q ir enerģijas pārnese parametrs, kurš pierakstāms formā (2.12.) [11]:

$$Q = \frac{4\pi}{3} \Gamma \left(1 - \frac{3}{S}\right) N_A R_0^3 \quad (2.12.)$$

kur N_A ir akceptora jonu koncentrācija, R_0 – kritiskais attālums starp donora un akceptora jonu, kas tika apspriests iepriekš.

Kritisko attālumu starp aktivatoru joniem (par piemēru ņemot Tb³⁺ un Eu³⁺ jonus SrF₂ matricā) var aptuveni novērtēt, izmantojot 2.13. izteiksmi [12, 13]:

$$R_{Tb-Eu} \approx 2 \left[\frac{3V}{4\pi X_c N} \right]^{1/3} \quad (2.13.)$$

kur V – elementāršūnas (piemēram, SrF₂) tilpums, X_c – kritiskā aktivatoru jonu koncentrācija, kad enerģijas pārnese efektivitāte ir 50 %, N – katjonu skaits elementāršūnā [12, 13].

2.2. Oksifluorīdu stikli un stikla keramika

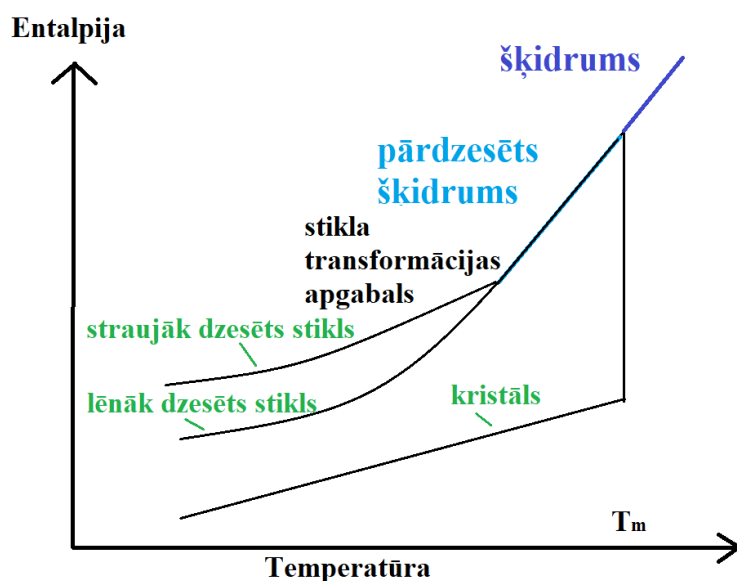
2.2.1. Stikli

2.2.1.1. Stikla definīcija

Stikls tiek definēts kā amorfs cietvielu materiāls, kura struktūrai nepiemīt tālā kārtība un kuram piemīt raksturīgs stikla transformācijas temperatūru apgabals [14, 15]. Par stiklu saucams tikai tāds materiāls, kuram piemīt abas minētās īpašības – amorfs materiāls bez raksturīgajām stikla transformācijas īpašībām nav uzskatāms par stiklu.

Stikla transformācijas īpašības tiek apskatītas, izmantojot entalpijas (vai tilpuma) atkarību no temperatūras. Klasiskā stikla izgatavošanas metode ir kausējuma dzesēšanas metode, kur izkausēta izejvielu masa tiek strauji dzesēta, iegūstot cietu stiklu.

2.2. attēlā tiek apskatīts materiāls, kurš sākotnēji ir šķidrā agregātstāvoklī, temperatūrā, kas augstāka par kušanas temperatūru T_m . Pazeminot šķidruma temperatūru, materiāla struktūra pielāgojas temperatūrai katrā esošajā laika momentā (ieņem termodinamiskā līdzsvara stāvokli). Kad temperatūra pazeminās zem kušanas temperatūras, vielai var veidoties kristāliska struktūra ar tuvu un tālo kārtību – tādā gadījumā grafikā novērojams straujš entalpijas samazinājums līdz attiecīgajam kristālam atbilstošai entalpijai. Turpinot dzesēt materiālu, tā entalpija lēnām turpina samazināties kristāla siltumietilpības dēļ [14, 15].



2.2. attēls Stiklu veidošanās – temperatūras un entalpijas grafiks

Ja materiāla kristalizācija nenotiek, tad tiek iegūts pārdzesēts šķidrums (*supercooled liquid*) [14]. Pēkšņa entalpijas krituma vietā vērojama pakāpeniska materiāla struktūras pārkārtošanās atbilstoši tā temperatūrai. Pazeminoties temperatūrai, pieaug materiāla viskozitāte, līdz tā sasniedz tik lielu vērtību, ka atomi vairs nespēj pārkārtoties, lai pielāgotos šķidruma līdzsvara struktūrai [14]. Entalpijas vērtība novirzās no sagaidāmās līdzsvara vērtības un veido izliektu līkni līdz brīdim, kad lielās viskozitātes dēļ struktūra tiek pilnībā “iesaldēta”, vairs nemainās atkarībā no temperatūras un entalpiju nosaka materiāla siltumietilpība [14].

Par stikla transformācijas apgabalu tiek saukts temperatūru apgabals starp 1) temperatūru, pie kuras, dzesējot materiālu, entalpija sāk novirzīties no termodinamiskā līdzsvarā sagaidāmās, un 2) temperatūru, kurā entalpija atbilst “iesaldētai” cietas vielas struktūrai. Materiāls, kura struktūra ir “iesaldēta”, pārdzesējot šķidrums – stikls [14]. Iegūtā stikla materiāla entalpija ir atkarīga arī no šķidruma dzesēšanas ātruma – lēnāk dzesētam stiklam piemītīs zemāka entalpija.

Praksē stikla transformācijas apgabala vērtības parasti apraksta, izmantojot stiklošanās temperatūru jeb stikla pārejas temperatūru T_g , kuru iegūst no eksperimentālām diferencētās termiskās analīzes līknēm vai termiskās analīzes līknēm. T_g ir atkarīga gan no konkrētā stikla izgatavošanas apstākļiem, gan no analīzes veikšanas apstākļiem, tādēļ to nevar vispārināt uz kādu materiālu klasi [14, 16].

2.2.1.2. Oksīdu stikli

Atkarībā no stiklu veidojošiem ķīmiskajiem elementiem tos var iedalīt vairākās grupās: oksīdu, halogēnu, halkogēnu, metāliskie stikli. Visplašāk tiek izmantoti oksīdu stikli. Oksīdu stikla komponentes atkarībā no to ķīmisko saišu dabas ar skābekļa joniem iedala trīs grupās: stikla veidotāji (*network formers*), nosacītie stikla veidotāji (*intermediates, conditional glass formers*), modifikatori (*modifiers*) [14, 15]. Stikla veidotāju un skābekļa saitēm ir apmēram 50 % joniska daba, nosacīto veidotāju – pārsvarā joniska daba, modifikatoriem – tikai joniska. Stikla veidotāji ar oksīdiem spēj veidot vienkompontes stiklus, nosacītie stikla veidotāji spēj daļēji aizstāt stikla veidotājus, bet modifikatori spēj vienīgi ietekmēt stiklu struktūru, nevis patstāvīgi veidot vienkompontes stiklus [14].

Oksīdu stiklu veidotājiem visbiežāk izvēlas SiO_2 , B_2O_3 vai P_2O_5 , taču pastāv arī GeO_2 , Bi_2O_3 , Sb_2O_3 , As_2O_3 , TeO_2 , Ga_2O_3 , Al_2O_3 , V_2O_5 stikli (izmantojot kopā ar citiem stikla veidotājiem) [14, 15]. Attiecīgos stiklus sauc par silikātu, borātu, fosfātu, germanātu utt. stikliem [14]. Stikla sastāvs ietekmē to izgatavošanai nepieciešamo temperatūru – silikātu stikliem tā ir ap 1600 °C, germanātu stikliem – 1200 °C [16]. Oksīdu-silikātu stikliem bieži pievieno papildu sastāvdaļas, kas samazina to kušanas temperatūru (Na_2O , PbO), ļauj samazināt burbuļu veidošanos (NaCl , NaF , CaF_2) u. c. [14].

Lai gan halogēnu stiklos fluorīdi (piemēram, BaF_2 , ZrF_4) tiek izmantoti kā stiklu veidotāji [14], oksifluorīdu stiklos fluorīdi tiek pievienoti kā modifikatori, kuri samazina stiklu kušanas temperatūru un kalpo kā kristalizācijas centru veidotāji stikla keramikā.

Šajā promocijas darbā izgatavoti oksifluorīdu alumosilikātu stikli, kuros stikla veidotāji ir SiO_2 un Al_2O_3 , bet kā modifikatori pievienoti CaO , Na_2O , ZnF_2 , CaF_2 , SrF_2 .

2.2.2. Oksifluorīdu stikla keramika

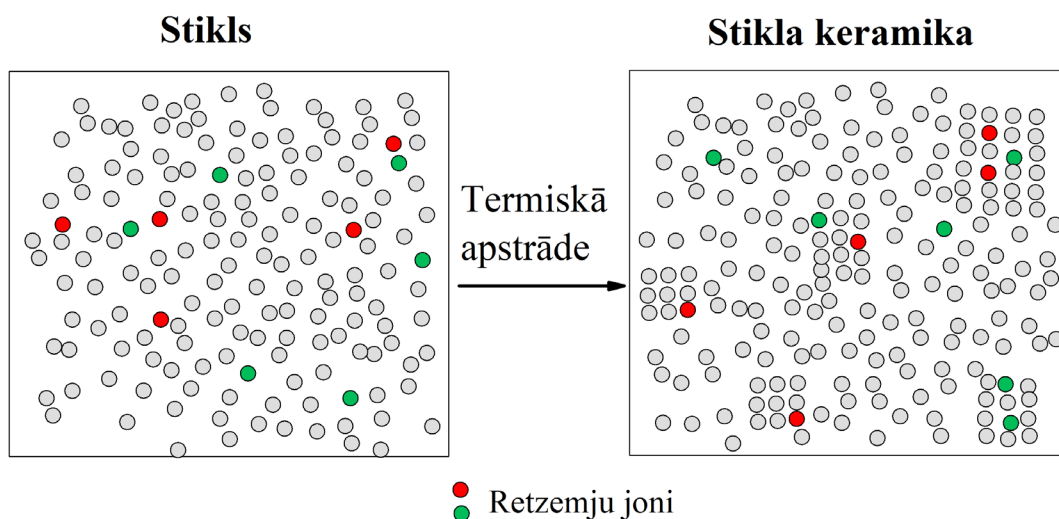
2.2.2.1. Stikla keramikas izgatavošana

Stikla keramikas materiālus visbiežāk izgatavo, termiski apstrādājot (t. i., izotermiski karsējot) iepriekš izgatavotos sākotnējos stiklus, kā rezultātā stikla matricā izveidojas nano vai mikro izmēra daļiņas ar kristālisku struktūru (nanokristāli) [16, 17]. Shematiski stikla keramikas struktūra parādīta **2.3. attēlā**. Kristālītu veidošanās notiek divos soļos: 1) kristalizācijas centru (dīglu) veidošanās (*nukleācija*), 2) kristālītu augšana [14, 16]. Kristalizācijas centri var būt homogēni (veidojas šķidrums spontāni) vai heterogēni (veidojas uz kādu defektu virsmas, piemēram, uz tīģeļa sienīnām) [14].

Šķidrumu kristalizēšanos aprakstījis Tamans (*Tamman*), apskatot divus parametrus – 1) jaunu kristalizācijas centru veidošanos laika vienībā un 2) kristalītu augšanas ātrumu [16]. Atkarībā no šo parametru vērtībām iegūst lielu daudzumu sīka izmēra kristalītu vai mazu daudzumu liela izmēra kristalītu. Parametru atkarība no temperatūras ir atšķirīga, tādēļ nepieciešams rūpīgi izvēlēties termiskās apstrādes apstākļus (temperatūru, ilgumu, arī izgatavošanā izmantoto atmosfēru).

Visbiežāk tehnoloģijās tiek izmantoti daudzkomponenšu stikli, kuros ir iespējama vairāku dažādu fāžu kristalizācija, kuras kristalizējas noteiktā secībā [16]. Oksifluorīdu stikla keramikā gandrīz vienmēr pirmā kristalizējas tieši fluorīdu kristāliskā fāze [16].

Kristalizācijas procesā kristalizācijas centrus apņem difūzijas barjera, tādēļ ir svarīgi izmantot stiklus ar pietiekami augstu viskozitāti – tas ļautu palēnināt difūziju un ierobežot kristalītu maksimālo izmēru [16]. Piemēram, BaF₂ saturošos oksifluorīdu stiklos konstatēts, ka BaF₂ kristalītu apkārtnē satur par 6–12 % lielāku Si atomu daudzumu nekā citos apgabalos, kas kalpo kā difūzijas barjera un kavē BaF₂ kristalītu tālāku augšanu [18]. Lai panāktu stiklu kristalizāciju, tiem pievieno nukleatorus vai katalizatorus. Nukleatori samazina stikla stabilitāti, veicina kristalizāciju un ir kristalītu sastāvā, savukārt kristalizācijas katalizatori neieiet izveidotajā kristāliskajā fāzē [16].



2.3. attēls. Shematisks stikla un stikla keramikas attēlojums, retzemju jonu dažādās apkārtnes

Papildus iepriekš apskatītajiem kristalizācijas procesiem daudziem stikliem ir raksturīga šķidro fāžu separācija (*liquid-liquid phase separation, LLPS*) – pārdzesētos šķidrums var veidoties apgabali ar atšķirīgu sastāvu, atšķirīgu komponentu īpatsvaru [14, 16, 17]. Šie apgabali var būt kā pilieni, kuros pastiprināti veidojas nanokristalīti. Ir pierādījumi, ka oksifluorīdu stikla keramikā fluorīdu nanokristalītu veidošanās primāri notiek tieši ar šķidrās fāzes separāciju [16, 17, 19], nevis ar homogēni izvietotu kristalizācijas centru veidošanos.

Jāpiemin, ka oksifluorīdu stiklu kausēšanas un arī termiskās apstrādes laikā daļa fluorīdu izdalās gaisā un stikla keramikā vērojams fluora atomu iztrūkums stikla ārējā slānī [16, 17]. Fluora zaudējumi ir jāņem vērā, izvēloties stikla sastāvu – sākotnējos stiklos jābūt pēc iespējas augstai fluorīdu – oksīdu attiecībai, lai varētu notikt optimāla fluorīdu nanokristalītu veidošanās [17].

Pie fluora zaudējumiem noved reakcijas ar ūdens tvaikiem (2.14., 2.15.), kā arī apmaiņas reakcijas (2.16.) [16]:



kur M = metāli (Mg, Ca, Sr u. c.), R = retzemju elementi.

Oksifluorīdu stikla keramiku no stikliem var izgatavot, ne tikai tos izotermiski karsējot, bet arī apstarojot ar lāzeru [16, 20].

Papildus iepriekš aprakstītajām stikla keramikas izgatavošanas metodēm termiski apstrādājot stiklu (ko mēdz saukt par *crystallization route*) vai apstarojot ar lāzeru, stikla keramiku var izgatavot, arī izmantojot saķepināšanas (*co-sintering*) un sola-gēla (*sol-gel*) metodi. Saķepināšanas metodē iepriekš izgatavotu, saberztu stiklu samaisa ar polikristālisku luminoforu un šo maisījumu karsē iespējami zemā temperatūrā [21]. Ar sola-gēla izgatavotu amorfu gēlu žāvē un, pēc tam karsējot, iegūst stikla keramiku ar nanokristāliem [16, 21].

Promocijas darbā stikla keramika tika iegūta, termiski apstrādājot ar klasisko kausējuma dzesēšanas (*melt-quenching*) metodi izgatavotus stiklus.

2.2.2.2. Oksifluorīdu stikla keramikas sastāvs un īpašības

Oksifluorīdu stikla keramika ir nanokompozītu materiāls, ko veido oksīdu stikla matrica un tajā izvietoti fluorīdu nanokristāli. Šie materiāli apvieno labās oksīdu un fluorīdu īpašības – oksīdu matricas stabilitāti un fluorīdu zemo fononu enerģiju [16, 17].

Kā zināms no literatūras, fluorīdu kristāliem piemīt šaurs fononu spektrs, zema fononu enerģija [16, 17, 22]. Šī optiskiem pielietojumiem svarīgā īpašība ir spēkā arī fluorīdu nanokristāliem oksifluorīdu stikla keramikā. Lai arī stikla keramikas caurspīdības nodrošināšanai vēlamais kristāliņu izmērs ir neliels (ap 10–30 nm), to struktūra ir kristāliska un nodrošina tajā ievadītiem aktivatoriem vidi ar zemu fononu enerģiju [16, 17]. Zema fononu enerģija ļauj samazināt bezizstarojuma pāreju varbūtību un palielināt luminiscences kvantu iznākumu, kā arī palielināt aktivatoru luminiscences dzišanas laiku. RE joniem ir tendence ieiet nanokristālos, nevis palikt oksīda stikla fāzē, tomēr RE jonu koncentrāciju fluorīdu nanokristālos katrā konkrētā materiālā ietekmē tā izgatavošanas apstākļi (stikla keramikas karsēšanas temperatūra, apstākļi un ilgums), materiāla sastāvs un pievienotā RE jonu koncentrācija [16, 17, 22].

Oksīdu stikla matricas priekšrocība oksifluorīdu stikla keramikā ir spēja stabilizēt metastabilas fluorīdu fāzes, kuras citos materiālos ir sarežģīti stabilizēt – stabilizēšanas spēja ir raksturīga oksīdu matricas īpašība, kā arī stikla keramikas kristalizācija ir nelīdzsvarots process, kas paver iespējas dažādu fāžu izveidei [16]. Oksīdu stikla matrica ļauj arī samazināt fluorīdu toksiskumu, pasargāt higroskopiskas fluorīdu nanodaļinas no ūdens adsorbcijas uz to virsmām, kā arī ļauj izvairīties no nanodaļiņu klasteru veidošanās [16]. Jāpiemin, ka tīru fluorīdu stiklu, lai gan tiem piemistu zema fononu enerģija, izgatavošanu un pielietojumu ierobežo jau minētie faktori – fluorīdu stikli un to izejmateriāli ir higroskopiski, nestabili, toksiski, samērā dārgi [16].

Oksifluorīdu stikla keramika var būt caurspīdīga vai necaurspīdīga atkarībā no nanodaļiņu izmēra un gaismas laušanas koeficientu (stikla matricai un kristāliskai fāzei) atšķirības. Parādīts, ka caurspīdības saglabāšanai nanokristālu izmērs nedrīkstētu pārsniegt 30 nm, un kristāliskās-stikla fāzes gaismas laušanas koeficienta atšķirība nedrīkstētu pārsniegt 0,3 [16].

Oksifluorīdu stikla keramiku pēc stikla matricas stikla veidotājiem var iedalīt vairākās grupās: oksīdu (silikātu, kvarca, germanātu, fosfātu, borātu), halkogenīdu, halogenīdu vai jaukta sastāva [16]. Visvairāk pētītie sākotnējie stikli oksifluorīdu stikla keramikas izgatavošanai ir alumosilikātu stikli, kuriem pievienoti modifikatori (retzemju metālu oksīdi vai fluorīdi, cinku saturoši savienojumi) [16]. Pārskata rakstā [16] atrodams plašs līdz 2014. gada beigām pētīto oksifluorīdu stikla keramiku saraksts. Pētītie fluorīdu nanokristāli iekļauj CaF_2 , SrF_2 , BaF_2 , PbF_2 , $\beta\text{-YF}_3$, LaF_3 , arī NaLaF_4 , NaYF_4 , LiYF_4 , un Ba_2GdF_7 , BaMgF_4 , $\text{PbF}_{17}\text{Yb}_{17}\text{Er}_2\text{F}_{64}$ u. c. [16, 17, 22].

Optiski homogēnas stikla keramikas var iegūt, ja to kristāliskā fāze (tās struktūra) ir izotropiska. Šis noteikums izpildās kristāliem ar kubisku, heksagonālu un tetragonālu simetriju [16]. Tādēļ kristāliem bieži izvēlas fluorīta tipa difluorīdus MF_2 ($M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Cd}, \text{Pb}$) vai cietos šķīdumus $\text{M}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ (R – retzemju joni), vai LaF_3 , NaYF_4 , LiYF_4 tipa nanokristālus [16, 17].

Šajā promocijas darbā izgatavotas oksifluorīdu alumosilikātu stikla un stikla keramikas paraugu sērijas, kas satur CaF_2 vai SrF_2 nanokristālus.

2.2.2.3. Ar RE joniem aktivētas oksifluorīdu stikla keramikas pielietojumi

Ar retzemju joniem aktivēta oksifluorīdu stikla keramika visplašāk pētīta pielietojumam baltās gaismas avotos, diodēs un saules bateriju efektivitātes uzlabošanai [16, 22].

Baltās gaismas diodes (*white light emitting diodes, WLEDs*), kas pielietojamas gaismas indikatoros, fona apgaismojumā, automobiļu lukturos, apgaismojumā, visbiežāk tika ražotas, izmantojot YAG:Ce^{3+} ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$) zaļi dzelteno fosforu un zilu gaismu (450–470 nm) izstarojošo GaN vai GaInN LED čipu [16, 21]. Taču šādā ierīcē trūkst sarkanās gaismas avota, kā rezultātā krāsu atveidošanas indekss (*color rendering index, CRI*) nav pietiekoši augsts, kā arī ierīcēs izmantotie materiāli (silikons, epoksīdi) vides un ierīces temperatūras ietekmē zaudē savas īpašības un tādējādi samazina ierīces ilgtspēju [16]. Cits WLED darbības princips ir trīs LED čipu – sarkana, zaļa, zila – apvienošana, taču šajā gadījumā katram čipam var būt atšķirīgas tehniskās prasības un to nolietošāns ātrums var būt atšķirīgs, kas negatīvi izmaina gaismas avota īpašības [21]. Oksifluorīdu stikla keramikai turpretī ir raksturīga ilgmūžība, stabilitāte, nemainīgas izstarotās gaismas spektra īpašības, un fluorīdu nanokristāli spēj uzlabot luminiscences efektivitāti [16]. Kā oksifluorīdu stikla keramikas trūkumu var minēt relatīvi augsto izgatavošanas temperatūru un augstas izgatavošanas izmaksas [21]. Notiek darbs pie caurspīdīgas, YAG:Ce^{3+} kristālus saturošas stikla keramikas, tomēr tās caurspīdība un luminiscences efektivitāte vēl nav pietiekami augsta [21], tādēļ jāmeklē arī citi efektīvi baltās gaismas luminofori uz stikla keramikas bāzes.

Saules bateriju paneļus pārklājot ar luminiscējošu oksifluorīdu stikla keramiku, būtu iespējams no saules nākošo UV un IR starojumu pārveidot uz redzamo gaismu un tuvu infrasarkanā starojumu (800–1000 nm), kuru silīcija saules šūnas spēj absorbēt visefektīvāk [16, 21, 22]. Tādējādi tiktu efektīvāk izmantots no saules nākošais starojums un uzlabotos saules paneļu efektivitāte. Starojumu pārveidojošam materiālam jābūt izturīgam un caurspīdīgam – caurspīdīga oksifluorīdu keramika atbilst šiem priekšnosacījumiem.

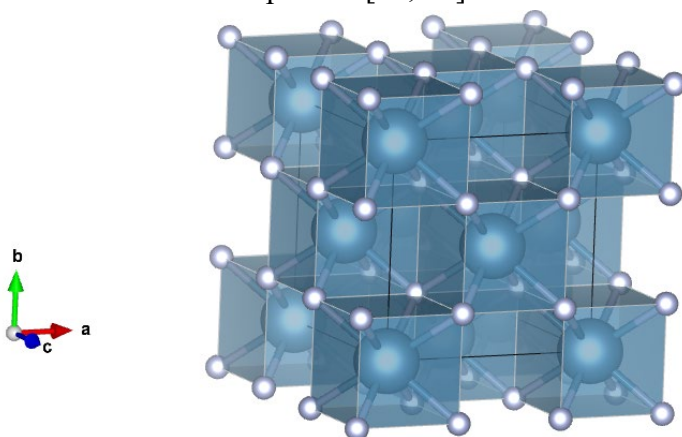
Minēti arī oksifluorīdu stikla keramikas potenciālie pielietojumi lāzeru aktīvajā vidē (t. sk. optisko šķiedru lāzeros), īpaši IR spektrālajā reģionā, kur novērojama mazāka gaismas izkliede nanokristalītu dēļ [22]. Oksifluorīdu stikla keramika pētīta pielietojumam optisko šķiedru pastiprinātājos komunikācijas sistēmās (minēta CaF_2 , SrF_2 , BaF_2 saturoša stikla keramika vidējam infrasarkanajam spektra diapazonam), starojuma pārveidotājos, scintilatoros, optiskos temperatūras sensoros [21, 22].

2.2.3. Retzemju jonu luminiscence CaF_2 un SrF_2 kristāliskajā fāzē

CaF_2 un SrF_2 kristāliem piemīt fluorīta struktūra, tie ir izotropiski kristāli ar centrālu simetriju [23, 24], telpiskās simetrijas grupu $Fm\bar{3}m$ [25]. Struktūru veido CaF_8 vai SrF_8 poliedri, kuru centrā atrodas attiecīgi Ca^{2+} vai Sr^{2+} jons, ap kuru izvietoti 8 fluora joni F^- , savukārt F^- jons atrodas tetraedriskā simetrijā (apkārtņē 4 $\text{Ca}^{2+}/\text{Sr}^{2+}$ joni). Ca-F jonu saites garums ir 2,365 Å [23], Sr-F jonu saites garums – 2,54 Å [26]. Režģa konstantes – 5,515 Å (CaF_2), 5,856 Å (SrF_2) [25].

CaF_2 fluorīta struktūra parādīta **2.4. attēlā** (modelēšanai izmantojot programmu VESTA).

CaF_2 ir izolators ar aizliegtu zonu 7,615 eV [23]. [24] aprēķinātas sekojošas aizliegtās zonas enerģijas: 7,45 eV (CaF_2), 7,12 eV (SrF_2) [24]. CaF_2 kristālā fononu viļņu skaits ir ap $322,5 \text{ cm}^{-1}$ [23], SrF_2 ap 280 cm^{-1} [27, 28]. CaF_2 un SrF_2 ir perspektīvi kristāli pielietojumiem optikā un infrasarkanos lāzeros, jo tiem piemīt ļoti plaša optiskā caurlaidība (0,13–11 μm), tai skaitā arī vakuuma ultravioletā diapazonā [23, 27].



2.4. attēls. CaF_2 kristāliskā struktūra

CaF_2 un SrF_2 kristāliem raksturīgā optiskā caurlaidība plašā diapazonā ļauj arī RE joniem, kas kristalītos ieņēmuši katjonu pozīcijas, absorbēt un izstarot plašā spektrālajā diapazonā [16]. M^{2+} ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}$) pozīcijai, kuru ieņem RE joni, pēc kristāliskās struktūras ir kubiska simetrija, jo M^{2+} jonu apņem 8 fluora joni vienādā attālumā no M^{2+} . Taču, trīsvērtīgam RE jonam fluorīta struktūrā aizstājot divvērtīgu katjonu (šeit Ca^{2+} vai Sr^{2+}), nepieciešama lādiņa kompensācija atšķirīgas valences dēļ [23, 29–31]. Ja lādiņu kompensācija notiek aktivatora (šeit Dy^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+}) tuvā apkārtņē, tad sākotnējā kubiskā lauka simetrija tiek deformēta, kas, savukārt, noved pie RE jona luminiscences īpašību izmaiņām [23, 29, 30, 32–33]. Tātad RE jonu luminiscences īpašības ir stipri atkarīgas no lādiņu kompensācijas veida kristālā vai nanokristalītā, un RE jonam, atrodoties vienā un tajā pašā kristāliskajā pozīcijā, var piemist ļoti atšķirīgi luminiscences un ierosmes spektri, luminiscences dzīšanas kinētikas. RE joni kristālā var veidot arī dažādu izmēru klasterus. RE^{3+} jonu luminiscences pāreju atkarība no kristāliskā lauka simetrijas un lokālās apkārtnes tiks apspriesta turpmākajās nodaļās.

Dažādu centru skaits un īpatsvars katrā kristāliskā materiāla un aktivatora kombinācijā ir atšķirīgs, jo centru veidošanas ietekmē arī jonu rādiusu atšķirības [23, 29, 34]. Trīs visbiežāk izplatītie RE³⁺ centri MF₂ kristālos (arī kristalītos) ir: 1) kubiski; 2) tetragonāli; 3) trigonāli.

Kubiski RE³⁺ centri (*O_h centri*) MF₂ kristālos veidojas gadījumos, kad lādiņa kompensācija notiek pietiekoši lielā attālumā no RE³⁺ jona un neietekmē tā lokālo apkārtni [29, 33, 35–38].

Tetragonāli RE³⁺ centri (*C_{4v} centri*) veidojas, lādiņa kompensatoram (F⁻ jonam) ieņemot tuvāko starpmezglu pozīciju [100] virzienā. F⁻ jons ieņem blakus esošā tukšā kuba (8 fluora joni kuba virsotnēs) centru, kur nav M²⁺ jona [29, 32, 33, 37, 39].

Trigonāli RE³⁺ centri (*C_{3v} centri*) veidojas, lādiņa kompensatoram (F⁻ jonam) ieņemot tuvāko starpmezglu pozīciju [111] virzienā [29, 32, 33, 37]. Literatūrā minēti arī RE³⁺-O²⁻ trigonāli centri, kad O²⁻ aizvieto tuvāko F⁻ jonu [40] un Eu-O dimēru centri ar diviem aizvietojošiem O²⁻ joniem [41].

Papildus luminiscences spektroskopijai noderīga metode lokālās apkārtnes pētījumiem fluorīdu kristālos un oksifluorīdu stikla keramikā ir arī elektronu paramagnētiskā rezonanse (EPR). Stikla keramikā un fluorīdu nanodaļiņās centru veidošanās dinamiku ietekmē arī termiskās apstrādes apstākļi. Analizējot spektroskopiskās zondes – gadolīnija (Gd³⁺) jonu – centrus SrF₂ nanodaļiņās, secināts, ka pie zemākas apstrādes temperatūras materiālā dominē kubiski centri (lādiņu kompensācija nenotiek tuvākajā Gd³⁺ apkārtņē), augstākā temperatūrā karsētos paraugos novēro trigonālus Gd³⁺-O²⁻ centrus (karsējot gaisā) un vismaz 4 centrus ar savstarpēji līdzīgām īpašībām, kas saistīti ar F⁻ lādiņu kompensatoriem starpmezglu pozīcijās [29]. Līdzīgi secinājumi ir par Gd³⁺ centriem SrF₂ nanokristālus saturošā stikla keramikā – pie zemākas stikla apstrādes temperatūras veidojas kubiski, pie augstākas – arī tetragonāli un trigonāli centri [37].

Apskatot Eu³⁺ jonus, SrF₂ kristālos novērota Eu³⁺ luminiscence, kas saistīta ar C_{3v}, C_{4v} un O_h simetrijas centriem [36], minēts arī, ka SrF₂ dominē C_{4v} centri, bet O_h centri ir ar vismazāko īpatsvaru [30]. C_{4v} un C_{3v} centru attiecība dažādiem RE aktivatoriem ir atšķirīga – SrF₂ Dy³⁺ joniem dominē C_{4v} centri, bet Ho³⁺ un Er³⁺ joniem – C_{3v} centri [30]. Parādīts, ka CaF₂ un SrF₂ kristālos kubisku (O_h) centru īpatsvars palielinās, pieaugot Eu³⁺ aktivatoru koncentrācijai, tāpat kubisko centru skaits pieaug uz citu centru rēķina, arī papildus pievienojot citu RE aktivatoru (La³⁺) [36]. Atrodams ziņas, ka CaF₂ pie mazām RE jonu koncentrācijām dominē C_{4v} centri [30], bet kopumā dominē O_h un C_{4v} centri [38]. Izmantojot selektīvu lāzera ierosmi, CaF₂ atrasti pat 5 Eu³⁺ centri CaF₂: kubisks (O_h), tetragonāls (C_{4v}), dimērs (2F·3F) un trimērs (3Eu·4F) [33, 42, 43].

Tb³⁺ jonu gadījumā CaF₂ ar līdzīgu īpatsvaru novēroti C_{4v} un C_{3v} simetrijas centri, bet SrF₂ dominē Tb³⁺ C_{4v} centri [44]. Tb³⁺ C_{4v} centru absorbcija un joslu Zēmana sašķelšanās pētīta [45].

Arī Dy³⁺ joni CaF₂ struktūrā var ieņemt vairākas pozīcijas: vismaz trīs pozīcijas [23], vismaz četras pozīcijas (kubiska, tetragonāla, ortorombiska, trigonāla) [40, 46], kā arī konstatēta Dy³⁺ klasteru veidošanās ar vismaz divām atšķirīgām simetrijām [23].

Klasteru veidošanās var novest pie RE³⁺ jonu luminiscences koncentrācijas dzēšanas un šķērsrelaksācijas (*cross-relaxation*) procesiem starp RE joniem [23]. Klasteru veidošanos ietekmē RE jonu un MF₂ jonu rādiusu attiecība [23]. Lai izvairītos no RE jonu klasteru veidošanās, materiālam kā otru aktivatoru var pievienot kādu no optiski neaktīviem RE joniem (Lu³⁺, Gd³⁺, Y³⁺) – šie joni kavē optiski aktīvo RE jonu klasteru veidošanos [23], piemēram, aktivēšana pārī Dy³⁺-Y³⁺ spējusi palielināt Dy³⁺ jonu 573 nm emisijas intensitāti 70 reizes, salīdzinot ar Dy³⁺ vienaktivētu CaF₂ kristālu [23].

CaF₂ un SrF₂ nanokristalītus saturošā oksifluorīdu stikla keramikā novērojama arī Eu²⁺ jonu luminiscence [47–51]. Pievienotās eiropija izejvielas (Eu₂O₃ vai EuF₃) satur trīsvērtīgus eiropija jonus, taču, izgatavojot stiklus, iespējama Eu³⁺ jonu reducēšanās uz Eu²⁺, kas norisinās, gan izgatavojot stiklus reducējošā atmosfērā (H₂, CO), gan arī izgatavojot tos gaisā, kā arī apstarojot stiklu ar femtosekunžu lāzeru, γ, β stariem (alumoborosilikātu stiklos) [52]. Reducēšanos skaidro ar diviem modeļiem: lādiņu kompensācijas modeli (*charge compensation model*) un optiskā bāziskuma modeli (*optical basicity model*) [47, 53]. Lādiņkompensācijas modeli biežāk lieto, apskatot monokristālus, bet stiklveida materiālos biežāk apskata optiskā bāziskuma modeli.

Optiskā bāziskuma modelī pēta skābekļa jonu elektronu blīvumu stiklā, saskaitot atsevišķu oksīdu bāziskuma vērtības un katra oksīda īpatsvaru. Piemēram, SiO₂, Al₂O₃ un CaO bāziskuma vērtības ir 0,48, 0,60 un 1,00, līdz ar to 50SiO₂-25Al₂O₃-25CaO stikla optiskais bāziskums ir 0,59 [47]. Pētījumā [54] skaidrots, ka reducēšanās uz Eu²⁺ joniem var notikt, ja stikla optiskais bāziskums ir zem 0,585, tomēr, kā redzams [47], ir arī papildu faktori, kas nosaka reducēšanos, piemēram, struktūras īpatnības un fluorīdu koncentrācija. Secināts, ka augstāka pievienotā CaF₂ koncentrācija samazina stikla optisko bāziskumu un veicina Eu³⁺ jonu reducēšanos – reducēšanās notiek efektīvāk stiklā ar zemāku bāziskumu (lielāku MF₂ koncentrāciju paraugā) [47].

Lādiņu kompensācijas modelis paredz, ka lādiņu balansa saglabāšanai divi trīsvērtīgi joni Eu³⁺ aizvieto trīs divvērtīgos Ca²⁺ jonus. Tā rezultātā Ca²⁺ vietā veidojas vakances defekts ar diviem negatīviem lādiņiem, kurš darbojas kā elektronu donors. Savukārt Eu³⁺ joni var kļūt par šo elektronu akceptoriem. Saņemot negatīvu lādiņu, Eu³⁺ joni reducējas uz Eu²⁺ joniem [48].

2.3. Retzemju jonu fotoluminiscence

2.3.1. Retzemju joni un to pielietojumi

Pie retzemju elementiem pieskaita 17 3. grupas elementus: 15 lantanīdus (⁵⁷La – ⁷¹Lu), tāpat arī skandiju (²¹Sc) un itriju (³⁹Y) līdzīgu ķīmisko īpašību dēļ. Dabā retzemju elementi visbiežāk sastopami trīsvērtīgā formā, tomēr sastopamas arī citas formas, piemēram, divvērtīgi eiropija joni un četrvērtīgi cērija joni.

Lantanīdu atomu elektroniskā konfigurācija (izņemot lantānu, cēriju, gadolīniju, lutēciju) pierakstāma formā [Xe]4fⁿ6s² (trīsvērtīgiem joniem – [Xe]4fⁿ⁻¹), kur [Xe] – ksenona atomu elektroniskā konfigurācija (1s²2s²2p⁶3s²3p⁶3d¹⁰4s²4p⁶4d¹⁰5s²5p⁶ (n = 1–14)) [55–57].

Retzemju (RE) jonus pēc to luminiscences īpašībām iespējams iedalīt vairākās grupās. Sm³⁺, Eu³⁺, Tb³⁺, Dy³⁺ joniem raksturīga intensīva redzamās gaismas emisija, kas saistīta ar pārejām 4f čaulā (f-f pārejas). Pr³⁺, Nd³⁺, Ho³⁺, Er³⁺, Tm³⁺, Yb³⁺ joniem arī raksturīgas pārejas 4f čaulā, bet to intensīvākās emisijas joslas pamatā atrodas infrasarkanā starojuma diapazonā un ir ar zemāku intensitāti nekā iepriekš apskatītajai grupai. Sm²⁺, Eu²⁺, Yb²⁺, Ce³⁺ – luminiscence saistīta ar d-f pārejām, luminiscences joslas ir platas. Sc³⁺, Y³⁺, La³⁺, Gd³⁺, Lu³⁺ – pārejas 4f čaulā [57].

Retzemju elementiem ir daudz dažādu pielietojumu. Daļa no tiem ir saistīti tieši ar RE jonu luminiscenci (piemēram, fluorescentās lampās, luminoforos, lāzeros, ekrānos utt.), taču tiem ir arī daudzi citi pielietojumi – supravadītājos (Y), ūdeņraža uzglabāšanā (La), dažādos magnētos (Pr, Nd, Sm, Dy), optiskajās lēcās (Y, Gd, Yb, Lu) u. c. [56].

Darbā pētīto RE jonu (Eu³⁺, Dy³⁺, Tb³⁺) luminiscences pielietojumi apskatīti nākamajās rindkopās.

Eu³⁺ joniem raksturīgas intensīvas, šauras luminiscences joslas sarkanajā spektrālajā diapazonā [58, 59]. Eu³⁺ luminiscenci plaši izmanto fluorescentās lampās (Y₂O₃:Eu³⁺), kas minēts kā nozīmīgākais Eu³⁺ pielietojums [60], kā arī un trihromatiskās (RGB) lampās (aktivējot kopā ar Tb³⁺, Eu²⁺ joniem) [61]. Baltās gaismas diodēs (WLEDs) Eu³⁺ tiek izmantots kā sarkanās gaismas radītājs plaši izmantotajās YAG:Ce³⁺ baltās gaismas diodēs [61]. Eu³⁺ luminiscenci izmanto arī temperatūras detektēšanai [62, 63]. Tāpat Eu³⁺ luminiscenci izmanto arī elektroluminiscentās iekārtās, ekrānos, optiskos pastiprinātājos [64]. Y₂O₂S:Eu³⁺ ir bijis nozīmīgs materiāls katodstaru lampās, pielietojumam TV ekrānos un datora monitoros [60]. Eu³⁺ pielieto arī pretviltošanas elementos, piemēram, EURO banknotēs [60]. Eu³⁺ pielieto kā spektroskopiskas zondes cietvielu materiālos, kā arī biokīmijas un biomedicīnas jomā, kur tie sintezēti organiskos savienojumos [60].

Dy³⁺ joniem raksturīgas luminiscences joslas dzeltenajā un zilajā spektrālajā apgabalā, kas apvienojumā izstaro baltu gaismu [61, 65–68]. Dy³⁺ joniem absorbcija notiek plašā UV diapazonā, tādējādi tie spēj labi absorbēt UV LED čipu starojumu, ļaujot Dy³⁺ pielietot kā luminoforus [66, 67]. Aktivēšana ar Dy³⁺ ir noderīga tehniskiem pielietojumiem militārā jomā, telekomunikācijas jomā, emisijas lauka displejos (FED) [61, 69, 70]. Ar Dy³⁺ (un Eu³⁺) joniem diaktivēts SrAl₂O₄ ir pazīstamākais forsforescentais materiāls, ko izmanto luminiscentu krāsu izgatavošanai [61]. Dy³⁺ joni tiek plaši izmantoti lāzeros redzamajā diapazonā un vidējā infrasarkanā diapazonā (2400–3500 nm un 3700–4800 nm) [23]. Turpinās pētījumi Dy³⁺ pielietojumiem temperatūras sensoros, lāzeros, scintilatoros [46, 66, 69–72].

Tb³⁺ joniem raksturīga intensīva luminiscences josla zaļajā diapazonā ap 545 nm, kā arī mazāk intensīvas joslas zilajā, dzeltenajā un sarkanajā diapazonā [9, 62, 73]. Tb³⁺ jonu luminiscence tika izmantota katodstaru lampās, ekrānos, elektroluminiscentās ierīcēs [56, 61, 73]. Tb³⁺ jonu luminiscenci plaši izmanto fluorescentās lampās, trihromatiskos (RGB) luminoforus [56, 73], bieži, aktivējot pāri ar Eu³⁺, kur Tb³⁺ darbojas kā sensitizators [9, 56, 59, 74]. Tb³⁺ jonu luminiscenci pēta pielietojumam redzamās gaismas lāzeros, optiskajā termometrijā [63, 73].

2.3.2. Retzemju jonu enerģijas līmeņi cietvielu materiālos

2.3.2.1. Retzemju jonu elektronisko līmeņu veidošanās – Eu³⁺ piemērs

Retzemju joniem elektronu skaits 4f čaulā ir no 0 līdz 14 – to 4f čaula nav pilnībā aizpildīta. Neaizpildītās 4f čaulas elektronus labi ekranē aizpildīto 5s un 5p čaulu elektroni, kā rezultātā elektroniskās pārejas 4f čaulā ir maz atkarīgas no apkārtējiem elektriskiem un magnētiskiem laukiem [60, 75].

4f čaulā ir septiņas orbitāles, kurās var izvietoties elektroni. 4fⁿ konfigurācijas deģenerācija (iespējamais dažādo elektronisko līmeņu izvietojuma variantu skaits) ir atrodamā saskaņā ar 2.17. formulu (n – elektronu skaits) [60]:

$$\binom{14}{n} = \frac{14!}{n!(14-n)!} \quad (2.17.)$$

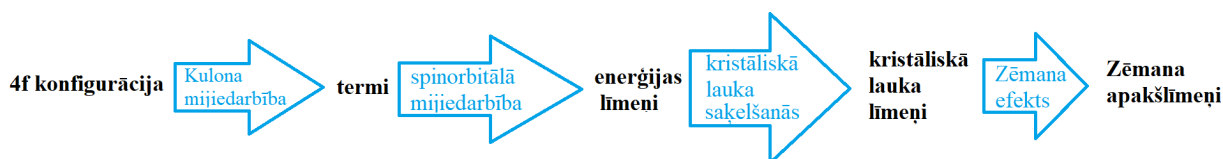
Piemēram, Eu³⁺ jonu gadījumā 4fⁿ (n = 6) elektroniskās konfigurācijas deģenerācija ir 3003 [60].

Tomēr cietā vielā aktivatora jona 4f deģenerāciju ietekmē arī jona mijiedarbība ar tā apkārtni. Izšķir šādus fizikālus mijiedarbības veidus, kas apkopoti **2.1. tabulā** [60].

2.1. tabula. Mijiedarbība cietā vielā

Mijiedarbība	Skaidrojums
Kulona mijiedarbība	Elektrostatiska mijiedarbība starp čaulas (šeit 4f čaulas) elektroniem
Spin-orbitālā mijiedarbība	Mijiedarbība starp elektrona spina magnētisko momentu un magnētisko lauku, ko rada elektrona kustība ap kodolu
Kristāliskā lauka efekts / perturbācija	Mijiedarbība starp 4f elektroniem un ligandu elektroniem
Zēmana efekts	Enerģijas līmeņu sašķelšanās ārējā magnētiskā lauka ietekmē

2.5. attēlā shematiski parādīta enerģijas līmeņu veidošanās cietā vielā, kā piemēru apskatot Eu^{3+} jonu, kas ir viens no darbā pētītajiem aktivatoriem [60, 75].



2.5. attēls. Mijiedarbība un enerģijas līmeņu veidošanās cietā vielā

I) Kulona mijiedarbības rezultātā $4f^6$ konfigurācijā (4f čaulā) veidojas termi, starp kuriem enerģijas starpība ir ap $2 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$. Eu^{3+} jonu gadījumā, tie ir $119 \text{ }^{2S+1}L(\tau)$ termi, kur S – pilnais spins, L – pilnais orbitālais leņķiskais moments, τ – papildu kvantu skaitlis, ko izmanto, lai izšķirtu termus, kuriem sakrīt S un L vērtības [60]. Katra terma deģenerācija ir $(2S+1)(2L+1)$. Termus apzīmē ar latīņu alfabēta lielajiem burtiem: S ($L=0$), P ($L=1$), D ($L=2$), F ($L=3$) utt. Vērtība $2S+1$ tiek saukta par spinu multiciplītāti, un tā var būt singlets, dublets, triplets utt. Sešiem nesapārotiem elektroniem (Eu^{3+} gadījums), $S=3$ un $2S+1=7$. L vērtība tiek iegūta, saskaitot m_l vērtības: $L=[(+3)+(+2)+(+1)+0+(-1)+(-2)+(-3)]=3$. Izšķir Rasela-Saundersa (RS , *Russell-Saunders*), $j-j$ un vidējās mijiedarbības (*intermediate coupling scheme*) apraksta veidus [60, 76]. Rasela-Saundersa apraksta shēmu izmanto relatīvi vieglākiem joniem, kad spin-orbitālā mijiedarbība ir neliela, salīdzinot ar Kulona mijiedarbību [76]. Smagāku atomu (jonu) gadījumā pieaug spin-orbitālās mijiedarbības nozīme, un tiem izmanto $j-j$ apraksta shēmu [76]. Retzemju jonu gadījumā Kulona un spin-orbitālā mijiedarbība ir ar vienādu lielu kārtu, tādēļ visbiežāk tiek izmantota vidējās mijiedarbības apraksta shēma, ko atvasina no LS shēmas [76].

II) Spin-orbitālās mijiedarbības rezultātā $119 \text{ }^{2S+1}L(\tau)$ enerģijas līmeņos, kur J ir pilnais leņķiskais moments, kas apraksta spina un orbitālā momenta relatīvo orientāciju [60]. Spin-orbitālās mijiedarbības rezultātā termi sašķēlas enerģijas līmeņos, ar enerģijas starpību 10^3 cm^{-1} . J iespējamās vērtības $L+S, L+S-1, \dots, |L-S|$. 7F termam $S=3, L=3$, tātad $J=6,5,4,3,2,1,0$. Katra spin-orbitālā līmeņa deģenerācija ir $2J+1$ [60].

III) Enerģijas līmeņa sašķelšanās $2J+1$ komponentēs iespējama kristāliskā lauka ietekmē – iegūtie enerģijas līmeņi tiek saukti par kristāliskā lauka līmeņiem jeb Štarka apakšlīmeņiem [60]. Sašķelšanās notiek ar kārtu 10^2 cm^{-1} . Komponentu (Štarka apakšlīmeņu) skaits un attālums uz enerģijas skalas ir atkarīgs no aktivatora kristāliskās apkārtnes, precīzāk, no materiāla simetrijas klases (piem., kubiska, heksagonāla u. c.) [60]. Visām vienas simetrijas klases dažādām punktgrupām sašķelšanās ir vienāda. Lai aprakstītu enerģijas līmeņus un viņu funkcijas no kvantu mehānikas viedokļa, ir nepieciešams noteikts skaits parametru. Kristalogrāfiskajās pozīcijās ar

augstu simetriju nepieciešams nelielāks skaits parametru, bet, simetrijai pazeminoties, palielinās aprakstam nepieciešamo parametru skaits [60].

Tiek uzskatīts, ka brīvam jonam piemīt sfēriska apkārtnes simetrija, savukārt, ievietojot jonu cietā vielā, tā apkārtnes simetrija izmainās, novedot pie enerģijas līmeņu sašķelšanās (kā minēts iepriekšējā rindkopā). Tāpat kristāliskā lauka simetrija izmaina arī atļauto un aizliegtu pāreju īpašības. Kristāliskā lauka perturbāciju rezultātā daļa pāreju, kas būtu aizliegtas sfēriskā simetrijā, zemākas simetrijas gadījumā kļūst daļēji atļautas. Piemēram, C_1 punktgrupas gadījumā nav pēc izvēles likumiem aizliegtu pāreju [60].

IV) Magnētiskā lauka ietekmē Zēmana efekta dēļ iespējama apakšlīmeņu sašķelšanās ar dažu cm^{-1} enerģijas starpību. Iegūtos enerģijas līmeņus sauc par Zēmana apakšlīmeņiem [60, 75].

Darbā pētītās luminiscences joslas saistītas ar pārejām starp enerģijas līmeņiem, kas pastāv spin-orbitālās mijiedarbības rezultātā, tāpat apskatīta enerģijas līmeņu sašķelšanās kristāliskā lauka ietekmē, t. i., Štarka apakšlīmeņi. Savukārt elektronu magnētiskās rezonanses pētījumos tiek apskatīta stāvokļu sašķelšanās ārējā magnētiskā lauka ietekmē (Zēmana apakšlīmeņi).

2.3.2.2. Elektriskā un magnētiskā dipola pārejas un to izvēles likumi

Izšķir vairāku veidu pārejas starp enerģijas līmeņiem.

Elektriskā dipola (ED jeb inducētā elektriskā dipola) pāreju gadījumā retzemju jons mijiedarbojas ar elektriskā lauka vektoru caur elektrisko dipolu, kura rašanās saistīta ar lineāru lādiņa kustību. Pēc Laporta izvēles likuma $\Delta l = \pm 1$, kur l – orbitālais kvantu skaitlis, un sākotnējam un beigu stāvoklim ir jāpiemīt pretējai paritātei (*odd parity*) [55, 60]. T. i., saskaņā ar Laporta izvēles likumu, elektriskā dipola pārejas vienas konfigurācijas ietvaros (piem., s-s, p-p, d-d, f-f pārejas) ir aizliegtas, tātad retzemju jonu elektriskā dipola f-f pārejām 4f čaulā vajadzētu būt aizliegtām, jo to paritāte ir vienāda [55, 77]. Tomēr kristāliskā lauka efekts un 4f čaulas elektronu viļņu funkciju daļēja sajaukšanās ar augstāku konfigurāciju elektronu viļņu funkcijām mīkstina šo aizliegumu, un f-f pārejas cietvielās tiek novērotas, taču to intensitāte ir atkarīga no kristāliskā lauka simetrijas (tās ir ievērojami vājākas pozīcijās ar inversijas simetriju) [55, 60]. Šādas daļēji atļautas pārejas visprecīzāk būtu dēvējamas par uzspiestām jeb inducētām (*forced vai induced*) ED pārejām. To oscilatora stiprums ir ar kārtu 10^{-4} , salīdzinot ar pilnīgi atļautu ED pāreju [77]. Lai inducēta f-f elektriskā dipola pāreja būtu atļauta, jāizpildās sekojošiem izvēles likumiem: $|\Delta S|=0$; $|\Delta L|\leq 6$; $|\Delta J|\leq 6$ un $|\Delta J|=2,4,6$, ja $J=0$ vai $J'=0$ [60].

Magnētiskā dipola (MD) pāreju gadījumā retzemju jons mijiedarbojas ar gaismas magnētiskā lauka komponenti caur magnētisko dipolu. Magnētiskā dipola pārejām pārejas laikā lādiņa trajektorija ir izliekta, to var apskatīt arī kā lādiņa rotāciju pārejas laikā [60]. MD pārejām raksturīga vienāda paritāte (*even parity*) [60]. Lai magnētiskā dipola pāreja būtu atļauta, jāizpildās sekojošiem izvēles likumiem: $\Delta S=0$; $\Delta L=0$; $\Delta J=0, \pm 1$, bet $0 \leftrightarrow 0$ pāreja ir aizliegta [60, 77]. Pēc Laporta izvēles likuma, MD f-f pārejas ir atļautas, taču to intensitāte ir apmēram par divām kārtām vājāka nekā inducētajai ED pārejai [77]. Magnētiskā dipola pāreju intensitāte ir maz atkarīga no kristāliskās apkārtnes un pirmajā tuvinājumā var tikt uzskatīta par konstantu [60].

2.3.3. Eu^{3+} jonu luminiscences īpašības

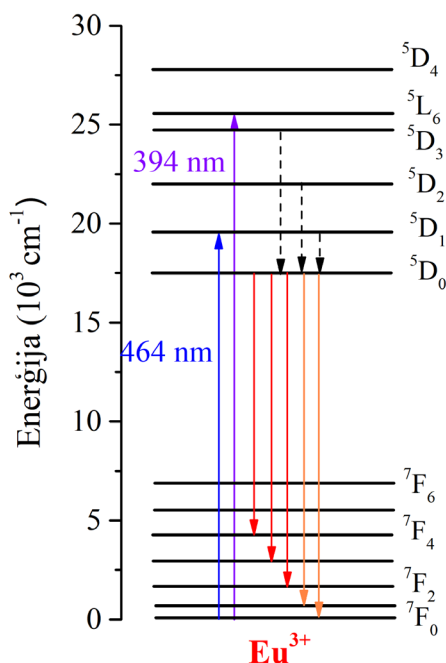
2.3.3.1. Luminiscence

Eu^{3+} jonu luminiscence spektra redzamajā daļā ir saistīta ar pārejām 4f čaulā (f-f pārejas). Eu^{3+} jona 4f čaulā atrodas seši elektroni, līdz ar to tā elektroniskā konfigurācija ir $[\text{Xe}]4f^6$ [55, 60]. Saskaņā ar Hunda likumiem, Eu^{3+} jonu pamatstāvoklis ir 7F_0 [60, 75]. Eu^{3+} raksturīgie enerģijas līmeņi un pārejas parādītas **2.6. attēlā**.

Intensīvākās luminiscences joslas saistītas ar pārejām no ierosinātā stāvokļa 5D_0 uz 7F_J ($J = 0-6$) stāvokļiem. Pāreja $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ ir MD pāreja, bet uz pārējiem 7F_J līmeņiem – ED pārejas [60]. Eu^{3+} luminiscences intensitāte koncentrēta oranžā-sarkanā spektrālajā diapazonā.

Intensīvākā luminiscence vispārīgā gadījumā novērojama pārejām $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ un $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$.

$^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, kā MD pārejas, intensitāte (585–600 nm spektrālajā apgabalā) ir relatīvi maz atkarīga no kristāliskās apkārtnes. Ar $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ pāreju saistītā luminiscences josla labi atspoguļo kristāliskā lauka simetriju – kubiskā un ikosaedrālā kristāliskā laukā 7F_1 līmenis nav sašķelts; heksagonālā, tetragonālā, trigonālā laukā vērojami nedeģenerēti un divkārti deģenerēti Štarka apakšlīmeņi, bet ortorombiskas vai zemākas simetrijas gadījumā josla tiek sašķelta trīs apakšlīmeņos [60]. Tomēr joslu interpretācija jāveic rūpīgi, jo dažādu enerģijas līmeņu apakšlīmeņi var savstarpēji pārklāties. Apkārtnēs ar centrosimetrisku kristālisko struktūru $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ pāreja luminiscences spektrā ir dominējošā [53, 60]. Ja novērojama 7F_1 sašķelšanās vairāk nekā trīs komponentēs, tas liecina par Eu^{3+} atrašanos vairākās neekvivalentās kristāliskajās pozīcijās [60].



2.6. attēls. Eu^{3+} jonu enerģijas līmeņu shēma (UV- redzamajā spektra daļā)

Savukārt pāreja $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (610-630 nm) tiek saukta par hipersensitīvu pāreju – tās intensitāti stipri ietekmē kristāliskā apkārtne [60]. Hipersensitīvās pārejas pakļaujas izvēles likumiem: $|\Delta S|=0$; $|\Delta L|\leq 2$; $|\Delta J|\leq 2$ [60]. Hipersensitivitātes dēļ šo pāreju bieži izmanto, lai

novērtētu, cik simetriska ir Eu^{3+} pozīcija. Apskata ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ un ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ joslu attiecību jeb *R/O* (*red/orange*) attiecību. Augstu ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ joslas intensitāti saista ar zemu apkārtnes simetriju [53, 60]. Josla var sašķelties līdz piecās komponentēs atkarībā no kristāliskā lauka simetrijas [60].

${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$ pārejas intensitāte visbiežāk ir vājāka nekā ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ pārejas intensitāte, tomēr dažos materiālos šī Eu^{3+} pāreja ir dominējoša, piemēram, pozīcijās ar D_{4d} simetriju, kur nav simetrijas centra ($\text{YF}_3:\text{Eu}^{3+}$, [78]).

${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_3$ pārejai ir raksturīga neliela intensitāte, jo tā pēc Džuda-Ofelta teorijas ir aizliegta un var realizēties, tikai pateicoties stiprām kristāliskā lauka perturbācijām un apskatītā līmeņa viļņu funkcijas mijiedarbībai ar citu J līmeņu viļņu funkcijām (*J-mixing*) [60].

Pārejas ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_5$ un ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_6$ daudzos luminoforu pētījumos netiek apskatītas, jo tās atrodas infrasarkanajā spektra apgabalā, attiecīgi 740–770 nm un 810–840 nm, kur spektroskopijas iekārtām ir zemāka jutība.

Pāreja ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ pēc Džuda-Ofelta teorijas ir stingri aizliegta. Tās eksistenci visbiežāk skaidro ar jau minēto dažādu J līmeņu viļņu funkciju mijiedarbību (sajaukšanos) – ${}^7\text{F}_0$ stāvokļa viļņu funkcija satur arī stāvokļu $J = 2, 4, 6$ ieguldījumu, tādēļ pāreja ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ kļūst daļēji atļauta. Pētījumos noskaidrots, ka ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ pāreja novērojama tikai atsevišķās kristāliskās pozīcijās – ar simetriju C_{nv} , C_n , C_s , kas izriet no kristāliskā lauka un elektriskā dipola komponentēm [60, 79].

Papildus cietvielā vērojamas arī pārejas no līmeņiem, kas augstāki par ${}^5\text{D}_0$: ${}^5\text{D}_1$, ${}^5\text{D}_2$, ${}^5\text{D}_3$. Ar šiem līmeņiem saistītās luminiscences joslas spektrā bieži pārklājas ar ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ joslām. Tās iespējams izšķirt, izmantojot laikā izšķirto spektroskopiju – ${}^5\text{D}_1$ un ${}^5\text{D}_2$ ierosinātajiem stāvokļiem ir ievērojami īsāks dzīves laiks nekā ${}^5\text{D}_0$ stāvoklim [60]. Pāreju īpatsvaru ietekmē vielas temperatūra un aktivatoru koncentrācija – no augstākiem līmeņiem ${}^5\text{D}_1$, ${}^5\text{D}_2$, ${}^5\text{D}_3$ pārejas novēro pie zemākas aktivatoru koncentrācijas un zemākas temperatūras, tām paaugstinoties, arvien lielāka daļa pāreju notiek no ${}^5\text{D}_0$ uz ${}^7\text{F}_J$, nevis no augstākiem līmeņiem [60].

Eu^{3+} joni tiek plaši izmantoti kā spektroskopiska zonde, jo pamatstāvoklis ${}^7\text{F}_0$ un ierosinātais līmenis ${}^5\text{D}_0$ ir nedeģenerēti, emisijas joslas ir samērā labi atdalītas un kristāliskā lauka ietekmē tās sašķēlas samērā nelielā skaitā komponentēs, kā arī, luminiscence ir samērā intensīva lielā enerģētiskā attāluma starp ierosināto stāvokli ${}^5\text{D}_0$ un augstāko ${}^7\text{F}$ terma līmeni (${}^7\text{F}_6$), kas nozīmē, ka daudzfononu relaksācijas procesi Eu^{3+} jonus notiek ar mazu varbūtību [60]. Analizējot joslu apakšlīmeņu skaitu, ir iespējams noteikt simetrijas punktgrupu, kura atbilst Eu^{3+} pozīcijai. Tomēr, praksē nelielā kristāliskā lauka joslu sašķelšanās noved pie sašķelto joslu pārklāšanās un apgrūtina pareizu punktgrupas noteikšanu.

2.3.3.2. Absorbcija un ierosme

Absorbcija uz ierosinātiem Eu^{3+} līmeņiem notiek gan no pamatstāvokļa ${}^7\text{F}_0$, gan arī no ${}^7\text{F}_1$ un retos gadījumos – ${}^7\text{F}_2$. Istabas temperatūrā ${}^7\text{F}_0$ līmeņa apdzīvotība ir apmēram 65 %, ${}^7\text{F}_1$ – 35 %, bet ${}^7\text{F}_2 \leq 1$ % [60]. Retos gadījumos (neorganiskos materiālos ar zemu fononu enerģiju) iespējams novērot absorbciju starp ${}^7\text{F}$ terma līmeņiem – no ${}^7\text{F}_0$ uz ${}^7\text{F}_6$, kas novērošanas gadījumā ir visintensīvākā pāreja absorbcijas spektrā, taču lielākoties absorbcija notiek uz ${}^5\text{D}_0$, ${}^5\text{D}_1$, ${}^5\text{D}_2$, ${}^5\text{D}_3$ un ${}^5\text{L}_6$ [60]. Absorbcijas pārejas ${}^7\text{F}_1 \rightarrow {}^5\text{D}_0$ un ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_1$ ir MD pārejas. ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_0$, ${}^5\text{D}_2$, ${}^5\text{L}_6$, ${}^5\text{D}_4$, un ${}^7\text{F}_1 \rightarrow {}^5\text{D}_1$, ${}^5\text{D}_2$, ${}^5\text{D}_3$, ${}^5\text{L}_6$, ${}^5\text{D}_4$ ir ED pārejas. Pāreja ${}^7\text{F}_1 \rightarrow {}^5\text{D}_1$ ir hipersensitīva. Apskatītās pārejas atrodas 355–600 nm diapazonā [60].

Raksturīga Eu^{3+} jonu iezīme ir plata absorbcijas josla UV spektrālajā apgabalā – t. s. lādiņu pārnese josla (*charge-transfer band; CT band*). Tā veidojas, pārnēsot elektronu no viena vai vairākiem blakus esošiem atomiem (oksifluorīdu stiklā – skābekļa joniem O^{2-}) uz Eu^{3+} jonu, kas formāli tiek reducēts uz Eu^{2+} jonu. Eu^{3+} jonam pietrūkst tikai viena elektrona, lai 4f čaula būtu pusaizpildīta, līdz ar to Eu^{3+} piemīt vislielākais oksidēšanas potenciāls, salīdzinot ar citiem trīsvērtīgiem retzemju joniem [60]. Absorbcija lādiņu pārnese ceļā ir atļauta pēc izvēles likumiem, tādēļ ar lādiņu pārnese saistītās Eu^{3+} absorbcijas joslas ir ļoti intensīvas, salīdzinot ar f-f pārejām, kas ir aizliegtas. Lādiņu pārnese joslas iespējams izmantot Eu^{3+} jonu luminiscences intensitātes palielināšanai, izmantojot tās kā sensitizatoru. Kā arī CT joslas īpašības var kalpot kā indikators skābekļa atomu klātbūtnes noteikšanai savienojumā (piemēram, fluorīdos).

2.3.4. Dy^{3+} jonu luminiscences īpašības

2.3.4.1. Luminiscence

Dy^{3+} pieder pie jonu grupas, kuriem raksturīga intensīva luminiscence redzamās gaismas diapazonā. Pamatstāvoklis, no kura elektroni tiek ierosināti, ir ${}^6\text{H}_{15/2}$ [75]. Dy^{3+} jona 4f čaulā atrodas 9 elektroni, tā elektroniskā konfigurācija ir $[\text{Xe}]4f^9$ [55, 75].

Dy^{3+} luminiscences joslas spektra redzamajā daļā saistītas ar pārejām no ierosinātā stāvokļa ${}^4\text{F}_{9/2}$ uz ${}^6\text{H}$ terma līmeņiem – ${}^6\text{H}_{9/2}$, ${}^6\text{H}_{11/2}$, ${}^6\text{H}_{13/2}$ un ${}^6\text{H}_{15/2}$ [65, 70, 71, 80, 82]. Eu^{3+} raksturīgie enerģijas līmeņi un pārejas parādītas **2.7. attēlā**.

Intensīvākā pāreja lielākajā daļā materiālu ir ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{13/2}$ (ED pāreja), un tā atrodas spektra dzeltenajā diapazonā (ar maksimumu 570–575 nm) [65, 68, 80]. Šī pāreja ir intensīvākā pāreja gadījumos, kad Dy^{3+} joni ieņem pozīcijas bez inversijas simetrijas [80]. Pāreja dažviet literatūrā tiek minēta kā hipersensitīva [65], taču šai pārejai $|\Delta S|$ nav vienāds ar 0, kā nosaka izvēles likumi, tādēļ to tomēr nevar uzskatīt par hipersensitīvu [71].

Pāreja ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{15/2}$ redzama zilajā spektra daļā (460–500 nm) un dažviet ir aprakstīta kā MD pāreja [82], tomēr [71] apgalvots, ka tai nepiemīt MD raksturs. Šī pāreja var būt arī dominējošā, piemēram, litija borātu stiklos [81]. Literatūrā bieži apskata dzeltenās (Y – *yellow*, ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{13/2}$) un zilās (B – *blue*, ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{15/2}$) joslas intensitāšu attiecību, jo tā raksturo Dy^{3+} apkārtnes izmaiņas, piemēram, joslu attiecība var izmainīties, Dy^{3+} jonam ieņemot Ca^{2+} pozīciju CaF_2 nanokristalītos oksifluorīdu stikla keramikā [65, 72, 82].

Enerģētiskais attālums starp ierosināto ${}^4\text{F}_{9/2}$ un nākamo zemāko līmeni ${}^6\text{F}_{1/2}$ ir relatīvi liels ($\sim 7890 \text{ cm}^{-1}$), tādējādi elektrona nonākšana no ierosinātā stāvokļa uz zemākiem enerģijas līmeņiem daudzfononu relaksācijas ceļā ir mazvarbūtīga [80].

2.3.5. Tb³⁺ jonu luminiscences īpašības

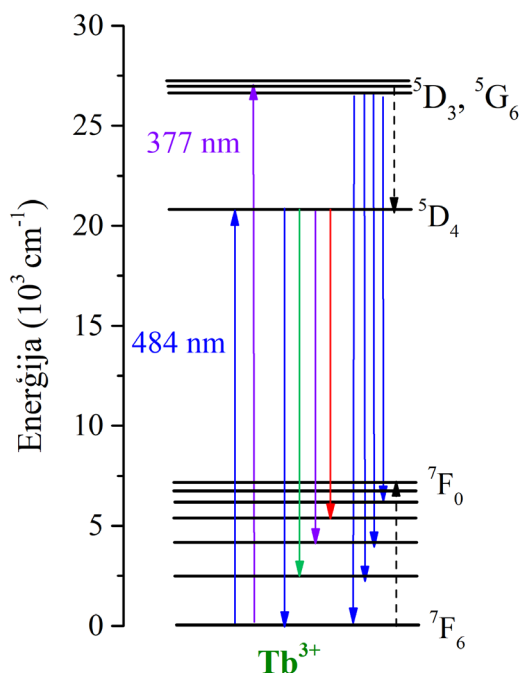
2.3.5.1. Luminiscence

Arī Tb³⁺ joniem raksturīga intensīva luminiscence redzamās gaismas diapazonā. Pamatstāvoklis, no kura elektroni tiek ierosināti, ir ⁷F₆ [75]. Tb³⁺ jona 4f čaulā atrodas astoņi elektroni, tā elektroniskā konfigurācija ir [Xe]4f⁸ [55, 73, 75].

Tb³⁺ joniem raksturīgas emisijas pārejas zilajā-zaļajā-sarkanajā diapazonā, kas saistītas ar pārejām ⁵D₄→⁷F_J, kā arī, pārejas ⁵D₃→⁷F_J UV-zilajā spektrālajā diapazonā [58, 73, 83]. Luminiscences un ierosmes pārejas ir parādītas **2.8. attēlā**.

Intensīvākās luminiscences pārejas redzamās gaismas diapazonā ir ⁵D₄→⁷F_J (J = 3–6), augstāko intensitāti parasti uzrāda ⁵D₄→⁷F₅, kas atrodas 540–560 nm diapazonā [58, 62, 73, 83, 84].

Pāreju ⁵D₃→⁷F_J luminiscences intensitāti stipri ietekmē koncentrācijas dzēšanas procesi, kas saistīti ar šķērsrelaksāciju starp šādiem enerģijas līmeņiem: ⁵D₃→⁵D₄ un ⁷F₆→⁷F_{0,1} (skat. **2.8. attēlā**, [7, 73]). Ierosinātais elektrons no ⁵D₃ stāvokļa nonāk stāvoklī ⁵D₄, savukārt blakus esošā Tb³⁺ jonā elektrons tiek ierosināts no ⁷F₆ uz ⁷F_{0,1} (enerģijas starpība starp līmeņiem ir ~5500 cm⁻¹ [7, 73]). Šķērsrelaksācijas procesi notiek jau pie zemām Tb³⁺ koncentrācijām, novedot pie luminiscences pārejām galvenokārt no ⁵D₄ līmeņa [73]. Toties enerģijas starpība starp ⁵D₄ līmeni un nākamajiem zemāk esošajiem ⁷F_J līmeņiem ir pietiekoši liela (~15 000 cm⁻¹), tādēļ bezizstarojuma procesi no tā uz pamatstāvokli daudzfononu relaksācijas ceļā nav sagaidāmi [73].



2.8. attēls. Tb³⁺ jonu enerģijas līmeņu shēma (UV- redzamajā spektra daļā)

2.3.5.2. Absorbcija un ierosme

Tb³⁺ jonu luminiscenci iespējams ierosināt ar UV starojumu (300–380 nm), kur absorbcija notiek no pamatstāvokļa ⁷F₆ uz lielu skaitu tuvu stāvošiem līmeņiem (⁵D₀, ⁵G₂, ⁵D₂, ⁵G₆, ⁵L₉ (...), ⁵D₃, ⁵L₁₀, no kuriem zemākie ir ⁵D₃, ⁵L₁₀ (ierosme ar ~380 nm) [9, 58, 62, 83, 84]. Zilajā spektra

daļā notiek absorbcija no pamatstāvokļa 7F_6 uz līmeni 5D_4 , no kura savukārt vērojams vairums luminiscences pāreju, elektronam atgriežoties pamatstāvoklī [62, 83].

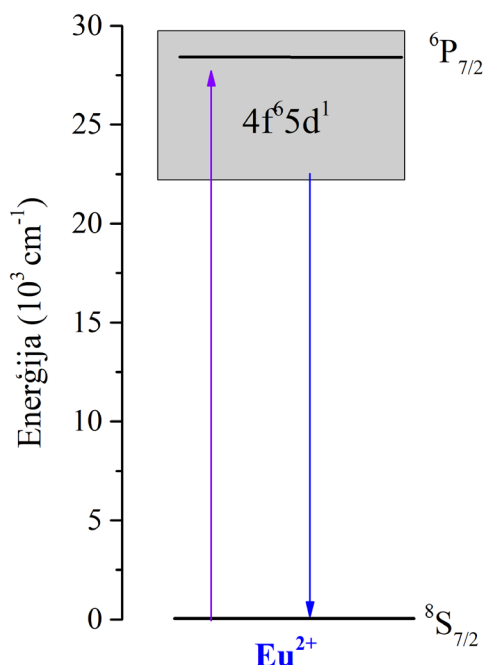
230–290 nm diapazonā novēro platu ierosmes joslu, saistītu ar pāreju $4f^8 \rightarrow 4f^7 5d^1$ [9, 58].

2.3.6. Eu^{2+} jonu luminiscences īpašības

Divvērtīgam eiropija jonam (Eu^{2+}) ir atšķirīga elektronu konfigurācija, salīdzinot ar iepriekš aprakstītajiem trīsvērtīgajiem RE joniem. Eu^{2+} jona konfigurācija ir $[\text{Xe}]4f^7$ [56].

$4f^7$ konfigurācijas pamatstāvoklis ir ${}^8S_{7/2}$ [8]. Eu^{2+} jonam raksturīgas emisijas pārejas $4f^6 5d^1 \rightarrow 4f^7$ [8, 56], tātad pārejas starp dažādām konfigurācijām – šādas pārejas ir atļautas [58]. Atšķirībā no $4f$ konfigurācijas (čaulas) $5d$ čaula netiek ekranēta no ārējiem laukiem, tādēļ $4f^6 5d^1$ konfigurācijas līmeņu enerģiju stipri ietekmē apkārtējais kristāliskais lauks, un Eu^{2+} jonu luminiscence atkarībā no tā apkārtnes var būt novērojama dažādos spektrālajos apgabalos (UV, zilā, zaļā, sarkanā spektra daļā) [53].

Eu^{2+} enerģijas līmeņu shēma parādīta **2.9. attēlā**. Visbiežāk novēro platas Eu^{2+} ierosmes un luminiscences joslas [50–53, 58]. Eu^{2+} joniem raksturīgo platu luminiscences joslu (t. i., pāreju) apzīmē ar $4f^6 5d^1 \rightarrow {}^8S_{7/2}$, vai saīsināti $5d-4f$ [58]. Nākamais augstākais $4f^7$ konfigurācijas līmenis (${}^6P_{7/2}$) atrodas relatīvi tālu no pamatstāvokļa (${}^8S_{7/2}$) – ap $30\,000\text{ cm}^{-1}$ [8], tādēļ pārejas starp šiem līmeņiem novēro reti. Tomēr atsevišķos gadījumos tiek novērotas arī šauras aizliegtās f-f pārejas ${}^6P_{7/2} \rightarrow {}^8S_{7/2}$ un ${}^6I_{7/2} \rightarrow {}^8S_{7/2}$, taču tam nepieciešama zema temperatūra, kur $4f^6 5d^1$ līmeņi nav termiski apdzīvoti [8]. Kā arī nepieciešams, lai apkārtējais kristāliskais lauks ir vājš un ir tikai vāji kovalentas dabas – tādā gadījumā $4f^6 5d^1$ zemākie līmeņi nobīdās uz augstāku enerģiju, ierosinātais $4f^7$ konfigurācijas līmenis ${}^6P_{7/2}$ atrodas zemāk nekā $4f^6 5d^1$, un tiek novērotas f-f pārejas. To novēro, piemēram, $\text{SrB}_4\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ [3].



2.9. attēls. Eu^{2+} jonu enerģijas līmeņu shēma (UV- redzamajā spektra daļā)

Absorbēcija Eu^{2+} joniem notiek, attiecīgi elektronam no pamatstāvokļa $^8\text{S}_{7/2}$ pārejot uz $4\text{f}^65\text{d}^1$. Tomēr dažviet zinātniskajā literatūrā absorbēcijas joslās tiek izdalītas vairākas komponentes (piemēram, t_{2g} un e_g), kas izveidojas kristāliskā lauka sašķelšanās rezultātā [52].

2.3.7. Literatūras pārskats par Eu^{3+} , Dy^{3+} , Tb^{3+} jonu luminiscenci un enerģijas pānesi oksifluorīdu stiklā un stikla keramikā

2.3.7.1. Eu^{3+} , Eu^{2+} , Dy^{3+} , Tb^{3+} jonu luminiscence CaF_2 saturošā stikla keramikā

Eu^{3+} jonu luminiscences īpašības plaši pētītas CaF_2 nanokristalītus saturošā stikla keramikā, kas iegūta, karsējot sākotnējos stiklus. Tās pētītas oksifluorīdu alumosilikātu stiklā un stikla keramikā ar matricas sastāvu $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-CaF}_2$ [38, 62, 68, 85, 86], $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaF}_2$ [87, 88], $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaF}_2\text{-NaF}$ [51] kā vienīgais aktivators vai kopā ar Tb^{3+} , Dy^{3+} , Sm^{3+} joniem. Tāpat Eu^{3+} īpašības pētītas arī oksifluorīdu borosilikātu stiklā [52] un stikla keramikā [48, 89]. Pētīti arī mikronu izmēra CaF_2 kristalīti [90, 91] un nanokristalīti, kas sintezēti stikla keramikā ar sola-gēla metodi [74, 92].

Eu^{3+} jonam ieejot CaF_2 kristāliskajā fāzē, t. i., aizvietojo Ca^{2+} jonus centrosimetriskā struktūrā, tā luminiscences spektram vajadzētu izmainīties, kā aprakstīts iepriekš 2.3.3.1. nodaļā, – relatīvi pieaugot MD pārejas $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ intensitātei 585 nm – 600 nm diapazonā, bet samazinoties ED pārejas $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ intensitātei 610 nm – 630 nm diapazonā. Tomēr dažādos pētījumos Eu^{3+} ieiešana CaF_2 fāzē notiek ar atšķirīgu efektivitāti. Eu^{3+} luminiscences joslu $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2 / ^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ attiecības izmaiņa (istabas temperatūrā) ir labi novērojama publikācijās [74, 87, 90], savukārt [38, 85, 86, 89] novērojama niecīga spektra formas izmaiņa no stikla uz stikla keramiku, lai gan dažviet novērojams luminiscences intensitātes pieaugums stikla keramikā, salīdzinot ar stiklu. Tomēr laikā integrēti (*steady-state*) spektrālie mērījumi ar vienu ierosmes viļņa garumu, istabas temperatūrā, nav pietiekoši, lai varētu spriest par Eu^{3+} jonu apkārtni. Kā parādīts [38], izmantojot vietas jutīgo spektroskopiju (*site-selective-spectroscopy*) un veicot mērījumus zemā temperatūrā, iespējams identificēt Eu^{3+} luminiscences signālus kubiskā vidē, kā arī citās apkārtņēs [38], kamēr ar citu ierosmes viļņa garumu (464 nm) istabas temperatūrā luminiscences spektrā nav pazīmju par Eu^{3+} joniem kristāliskā vidē. Tātad laikā integrēti luminiscences spektri vispārīgā gadījumā sniedz informāciju tikai par dominējošām Eu^{3+} apkārtņēm (stikla vai kristāliska), bet ne par šo apkārtnu sadalījumu. Literatūrā detalizētu pētījumu par Eu^{3+} centriem CaF_2 nanokristalītos stikla keramikā ir maz.

Pētītas arī Eu^{2+} jonu luminiscences īpašības CaF_2 saturošā stikla keramikā. Parādīts, ka Eu^{2+} jonu luminiscencei CaF_2 nanokristalītos raksturīga plata luminiscences josla ar maksimumu ap 425–430 nm un pusplatumu ap 100 nm [48–52, 85, 88, 93]. Eu^{2+} jonu luminiscence novērojama arī stiklos [47, 48, 51]. [48] parādīts, ka Eu^{3+} jonu reducēšanās uz Eu^{2+} joniem jau stikla izgatavošanas (izliešanas) laikā ir stipri atkarīga no tā sastāva – reducēšanos veicina CaF_2 nanokristalītu veidošanās jau sākotnējā stiklā (2.2.3. nodaļa). Secināts, ka CaF_2 kristalītu veidošanos stikla izgatavošanas procesā (un līdz ar to lielāku Eu^{2+} jonu koncentrāciju) veicina augstāka pievienotā Na_2O un K_2O koncentrācija, savukārt augstāka Al_2O_3 , B_2O_3 un CaO koncentrācija kavē CaF_2 nanokristalītu veidošanos stiklā [48]. Stikla keramikā Eu^{2+} jonu luminiscences intensitāte ir augstāka nekā sākotnējos stiklos saistībā ar CaF_2 kristalītu veidošanos un to izmēru palielināšanos [50, 51, 85, 93].

Dy³⁺ jonu luminiscence pētīta CaF₂ nanokristālitus saturošā alumosilikātu stikla keramikā ar sastāvu SiO₂-Al₂O₃-CaO-CaF₂ [65, 66, 68, 85, 93–95], kā vienīgais aktivators, vai kopā ar Eu³⁺, Eu²⁺, Er³⁺. [66] pētītas Dy³⁺ jonu luminiscences joslu intensitāšu attiecības pielietojumam optiskos sensoros. Pētītajos oksifluorīdu alumosilikātu stiklos un stikla keramikā intensīvākā ir Dy³⁺ emisijas pāreja ⁴F_{9/2}→⁶H_{13/2} dzeltenajā spektra diapazonā. Sīkākas spektru struktūras veidošanās, ieejot kristāliskā vidē (CaF₂), skaidri novērojama [65].

Tb³⁺ jonu luminiscence pētīta oksifluorīdu alumosilikātu stiklos un stikla keramikā [5, 62, 85, 96, 97], kā arī ar sola-gēla metodi sintezētās CaF₂ nanodaļiņās [98] un CaF₂ nanokristālitus saturošā sola-gēla stikla keramikā [10]. [62] pētīta Tb³⁺ jonu luminiscences temperatūras atkarība, [96] – Tb³⁺ joslu relatīvās intensitātes izmaiņas atkarībā no temperatūras.

2.3.7.2. Eu³⁺, Eu²⁺, Dy³⁺, Tb³⁺ jonu luminiscence SrF₂ saturošā stikla keramikā

Eu³⁺ joni pētīti SrF₂ nanokristālitus saturošā stikla keramikā ar sastāvu SiO₂-Al₂O₃-Na₂O-SrF₂ / SiO₂-Al₂O₃-NaF-SrF₂ [53], SiO₂-Al₂O₃-NaF-SrF₂ [51], SiO₂-Al₂O₃-ZnF₂-SrF₂ [99]. Pētītas arī nano-stikla keramikas, kur ar ķīmiskām metodēm izgatavotas SrF₂ nanodaļiņas ievietotas amorfā silikas matricā [74]. Papildus Eu³⁺ īpašības pētītas ar dažādām metodēm sintezētās SrF₂ nanodaļiņās [98, 100].

Eu³⁺ jonam aizstājot Sr²⁺ jonu SrF₂ centrosimetriskajā režģī, sagaidāma luminiscences joslu relatīvās intensitātes izmaiņa, tāpat kā, ieejot CaF₂ nanokristālitos. [53, 87, 99] novērojama izteikta Eu³⁺ luminiscences spektra izmaiņa (istabas temperatūrā) no stikla uz stikla keramiku, kas liecina par efektīvu Eu³⁺ ieiešanu SrF₂ nanokristālitos. Tāda pati aina arī nano-stikla keramikā [74] un nanodaļiņās [98].

Eu²⁺ jonu luminiscence pētīta [53], kur tā novērota gan SrF₂ (maksimums ap 410 nm), gan kā plata, neizteikta josla stiklā, kas varētu būt saistīta ar dažādu Eu²⁺ apkārtnu (SrF₂, stikls) ieguldījumu summu. Detalizēti Eu²⁺ luminiscence un to reducēšanās no Eu³⁺ uz Eu²⁺ pētīta [51].

Dy³⁺ jonu luminiscence pētīta SrF₂ nanokristālitus saturošā stikla keramikā ar sastāvu SiO₂-Al₂O₃-CaO-CaF₂ [66], SiO₂-Al₂O₃-LiF-SrF₂ [11], telurīdu bismuta stiklos [101], kā arī caurspīdīgā SrF₂ keramikā ar nanokristālitu izmēru ap 11–13 nm [102]. Interesanti, ka litiju saturošā stiklā [11] atšķirībā no citiem apskatītajiem intensīvākā ir Dy³⁺ joslas zilajā spektra daļā ⁴F_{9/2}→⁶H_{15/2}. Caurspīdīgā SrF₂ keramikā labi novērojama Dy³⁺ joslu sašķelšanās kristāliskā lauka ietekmē [102].

Tb³⁺ luminiscence pētīta SiO₂-Al₂O₃-LiF-SrF₂ stikla keramikā [11], SiO₂-Al₂O₃-NaF-SrF₂ stikla keramikā [13], SiO₂-Al₂O₃-ZnF₂-SrF₂ stikla keramikā [103], kā arī SrF₂ nanodaļiņās [98], nano-stikla keramikā [74], aktivējot kopā ar Eu³⁺, Dy³⁺, Ce³⁺, Yb³⁺ joniem. Joslu sašķelšanās SrF₂ kristāliskā lauka ietekmē konstatēta [13, 74, 98].

2.3.7.3. Enerģijas pārnese starp Dy³⁺ un Eu³⁺ joniem oksifluorīdu stikla keramikā

Par enerģijas pārnesei starp Dy³⁺ un Eu³⁺ joniem oksifluorīdu materiālos atrodams mazāks skaits pētījumu nekā par otru promocijas darbā apskatīto jonu pāri (Tb³⁺-Eu³⁺).

Donora jona Dy³⁺ dzišanas laika samazināšanās, pievienojot Eu³⁺ jonus, apskatīta TeO₂-BaO-Bi₂O₃-SrF₂ oksifluorīdu stikla keramikā [103].

BaF₂ saturošā stiklā ar 0,5 mol% Dy³⁺ un 0,3 mol% Eu³⁺ joniem, enerģijas pārnese, ierosinot ar 350 nm, bet monitorējot 482 nm (Dy³⁺) emisiju, enerģijas pārnesei efektivitāte ir 2,95 % [104]. Enerģijas pārnese starp joniem CaF₂ nanokristālitus saturošā stikla keramikā

apskatīta darba autores publikācijā [68]. CaF_2 nanokristālitus saturošā stikla keramikā pētīta arī enerģijas pārnese no Eu^{2+} uz Dy^{3+} joniem, ierosinot ar 385 nm [93].

2.3.7.4. Enerģijas pārnese starp Tb^{3+} un Eu^{3+} joniem oksifluorīdu stikla keramikā

Enerģijas pārnese starp Tb^{3+} un Eu^{3+} joniem ir plaši pētīti dažādos materiālos, tai skaitā oksifluorīdu stiklos un stikla keramikā. Abu aktivatoru luminiscence un mijiedarbība pētīta šādās fluorīdu fāzēs: CaF_2 ([62, 85], t. sk ar sola-gēla metodi izgatavotās [10, 98]), SrF_2 (iegūti ar sola-gēla metodi [74], kā arī polikristāliskā SrF_2 [12]), $\beta\text{-PbF}_2$ ([59], ar sola-gēla metodi iegūti [105]), kubiskos un heksagonālos NaYF_4 [84], SrLaF_5 ([106]). Aktivatoru pāris pētīts alumosilikātu stiklos [9, 58].

Enerģijas pārnese efektivitāte ir stipri atkarīga no aktivatoru koncentrācijas, materiāla kristāliskās fāzes, nanokristālu (nanodaļiņu) izmēra un citiem parametriem.

Stikla keramika, kas satur CaF_2 nanokristālus ar izmēru 7–15 nm, un aktivēta ar 5 mol% Tb^{3+} un 1 mol% Eu^{3+} , iegūta, kalcija alumosilikātu stiklu karsējot 700 °C grādu temperatūrā [62]. Ierosinot ar 485 nm un monitorējot Tb^{3+} jonu luminiscenci pie 541 nm, aprēķinātā enerģijas pārnese efektivitāte ir 14 %, savukārt sākotnējā stiklā tā ir zemāka – 8,7 % [62]. Ar sola-gēla metodi iegūtā stikla keramikā ar 1 mol% Tb un Eu , enerģijas pārnese efektivitāte sasniedz 45,5 %, ierosinot ar 351 nm [10].

Polikristāliskiem SrF_2 materiāliem ar graudu izmēru vairākos simtos nanometru, enerģijas pārnese efektivitāte no Tb^{3+} (6 mol%) uz Eu^{3+} joniem sasniedz attiecīgi 34,63 % un 81,18 %, pievienojot 1 mol% un 6 mol% Eu^{3+} [12].

Interesants ir salīdzinošs pētījums par Tb^{3+} un Eu^{3+} jonu luminiscenci kubiskā un heksagonālā NaYF_4 fāzē, kur tika secināts, ka enerģijas pārnese starp Tb^{3+} un Eu^{3+} kubiskā fāzē notiek efektīvāk nekā heksagonālā [84]. Piemēram, stikla keramikā ar kubisku NaYF_4 fāzi enerģijas pārnese efektivitāte no Tb^{3+} (5 mol%) uz Eu^{3+} (5 mol%) ir 25,6 %, bet ar heksagonālu fāzi – 17,0 % [84].

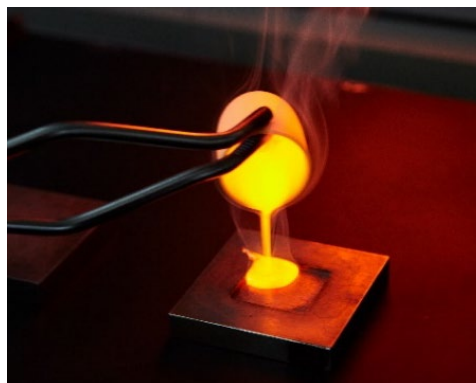
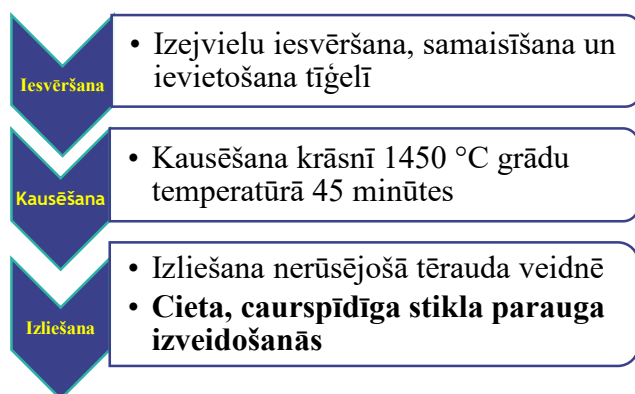
3. Pētījuma metodika

3.1. Paraugu sintēze un vispārēja raksturošana

3.1.1. Stikla paraugu sintēze

Darbā pētītie stikli izgatavoti Latvijas Universitātes Cietvielu fizikas institūtā, izmantojot kausējuma dzesēšanas (*melt quenching*) metodi [14, 15]. Sintezēti oksifluorīdu stikli ar retzemju aktivatoru pāriem ($\text{Eu}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$; $\text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$). Procedūra shematiski parādīta **3.1. attēlā** (*pa kreisi*).

Lai sintezētu stikla paraugu, komerciāli pieejamas augstas tīrības (> 99,99 %) sastāvdaļas pulvera veidā tika nosvērtas un samaisītas porcelāna piestā, pēc tam iepildītas alumīnija oksīda (korunds, Al_2O_3) tīģeļos. Kopējā izejvielu masa bija 8 g. Pēc tam korunda tīģeļi tika pārklāti ar korunda vāciņiem, lai samazinātu fluorīdu zudumus karsējot [16]. Pārklāti korunda tīģeļi tika ievietoti Carbolite HTF 18/8 krāsnī gaisa atmosfērā un uzkarsti no istabas temperatūras līdz 1450 ± 10 °C temperatūrai ar ātrumu ~ 30 °C/ min un izturēti šajā temperatūrā 45 minūtes, ļaujot izejvielu masai izkust. Pēc tam izkususi masa tika strauji izlieta nerūsējošā tērauda veidnē (skat. **3.1. attēlu** (*pa labi*)) un augšpusē nospiesta ar vēl vienu tērauda veidni, tādējādi strauji atdzesējot masu. Uzreiz pēc izliešanas veidnē veidojas ciets, caurspīdīgs stikla paraugs.



3.1. attēls *pa kreisi*: stikla sintēzes gaita, *pa labi*: stikla izliešana veidnē
(fotogrāfijas autors: Andris Fedotovs)

Tika sintezētas trīs oksifluorīdu stiklu sērijas, kas aktivētas ar vienu vai diviem retzemju elementiem. Katrā paraugu sērijā viena aktivatora (Dy^{3+} vai Tb^{3+}) koncentrācija tiek fiksēta, bet otra (Eu^{3+}) koncentrācija tiek mainīta, lai pētītu enerģijas pārnesei efektivitāti paraugos.

Stikla sēriju sastāvs parādīts nākamajā lappusē.

1. Paraugu sērija: Ca-Dy³⁺/Eu³⁺

Oksifluorīdu stiklu sērija ar matricas sastāvu SiO₂-CaF₂-Al₂O₃-CaO, aktivēta ar Dy³⁺ un Eu³⁺ joniem. Sākotnējais stikla sastāvs parādīts **3.1. tabulā** (mol%).

3.1. tabula. Sākotnējais stiklu sastāvs

	SiO ₂	CaF ₂	Al ₂ O ₃	CaCO ₃	Dy ₂ O ₃	Eu ₂ O ₃
Ca-Dy05	45	26.5	20	8	0,5	0
Ca-Dy05Eu05	45	26	20	8	0,5	0,5
Ca-Dy05Eu1	45	25.5	20	8	0,5	1
Ca-Dy05Eu2	45	24.5	20	8	0,5	2
Ca-Dy1	45	26	20	8	1	0
Ca-Dy1Eu1	45	25	20	8	1	1
Ca-Eu1	45	26	20	8	0	1

2. Paraugu sērija: Sr-Dy³⁺/Eu³⁺

Oksifluorīdu stiklu sērija ar sastāvu SiO₂-SrF₂-Al₂O₃-Na₂O, aktivēta ar Dy³⁺ un Eu³⁺ joniem. Sākotnējais stikla sastāvs parādīts **3.2. tabulā** (mol%).

3.2. tabula. Sākotnējais stiklu sastāvs

	SiO ₂	SrF ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ CO ₃	Dy ₂ O ₃	Eu ₂ O ₃
Sr-Dy05	40	19,5	25	15	0,5	0
Sr-Dy05Eu05	40	19	25	15	0,5	0,5
Sr-Dy05Eu1	40	18,5	25	15	0,5	1
Sr-Dy05Eu2	40	17,5	25	15	0,5	2
Sr-Dy1	40	19	25	15	1	0
Sr-Dy1Eu1	40	18	25	15	1	1
Sr-Eu1	40	19	25	15	0	1

3. Paraugu sērija: Sr-Tb³⁺/Eu³⁺

Oksifluorīdu stiklu sērija ar sastāvu SiO₂-SrF₂-Al₂O₃-Na₂O, aktivēta ar Tb³⁺ un Eu³⁺ joniem. Sākotnējais stikla sastāvs parādīts **3.3. tabulā** (mol%).

3.3. tabula. Sākotnējais stiklu sastāvs

	SiO ₂	SrF ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ CO ₃	TbF ₃	EuF ₃
Sr-Tb05	40	19,5	25	15	0,5	0
Sr-Tb05Eu05	40	19	25	15	0,5	0,5
Sr-Tb05Eu1	40	18,5	25	15	0,5	1
Sr-Tb1	40	19	25	15	1	0
Sr-Tb1Eu1	40	18	25	15	1	1
Sr-Eu1	40	19	25	15	0	1

3.1.2. Stikla keramikas paraugu izgatavošana

No izgatavotajiem stikliem iegūta stikla keramika, izmantojot termisko apstrādi. Sākotnējie stikla paraugi, kas tika aprakstīti 3.1.1. nodaļā, tika izotermiski karsēti 600–800 °C temperatūrā vienu stundu, ievietojot stiklus jau uzsildītā krāsnī. Papildus daži Sr-Dy³⁺/Eu³⁺ sērijas paraugi tika karsēti četras stundas. Stikla keramikas paraugu nosaukumi veidoti, pievienojot stikla parauga apzīmējumam apstrādes temperatūru un ilgumu, ja tas ir lielāks par vienu stundu, piemēram, Ca-Dy05Eu1@680°C, Sr-Dy05@650°C-4h.

Karsēšana notika laboratorijas apstākļos izveidotā šaurā tuneļkrāsnī, kur temperatūra tika detektēta, izmantojot termopāri. Temperatūras kļūda novērtēta ±10 °C. Termiskās apstrādes temperatūra tika izvēlēta, pamatojoties uz DTA (diferenciālās termiskās analīzes) datiem (skat. nākamo nodaļu).

Termiski apstrādājot stiklus, tika iegūti daļēji caurspīdīgi stikla keramikas paraugi, kuri satur nanoizmēra fluorīdu kristalītus. Izvēlētu paraugu sēriju stikla un stikla keramikas paraugi parādīti 3.2. attēlā.



3.2. attēls. Izgatavotie stikla un stikla keramikas paraugi:

- Ca-Dy05Eu05 sērija (no kreisās): stikls, Ca-Dy05Eu05@680 °C, Ca-Dy05Eu05@750 °C;
- Sr-Dy05 sērija: stikls, Sr-Dy05@650 °C, Sr-Dy05@650-4h °C, Sr-Dy05@680 °C;
- Sr-Tb05Eu1 sērija: stikls, Sr-Tb05Eu1@650 °C, Sr-Tb05Eu1@680 °C

3.1.3. Diferenciālā termiskā analīze (DTA)

Diferenciālās termiskās analīzes (DTA) mērījumi ļauj noteikt stikla raksturīgās stiklošanās, kristalizācijas un kušanas temperatūras. DTA mērījumi tika veikti, izmantojot *Shimadzu* termogravimetrisko analizatoru (detektora modelis DTG-60). Piestā saberzts stikla parauga pulveris un references paraugs (polikristālisks Al_2O_3 pulveris) tika ievietoti iekārtā un karsēti no istabas temperatūras līdz $900\text{ }^\circ\text{C}$ grādu temperatūrai ar ātrumu $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. Katra mērītā parauga masa bija 1 g. Sildot tiek reģistrēta parauga temperatūra un tiek uzņemta DTA līkne, no kuras iespējams noteikt parauga stiklošanās, kristalizācijas un kušanas temperatūras. References paraugs (šeit Al_2O_3) izvēlēts tā, lai tam nebūtu novērojamas nekādas fāžu pārejas pētāmajā temperatūru diapazonā.

3.1.4. Rentgenstaru difrakcija (XRD)

Rentgenstaru difrakcijas (XRD) analīze stikla un stikla keramikas paraugiem tika veikta, izmantojot *Rigaku MiniFlex* pulvera difraktometru ar Cu anodu, Cu $K\alpha$ $0,154\text{ nm}$ starojumu 45 kV 40 mA darbības režīmā. (Papildus zinātniskajās publikācijās apskatītajos paraugos dažviet izmantots PANalytical X'Pert Pro pulvera difraktometrs tādā pašā darbības režīmā.) XRD mērījumi promocijas darbā veikti saberztiem pulverveida stikla un stikla keramikas paraugiem. Šādā gadījumā difrakcijas ainu novēro dažādi orientētu nanokristalītu kopumam atšķirībā no monokristāla, kuram piemīt viena noteikta asu orientācija.

Rentgenstaru difrakcijas mērījumi ļauj iegūt ziņas par materiāla kristālisko fāzi (vai vairākām kristāliskajām fāzēm), analizējot rentgenstaru difrakcijas ainu. Apstarojot materiālu ar monohromatiskiem rentgenstariem, materiāla elektroni izkliedē rentgenstarus noteiktā leņķī, kas ir vienāds ar apstarošanas leņķi. Mainot apstarošanas leņķi (t. i., rotējot paraugu un detektoru), uzņem XRD signāla intensitāti atkarībā no apstarošanas un izkliedes leņķa. Katrai kristāliskai fāzei atbilst unikāls difrakcijas maksimumu komplekts. Difrakcijas maksimums ainā novērojums, kad izpildās Brega (*Bragg*) likums (3.1.), kas apraksta konstruktīvas interferences nosacījumus, ņemot vērā difrakcijas maksimuma kārtu (m), viļņa garumu (λ), izkliedes leņķi (θ) un atomu starpplakņu attālumu (d)[107]:

$$m\lambda = 2d \sin(\theta) \quad (3.1.)$$

Amorfā stiklā nenovēro difrakcijas maksimumus, jo tajā nav izveidojušies kristalīti ar noteiktu starpplakņu attālumu. Tā vietā novēro platus pacēlumus XRD ainā. Stikla keramikā, savukārt, novēro intensīvus difrakcijas maksimumus, ko rada fluorīdu nanokristalītu kristāliskā fāze. Kristalītu izmērus iespējams novērtēt, izmantojot Šērera (*Scherrer*) formulu [5, 48]:

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (3.2.)$$

D – kristalīta diametrs vertikālā virzienā (hkl), k – formas faktors (šeit $k = 0,9$), λ – rentgenstarojuma viļņa garums, β – difrakcijas maksimuma pusplatums (radiānos), θ – izkliedes leņķis (t. s. Brega leņķis), pie kura atrodas difrakcijas maksimums (radiānos).

Sr-Tb³⁺/Eu³⁺ paraugu sērijas paraugam Sr-Eu1@670°C uzņemtie transmisijas elektronu mikroskopijas (TEM) attēli apliecina SrF₂ nanokristalītu veidošanos [53].

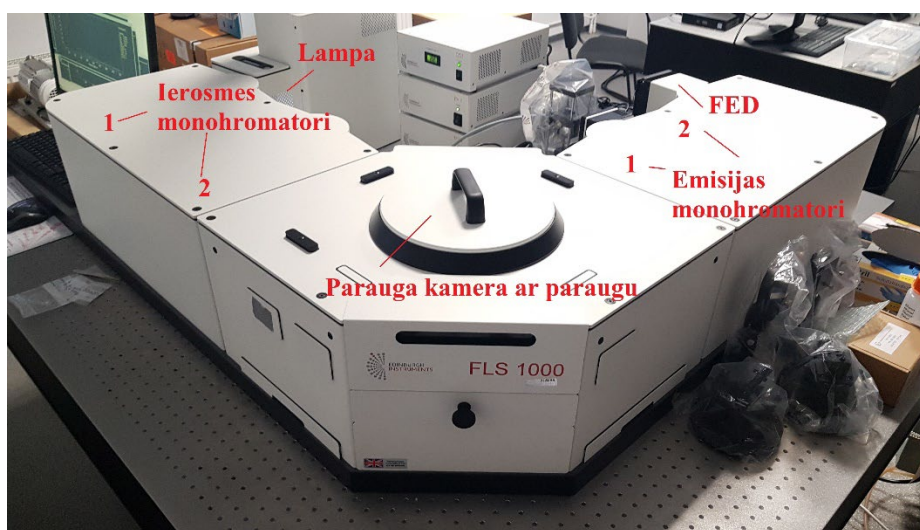
3.2. Fotoluminiscences mērijumi

3.2.1. Laikā integrētie luminiscences ierosmes un emisijas mērijumi

Paraugiem tika veikti luminiscences ierosmes un emisijas mērijumi istabas temperatūrā.

Luminiscences ierosmes spektri ļauj noteikt, ar kādiem viļņa garumiem iespējams visefektīvāk ierosināt materiālu luminiscenci (emisiju).

Luminiscences ierosmes un emisijas mērijumi veikti, izmantojot *Edinburgh Instruments FLS1000* luminiscences spektrometru (modelis: FLS1000-DD-stm), kurš aprīkots ar nepārtraukta starojuma CW 450 W ksenona lampu (modelis: Xe2) un dzesējamu fotoelektronu daudzkārstāju (modelis: R928P) luminiscences detektēšanai. Iekārtas fotogrāfija parādīta **3.3. attēlā**. Ierosinošā gaisma caur dubulto monohromatoru (ierosmes monohromatori 1 un 2 **3.3. attēlā**) nonāk līdz paraugam paraugu kamerā, izmantojot atstarojušus spoguļus. Tad, izmantojot spoguļus, tiek savākta parauga izstarotā gaisma un caur otru dubulto monohromatoru novirzīta līdz detektoram – fotoelektronu daudzkārstājam (FED). Fotoelektronu daudzkārstājs katrā brīdī spēj detektēt starojuma intensitāti vienā punktā, tādēļ spektri tiek iegūti, veicot skenēšanu pa ierosinošo vai emisijas spektra diapazonu. Ierosmes spektru mērijumi tiek veikti, fiksējot emisijas viļņa garumu un secīgi mainot ierosmes viļņa garumu izvēlētajā diapazonā, savukārt luminiscences mērijumi – fiksējot ierosmes viļņa garumu un mainot emisijas viļņa garumu. Iegūst relatīvo luminiscences intensitāti atkarībā no viļņa garuma.



3.3. attēls. *Edinburgh Instruments FLS1000* spektrometrs ar atzīmētām sastāvdaļām

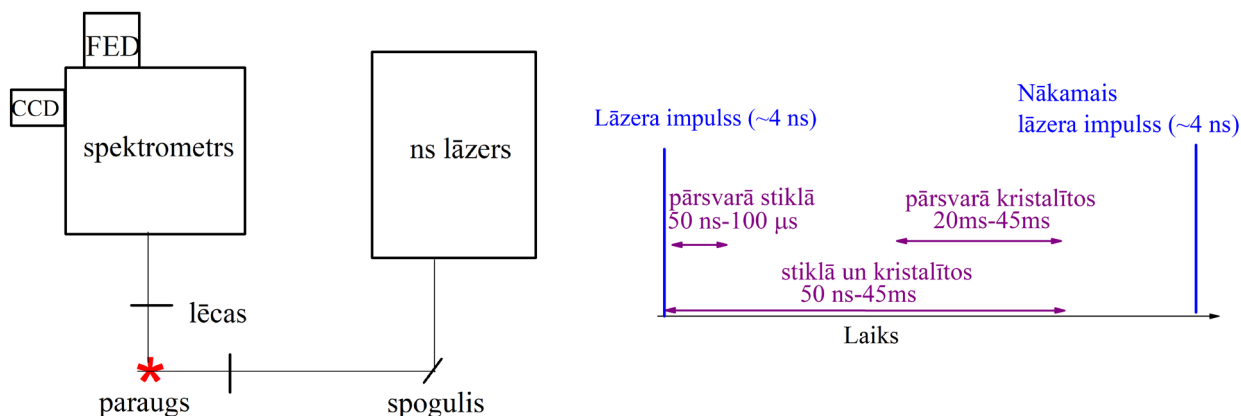
Ierosmes spektri tika uzņemti ierosmes diapazonā 210–550 nm ar soli 0,5–2 nm atkarībā no pētāmā parauga luminiscences īpašībām, emisijas spektri – ~270–800 nm diapazonā. Katrs datu punkts tika mērīts, uzkrājot datus 0,5–1 s. Iegūtie spektri tiek automātiski koriģēti pret iekārtas (lampa, detektors, difrakcijas režģi) jutību un ierosmes avota jaudas svārstībām.

Daļa no mērījumiem tika veikta **3.2. attēlā** redzamajiem stikla un stikla keramikas paraugiem, bet daļa – pulvera formā saberztiem paraugiem. Paraugu saberšana bija nepieciešama, lai varētu korekti salīdzināt dažādu paraugu intensitāti – kā redzams, paraugi **3.2. attēlā** ir dažādas formas, tādēļ nav iespējams korekti salīdzināt to luminiscences intensitāti. Intensitāti salīdzinošiem mērījumiem saberzti paraugu pulveri tika ievietoti seklos nerūsējošā tērauda paraugtuos ar iekšējo diametru 9 mm. Darba rezultātu izklāstā ir norādīts, kuri mērījumi veikti salīdzinošā intensitātē. Jāņem vērā, ka salīdzinoši mērījumi pulverveida paraugiem pilnībā neatspoguļo stikla un stikla keramikas īpašības, jo atšķirībā no cietiem paraugiem (**3.2. attēlā**) pulveri nav caurspīdīgi un tiek detektēts luminiscences signāls tikai no to virsmas, nevis tilpumā. Tādējādi salīdzinošos pētījumos tiek apskatīta retzemju jonu luminiscences intensitāte atkarībā no to apkārtnes (amorfa, kristāliska), taču tie nesniedz precīzu stikla vai stikla keramikas parauga raksturojumu optiskiem pielietojumiem. Mērījumiem salīdzinošā intensitātē novērtēta kļūda $\pm 10\%$ no izmērītās intensitātes. Šo kļūdu rada paraugtura novietojums spektrometrā un parauga iepildīšanas atšķirības paraugturī.

3.2.2. Laikā izšķirtie luminiscences mērījumi

Laikā izšķirtie luminiscences mērījumi tika veikti, izmantojot nanosekunžu lāzera sistēmu, kas sastāv no pārskāņojama cietvielu impulsa lāzera *Ekspla* (modelis NT342/3UV, impulsa garums ap 4 ns, **3.4.a attēlā** – ns lāzers) ar pārskāņojamu viļņa garumu (210 nm – 2300 nm diapazons), *Andor Technology* spektrometra (SR-303i-B) un CCD kameras (DH734-18F-A3). Gaisma virzīta, izmantojot spoguļus, lēcas, vajadzības gadījumā luminiscenci no parauga uz spektrometra spraugu novadot, izmantojot optisko šķiedru.

Luminiscences spektri tika reģistrēti dažādos laika intervālos pēc lāzera impulsa beigām, tādējādi iegūstot laikā izšķirtos luminiscences spektrus – aktivatoru luminiscences spektrus, kas dažādos laika intervālos var atšķirties, ja tie saistīti ar aktivatoriem atšķirīgās apkārtnēs (šeit amorfā, kristāliskā). Iegūtie luminiscences spektri netika koriģēti uz spektrālo jutību, tas darba ietvaros nesniegtu svarīgu papildu informāciju. Shematisks izvēlēto laika intervālu attēlojums parādīts **3.4. b attēlā**. Darba ietvaros laikā izšķirtie spektri mērīti laika intervālā īsi pēc ierosinošā lāzera impulsa, lai pētītu RE jonus stiklā, un ilgāku laiku pēc ierosināšanas (10 ms vai 20 ms – 45 ms), lai pētītu RE jonu luminiscenci fluorīdu nanokristalītos. Nākamais lāzera impulss ierobežo potenciāli izmantojamos laika intervālus (lāzera atkārtosšanās frekvence – 10 Hz).



3.4. (a–b) attēls. a) mērījumos izmantotā nanosekunžu lāzera sistēma ar CCD kameru detektēšanai; b) shematisks laikā izšķirto mērījumu laika intervālu attēlojums

3.2.3. Luminiscences dzišanas mērījumi

Luminiscences dzišanas kinētiku mērījumi sniedz priekšstatu par ierosināto stāvokļu dzīves laiku un mijiedarbību starp RE joniem: koncentrācijas dzēšanu, šķērsrelaksāciju, enerģijas pārneši.

Luminiscences dzišanas kinētika tika mērīta, izmantojot sistēmu, kas ietver iepriekš minēto nanosekunžu lāzera sistēmu ar papildinājumiem. Mērījumi veikti divos veidos: 1) ar fotoelektronu daudzkārtotāju un Tektronix osciloskopu TDS 684A; 2) ar Andor iStar CCD kameru.

Pirmajā gadījumā luminiscences intensitāte tiek novadīta uz fotoelektronu daudzkārtotāju (FED) (3.4. a attēlā), un tālāk osciloskops analizē saņemtos signālus, kas tiek nolasīti un saglabāti datorā, izmantojot LabView saskarni. Iegūst luminiscences intensitāti vienā emisijas spektra joslā atkarībā no laika, t. i., joslas dzišanas līkni, sastāvošu no liela daudzuma datu punktu. Izmantojot šo sistēmu, veikti Dy³⁺, Tb³⁺ un Eu³⁺ jonu luminiscences dzišanas mērījumi.

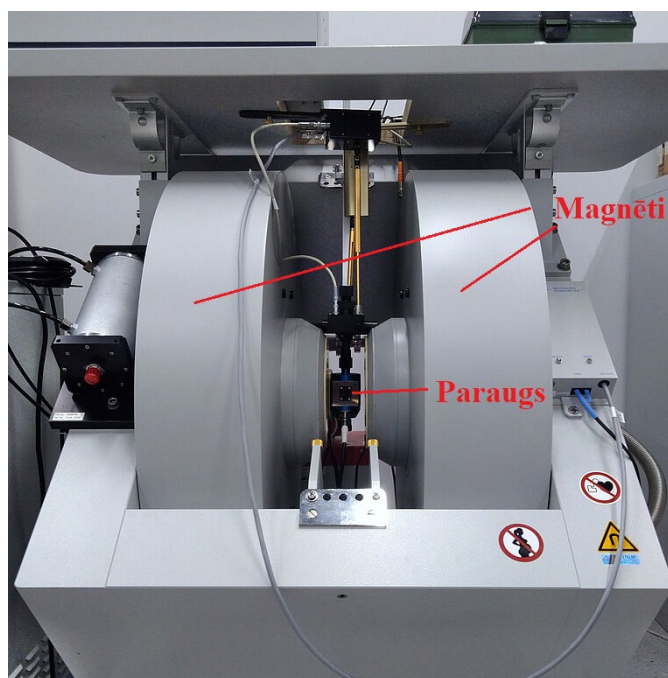
Otrajā gadījumā luminiscences dzišanas kinētika tika uzņemta, izmantojot laikā izšķirtos mērījumus, līdzīgi kā aprakstīts 3.2.2. nodaļā. Šī metode pielietota Eu²⁺ jonu luminiscences dzišanas mērījumiem. Tika izmērīti luminiscences spektri daudzos laika intervālos, pārvietojoties ar nelielu laika soli – 50 ns. Attiecīgi tika izmērīti luminiscences spektri laika intervālos 30 ns – 80 ns, 80 ns – 130 ns, 130 ns – 180 ns utt. Intervāls 30 ns pēc lāzera impulsa netika izmantots mērījumiem, lai izvairītos no CCD kameras pārsātinājuma lāzera impulsa laikā. Pēc mērījumiem, grafikā tika atlikta izvēlētās luminiscences joslas maksimuma intensitāte atkarībā no laika (intervāla), pēc apstrādes iegūstot luminiscences dzišanas kinētiku.

Pirmā metode paredz augstāku precizitāti lielāku datu punkta skaita dēļ, bet otra – ļauj apskatīt arī luminiscences spektru katrā laika intervālā.

3.3. Elektronu paramagnētiskās rezonances mērījumi

RE jonu apkārtnes analizēšanai izvēlētiem paraugiem tika veikti elektronu paramagnētiskās rezonances (EPR) spektru mērījumi. Mērījumi veikti, izmantojot divus EPR spektrometrus: *Bruker* ELEXSYS-II E500 CW-EPR (**3.5. attēls**) un RE 13-06.

EPR metodē paraugs tiek ievietots ārējā magnētiskā laukā (starp magnētiem, **3.5. attēls**) un apstarots ar mikroviļņu starojumu ar frekvenci 9,83 GHz (*Bruker* ELEXSYS-II E500) vai 9,07 GHz (RE 13-06). Magnētiskais lauks izraisa paramagnētisku aktivatoru enerģijas līmeņu Zēmana sašķelšanos, bet mikroviļņu starojuma kvantu absorbēšana izraisa pārejas starp sašķeltajiem Zēmana apakšlīmeņiem. Tiek mērīta mikroviļņu starojuma absorbcija atkarībā no magnētiskā lauka vērtības. Modulējot magnētisko lauku mazā amplitūdā, EPR spektrā tiek attēlots mikroviļņu starojuma absorbcijas pirmais atvasinājums. Iegūtie EPR signāli tiek salīdzināti ar simulācijām, kas šī darba ietvaros veiktas ar programmu *EasySpin* [108]. EPR signāliem atbilstošā magnētiskā lauka vērtība un spektra struktūra ir saistīta ar aktivatora apkārtni, ļaujot simulāciju rezultātā identificēt kubiskus, tetragonālus, trigonālus u. c. aktivatora centrus. EPR spektroskopijas metode un pētījumi oksifluorīdu stikla keramikā detalizēti aprakstīti promocijas darbā [109]. EPR metode ļauj novērtēt gan to, kādā apkārtņē (piemēram, tetragonālā, kubiskā) atrodas aktivators monokristālā vai polikristāliskā materiālā, gan arī noteikt, vai aktivatora apkārtne ir amorfa vai kristāliska un kādā veidā aktivatora lokālajā apkārtņē ir notikusi lādiņu kompensācija.



3.5. attēls. EPR spektrometrs *Bruker* ELEXSYS-II E500

Ar EPR metodi var pētīt aktivatorus, kuri ir paramagnētiski, t. i., to ārējā elektronu čaulā atrodas nekompensēts spins. Šī iemesla dēļ darbā apskatīto trīsvērtīgo RE jonu (Eu^{3+} , Dy^{3+} , Tb^{3+}) pētīšana ar EPR metodi ir apgrūtināta (Dy^{3+} un Tb^{3+} joniem – nepieciešamas ļoti zemas temperatūras) vai nav iespējama (Eu^{3+} nav paramagnētisks), tādēļ tika apskatīti tikai Eu^{2+} jonu EPR spektri. Eu^{2+} jonu spins ir $7/2$ un Eu^{2+} joni ir ļoti piemērota EPR zonde (tāpat piemēroti ir arī Gd^{3+} joni, kuri kā zonde plaši izmantoti oksifluorīdu stikla keramikas pētījumiem) [109].

3.4. Krāsu koordinātas

Paraugu izstarotās gaismas (luminiscences) krāsu iespējams raksturot ar krāsu (jeb fotometriskajām) koordinātām. Balstoties uz materiāla luminiscences spektru un cilvēka acs spektrālo jutību, krāsu koordinātas parāda, kādā krāsā novērotājs redz luminiscences gaismu.

Visbiežāk gaismas krāsu apraksta, izmantojot CIE 1931 XYZ krāsu telpu (*CIE – International Commission on Illumination*), kas tika izveidota 1931. gadā. Krāsa tiek raksturota, izmantojot divas koordinātas: x un y [68, 85, 110]. To atrašanai izmanto krāsu saskaņošanas funkcijas (saistītas ar acs spektrālo jutību) un t. s. trīs stimulu vērtības (*tristimulus values*).

Trīs stimulu vērtības X , Y , Z atrod, izmantojot formulu (parādīts gadījums X atrašanai) [68, 85, 110]:

$$X = \int_{\lambda_{min}}^{\lambda_{max}} L_{e,\Omega,\lambda}(\lambda) \bar{x} d\lambda \quad (3.3.)$$

kur $L_{e,\Omega,\lambda}(\lambda)$ – spektrālā jauda (luminiscences intensitāte) starojumam ar viļņa garumu λ , \bar{x} – krāsu saskaņošanas funkcija, vērtības atrodamas literatūrā [110].

3.3. izteiksmē lieluma \bar{x} vietā ņemot atbilstošās krāsu saskaņošanas funkcijas \bar{y} un \bar{z} , iegūst *trīs stimulu vērtības* Y , Z [68, 85, 110].

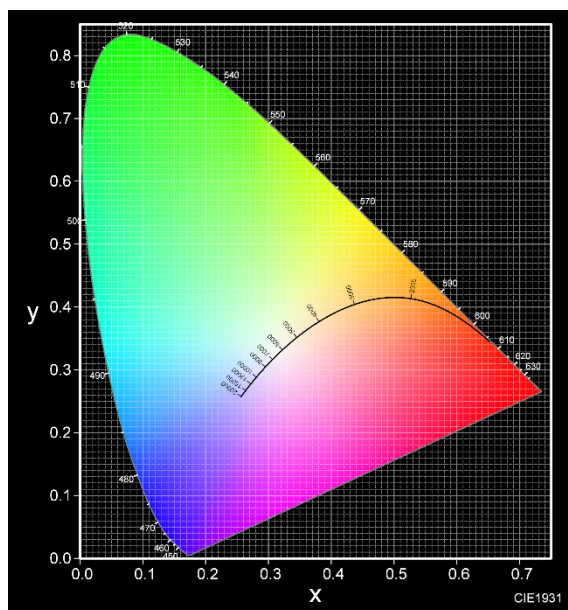
Tad no trīs stimulu vērtībām X , Y , Z atrod krāsu koordinātas x un y (3.4., 3.5.) [68, 85, 110]:

$$x = \frac{X}{X + Y + Z} \quad (3.4.)$$

$$y = \frac{Y}{X + Y + Z} \quad (3.5.)$$

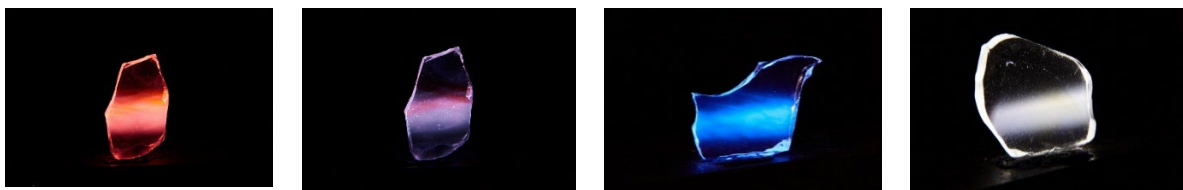
Izmantojot x , y koordinātas, iespējams atlikt punktu CIE 1931 krāsu diagrammā [111] (**3.6. attēlā**). Ideāli baltai gaismai piemīt (x, y) koordinātas $(0,33, 0,33)$, un tā atrodas diagrammas vidū.

Promocijas darba ietvaros CIE 1931 krāsu koordinātas aprēķinātas, izmantojot OSRAM SYLVANIA piedāvāto bezmaksas programmu *ColorCalculator*.



3.6. attēls. CIE 1931 XYZ krāsu koordinātu diagramma (ar atzīmētu absolūti melna ķermeņa izstarotās gaismas krāsu atkarībā no temperatūras) [111]

Darbā pētīto paraugu luminiscences krāsa ir atkarīga no ierosmes viļņa garuma. **3.7. attēlā** parādīta darbā pētīto aktivatoru (stikla paraugos) luminiscence ar dažādu ierosmes viļņa garumu (ns lāzera ierosme). Fotografiju autors ir Andris Fedotovs.



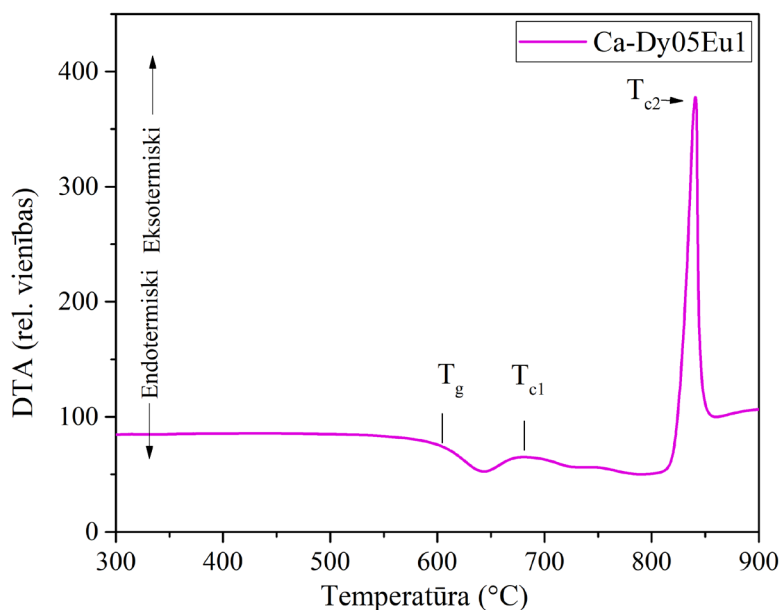
3.7. attēls. Oksifluorīdu stiklu luminiscences fotogrāfijas: a) Eu^{3+} joni ($\lambda_{\text{ier}}=320$ nm); b) Eu^{3+} un Eu^{2+} joni ($\lambda_{\text{ier}} = 350$ nm); Eu^{2+} joni ($\lambda_{\text{ier}} = 350$ nm); Tb^{3+} un Eu^{3+} joni ($\lambda_{\text{ier}} = 350$ nm)

4. Rezultāti

4.1. Ar Dy³⁺/Eu³⁺ aktivēti stikli un stikla keramika, kas satur CaF₂ nanokristalītus

4.1.1. Diferenciālā termiskā analīze (DTA)

Lai noskaidrotu, kādā temperatūrā pētāmajos stikla paraugos notiek fluorīdu fāzes kristalizācija, tika uzņemtas diferenciālās termiskās analīzes (DTA) līknes. **4.1. attēlā** parādīta parauga Ca-Dy05Eu1 DTA līkne. Raksturīgās temperatūras, pie kurām paraugā notiek termiskie procesi, apkopotas **4.1. tabulā**.



4.1. attēls. Parauga Ca-Dy05Eu1 DTA līkne un raksturīgās temperatūras

Kā redzams **4.1. attēlā** un **4.1. tabulā**, parauga stiklošanās temperatūra (T_g) ir ap 604 °C, bet divi eksotermiski maksimumi atrodas ap 680 °C un 840 °C (T_{c1} un T_{c2}). T_{c1} ir saistāma ar CaF₂ kristāliskās fāzes veidošanos paraugā, bet izteiktais maksimums pie T_{c2} – ar alumosilikātu fāzes kristalizēšanos, kas noved pie parauga caurspīdības zuduma un šajā darbā nav vēlama. Raksturīgās temperatūras ir atkarīgas no parauga karsēšanas ātruma un arī no tā sastāva un pievienoto aktivatoru koncentrācijas [16]. Šāda sastāva stiklos, pievienojot tikai 0,5 mol% Dy³⁺ jonus, raksturīgās temperatūras ir attiecīgi 597 °C, 673 °C, 814 °C [68].

4.1. tabula. Ca-Dy05Eu1 parauga raksturīgās temperatūras

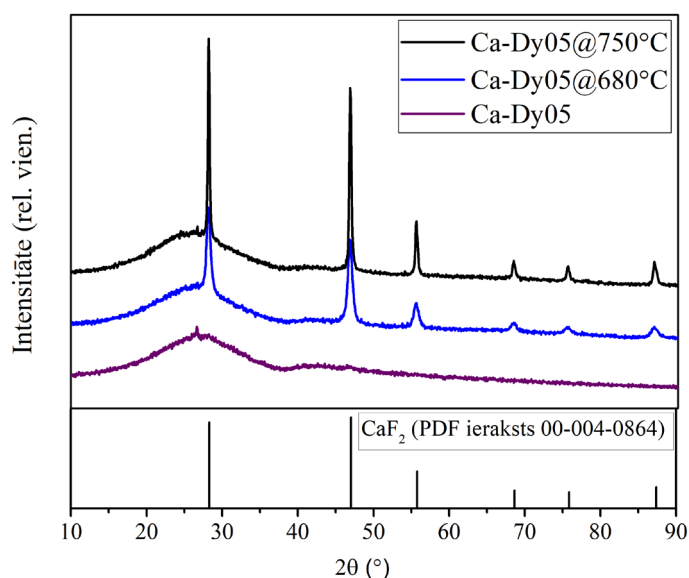
Apzīmējums	T, °C, ± 5 °C	Procesa raksturojums
T_g	604	Stiklošanās temperatūra
T_{c1}	680	CaF ₂ kristāliskās fāzes veidošanās
T_{c2}	840	Alumosilikātu fāzes veidošanās

Balstoties uz DTA datiem (**4.1. attēls, 4.1. tabula**), stikla keramikas paraugu izgatavošanai tika izvēlēta 680 °C grādu temperatūra (CaF₂ kristalizācijas temperatūra (T_{c1})), kā arī 750 °C, kur alumosilikātu kristāliskās fāzes veidošanās vēl nav sagaidāma.

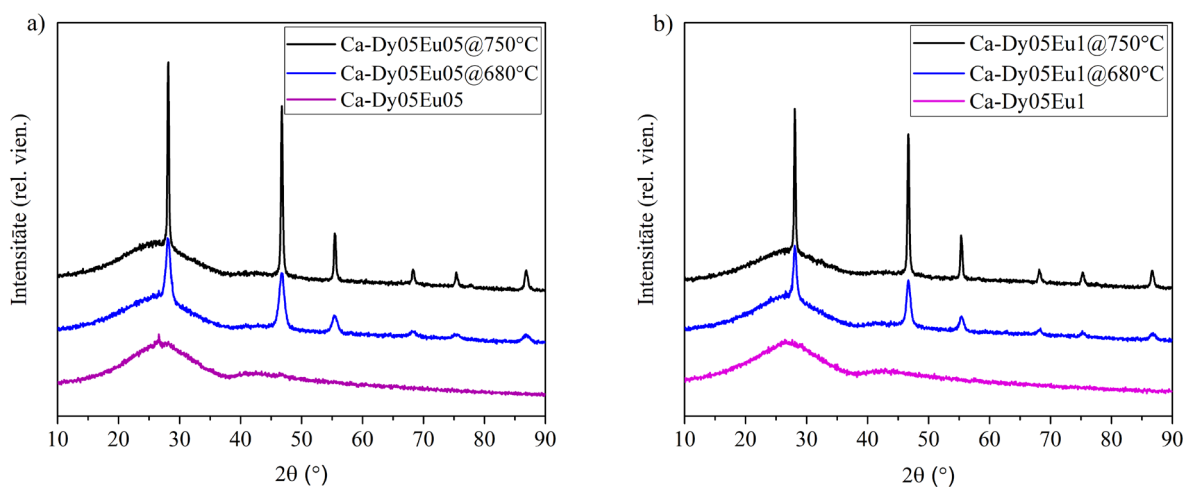
Kopsavilkums: Balstoties uz DTA datiem, CaF₂ nanokristālitus saturošu stikla keramikas paraugu izgatavošanai tika izvēlēta 680 °C un 750 °C grādu temperatūra.

4.1.2. Rentgenstaru difrakcijas analīze (XRD)

Lai noteiktu izgatavoto paraugu kristālisko struktūru un novērtētu aptuvenos stikla keramikā izveidojušos kristālitu izmērus, stikla un stikla keramikas paraugiem tika veikti rentgenstaru difrakcijas (XRD) mērījumi. Iegūtās difraktogrammas parādītas **4.2.–4.4. attēlā**.

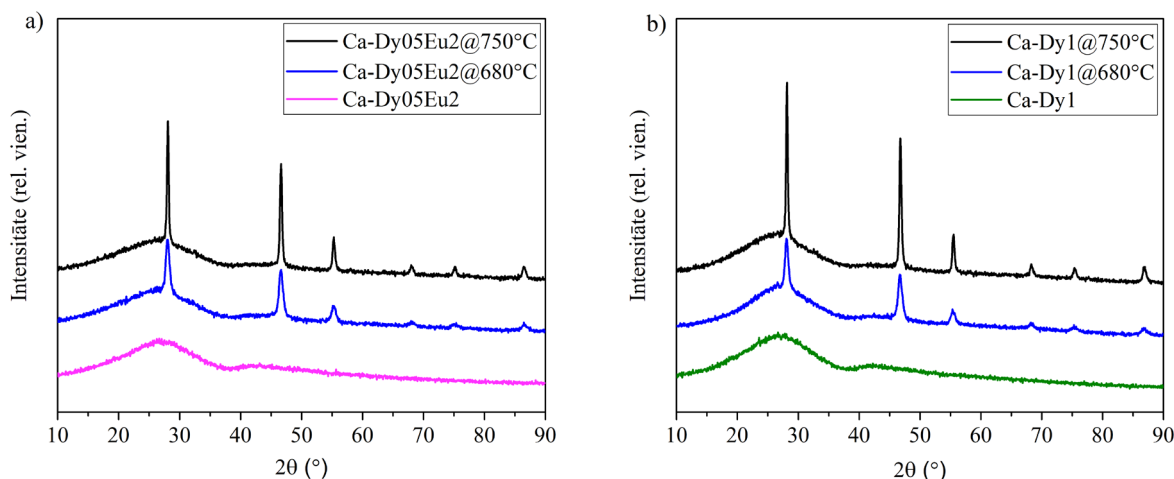


4.2. attēls. Ar Dy³⁺ joniem (0,5 mol%) aktivētu paraugu rentgendifraktogrammas un CaF₂ difrakcijas maksimumi



4.3. (a–b) attēls. Ar Dy³⁺ (0.5 mol%) un Eu³⁺ aktivētu paraugu rentgendifraktogrammas

Rentgenstaru difraktogrammas (**4.2. attēls, 4.3. (a–b) attēls, 4.4. (a–b) attēls**) apstiprina, ka visiem stikla paraugiem piemīt amorfa struktūra (tāda piemita arī paraugam Ca-Dy1Eu1, kurš šeit nav parādīts). Savukārt stikla keramikas paraugos redzami difrakcijas maksimumi atbilst CaF₂ kristāliskai fāzei (PDF ieraksts 00-004-0864). Izmantojot Šērera formulu (3.2. izteiksme 3.1.4. nodaļā “Rentgenstaru difrakcija (XRD)”), aprēķināti to izmēri, un tie apkopoti **4.2. tabulā**. Aprēķinātā kristalītu diametru kļūda novērtēta kā ±2 nm.



4.4. (a–b) attēls. Ar Dy³⁺ un Eu³⁺ aktivētu paraugu rentgendifraktogrammas

4.2. tabula. Aprēķinātie CaF₂ kristalītu izmēri (diametrs, nm, ± 2 nm)

	680 °C	750 °C
Ca-Dy05	22	65
Ca-Dy05Eu05	15	50
Ca-Dy05Eu1	16	35
Ca-Dy05Eu2	10	29
Ca-Dy1	15	48

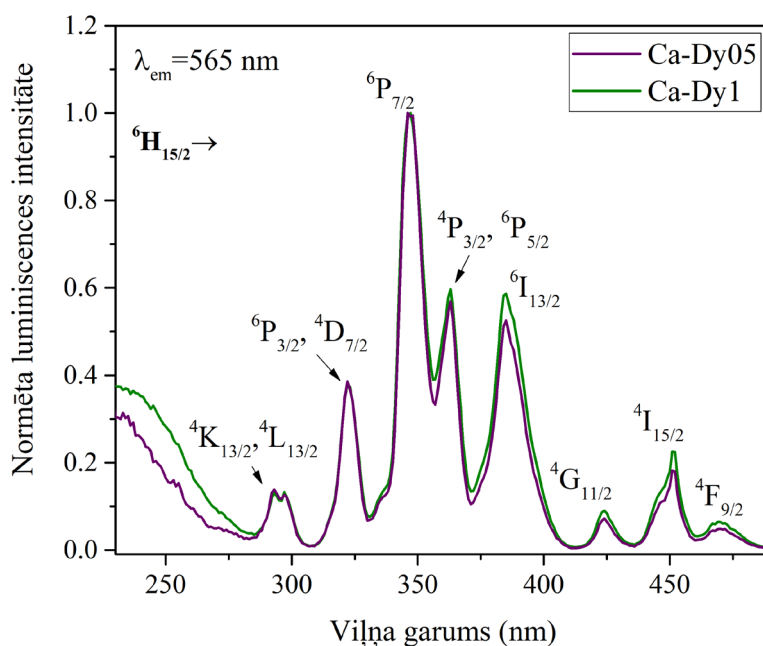
4.2. tabula parāda, ka 680 °C karsētajos paraugos izveidojušies CaF₂ nanokristalīti ar diametru 10–22 nm, bet 750 °C – 29–65 nm. Tātad, karsējot 750 °C, kristalītu izmērs ir vidēji apmēram trīs reizes lielāks nekā 680 °C. Papildus tika novērots, ka pie augstākas karsēšanas temperatūras (ap 800 °C) jau izveidojušies alumosilikātu kristalīti un paraugs vairs nav caurspīdīgs. Tā kā pētījuma mērķis ir analizēt stikla keramiku ar fluorīdu nanokristalītiem, paraugi, kuri satur alumosilikātu kristāliskās fāzes, promocijas darbā netiek apskatīti.

Kopsavilkums: 680 °C karsētajos paraugos izveidojušies CaF₂ nanokristalīti ar diametru 10–22 nm, bet 750 °C – 29–65 nm, tātad, karsējot augstākā temperatūrā, izveidojušies lielāka izmēra CaF₂ nanokristalīti.

4.1.2. Luminiscence stiklā

4.1.2.1. Ierosmes spektri

Lai izdarītu secinājumus par to, ar kādiem ierosmes viļņa garumiem iespējams vislabāk ierosināt Dy^{3+} un Eu^{3+} jonu luminiscenci stikla paraugos, tika uzņemti šo jonu luminiscences ierosmes spektri. **4.5. attēlā** parādīti ierosmes spektri stikla paraugiem, kas aktivēti ar Dy^{3+} joniem. Ierosmes spektri uzņemti nevis Dy^{3+} luminiscences joslu maksimumā (575 nm), bet 565 nm, lai izvairītos no Eu^{3+} jonu luminiscences joslu ietekmes (kā būs redzams nākamajās nodaļās, Eu^{3+} jonu luminiscences joslas novērojamas arī spektrālajā apgabalā 572 nm – 600 nm).



4.5. attēls. Normēti Dy^{3+} jonu luminiscences ierosmes spektri ar Dy^{3+} aktivētos stikla paraugos ($\lambda_{em} = 565$ nm)

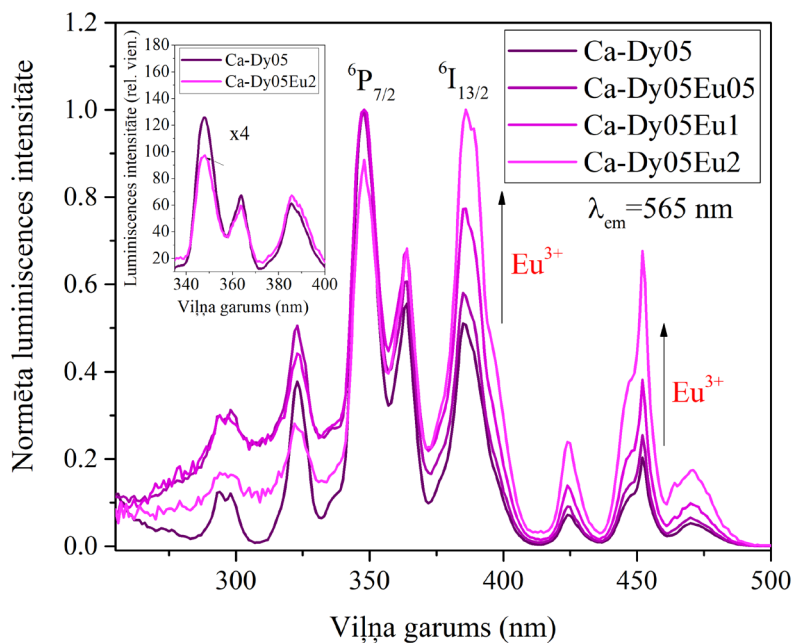
4.5. attēlā redzamās Dy^{3+} jonu ierosmes pārejas un tām atbilstošie ierosmes viļņa garumi parādīti **4.3. tabulā**.

4.3. tabula. Dy^{3+} jonu ierosmes pārejas (no pamatstāvokļa ${}^6H_{15/2}$) [68, 82, 104, 112]

Pozīcija (nm)	Elektroniskā pāreja (no ${}^6H_{15/2}$)
322	${}^6P_{3/2}, {}^4D_{7/2}$
347	${}^6P_{7/2}$
364	${}^4P_{3/2}, {}^6P_{5/2}$
385	${}^4I_{13/2}$
425	${}^4G_{11/2}$
453	${}^4I_{15/2}$
470	${}^4F_{9/2}$

Visintensīvāk Dy^{3+} jonus iespējams ierosināt ar UV ierosmi (347 nm – 350 nm, ${}^6H_{15/2} \rightarrow {}^6P_{7/2}$), bet redzamās gaismas diapazonā – ar 453 nm (${}^6H_{15/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$). Turpmākiem pētījumiem izvēlēti 350 nm un 453 nm ierosmes viļņa garumi.

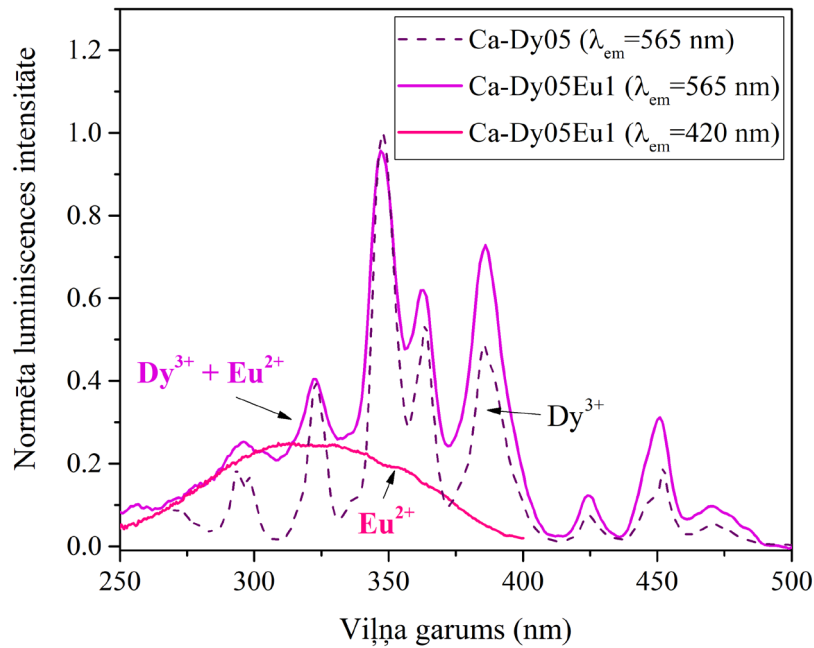
4.6. attēlā parādīti normēti Dy^{3+} jonu luminiscences ierosmes spektri ar Dy^{3+} un Eu^{3+} joniem aktivētos stikla paraugos.



4.6. attēls. Normēti Dy^{3+} jonu luminiscences ierosmes spektri ar Dy^{3+} un Eu^{3+} aktivētos stikla paraugos ar atšķirīgu Eu^{3+} koncentrāciju ($\lambda_{em} = 565$ nm)

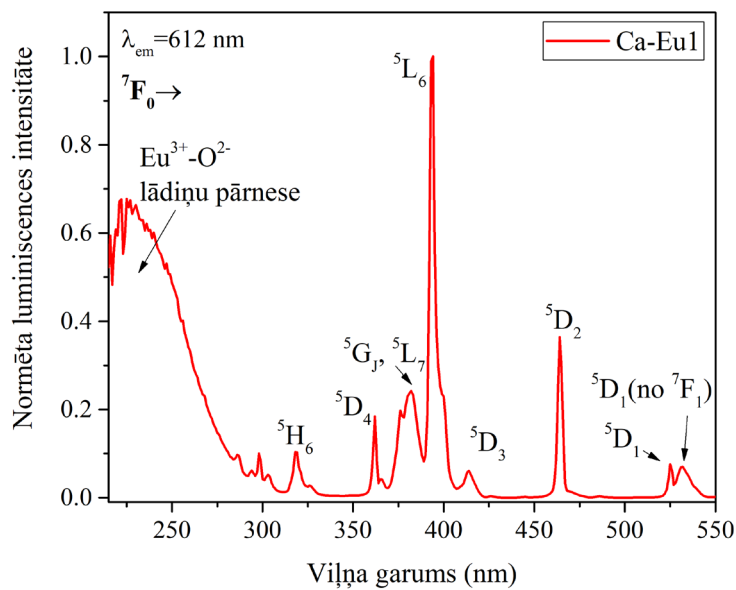
4.6. attēlā redzams, ka Eu^{3+} jonu pievienošana ietekmē Dy^{3+} jonu ierosmes joslu savstarpējo relatīvo intensitāti. Ievietotajā attēlā parādīta Ca-Dy05 un Ca-Dy05Eu2 stikla paraugu salīdzinošā intensitāte (t. i., mērījumi veikti vienādos apstākļos saberztiem pulverveida paraugiem, un to luminiscences intensitāte ir salīdzināma) 340 nm – 400 nm diapazonā. Ievietotajā attēlā redzams, ka visizteiktākā ierosmes izmaiņa notiek 350 nm pārejai (${}^6H_{15/2} \rightarrow {}^6P_{7/2}$), kur, pievienojot Eu^{3+} jonus, Dy^{3+} jonu ierosmes joslas intensitāte samazinās. Kā arī 240 nm – 370 nm diapazonā redzams pacēlums ar Eu^{3+} joniem aktivētos paraugos. Šis pacēlums saistīts ar Eu^{2+} jonu klātbūtni un ierosināšanu paraugos. **4.7. attēlā** parādīts Dy^{3+} un Eu^{2+} jonu ierosmes spektru salīdzinājums normētā veidā.

4.7. attēlā redzams, ka Eu^{2+} jonu ierosmes spektrs ($\lambda_{em} = 420$ nm) labi apraksta Dy^{3+} jonu ierosmes spektrā redzamo pacēlumu. Eu^{2+} jonu luminiscences īpašības tiks apskatītas turpmākajās nodaļās.



4.7. attēls. Dy^{3+} un Eu^{2+} jonu ierosmes spektru salīdzinājums

4.8. attēlā parādīts Eu^{3+} jonu ierosmes spektrs Ca-Eu1 stiklā. 4.4. tabulā parādītas Eu^{3+} jonu ierosmes pārejas.

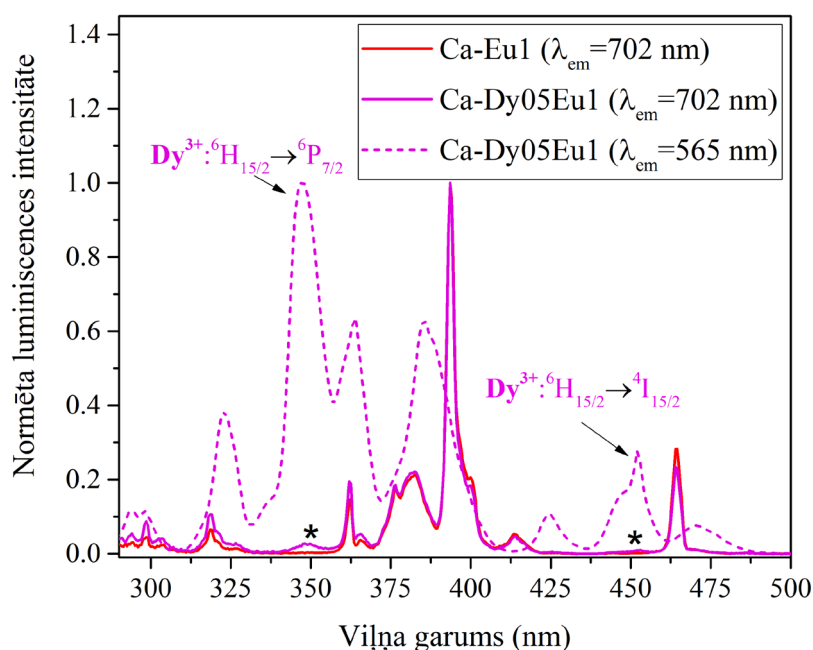


4.8. attēls. Eu^{3+} jonu ierosmes spektrs ar 1 mol% Eu^{3+} aktivētā stikla paraugā Ca-Eu1 ($\lambda_{em} = 612$ nm)

4.4. tabula. Eu³⁺ jonu ierosmes pārejas stikla paraugos [10, 12, 58, 60, 84]

Pozīcija (nm)	Elektroniskā pāreja (no pamatlīmeņa ⁷ F ₀)
318	⁵ H ₆
361	⁵ D ₄
376	⁵ G _J , ⁵ L _J
393	⁵ L ₆
414	⁵ D ₃
464	⁵ D ₂
525	⁵ D ₁
533	(no ⁷ F ₁) ⁵ D ₁

4.8. attēlā un **4.4. tabulā** redzams, ka intensīvākās Eu³⁺ jonu ierosmes joslas ir pie 393 nm (⁷F₀→⁵L₆) un 464 nm (⁷F₀→⁵D₂). Tomēr 612 nm emisijas diapazonā ir novērojams arī Dy³⁺ luminiscences joslas plecs (tiks apskatīts nākamajās nodaļās), tādēļ diaktivētos paraugos papildus tika uzņemti ierosmes spektri arī Eu³⁺ luminiscences joslai pie 702 nm, kur Dy³⁺ jonu luminiscence nav sagaidāma. Ar Eu³⁺ un Dy³⁺ aktivētu paraugu ierosmes spektri ($\lambda_{em} = 702$ nm) parādīti **4.9. attēlā**.

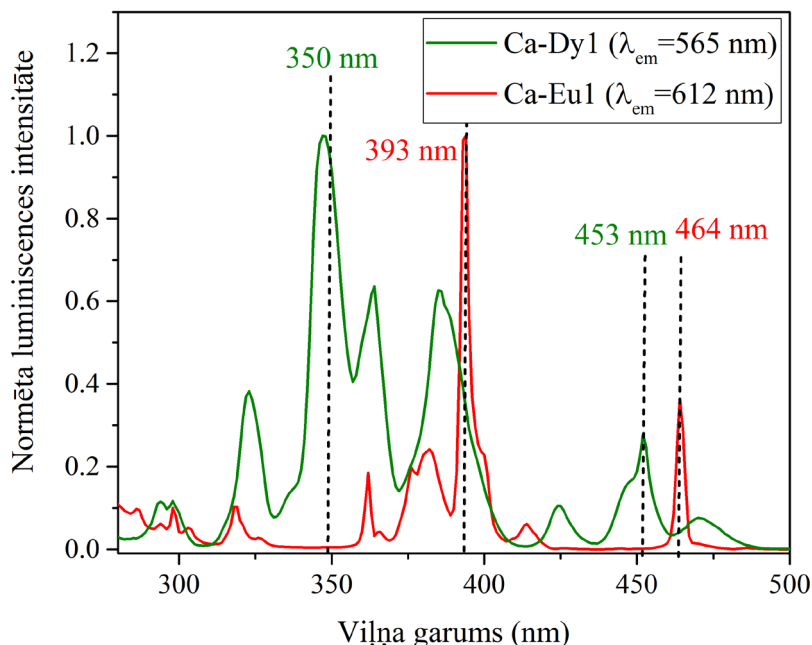


4.9. attēls. Normēti Eu³⁺ jonu luminiscences ierosmes spektri tikai ar Eu³⁺ un ar Dy³⁺/Eu³⁺ diaktivētos stikla paraugos ($\lambda_{em} = 702$ nm). Salīdzinājumam (ar raustītu līniju) – Dy³⁺ jonu ierosmes spektrs ($\lambda_{em} = 565$ nm)

4.9. attēlā redzams, ka diaktivētos paraugos Eu³⁺ ierosmes spektrā parādās ierosmes joslas ap 350 nm un 453 nm (atzīmētas ar *), kuras nav novērojamas tikai ar Eu³⁺ joniem aktivētā paraugā. Šīs joslas atbilst Dy³⁺ joniem raksturīgajiem ierosmes maksimumiem (**4.6. attēls**). Dy³⁺

jonu ierosmes joslu klātbūtne Eu^{3+} jonu ierosmes spektrā norāda uz enerģijas pārneši no Dy^{3+} uz Eu^{3+} joniem [68, 80].

4.10. attēlā parādīti normēti Dy^{3+} un Eu^{3+} jonu ierosmes spektri vienaktivētos paraugos un turpmākiem pētījumiem izvēlētie ierosmes viļņa garumi. Turpmākos pētījumos tika apskatīta Dy^{3+} jonu luminiscence ar 350 nm un 453 nm ierosmi un Eu^{3+} jonu luminiscence ar 393 nm un 464 nm ierosmi.

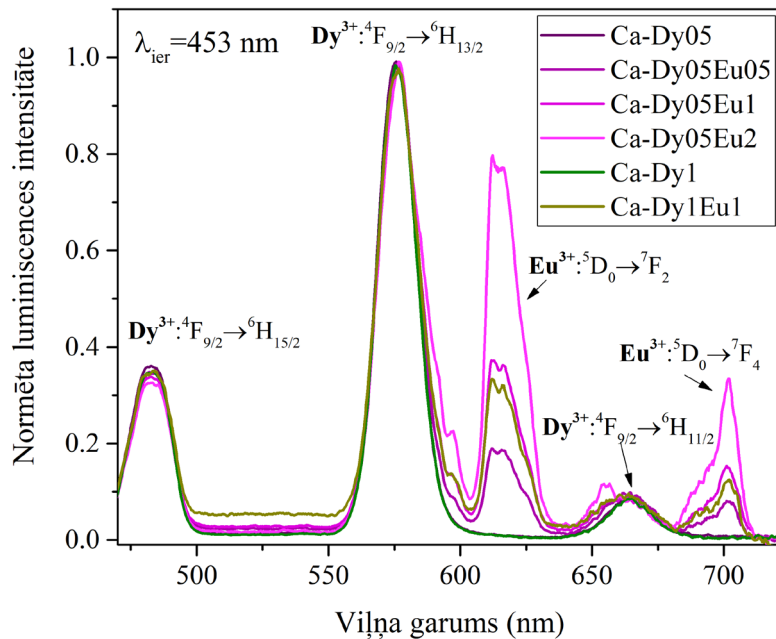


4.10. attēls. Normēti Dy^{3+} un Eu^{3+} jonu ierosmes spektri vienaktivētos paraugos ar 1 mol%

Kopsavilkums: Pētītajos $\text{Dy}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ saturošos stikla paraugos Dy^{3+} jonus visefektīvāk iespējams ierosināt ar ~350 nm un 453 nm, Eu^{3+} jonus ar 393 nm un 464 nm, kā arī novērots Eu^{2+} jonu ierosmes spektrs ar maksimumu ap 330 nm. Eu^{3+} ierosmes spektrā novērotas arī Dy^{3+} jonu ierosmes pārejas, kas norāda uz enerģijas pārneši no Dy^{3+} uz Eu^{3+} joniem.

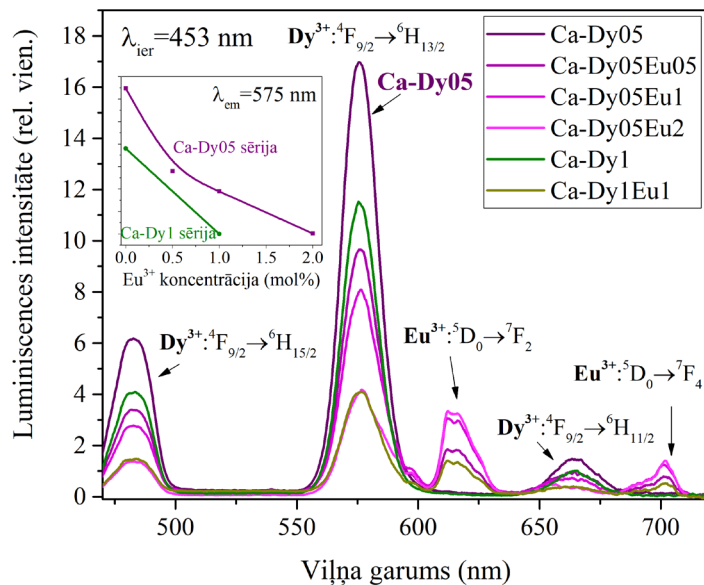
4.1.3.2. Luminiscences spektri

4.11. attēlā parādīti pēc maksimuma normēti ar Dy^{3+} vai Eu^{3+} joniem aktivētu un diaktivētu stiklu luminiscences spektri ar 453 nm ierosmi (piemērots viļņa garums Dy^{3+} jonu ierosināšanai). Visos paraugos intensīvākā ir Dy^{3+} jonu emisijas josla ar maksimumu ap 575 nm (${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{13/2}$). Redzamas arī Dy^{3+} jonu luminiscences joslas pie 480 nm (${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{15/2}$) un 660 nm (${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{11/2}$). Diaktivētos paraugos redzama arī Eu^{3+} jonu luminiscence ar maksimumu pie 612 nm (${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$). Tās relatīvā intensitāte pret Dy^{3+} jonu emisijas joslām pieaug proporcionāli pievienotajai Eu^{3+} jonu koncentrācijai.



4.11. attēls. Normēti ar Dy³⁺ un Eu³⁺ joniem aktivētu stiklu luminiscences spektri ($\lambda_{ier} = 453$ nm)

4.12. attēlā parādīti šo paraugu luminiscences spektri salīdzinošā intensitātē. Mērījumu veikšanai paraugi tika saberzti un iepildīti metāla čaulītēs, lai būtu iespējams veikt luminiscences intensitātes salīdzinājumu dažādiem paraugiem. Mērījumu kļūda – 10 % no intensitātes.

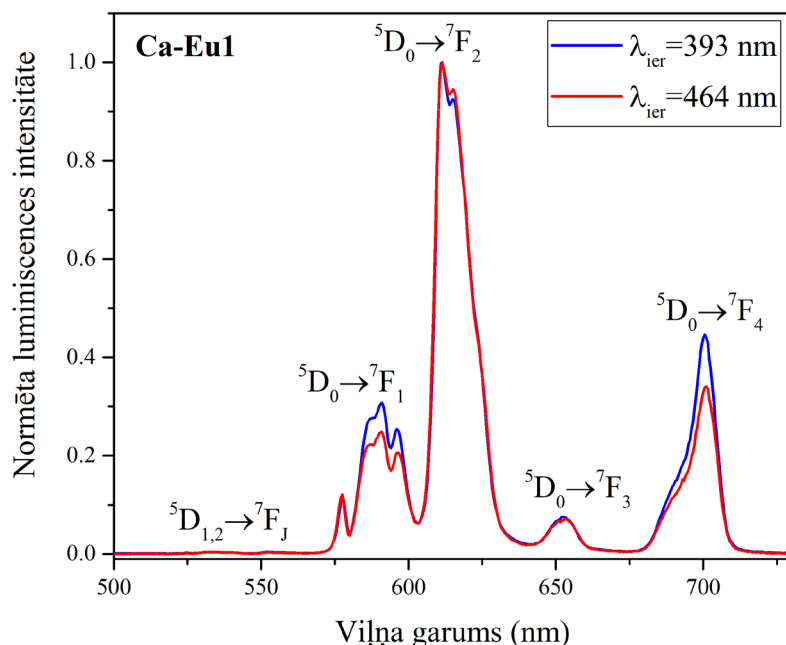


4.12. attēls. Ar Dy³⁺ un Eu³⁺ joniem aktivētu stiklu luminiscences spektri ($\lambda_{ier} = 453$ nm). Ievietotajā attēlā: Dy³⁺ jonu maksimālā luminiscences intensitāte ($\lambda_{em} = 575$ nm) atkarībā no RE jonu koncentrācijas

4.12. attēlā redzams, ka visintensīvākā Dy³⁺ jonu luminiscence ir paraugā ar 0,5 mol% Dy³⁺. Paraugā ar 1 mol% Dy³⁺ luminiscences intensitāte ir apmēram par trešdaļu zemāka. Luminiscences intensitātes samazināšanās paraugos ar augstāku Dy³⁺ koncentrāciju varētu būt skaidrojama ar šķērsrelaksāciju no ⁴F_{9/2} līmeņa starp tuvu esošiem Dy³⁺ joniem (skat. 2.3.4. nodaļu “Dy³⁺ jonu luminiscences īpašības”) [68, 71, 80, 104, 112]. Šī procesa rezultātā daļa ierosināto elektronu atgriežas pamatstāvoklī nevis starojuma pārejas ceļā, bet bezizstarojuma ceļā, relaksējot uz zemāku enerģijas līmeni. Tāpat redzama ievērojama Dy³⁺ luminiscences intensitātes samazināšanās, ja paraugiem pievienoti Eu³⁺ joni. Dy³⁺ jonu luminiscences intensitātes samazināšanās diaktivētos paraugos saistīta ar enerģijas pānesi no Dy³⁺ uz Eu³⁺ joniem, kura tiks apskatīta vēlāk [68, 104].

Ar 350 nm ierosmi paraugos tika novērota līdzīga aina, taču Dy³⁺ jonu luminiscences intensitātes samazināšanās, pievienojot Eu³⁺ jonus, bija mazāk izteikta.

4.13. attēlā parādīti normēti Eu³⁺ jonu luminiscences spektri paraugā Ca-Eu1, ierosinot ar 393 nm un 464 nm, kas efektīvi ierosina Eu³⁺ jonu luminiscenci. Arī diaktivētos stikla paraugos ar šo ierosmi dominē Eu³⁺ jonu luminiscences joslas, bet Dy³⁺ jonu raksturīgās joslas netiek novērotas.

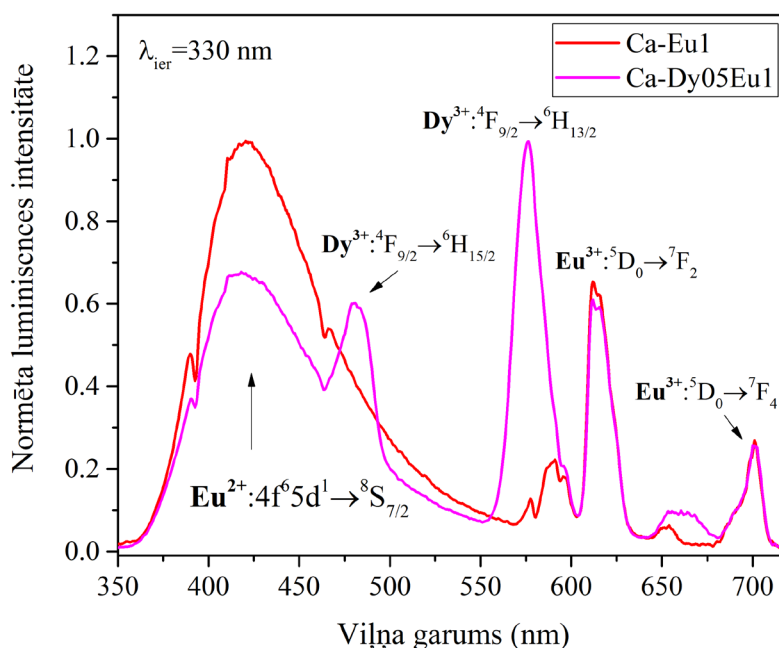


4.13. attēls. Normēti parauga Ca-Eu1 luminiscences spektri ar 393 nm un 464 nm ierosmi

Eu³⁺ luminiscences spektrā stiklā (**4.13. attēls**) dominē emisijas pāreja pie 612 nm (⁵D₀→⁷F₂), kas ir elektriskā dipola (ED) pāreja un ir hipersensitīva pāreja [53, 60]. ⁵D₀→⁷F₂ pāreja ir dominējošā materiālos bez inversijas centra, kā tas sagaidāms amorfos stikla paraugos [53, 59, 60, 99, 113].

4.14. attēlā parādīta eiropija jonus saturošu paraugu luminiscence ar 330 nm ierosmi. Redzama plata luminiscences josla spektra zilajā-zaļajā diapazonā (~350 nm – 580 nm) ar maksimumu ap 420 nm, kura atbilst Eu²⁺ jonu luminiscences pārejai 4f⁶5d¹→⁸S_{7/2} oksifluorīdu stiklā un daļēji pārklājas ar Dy³⁺ un Eu³⁺ luminiscences joslām [47, 48, 50, 51, 53, 85]. 330 nm ir efektīvākais ierosmes viļņa garums Eu²⁺ jonu ierosināšanai pētāmajos oksifluorīdu stiklos, kā redzams no **4.7. attēla**, literatūrā attēlots ierosmes diapazons 310–350 nm [48, 50, 51]. Tomēr Eu²⁺

jonu luminiscences josla ir mazāk intensīva, salīdzinot ar Eu^{3+} un Dy^{3+} luminiscences joslām. Ar redzamās gaismas ierosmi ($\lambda_{\text{ier}} > 400 \text{ nm}$) Eu^{2+} jonu luminiscenci oksifluorīdu stiklos nav iespējams efektīvi ierosināt.



4.14. attēls. Eiropija jonus saturošu stikla paraugu luminiscence ($\lambda_{\text{ier}} = 330 \text{ nm}$)

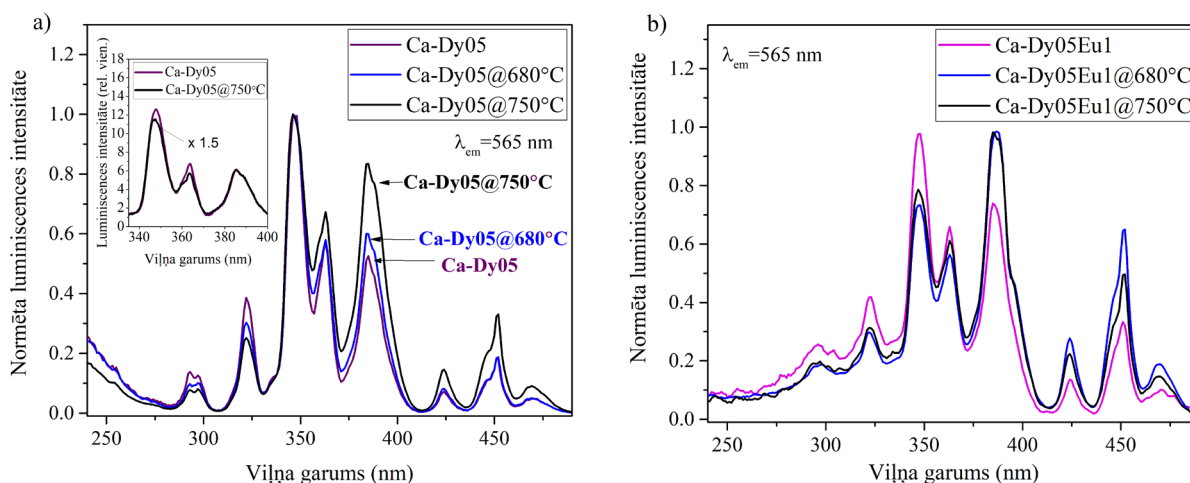
Eu^{2+} jonu luminiscences dzišanas īpašības un iespējamā koncentrācija pētāmajos paraugos tiks apskatīta turpmākajās nodaļās.

Kopsavilkums: Stiklos atkarībā no ierosmes viļņa garuma intensīvākā ir Dy^{3+} jonu emisijas pāreja ar maksimumu 575 nm ($^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{13/2}$) vai Eu^{3+} jonu pāreja pie 612 nm ($^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, ED pāreja), kā tas sagaidāms pozīcijās ar amorfu apkārtni bez inversijas centra. Visintensīvākā Dy^{3+} jonu luminiscence ar 453 nm ierosmi ir stikla paraugā ar 0,5 mol% Dy^{3+} joniem, bet stiklā ar 1 mol% Dy^{3+} un ar $\text{Dy}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ joniem diaktivētos stikla paraugos tā ir zemāka, kas saistīts ar šķērsrelaksāciju starp Dy^{3+} joniem un enerģijas pārneši no Dy^{3+} uz Eu^{3+} joniem. Gan ar Eu^{3+} aktivētos, gan ar $\text{Dy}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ diaktivētos stiklos novērota Eu^{2+} jonu luminiscences josla ($4f^65d^1 \rightarrow ^8S_{7/2}$) ar maksimumu ap 425 nm, kas norāda uz daļēju Eu^{3+} jonu reducēšanos uz Eu^{2+} joniem stikla izgatavošanas laikā.

4.1.3. Luminiscence stikla keramikā

4.1.4.1. Ierosmes spektri

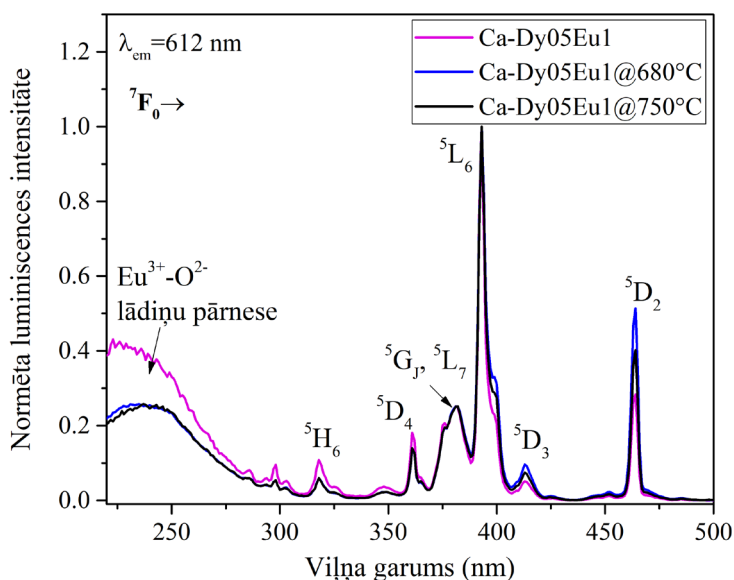
4.15. (a–b) attēlā parādīti pēc maksimuma normēti Dy^{3+} jonu ierosmes spektri a) tikai ar Dy^{3+} un b) ar $\text{Dy}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ aktivētos stikla keramikas paraugos ar 0,5 mol% Dy^{3+} . Redzams, ka stikla un stikla keramikas paraugos relatīvā ierosmes joslu intensitāšu attiecība ir mazliet atšķirīga. Līdzīga aina tika novērota paraugā ar 1 mol% Dy^{3+} .



4.15. (a–b) attēls. Normēti Dy³⁺ jonu luminiscences ierosmes spektri stiklā un stikla keramikā ar (a) 0,5 mol% Dy³⁺ joniem, (b) 0,5 mol% Dy³⁺ un 1 mol% Eu³⁺ joniem ($\lambda_{em} = 565 \text{ nm}$)

Tikai ar Dy³⁺ aktivētos stikla un stikla keramikas paraugos Dy³⁺ jonus visefektīvāk iespējams ierosināt ar 350 nm starojumu (**4.15. a attēls**). Ievietotajā attēlā redzams, ka stikla keramikā 350 nm ierosmes joslas intensitāte, salīdzinot ar stiklu, ir samazinājusies mazliet vairāk nekā citu ierosmes joslu intensitāte. Stikla paraugā ar 0,5 mol% Dy³⁺ un 1 mol% Eu³⁺ intensīvākā ierosināšana iespējama ar 350 nm, bet stikla keramikas paraugos – ar 377 nm (**4.15. b attēls**). Diaktivētos paraugos novērojama Dy³⁺ ierosmes intensitātes relatīva samazināšanās UV daļā (240 nm – 400 nm), salīdzinot ar stikla paraugu (**4.15. b attēls**). Tas varētu būt skaidrojams ar efektīvākiem šķērsrelaksācijas un bezizstarojuma procesiem stikla keramikas paraugos, ierosinot uz augstākiem enerģijas līmeņiem.

4.16. attēlā redzami Eu³⁺ jonu ierosmes spektri diaktivētos Ca-Dy05Eu1 sērijas paraugos.



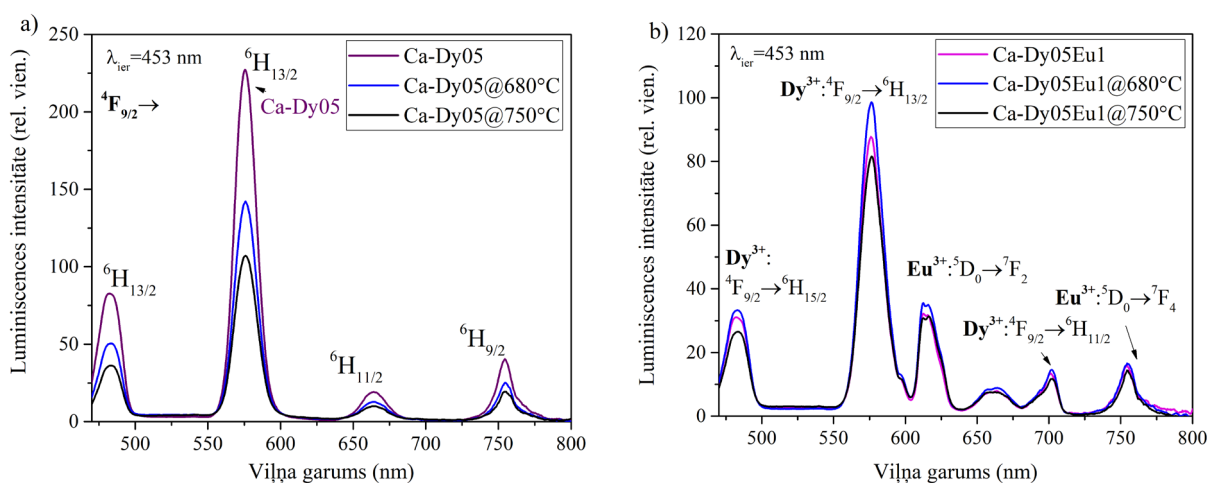
4.16. attēls. Normēti Eu³⁺ jonu luminiscences ierosmes spektri diaktivētos Ca-Dy05Eu1 sērijas stikla un stikla keramikas paraugos ($\lambda_{em} = 612 \text{ nm}$)

Ierosmes maksimumu pie 394 nm (${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$) un 464 nm (${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$) relatīvā attiecība (**4.16. attēls**) no stikla uz stikla keramikas paraugiem mazliet mainās – stikla keramikas paraugos relatīvi nedaudz pieaugusi ierosmes joslas pie 464 nm intensitāte. Spektrālajā apgabalā 230 nm – 300 nm novērojama plata ierosmes josla, kura ir saistīta ar Eu-O lādiņu pārnesei paraugos [60]. Tās klātbūtne norāda uz Eu-O saitēm paraugā. Stikla keramikā Eu^{3+} joniem, kuri iegājuši CaF_2 nanokristalītos un aizvietojuši Ca^{2+} jonus, jāveido saites ar F^- joniem. Lādiņu pārnese zonas klātbūtne (lai arī tā ir ar ievērojami zemāku relatīvo intensitāti nekā stiklos) Eu^{3+} ierosmes spektrā stikla keramikā norāda, ka daļa Eu^{3+} jonu tomēr atrodas stiklā un veido Eu-O saites, kā arī CaF_2 nanokristalītos iespējami defekti, kad F^- jonu aizvieto O^{2-} jons, visbiežāk [111] virzienā [60, 100].

Kopsavilkums: Stikla keramikā Dy^{3+} un Eu^{3+} jonu ierosmes spektros joslu relatīvā intensitāte nedaudz izmainījusies, salīdzinot ar stikliem, kas norāda uz RE jonu apkārtnes izmaiņu termiskās apstrādes rezultātā. Diaktivētos stiklos un stikla keramikā Eu^{3+} jonu ierosmes spektros novērotas arī Dy^{3+} jonu ierosmes joslas, kas norāda uz enerģijas pārnesei no Dy^{3+} uz Eu^{3+} joniem.

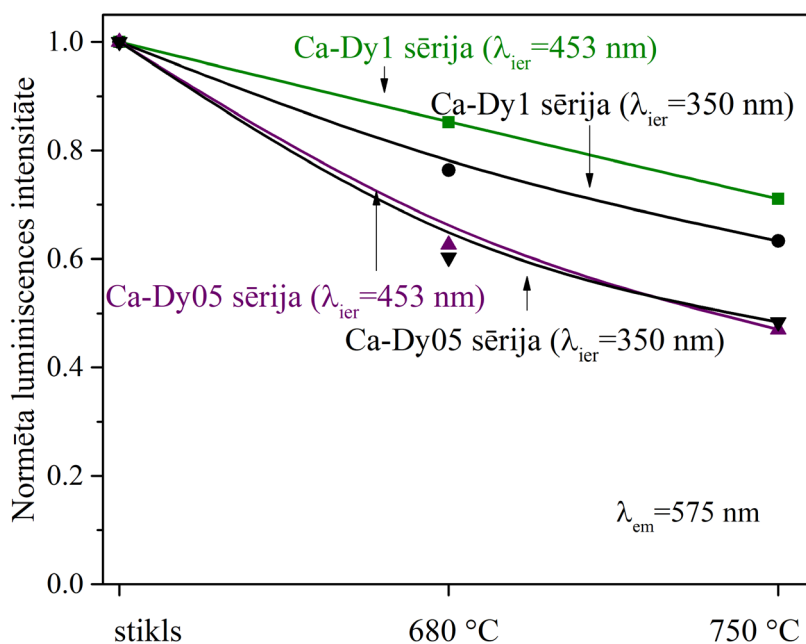
4.1.4.2. Luminiscences spektri

4.17. (a–b) attēlā parādīti ar Dy^{3+} un $\text{Dy}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ aktivētu paraugu luminiscences spektri salīdzinošā intensitātē ($\lambda_{\text{ier}} = 453 \text{ nm}$), mērīti saberztiem stikla paraugiem. Tikai ar Dy^{3+} joniem aktivētas sērijas stikla keramikas paraugos (**4.17. a attēls**) vērojama izteikta Dy^{3+} jonu luminiscences intensitātes samazināšanās, salīdzinot ar stiklu. Intensitātes samazināšanās korelē ar CaF_2 nanokristalītu izmēru (skat. **4.2. tabulu**) palielināšanos – stikla keramikas paraugos ar lielāka izmēra nanokristalītiem Dy^{3+} luminiscences intensitāte ir zemāka. Diaktivētos paraugos (**4.17. b attēls**) Dy^{3+} jonu luminiscences intensitāte stikla keramikā samazinās nedaudz (kļūdas ietvaros gandrīz sakrīt), tāpat arī Eu^{3+} jonu luminiscences intensitāte. Līdzīga aina tika novērota ar 350 nm ierosmi.



4.17. (a–b) attēls. Luminiscences spektri salīdzinošā intensitātē ar a) Dy^{3+} joniem (0,5 mol%) un b) ar Dy^{3+} (0,5 mol%) un Eu^{3+} (1 mol%) aktivētos stikla keramikas paraugos; ($\lambda_{\text{ier}} = 453 \text{ nm}$)

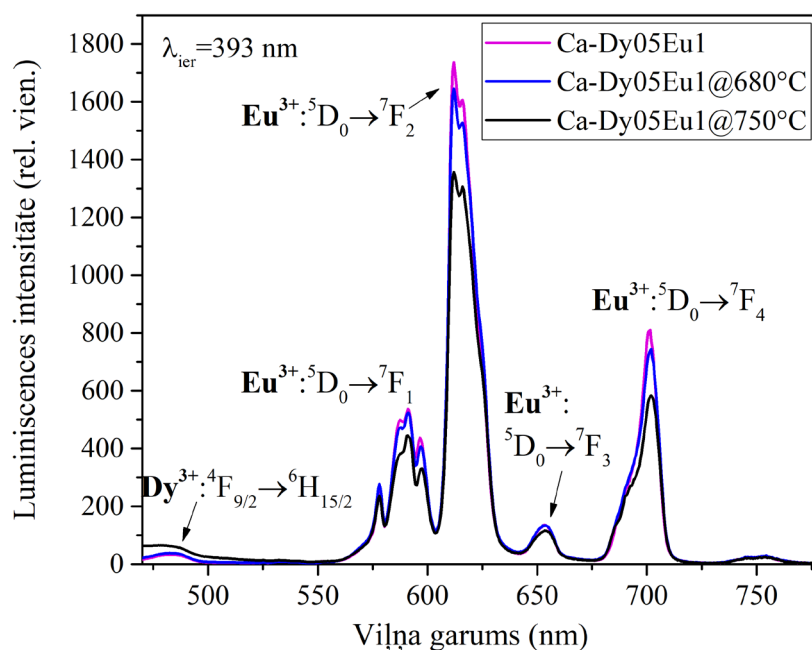
Dy³⁺ jonu luminiscences intensitātes atkarība no apstrādes temperatūras ar Dy³⁺ joniem aktivētos paraugos (ar 350 nm un 453 nm ierosmi) parādīta **4.18. attēlā** (kļūda 10 % no katra datu punkta intensitātes). Ca-Dy1 paraugu sērijā tika novērota izteikta atšķirība starp 350 nm un 453 nm ierosmi, bet Ca-Dy05 paraugu sērijā Dy³⁺ jonu intensitātes attiecība stiklā un stikla keramikā ar 350 nm un 453 nm ierosmi ir līdzīga. Tas saistāms ar efektīvākiem šķērsrelaksācijas procesiem paraugos ar augstāku (t. i., 1 mol%) Dy³⁺ jonu koncentrāciju. Ar 453 nm ierosmi elektroni tiek ierosināti uz zemākiem enerģijas līmeņiem nekā ar 350 nm, līdz ar to, pastāv mazāks skaits enerģijas līmeņu, kuri var iesaistīties šķērsrelaksācijas un bezizstarojuma procesos.



4.18. attēls. Dy³⁺ jonu maksimālā intensitāte ($\lambda_{em} = 575$ nm) paraugu sērijās Ca-Dy05 un Ca-Dy1

Diaktivētos paraugos Dy³⁺ intensitātes atšķirība starp stikla un stikla keramikas paraugiem ir mazāka (**4.17. b attēls**), nekā tikai ar Dy³⁺ aktivētos (**4.17. a attēls**, **4.18. attēls**). Tas varētu būt skaidrojams ar faktu, ka Eu³⁺ (vispārīgā gadījumā – trīsvērtīgu RE jonu) jonu klātbūtne kavē Dy³⁺ jonu klasteru veidošanos un tādējādi samazina Dy³⁺ jonu šķērsrelaksācijas procesu efektivitāti [23]. Diaktivētos stikla keramikas paraugos Dy³⁺ un Eu³⁺ joni konkurē par ieiešanu CaF₂ nanokristalītos un, Eu³⁺ joniem aizstājot Ca²⁺ jonus, attālums starp CaF₂ blakus esošiem Dy³⁺ joniem būs lielāks nekā tad, ja visi aizvietojošie joni būtu Dy³⁺.

4.19. attēlā parādīta paraugu sērijas Ca-Dy05Eu1 luminiscence ar 393 nm ierosmi. Redzams, ka galvenokārt novērojama Eu³⁺ jonu luminiscence, Dy³⁺ jonu luminiscences intensitāte ir neliela. Eu³⁺ jonu luminiscences spektra forma stikla keramikā neizmainās, salīdzinot ar stiklu.



4.19. attēls. Normēti Eu^{3+} jonu luminiscences spektri diaktivētos Ca-Dy05Eu1 sērijas stikla un stikla keramikas paraugos ($\lambda_{\text{ier}} = 393 \text{ nm}$)

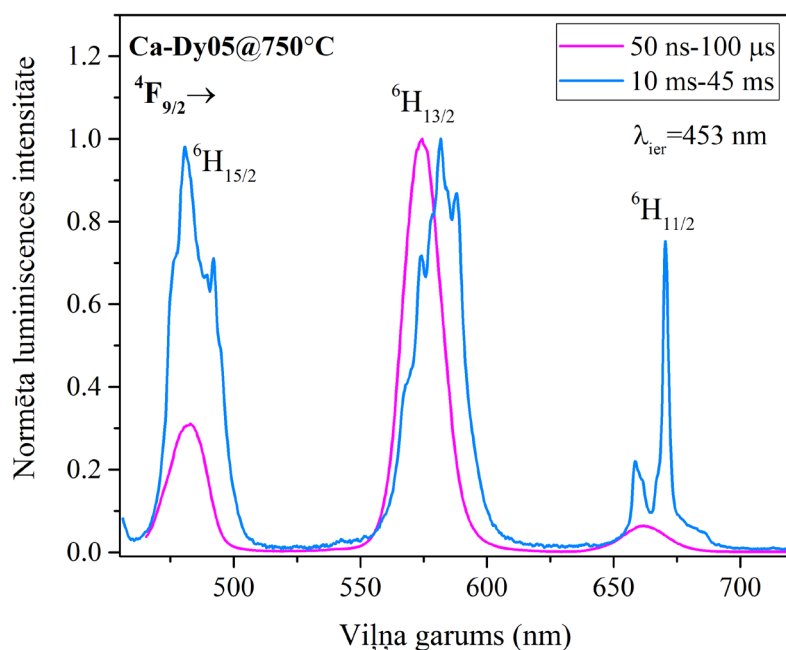
Kopsavilkums: CaF_2 nanokristālitus saturošā stikla keramikā Dy^{3+} un Eu^{3+} jonu luminiscences intensitāte ir mazliet samazinājusies, salīdzinot ar sākotnējiem stikliem, bet luminiscences joslu relatīvā intensitāte stiklā un stikla keramikā ir līdzīga. Laikā integrētos mērījumos luminiscences joslās nav vērojama sašķelšanās kristāliskā lauka ietekmē, tātad lielākā daļa RE jonu atrodas amorfā stikla apkārtnē nevis kristāliskā apkārtnē CaF_2 nanokristālitos.

4.1.5. Laikā izšķirtie luminiscences spektri

Lai savstarpēji izšķirtu luminiscences signālus, kas saistīti ar atšķirīgu RE jonu apkārtni – amorfū apkārtni vai kristālisku apkārtni (ieejot fluorīdu nanokristālitos) –, tika uzņemti laikā izšķirtie luminiscences spektri, ierosināšanai izmantojot pārskatājamo nanosekunžu lāzeru ar impulsa ilgumu ap 4 ns. RE jonu luminiscences dzišana amorfā stiklā un fluorīdu kristālitos ar zemāku fononu enerģiju noris ar atšķirīgu ātrumu, kas ļauj izdalīt luminiscences signālu, kurš nāk no kristāliskas vides, kad luminiscence stiklā jau ir nodzisis.

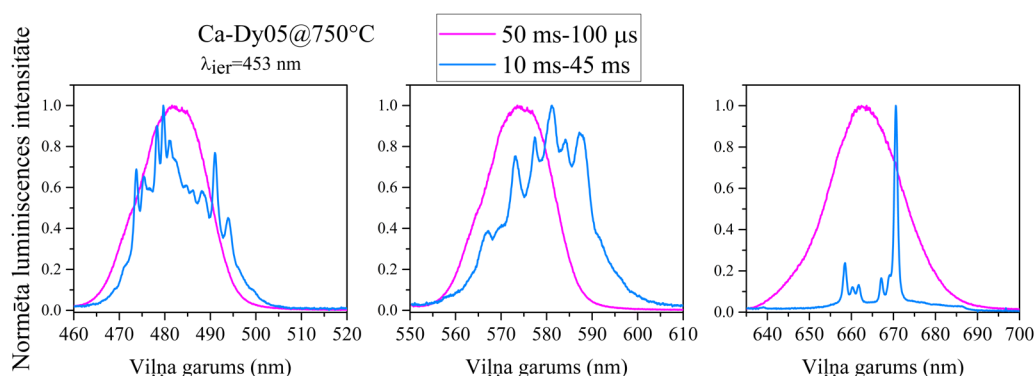
Tika apskatīti šādi laika intervāli: 1) īsi pēc ierosināšanas (lāzera impulsa) beigām (50 ns – 100 μs); 2) ilgāku laiku pēc tā (10–20 ms – 45 ms). Papildus atsevišķu luminiscences joslu spektri tika uzņemti, izmantojot augstas izšķirtspējas difrakcijas režģi (600 l/mm).

4.20. attēlā un **4.21. attēlā** parādīti laikā izšķirtie luminiscences spektri paraugā Ca-Dy05@750°C ($\lambda_{\text{ier}} = 453 \text{ nm}$).



4.20. attēls. Normēti laikā izšķirti Dy^{3+} jonu luminescences spektri stikla keramikas paraugā $\text{Ca-Dy05@750}^\circ\text{C}$ ($\lambda_{\text{ier}} = 453 \text{ nm}$)

4.20. attēlā un 4.21. attēlā uzskatāmi redzams, ka Dy^{3+} jonu luminescences spektri dažādos laika intervālos ir atšķirīgi. Laika intervālā 50 ns – 100 μs pēc lāzera impulsa, spektra joslas ir gludas un atbilst Dy^{3+} jonu luminescences spektram stiklā [67–69, 85], bet 10 ms – 45 ms – vērojama joslu sašķelšanās. Sašķelšanās norāda uz Dy^{3+} jonu atrašanos CaF_2 kristāliskajā fāzē – nanokristalītos. Apskatot laikā integrētus luminescences spektrus, kas tika mērīti ar nepārtrauktās ierosmes ksenona lampu un *Edinburgh Instruments* spektrometru (**4.17. a attēls**), redzams, ka paraugā $\text{Ca-Dy05@750}^\circ\text{C}$ novērojama neliela sašķelšanās 650–700 nm diapazonā. Taču laikā integrētie spektri apvieno luminescences signālus, kas saistīti ar vairākām apkārtņēm, un neļauj identificēt atsevišķus centrus.



4.21. attēls. Normēti laikā izšķirti Dy^{3+} jonu luminescences spektri stikla keramikas paraugā $\text{Ca-Dy05@750}^\circ\text{C}$ ($\lambda_{\text{ier}} = 453 \text{ nm}$), mērīti ar augstas izšķirtspējas difrakcijas režģi

Šeit apskatītie Dy^{3+} luminescences spektri (**4.20. attēls, 4.21. attēls**) laika intervālā 10 ms – 45 ms parāda Dy^{3+} jonu luminescenci CaF_2 nanokristalītos, kas visspilgtāk atklājas šaurajā luminescences joslu grupā 650 nm – 680 nm (${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{11/2}$), kur novērojama šaura intensīva luminescences josla ap 670 nm un vēl vismaz četras šauras joslas. 460 nm – 500 nm (${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{15/2}$,

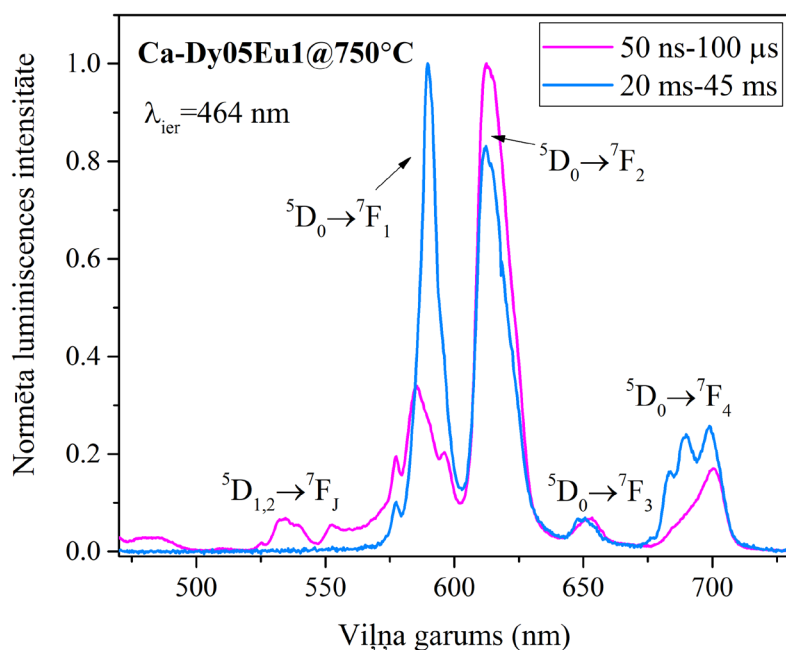
vismaz 10 šauras joslas) un 550 nm – 600 nm (${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$, vismaz septiņas šauras joslas) diapazonā novērojams, ka Dy^{3+} luminiscences joslas CaF_2 nanokristalītos ir nobīdītas uz garākiem viļņa garumiem par 2–10 nm, salīdzinot ar stiklu. Attēlos parādīti normēti spektri – reālā signāla intensitāte 10 ms – 45 ms laika intervālā bija apmēram par kārtu zemāka nekā laika intervālā 50 ns – 100 μ s, un var secināt, ka lielāko luminiscences ieguldījumu sniedz Dy^{3+} joni stiklā.

Dy^{3+} luminiscences spektri 10–45 ms laika intervālā labi atbilst literatūrā aprakstītajiem Dy^{3+} spektriem CaF_2 monokristālā [23, 114], turklāt [114] minēts, ka spektri atbilst Dy^{3+} joniem kubiskā (O_h) simetrijā. O_h simetrijā lādiņa kompensācija, Dy^{3+} aizvietojojot Ca^{2+} , nenotiek Dy^{3+} jona tuvākajā apkārtnē. CaF_2 monokristālā novērotas vismaz 15 luminiscences joslas pārejai ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{11/2}$, 16 joslas ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$, 17 joslas – ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$ [35]. [46] pētīta vairāku (2) Dy^{3+} centru atkarība no ierosmes viļņa garuma CaF_2 kristālā, [23] zemās temperatūras mērījumos secināts, ka CaF_2 ir vismaz divas tetragonālas un divas rombiskas simetrijas Dy^{3+} jonu pozīcijas, kuras atšķiras arī ar Dy^{3+} jonu dzišanas laiku (Dy^{3+} joniem rombiskās pozīcijās tas ir ilgāks nekā tetragonālās). Dy^{3+} jonu luminiscences joslu sašķelšanās, ieejot CaF_2 nanokristalītos stikla keramikā, kā arī joslu relatīvās izmaiņas, novērotas [65], caurspīdīgā CaF_2 keramikā – [95], arī β - PbF_2 saturošā stikla keramikā [112] un SrF_2 keramikā [102].

4.22. attēlā parādīti laikā izšķirtie luminiscences spektri diaktivētā paraugā Ca-Dy05Eu1@750°C ar 464 nm ierosmi, kas efektīvi ierosina Eu^{3+} jonu luminiscenci. (Piebilde: netika izmantota intensīvā 393 nm ierosme, jo tehnisku iemeslu dēļ ns lāzers spektrālajā apgabālā 350 nm – 420 nm ģenerē starojumu ar zemāku intensitāti nekā redzamās gaismas un UV apgabālā, kas neļautu iegūt kvalitatīvus laikā izšķirtos luminiscences spektrus.) Laika intervālā 50 ns – 100 μ s novērojamas emisijas joslas diapazonā 520 nm – 570 nm no augstākiem ierosinātajiem līmeņiem (5D_1 , 5D_2), kuras dziest ievērojami straujāk nekā pārejas no 5D_0 [60]. 50 ns – 100 μ s intervālā dominē Eu^{3+} emisijas pāreja ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ (ED pāreja), kas ir raksturīgi apkārtnēs bez inversijas simetrijas [53, 60], bet 20 ms – 45 ms laika intervālā, savukārt, dominē pāreja ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ (MD pāreja), kas dominē centrosimetriskā apkārtnē [53, 60]. Novērota arī joslas ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ sašķelšanās vismaz trīs komponentēs. Tātad arī daļa Eu^{3+} jonu, tāpat kā Dy^{3+} joni, atrodas kristāliskā vidē, nevis stiklā.

Aptuvenā Eu^{3+} jonu koncentrācija CaF_2 kristalītos, kas izveidojušies oksifluorīdu stikla keramikā, ir novērtēta [38]. Publikācijā apskatītās stikla matricas sastāvs $46SiO_2-20Al_2O_3-8CaO-(26-x)CaF_2$ praktiski sakrīt ar promocijas darbā apskatīto. Kombinējot XRD (režģa parametru analīze) un EPR (zondes – 0,1 Gd^{3+} jonu – tetragonālu un kubisku centru analīze) metodes stikla keramikā un polikristāliskā CaF_2 materiālā, noteikta sakarība starp Eu^{3+} jonu īpašībām stikla keramikā un $CaF_2:Eu^{3+}$ polikristāliskā materiālā ar zināmu Eu^{3+} koncentrāciju [38]. Noteikts, ka stikla keramikā ar pievienotu 1,0 mol% Eu^{3+} koncentrāciju, Eu^{3+} koncentrācija CaF_2 kristāliskajā fāzē ir ap $2,4 \pm 0,2$ mol%, ar pievienotu 2,0 mol% Eu^{3+} – $6,3 \pm 0,6$ mol%, bet ar pievienotiem 10,0 mol% – $33,9 \pm 3,4$ mol% [38]. Citiem vārdiem, pievienojot stikla paraugam 10,0 mol% Eu^{3+} jonu, stikla keramikā apmēram trešā daļa no tiem būs iegājuši CaF_2 nanokristalītos.

Atšķirībā no [38] promocijas darbā pētītie paraugi ir diaktivēti ar Eu^{3+} un Dy^{3+} (vai Tb^{3+}) joniem, tādējādi starp retzemju joniem pastāv konkurence uz ieiešanu CaF_2 nanokristalītos, un abu jonu koncentrāciju CaF_2 nanokristalītos atsevišķi ir sarežģīti novērtēt. Ņemot vērā, ka integrētos luminiscences spektros dominē platās luminiscences joslas stikla apkārtnē, RE jonu koncentrācija CaF_2 nanokristalītos varētu būt neliela (zem 10 mol%).

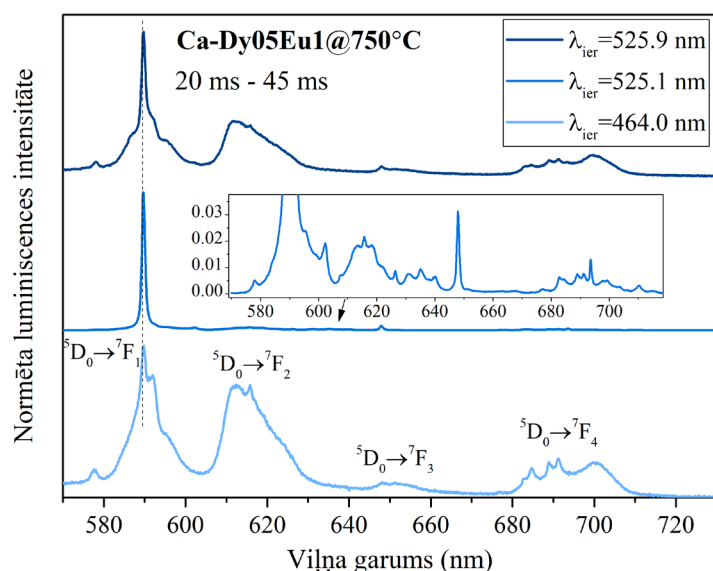


4.22. attēls. Normēti stikla keramikas parauga Ca-Dy05Eu1@750°C laikā izšķirtie luminescences spektri ar 393 nm ierosmi

Papildus Eu^{3+} pētījumiem CaF_2 nanokristalītos laikā izšķirtie luminescences spektri mērīti, apvienojot ar vietas jutīgo spektroskopiju (*site selective spectroscopy*) – ierosinot ar nedaudz atšķirīgiem viļņa garumiem, iespējams selektīvi ierosināt RE jonus atšķirīgās apkārtnēs CaF_2 kristalītos. Vietas jutīgie luminescences spektri paraugā Ca-Dy05Eu1@750°C parādīti **4.23. attēlā**.

4.23. attēlā redzams, ka ar atšķirīgiem luminescences ierosmes viļņa garumiem iespējams iegūt stipri atšķirīgus Eu^{3+} luminescences spektrus. Ar 525,1 nm ierosmi iegūst ļoti intensīvu, šauru Eu^{3+} joslu ap 590 nm, kā arī izteikti sašķeltas luminescences joslas plašā diapazonā, kuru intensitāte sasniedz tikai 2–3 % no 590 nm emisijas joslas. Ar 525,9 nm ierosmi tiek novērota gan minētā josla, gan platākas, daļēji sašķeltas joslas. Līdzīga aina arī ar 464 nm ierosmi, taču blakus 590 nm joslai redzams papildu maksimums pie 592 nm. Izteikti šaurā $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ josla pie 590 nm tiek saistīta ar Eu^{3+} kubisko centru (O_h), uz centrosimetrisku pozīciju norāda arī pārējo luminescences joslu zemā intensitātē [30, 38, 60, 115]. Aina ar 525,9 nm ierosmi un maksimumu pie 592 nm varētu būt saistīta ar tetragonāliem centriem (Eu^{3+} CaF_2 kristālos tas minēts kā viens no dominējošiem centriem) [30, 38] vai Eu^{3+} jonu klasteriem, kuri arī ir pētīti CaF_2 [38, 115].

Paraugā Ca-Dy05Eu1@680°C tika iegūti ļoti līdzīgi vietas jutīgie spektri, kas norāda, ka lādiņu kompensācijas mehānismi, Eu^{3+} joniem ieejot CaF_2 nanokristalītos, 680 °C un 750 °C karsētos paraugos bijuši līdzīgi.



4.23. attēls. Normēti stikla keramikas parauga Ca-Dy05Eu1@750°C laikā izšķirtie luminescences spektri (20 ms – 45 ms) ar atšķirīgiem ierosmes viļņa garumiem, mērīti ar augstas izšķirtspējas režģi. Ievietotajā attēlā – luminescences spektrs ar 525,1 nm ierosmi pietuvinājumā.

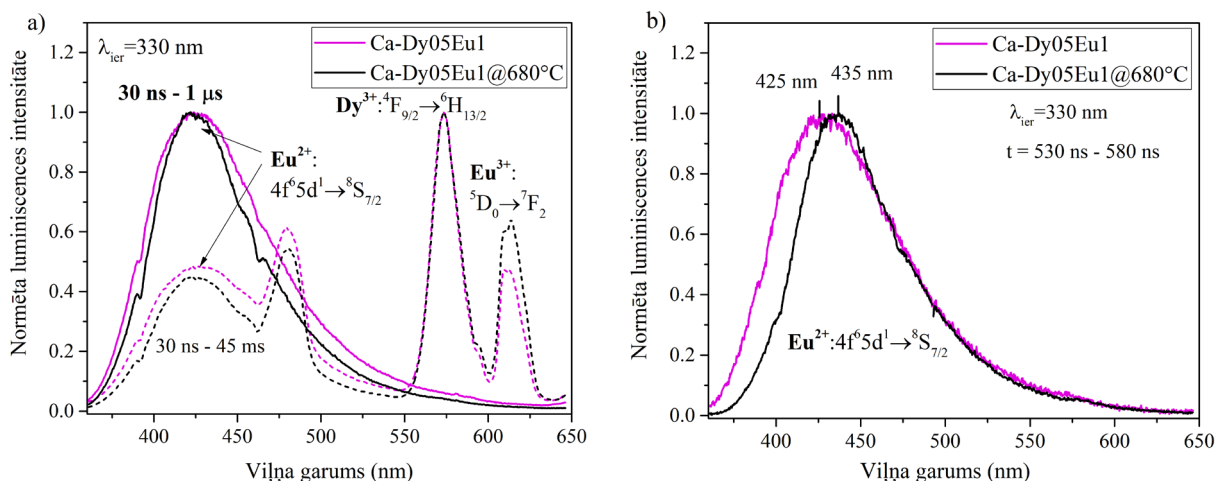
Kopsavilkums: Laikā izšķirtie mērījumi, mērot laika intervālā no 10 vai 20 ms līdz 45 ms pēc lāzera impulsa, apliecina Dy³⁺ un Eu³⁺ jonu daļēju ieiešanu CaF₂ kristalītos, jo šajā laika intervālā mērītos spektros novērojama luminescences joslu sašķelšanās kristāliskā lauka ietekmē, kā arī Eu³⁺ joslu ⁵D₀→⁷F₁ un ⁵D₀→⁷F₂ relatīvās attiecības izmaiņas. Izmaiņas novērojamas, jo šajā laika intervālā Dy³⁺ un Eu³⁺ luminescence stikla apkārtņē ir gandrīz nodzisis. Vietas jutīgie Eu³⁺ luminescences spektri minētajā laika intervālā norāda uz vismaz trim dažādām Eu³⁺ jonu apkārtņēm stikla keramikā, kas veidojas atšķirīgu lādiņa kompensācijas procesu dēļ.

4.1.6. Eu²⁺ jonu luminescence un elektronu paramagnētiskās rezonanses spektri

Iepriekšējās nodaļās tika apspriesta Eu²⁺ jonu luminescence stikla paraugos. Tā kā Eu²⁺ joniem no literatūras zināms īss dzīšanas laiks ($\tau < 1 \mu\text{s}$) [11, 51, 106], tika veikti laikā izšķirtie luminescences mērījumi, apskatot laika intervālu 30 ns – 1 μs , salīdzinājumam mērot arī ilgākā laika intervālā (30 ns – 45 ms).

Laikā izšķirtie luminescences spektri Ca-Dy05Eu1 sērijas stikla un stikla keramikas paraugos ar 330 nm ierosmi parādīti **4.24. (a–b) attēlā**.

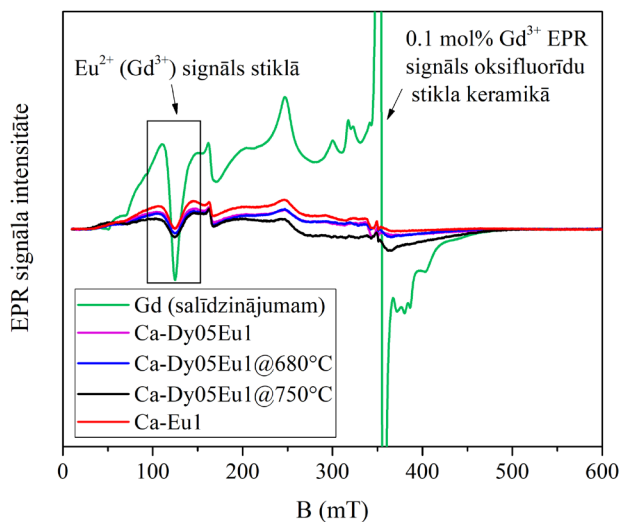
4.24. a attēlā redzams, ka laika intervālā 30 ns – 1 μs ir vērojama tikai plata Eu²⁺ jonu luminescences josla ($4f^65d^1 \rightarrow ^8S_{7/2}$) gan stiklā, gan stikla keramikā, savukārt ilgākā mērījumu intervālā tā ir relatīvi vājāka, salīdzinot ar Eu³⁺ un Dy³⁺ jonu luminescenci. Joslas forma un maksimums stiklā un stikla keramikā ir ļoti līdzīgi, taču stiklā josla ir nedaudz platāka. **4.24. b attēlā** redzami normēti Eu²⁺ luminescences spektri izvēlētā laika intervālā 530–580 ns pēc lāzera impulsa. Redzams, ka stiklā josla ir platāka nekā stikla keramikā, kas varētu būt saistīts ar nesakārtotāku Eu²⁺ jonu apkārtni. Nedaudz nobīdīts arī joslas maksimums.



4.24. (a–b) attēls. a) normēti parauga Ca-Dy05Eu1@680°C laikā izšķirtie luminiscences spektri ar 330 nm ierosmi, b) normēti luminiscences spektri stikla un stikla keramikas paraugā laika intervālā 530 ns – 580 ns ar 330 nm ierosmi

Lai noskaidrotu, kādā apkārtņē – stiklā vai nanokristalītos – atrodas Eu^{2+} joni, paraugiem tika veikti elektronu paramagnētiskās rezonanses (EPR) mērījumi. Ca-Dy05Eu1 sērijas un Ca-Eu1 parauga EPR spektri parādīti **4.25. attēlā**.

EPR spektros magnētiskā lauka intervālā ~95–150 mT ar ierosinošo mikroviļņu frekvenci 9,83 GHz novērojama mikroviļņu absorbcija (tās pirmais atvasinājums). Signāls atbilst Eu^{2+} joniem stiklā [116]. Signāls, kas būtu saistāms ar Eu^{2+} joniem kristāliskā vidē, netika detektēts. Var secināt, ka lielākā daļa Eu^{2+} jonu atrodas amorfā vidē, lai gan nevar izslēgt nelielu to koncentrāciju arī CaF_2 nanokristalītos. Spektra signāls ap 150 mT ir saistīts ar Fe^{3+} joniem stiklā.



4.25. attēls. Ca-Dy05Eu1 sērijas un Ca-Eu1 parauga EPR spektri salīdzinājumā ar Gd^{3+} jonu signālu iepriekš pētītā oksifluorīdu stiklā

Salīdzinājumam, **attēlā 4.25.** parādīts Gd^{3+} jonu, kuriem no EPR spektroskopijas viedokļa piemīt Eu^{2+} joniem līdzīgas īpašības, EPR spektrs CaF_2 saturošā oksifluorīdu stiklā. Spektu intensitāte ir salīdzināma, jo saberzti pulverveida paraugi mērīti vienādos apstākļos. Redzams, ka

Eu²⁺ jonu EPR signāls ir apmēram par kārtu mazāk intensīvs nekā Gd³⁺ jonu signāls, kad paraugam pievienots 0,1 mol% Gd³⁺ jonu. Var secināt, ka promocijas darbā pētītajos paraugos Eu²⁺ jonu koncentrācija ir ļoti neliela. **4.24. (a-b) attēlā** redzami Eu²⁺ luminiscences spektri stiklā un stikla keramikā bija ļoti līdzīgi, kas atbalsta EPR novērojumus, ka lielas izmaiņas Eu²⁺ apkārtņē stikla keramikā nav notikušas, salīdzinot ar stiklu.

Reducēšanās no Eu³⁺ uz Eu²⁺ joniem aprakstīta 2.2.3. nodaļā un 2.3.6. nodaļā. Lai gan reducēšanos var veicināt CaF₂ kristalītu veidošanās, pētītajās paraugu sērijās Eu²⁺ joni acīmredzot lielākoties atrodas ārpus CaF₂ kristalītiem vai uz to virsmām [53].

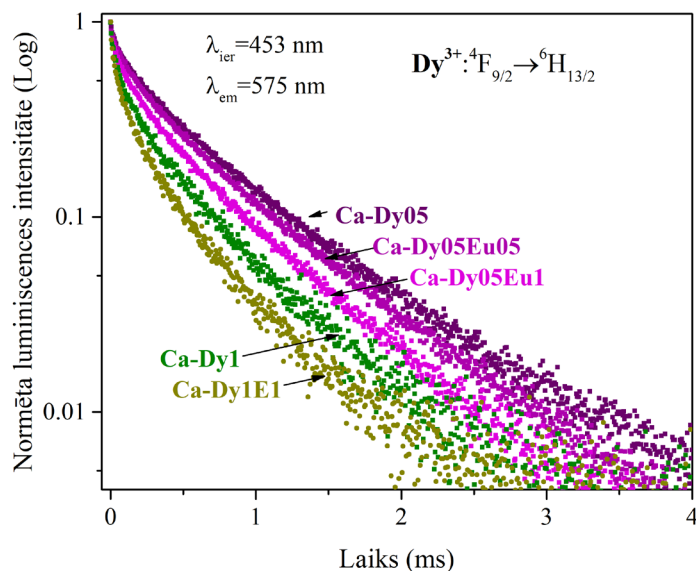
Kopsavilkums: Eu²⁺ jonu luminiscences joslu 4f⁶5d¹→⁸S_{7/2} forma diaktivētā stiklā un stikla keramikā ir līdzīga, tas neliecina par ievērojamām Eu²⁺ apkārtnes izmaiņām no stikla uz stikla keramiku. Ca-Dy05Eu1 paraugu sērijas EPR spektri apliecina Eu²⁺ jonu klātbūtni paraugos, ar Eu²⁺ jonu koncentrāciju < 0,1 mol%, kā arī norāda, ka lielākā daļa Eu²⁺ stikla keramikā atrodas amorfā stikla fāzē, nevis CaF₂ nanokristalītos.

4.1.7. Luminiscences dzišanas kinētikas un enerģijas pārnese starp Dy³⁺ un Eu³⁺ joniem

4.1.7.1. Luminiscences dzišana stiklos

Lai pētītu RE jonu savstarpējo mijiedarbību, tika veikti Dy³⁺ jonu luminiscences dzišanas mērījumi stikla paraugos ar 453 nm ns lāzera ierosmi. Mērījumi veikti Dy³⁺ luminiscences joslai ⁴F_{9/2}→⁶H_{13/2} (575 nm). Iegūtās dzišanas līknes attēlotas puslogaritmiskā skalā.

4.26. attēlā parādītas Dy³⁺ jonu luminiscences dzišanas līknes stiklos.



4.26. attēls. Dy³⁺ jonu luminiscences dzišanas kinētikas stikla paraugos (λ_{ier} = 453 nm, λ_{em} = 575 nm)

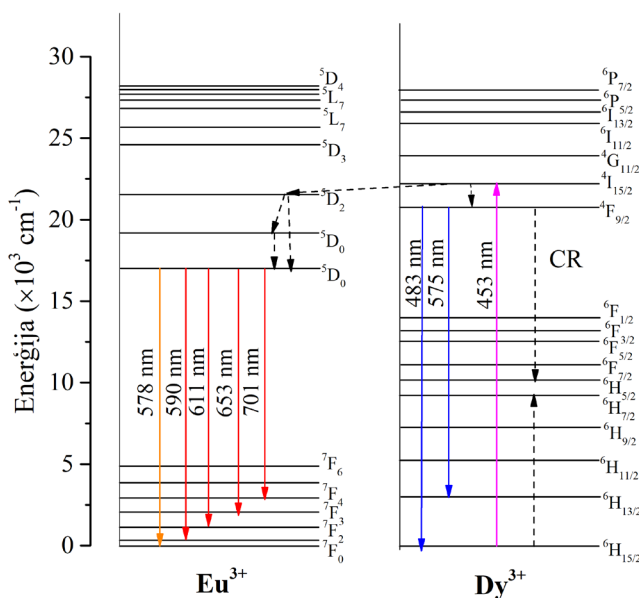
No **4.26. attēla** redzams, ka luminiscences līknes nav iespējams aproksimēt ar vienas eksponentes funkciju – ja dzišana būtu eksponenciāla, puslogaritmiskā skalā dzišanas līkne veidotu taisni. Taču **4.26. attēlā** redzams, ka Dy³⁺ joniem sākuma daļā dzišana notiek straujāk. Tika aprēķināts Dy³⁺

jonu efektīvais dzišanas, laiks izmantojot 2.7. izteiksmi 2.1.2. nodaļā “Luminiscences dzišana un bezizstarojuma pārejas”. Enerģijas pārnese efektivitāte starp RE joniem aprēķināta, izmantojot 2.14. izteiksmi (Dy^{3+} jonu efektīvie dzišanas laiki (τ) un enerģijas pārnese efektivitāte (η) stiklos apkopoti **4.5. tabulā**.

4.5. tabula. Aprēķinātie efektīvie Dy^{3+} jonu luminiscences dzišanas laiki (τ) un enerģijas pārnese ($Dy^{3+} \rightarrow Eu^{3+}$) efektivitāte (η) stiklos

Paraugs ($\lambda_{ier}=453$ nm, $\lambda_{em}=575$ nm)	τ (ms) \pm 0,01 ms	η (%) \pm 1
Ca-Dy05	0,74	–
Ca-Dy05Eu05	0,66	11
Ca-Dy05Eu1	0,57	23
Ca-Dy1	0,52	–
Ca-Dy1Eu1	0,48	8

Kā redzams **4.5. tabulā**, Dy^{3+} jonu vidējais dzišanas laiks samazinās, pievienojot Eu^{3+} jonus. Paraugiem, kas aktivēti ar 0,5 mol% Dy^{3+} joniem, dzišanas laiks samazinās proporcionāli pieaugoši Eu^{3+} jonu koncentrācijai, kas atbilst literatūrā novērotajam [68, 104]. Izmantojot efektīvos dzišanas laikus, aprēķinātā enerģijas pārnese efektivitāte ir ap 11 % Ca-Dy05Eu05 gadījumā un 23 % Ca-Dy05Eu1 gadījumā (**4.2. tabula**). Enerģijas pārnese efektivitāte paraugā Ca-Dy1Eu1 ir 8 %. Salīdzinot stikla paraugus Ca-Dy05 un Ca-Dy1 (**4.2. tabulā**), redzams ievērojams efektīvā dzišanas laika samazinājums. Tas varētu būt saistīts ar Dy^{3+} joniem raksturīgajiem šķērsrelaksācijas procesiem [68, 71, 80, 104, 112]. Enerģijas pārnese iesaistītie enerģijas līmeņi parādīti **4.27. attēlā** [67, 69].

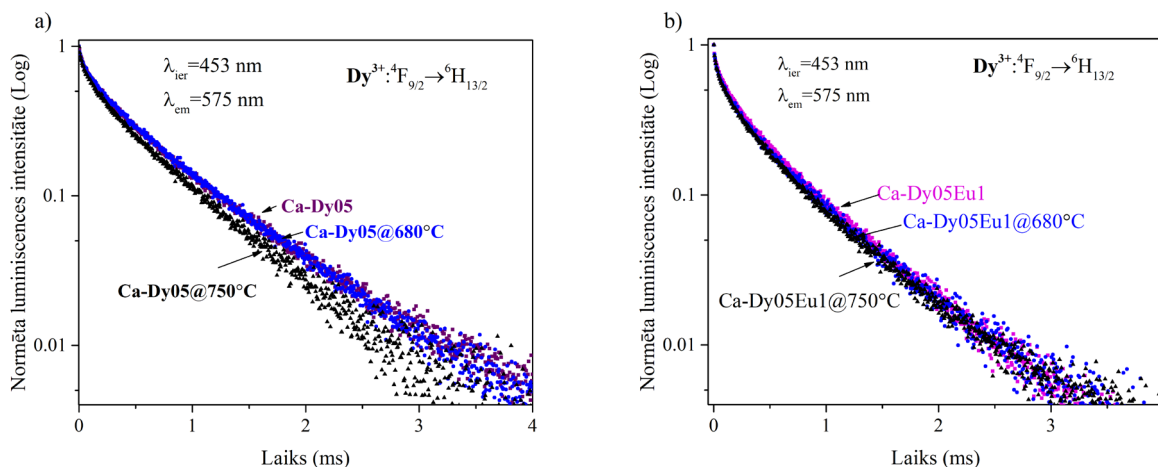


4.27. attēls. Eu^{3+} and Dy^{3+} jonu enerģijas līmeņu shēma un iespējamie enerģijas pārnese procesi materiālā

Kopsavilkums: Vislēnākā Dy³⁺ jonu (emisijas pāreja ⁴F_{9/2}→⁶H_{13/2}) luminiscences dzišana un ilgākais efektīvais dzišanas laiks ir stikla paraugā ar 0,5 mol% Dy³⁺ (Ca-Dy05, 0,74 ms). Pievienojot Eu³⁺ jonus, Dy³⁺ jonu dzišanas laiks samazinās līdz 0,57 ms, bezizstarojuma enerģijas pārnese uz Eu³⁺ joniem dēļ. Enerģijas pārnese efektivitāte Ca-Dy05Eu1 stiklā sasniedz 23 %.

4.1.7.2. Luminiscences dzišana stikla keramikā

4.28. (a–b) attēlā parādītas Dy³⁺ luminiscences dzišanas kinētikas paraugos Ca-Dy05 un Ca-Dy05Eu1 paraugu sērijā ar 453 nm ierosmi.



4.28. (a–b) attēls. Luminiscences dzišanas kinētikas stiklos un stikla keramikā paraugu sērijās Ca-Dy05 un Ca-Dy05Eu1

4.6. tabulā parādīti aprēķinātie Dy³⁺ jonu dzišanas laiki un enerģijas pārnese (Dy³⁺→Eu³⁺) efektivitāte.

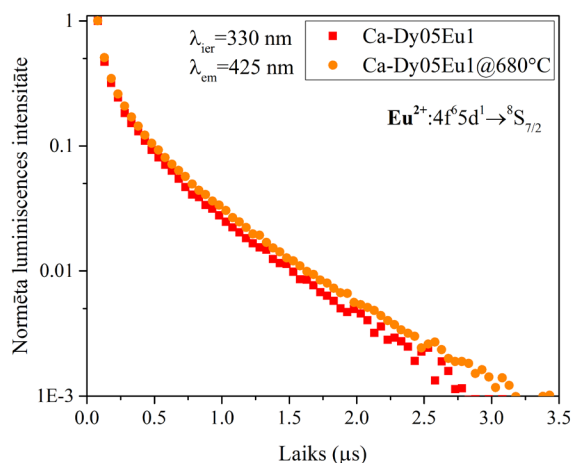
4.6. tabula. Luminiscences dzišanas laiki (τ) un enerģijas pārnese efektivitāte (η) ar 0,5 % Dy³⁺ aktivētos stikla un stikla keramikas paraugos

Paraugs ($\lambda_{ier}=453$ nm, $\lambda_{em}=575$ nm)	τ (ms) $\pm 0,01$ ms	Paraugs ($\lambda_{ier}=453$ nm, $\lambda_{em}=575$ nm)	τ (ms) \pm 0,01 ms	η (%) ± 1
Ca-Dy05	0,74	Ca-Dy05Eu1	0,57	23
Ca-Dy05@680°C	0,71	Ca-Dy05Eu1@680°C	0,60	16
Ca-Dy05@750°C	0,61	Ca-Dy05Eu1@750°C	0,62	–

4.6. tabula parāda, ka stikla keramikas paraugos ar 0,5 mol% un 1 mol% (Ca-Dy05Eu1 sērija) luminiscences dzišanas laiks stikla keramikā mazliet pieaug, tomēr kopumā dzišanas līknes ir ļoti līdzīgas (**4.28. b attēls**). Savukārt Ca-Dy05 sērijas stikla keramikas paraugos novērojama luminiscences dzišanas paātrināšanās. Tas varētu būt saistīts ar iepriekš apspriestajiem Dy³⁺ joniem raksturīgajiem šķērsrelaksācijas procesiem, kas Dy³⁺ jonu klasteru veidošanās gadījumā kļūst efektīvāki [23]. Tikai ar Dy³⁺ joniem aktivētā stikla keramikā, starp tiem Dy³⁺ joniem, kas iegājuši CaF₂ nanokristālos vai ir uz to virsmām, ir mazāks vidējais attālums nekā stiklos.

No **4.6. tabulas** redzams, ka enerģijas pārnese efektīvāte stikla keramikā Ca-Dy05Eu1@680°C salīdzinājumā ar stikliem nedaudz samazinās, kas varētu norādīt uz to, ka dominējošie tomēr ir Dy³⁺ jonu šķērsrelaksācijas procesi vai arī Dy³⁺ un Eu³⁺ joni kristalītos neatrodas tuvu, kā arī jāņem vērā, ka luminiscences dzišanas laika palielināšanos var izraisīt arī RE ieiešana vidē ar zemāku fononu enerģiju (fluorīdu nanokristalītos).

4.29. attēlā parādītas Eu²⁺ jonu dzišanas līknes. **4.7. tabulā** parādīti aprēķinātie Eu²⁺ jonu efektīvie dzišanas laiki.



4.7. tabula. Aprēķinātie Eu²⁺ jonu efektīvie dzišanas laiki

Paraugs ($\lambda_{ier}=330$ nm, $\lambda_{em}=425$ nm)	τ (ns) ± 20 ns
Ca-Dy05Eu1	409
Ca-Dy05Eu1@680°C	453

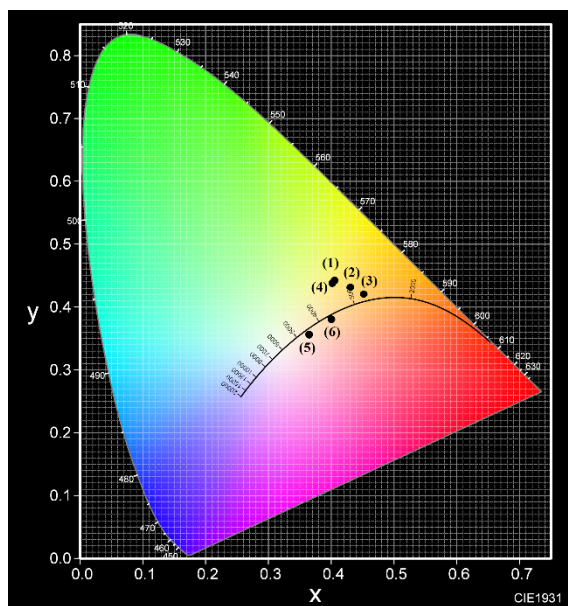
4.29. attēls. Eu²⁺ luminiscences dzišanas kinētikas stiklā un stikla keramikā

4.29. attēlā un **4.7. tabulā** redzams, ka Eu²⁺ jonu dzišanas laiks stikla keramikā ir mazliet palielinājies, salīdzinot ar stiklu, kas varētu būt skaidrojams ar Eu²⁺ jonu daļēju ieiešanu fluorīdu nanokristalītos. Taču kinētika nenorāda uz izteiktu Eu²⁺ jonu apkārtnes izmaiņu.

Kopsavilkums: Dy³⁺ jonu dzišanas laiks tikai Dy³⁺ jonus saturošā stikla keramikā saīsinās, salīdzinot ar sākotnējiem stikliem, bet diaktivētā stikla keramikā – nedaudz pieaug. Dzišanas laika saīsināšanās tikai ar Dy³⁺ joniem aktivētā stikla keramikā saistāma ar efektīvākiem šķērsrelaksācijas procesiem. Enerģijas pārnese efektīvāte stikla keramikā nedaudz samazinās, salīdzinot ar stiklu, kas arī varētu būt saistāms ar efektīviem Dy³⁺ jonu šķērsrelaksācijas procesiem, kuri var traucēt enerģijas pārnese uz Eu³⁺ joniem. Eu²⁺ dzišanas laiks stikla keramikā palielinās, salīdzinot ar stiklu, kas varētu būt skaidrojams ar Eu²⁺ jonu daļēju ieiešanu fluorīdu nanokristalītos ar zemāku fononu enerģiju.

4.1.8. Paraugu krāsu koordinātas

Ar Dy³⁺/Eu³⁺ joniem aktivētu paraugu CIE krāsu koordinātas parādītas **4.30. attēlā** un **4.8. tabulā**. **4.8. tabulā** redzams, ka, variējot Dy³⁺ un Eu³⁺ jonu koncentrāciju attiecību, iespējams mainīt krāsu koordinātas. Ar UV ierosmi diaktivētos stikla paraugos iespējams iegūt gaismu, kas tuva baltai gaismai – baltās gaismas krāsu koordinātas ir (0,33, 0,33), Ca-Dy05Eu05 ar 350 nm ierosmi (0,37, 0,36) [69]. Savukārt, ja zilās gaismas ierosmei (453 nm) izmantotu LED čipu ar noteiktu joslas pusplatumu un iekļautu to gaismas spektrā, iegūtu baltu gaismu.



4.30. attēls. Ar Dy³⁺/Eu³⁺ joniem aktivētu paraugu CIE krāsu koordinātas

4.8. tabula. 4.30. attēlā redzamo koordinātu punktu atšifrējums

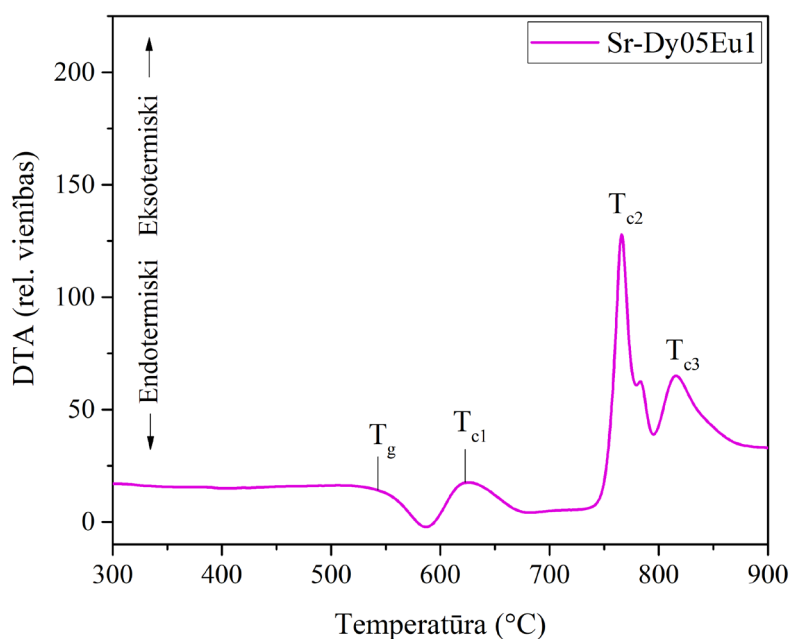
Parauga numurs	Parauga nosaukums	Ierosmes viļņa garums (nm)
1	Ca-Dy05	453
2	Ca-Dy05Eu05	453
3	Ca-Dy05Eu1	453
4	Ca-Dy05	350
5	Ca-Dy05Eu05	350
6	Ca-Dy05Eu1	350

Kopsavilkums: variējot Dy³⁺ un Eu³⁺ jonu attiecību stiklos, iespējams mainīt krāsu koordinātas. Ar UV ierosmi diaktivētos stikla paraugos iespējams iegūt gaismu, kas tuva baltai gaismai. Pielietojot kā ierosmes avotu zilo LED čipu, balto gaismu iegūtu arī ar 453 nm ierosmi.

4.2. Ar Dy³⁺/Eu³⁺ aktivēti stikli un stikla keramika, kas satur SrF₂ nanokristālitus

4.2.1. Diferenciālā termiskā analīze (DTA)

Lai noskaidrotu, kādā temperatūrā pētāmajos paraugos notiek stroncija fluorīda fāzes kristalizācija, tika uzņemta diferenciālās termiskās analīzes (DTA) līkne. Parauga Sr-Dy05Eu1 DTA līkne parādīta **4.31. attēlā**. Raksturīgās temperatūras, pie kurām paraugā notiek termiskie procesi, apkopotas **4.9. tabulā**.



4.31. attēls. Parauga Sr-Dy05Eu1 DTA līkne

Kā redzams **4.31. attēlā** un **4.9. tabulā**, stiklošanās temperatūra (T_g) ir ap 542 °C, bet trīs eksotermiski maksimumi atrodas ap 622 °C, 766 °C, 819 °C (T_{c1} , T_{c2} , T_{c3}). T_{c1} ir saistāma ar SrF₂ kristāliskās fāzes veidošanos paraugā, bet izteiktie maksimumi T_{c2} un T_{c3} – ar alumosilikātu fāzes kristalizēšanos, kas noved pie parauga caurspīdības zuduma un nav vēlama šī darba ietvaros.

4.9. tabula. Parauga Sr-Dy05Eu1 raksturīgās temperatūras

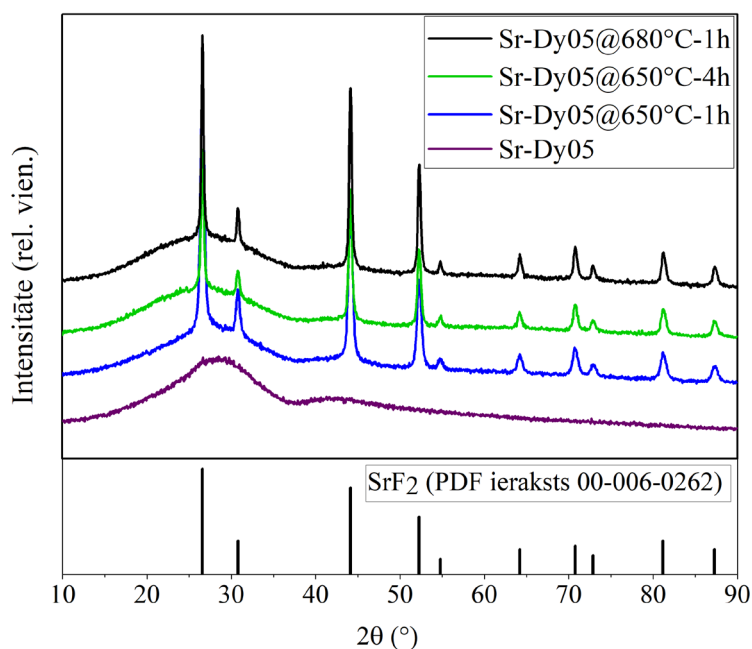
Apzīmējums	T, °C, ± 5 °C	Procesa skaidrojums
T_g	542	Stiklošanās temperatūra
T_{c1}	622	SrF ₂ fāzes kristalizēšanās
T_{c2}	766	Alumosilikātu kristalizēšanās
T_{c3}	819	Alumosilikātu kristalizēšanās

Balstoties uz **4.31. attēlā** un **4.9. tabulā** redzamajiem datiem, stikla keramikas izgatavošanai izvēlēta 650 °C un 680 °C temperatūra – šajā temperatūru diapazonā sagaidāma SrF₂ fāzes kristalizēšanās, bet netiek sagaidīta alumosilikātu fāžu veidošanās.

Kopsavilkums: Balstoties uz DTA datiem, SrF₂ nanokristālitus saturošu stikla keramikas paraugu izgatavošanai tika izvēlēta 650 °C un 680 °C grādu temperatūra.

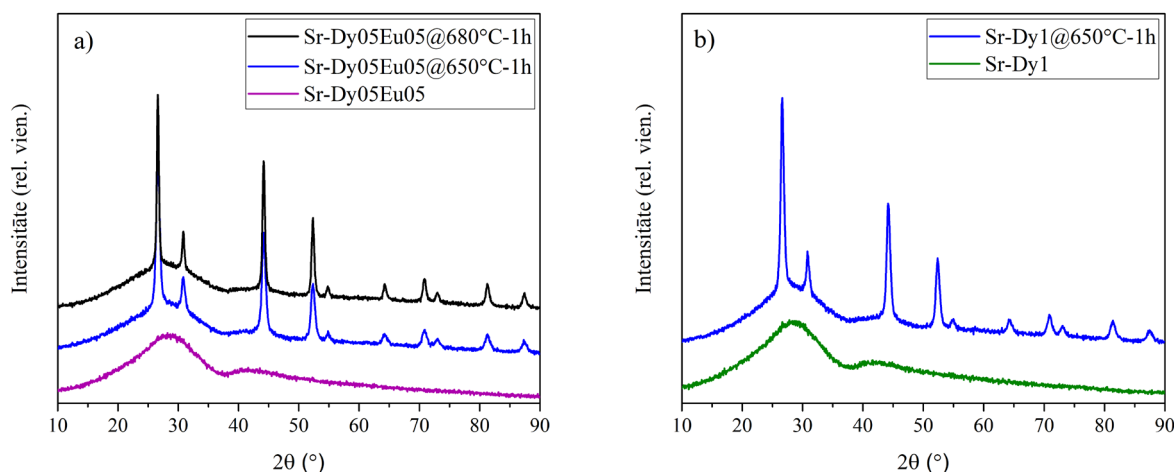
4.2.2. Rentgenstaru difrakcija (XRD)

Lai noteiktu izgatavoto paraugu kristālisko struktūru un novērtētu aptuvenos stikla keramikā izveidojušos kristālitu izmērus, stikla un stikla keramikas paraugiem tika veikti rentgenstaru difrakcijas mērījumi. Iegūtās difraktogrammas parādītas **4.32. attēlā** un **4.33. attēlā**.



4.32. attēls. Sr-Dy05 paraugu sērijas rentgendifraktogrammas

Rentgenstaru difraktogrammas (**4.32.**, **4.33. (a–b) attēls**) apstiprina, ka apskatītajiem stikla paraugiem piemīt amorfā struktūra. Stikla keramikas paraugos izveidojušies SrF₂ nanokristāli (PDF ieraksts 00-006-0262). Izmantojot Šērera formulu (3.2. izteiksme 3.1.4. nodaļā “Rentgenstaru difrakcija (XRD)”), izvēlētiem paraugiem aprēķināti to izmēri, kas apkopoti **4.10. tabulā**. Paraugu izmēru kļūda novērtēta kā ±2 nm.



4.33. (a–b) attēls. Paraugu sērijas (a) Sr-Dy05Eu05 un Sr-Dy1 (b) rentgendifraktogrammas

4.10. tabula. Aprēķinātie SrF₂ kristalītu izmēri (± 2 nm)

	650°C-1h	650°C-4h	680°C-1h
Sr-Dy05	21	28	37
Sr-Dy05Eu05	18		28
Sr-Dy1	18		
Sr-Dy1Eu1		22	

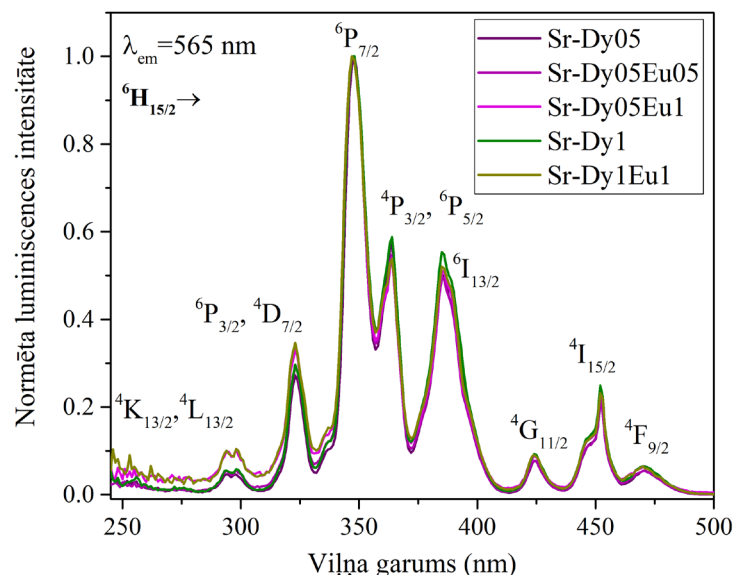
Stikla keramikas paraugos izveidojušies SrF₂ nanokristalīti ar vidējo izmēru 18 nm – 21 nm 650 °C 1 stundu karsētajos paraugos un 28 nm – 37 nm – 680 °C 1 stundu karsētajos paraugos (4.10. tabula). Redzams, ka, karsējot stikla paraugus četras stundas, kristalītu izmērs Sr-Dy05 paraugā (Sr-Dy05@650°C-4h) ir palielinājies, salīdzinot ar vienu stundu karsēto paraugu (Sr-Dy05@650°C-1h), bet tas ir mazāks nekā 680 °C karsētajā paraugā. Alumosilikātu veidošanās nevienā no apskatītajiem paraugiem netika novērota.

Kopsavilkums: 650 °C vienu stundu karsētajos paraugos izveidojušies SrF₂ nanokristalīti ar diametru 18–21 nm, 650 °C četras stundas karsētajā – 22–28 nm, bet 680 °C – 28–37 nm, tātad, karsējot augstākā temperatūrā vai ilgāku laiku (4 stundas), izveidojušies nedaudz lielāka izmēra SrF₂ nanokristalīti.

4.2.3. Luminiscence stiklā

4.2.3.1. Ierosmes spektri

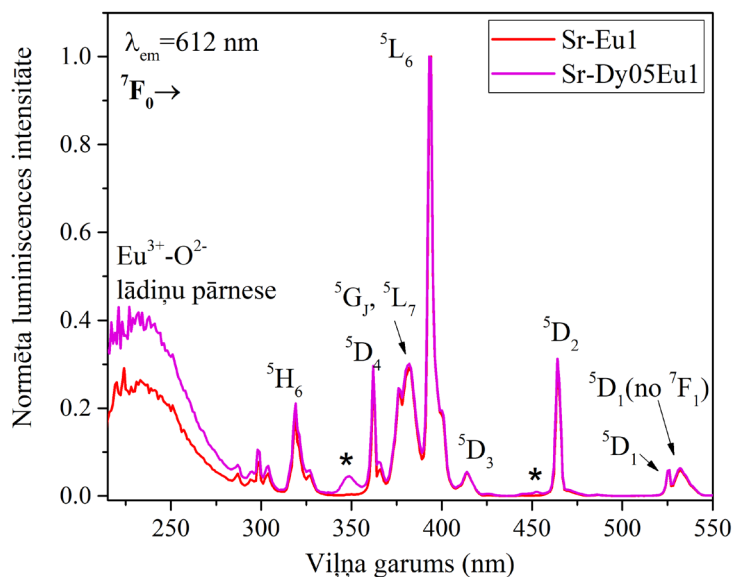
Dy³⁺ jonu luminiscences ierosmes spektri stikla paraugos parādīti 4.34. attēlā. Tāpat kā Ca-Dy³⁺/Eu³⁺ paraugu sērijā, arī šajā gadījumā ierosmes spektri uzņemti 565 nm emisijai, lai izvairītos no Eu³⁺ jonu luminiscences joslu ietekmes.



4.34. attēls. Dy³⁺ jonu ierosmes spektri stikla paraugos ($\lambda_{em} = 565$ nm)

Tāpat kā Ca-Dy³⁺/Eu³⁺ paraugu sērijas stiklos (**4.5.**, **4.6.**, **4.7. attēls**), arī šeit (**4.34. attēls**) Dy³⁺ jonu luminiscenci vislabāk iespējams ierosināt ar 347–350 nm ierosmi (${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^6\text{P}_{7/2}$) UV spektra daļā un redzamajā spektra daļā – ar 453 nm (${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$). Dy³⁺ jonu ierosmes spektri tikai ar Dy³⁺ joniem aktivētos un diaktivētos paraugos ir praktiski vienādi – netiek novērota Eu²⁺ jonu ierosmes josla, kā tas bija Ca-Dy³⁺/Eu³⁺ sērijas stiklos (**4.6. attēls**).

4.35. attēlā parādīti Eu³⁺ jonu ierosmes spektri ar Eu³⁺ aktivētā paraugā Sr-Eu1 un diaktivētā paraugā Sr-Dy05Eu1 ($\lambda_{em} = 612$ nm).



4.35. attēls. Eu³⁺ jonu ierosmes spektri ar Eu³⁺ aktivētā paraugā Sr-Eu1 un diaktivētā paraugā Sr-Dy05Eu1 ($\lambda_{em} = 612$ nm)

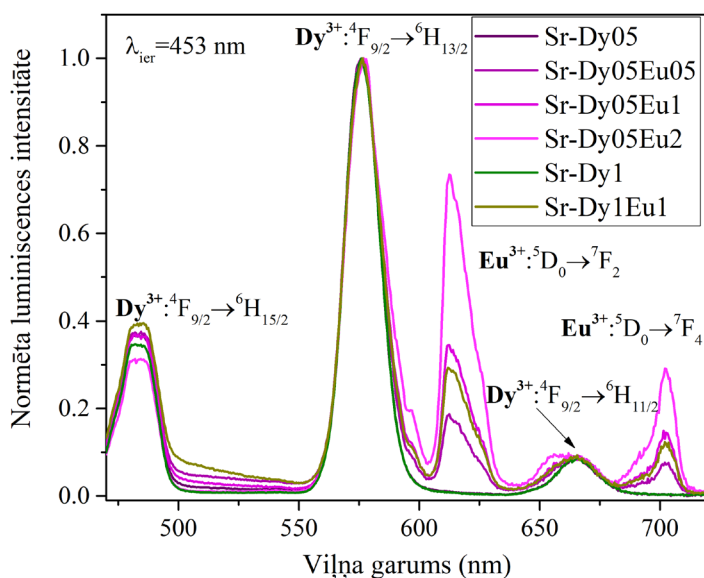
Eu³⁺ jonu ierosmes spektrs (**4.35. attēls**) līdzinās spektram paraugu sērijā Ca-Dy³⁺/Eu³⁺, intensīvākā ierosme ar 393 nm (⁷F₀→⁵L₆) un 464 nm (⁷F₀→⁵D₂) (**4.8., 4.9. attēls**). **4.35. attēlā** redzams, ka diaktivētos paraugos parādās papildu ierosmes joslas ap 350 nm un 453 nm, kas saistītas ar Dy³⁺ ierosmi. Tādējādi redzams, ka, ierosinot Dy³⁺ jonus, nelielā intensitātē tiek ierosināti arī Eu³⁺ joni, kas norāda uz enerģijas pārnesei no Dy³⁺ uz Eu³⁺ joniem [68, 80].

Kopsavilkums: Pētītajos Dy³⁺/Eu³⁺ saturošos stikla paraugos Dy³⁺ jonus visefektīvāk iespējams ierosināt ar ~350 nm un 453 nm, Eu³⁺ jonus ar 393 nm un 464 nm. Eu³⁺ ierosmes spektrā novērotas arī Dy³⁺ jonu ierosmes pārejas, kas norāda uz enerģijas pārnesei no Dy³⁺ uz Eu³⁺ joniem.

4.2.3.2. Luminiscences spektri

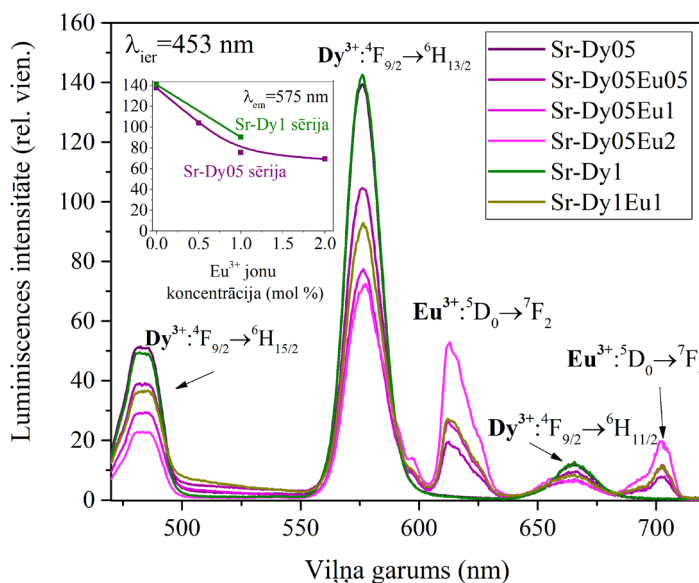
4.36. attēlā parādīti pēc maksimuma normēti ar Dy³⁺ un Dy³⁺/Eu³⁺ joniem aktivētu stikla paraugu luminiscences spektri ar 453 nm ierosmi. Visos paraugos intensīvākā ir Dy³⁺ jonu emisijas josla ar maksimumu ap 575 nm (⁴F_{9/2}→⁶H_{13/2}). Diaktivētos paraugos redzama arī Eu³⁺ jonu luminiscence ar maksimumu pie 612 nm (⁵D₀→⁷F₂), kuras relatīvā intensitāte pret Dy³⁺ jonu emisijas joslām pieaug atbilstoši pievienotajai Eu³⁺ jonu koncentrācijai.

4.37. attēlā parādīti stikla paraugu luminiscences spektri salīdzinošā intensitātē (t. i., mērot luminiscences spektrus vienādos paraugtuos iepildītiem saberztiem stikla pulveriem).



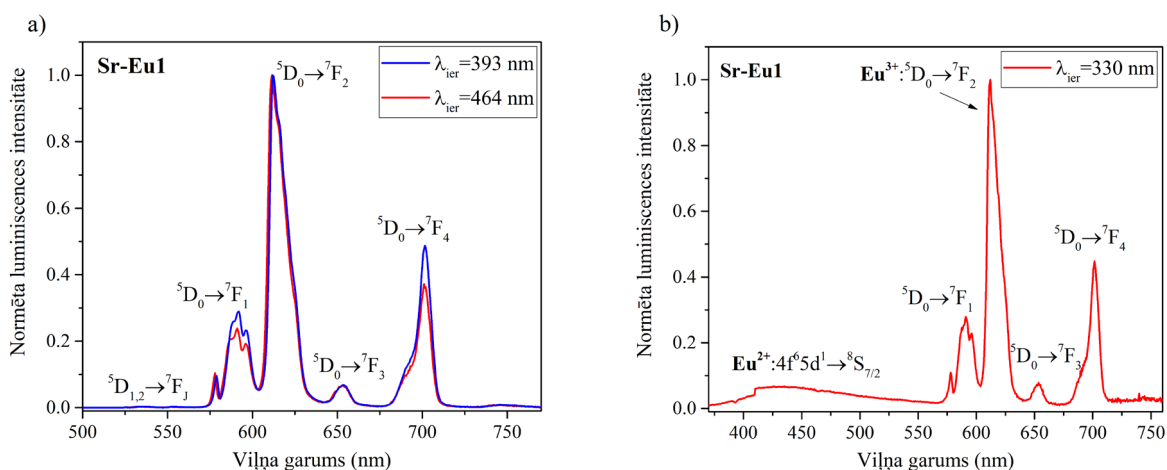
4.36. attēls. Normēti ar Dy³⁺ un Dy³⁺/Eu³⁺ joniem aktivētu stiklu luminiscences spektri ($\lambda_{ier} = 453$ nm)

4.37. attēlā redzams, ka paraugos tikai ar 0,5 mol% un 1 mol% Dy³⁺ joniem Dy³⁺ jonu luminiscences intensitāte ir ļoti līdzīga. Pievienojot Eu³⁺ jonus, Dy³⁺ jonu luminiscences intensitāte samazinās, kas norāda uz enerģijas pārnesei no Dy³⁺ uz Eu³⁺ joniem [68, 104]. Ar 350 nm ierosmi tika novērota līdzīga aina.



4.37. attēls. Ar Dy³⁺ un Eu³⁺ joniem aktivētu stiklu luminiscences spektri ($\lambda_{ier} = 453$ nm). Ievietotajā attēlā: Dy³⁺ jonu luminiscences maksimālā intensitāte ($\lambda_{em} = 575$ nm) atkarībā no RE jonu koncentrācijas

4.38. (a–b) attēlā parādīti normēti tikai ar Eu³⁺ joniem aktivēta stikla parauga Sr-Eu1 parauga luminiscences spektri ar 393 nm, 464 nm, kā arī 330 nm ierosmi (ierosina Eu²⁺ jonu luminiscenci).



4.38. (a–b) attēls. Normēti parauga Sr-Eu1 luminiscences spektri ar a) 393 nm un 464 nm ierosmi, b) 330 nm ierosmi

Attēlā 4.38.a redzams, ka Eu^{3+} luminiscences spektri ar 393 nm un 464 nm ierosmi ir ļoti līdzīgi – nelielās atšķirības joslu relatīvajā intensitātē skaidrojamas ar lokālām Eu^{3+} apkārtnes atšķirībām. Visintensīvākā ir hipersensitīvā ED Eu^{3+} jonu pāreja (${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$) pie 612 nm, kā tas raksturīgi apkārtņē bez inversijas centra [53, 59, 60, 99, 113]. Ar šiem ierosmes viļņa garumiem Dy^{3+} luminiscences joslas netiek novērotas.

Ar 330 nm ierosmi papildus novērota (**attēlā 4.38.b**) zemas intensitātes Eu^{2+} luminiscences josla $4\text{f}^65\text{d}^1 \rightarrow {}^8\text{S}_{7/2}$, bet tās relatīvā intensitāte pret Eu^{3+} joniem ir daudz zemāka nekā $\text{Ca-Dy}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ sērijā (**attēls 4.14.**), kur Eu^{2+} luminiscences intensitāte ar 330 nm ierosmi sasniedza vai pat pārsniedza Eu^{3+} jonu luminiscences intensitāti pie 612 nm (${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$). (Piebilde: **attēlā 4.38.b** pie 412 nm redzams neliels pakāpiens spektrā, kas ir saistīts ar mērījuma iekārtas defektu).

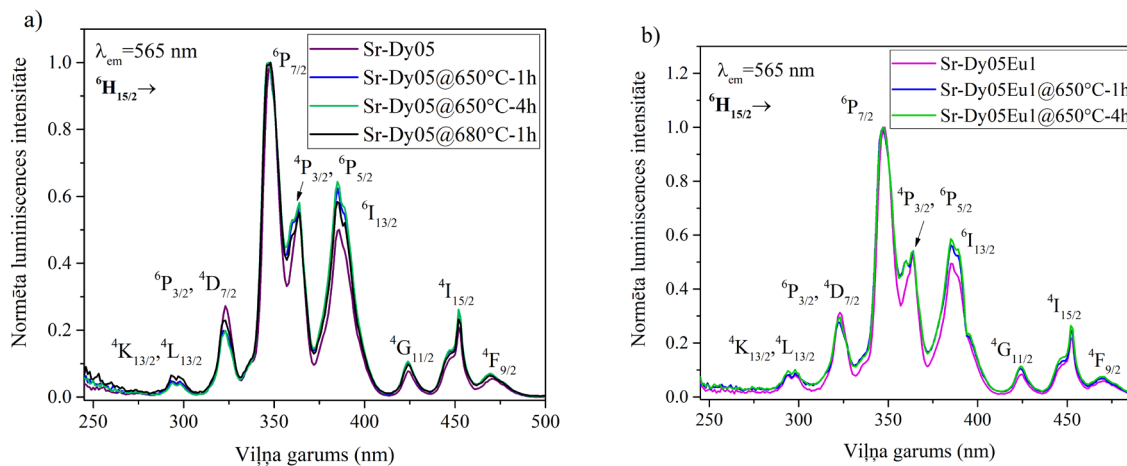
Kopsavilkums: Stiklos, atkarībā no ierosmes viļņa garuma, intensīvākā ir Dy^{3+} jonu emisijas pāreja ar maksimumu 575 nm (${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{13/2}$) vai Eu^{3+} jonu pāreja pie 612 nm (${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$, ED pāreja), kā tas sagaidāms pozīcijās ar amorfu apkārtņi bez inversijas centra.

Ar 0.5 mol% un 1.0 mol% Dy^{3+} joniem aktivētos paraugos ar 453 nm ierosmi Dy^{3+} jonu luminiscences intensitāte ir līdzīga, bet ar $\text{Dy}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ joniem diaktivētos paraugos tā samazinās enerģijas pārnese no Dy^{3+} uz Eu^{3+} joniem dēļ. Stiklos novērota plata Eu^{2+} jonu luminiscences josla ($4\text{f}^65\text{d}^1 \rightarrow {}^8\text{S}_{7/2}$) ar maksimumu ap 435 nm.

4.2.4. Luminiscence stikla keramikā

4.2.4.1. Ierosmes spektri

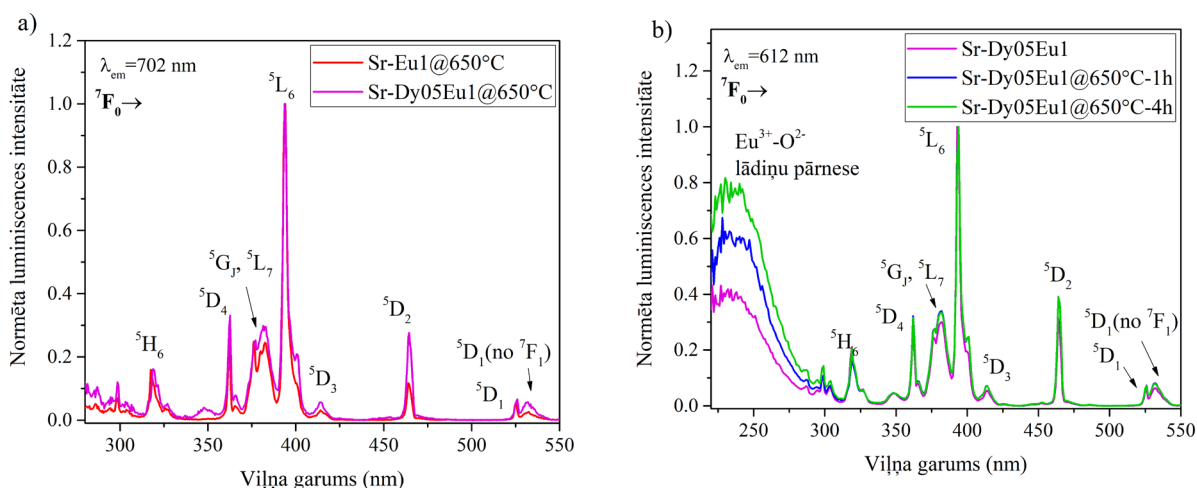
4.39. attēlā parādīti Dy^{3+} jonu ierosmes spektri a) tikai ar Dy^{3+} un b) ar $\text{Dy}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ joniem aktivētos stikla un stikla keramikas paraugos.



4.39. attēls. Normēti Dy^{3+} jonu luminiscences ierosmes spektri stiklā un stikla keramikā ar (a) 0,5 mol% Dy^{3+} joniem, (b) 0,5 mol% Dy^{3+} un 1 mol% Eu^{3+} joniem; ($\lambda_{\text{em}} = 565$ nm)

4.39. (a–b) attēlā redzams, ka Dy^{3+} jonu ierosmes spektri stiklā un stikla keramikā ir ļoti līdzīgi.

4.40. attēlā parādīti Eu^{3+} jonu ierosmes spektri ar Eu^{3+} un $\text{Dy}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ diaktivētā stikla keramikā.



4.40. attēls. Normēti Eu^{3+} jonu luminiscences ierosmes spektri ar Eu^{3+} un $\text{Dy}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ diaktivētos stikla un stikla keramikas paraugos a) $\lambda_{\text{em}} = 702$ nm un b) $\lambda_{\text{em}} = 612$ nm

Stikla keramikas paraugā $\text{Sr-Dy05Eu1@650}^\circ\text{C-1h}$ ($\lambda_{\text{em}} = 702$ nm) (**4.40. a attēls**) Eu^{3+} jonu ierosmes spektrā redzami arī Dy^{3+} jonu ierosmes maksimumi ap 350 nm un 453 nm, tāpat arī Sr-Dy05Eu1 sērijas paraugos 612 nm emisijai (**4.40. b attēls**). Tas norāda uz enerģijas pārnesei no Dy^{3+} uz Eu^{3+} joniem [68, 104]. Tāpat redzams, ka Eu^{3+} ierosmes joslu 393 nm (${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$) un 464 nm (${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$) intensitāte paraugos ir atšķirīga, tas norāda uz atšķirīgu Eu^{3+} jonu apkārtņi pētītajos paraugos. Visos Sr-Dy05Eu1 sērijas paraugos novērojama arī Eu-O lādiņu pārnese joslā UV daļā, kas norāda uz Eu^{3+} un O^{2-} saitēm.

Kopsavilkums: Dy^{3+} jonu ierosmes spektri stikla un stikla keramikas paraugos ir līdzīgi, kas norāda uz līdzīgu Dy^{3+} jonu apkārtņi šajos paraugos.

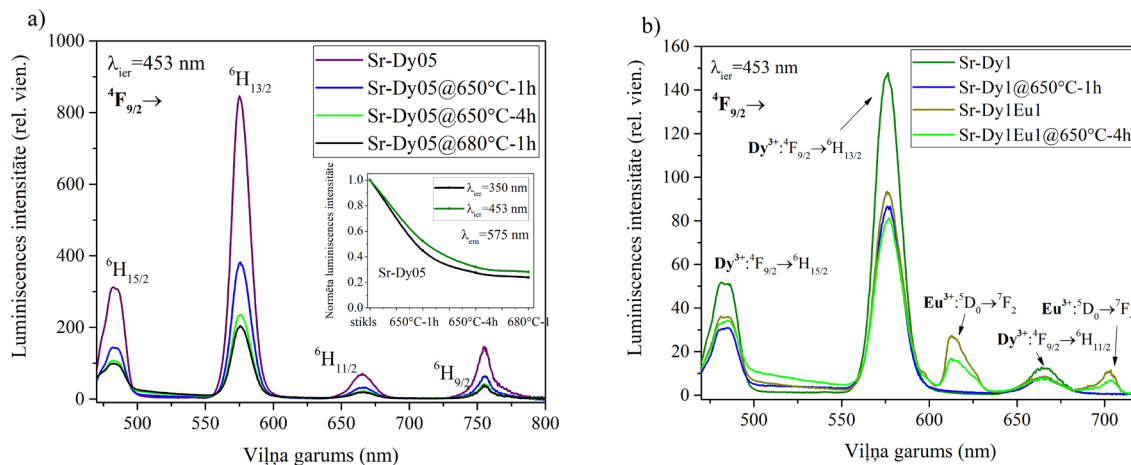
Eu^{3+} jonu ierosmes joslu ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$ un ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$ attiecība dažāda sastāva pētītajās stikla keramikās atšķiras, kas norāda uz atšķirīgām Eu^{3+} jonu apkārtņēm paraugos. Diaktivētos stiklos un stikla keramikā Eu^{3+} jonu ierosmes spektros novērotas arī Dy^{3+} jonu ierosmes joslas, kas norāda uz enerģijas pārnesei no Dy^{3+} uz Eu^{3+} joniem.

4.2.4.2. Luminiscences spektri

4.41. attēlā parādīti ar 0,5 Dy^{3+} joniem (a) un $\text{Dy}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ diaktivētu (b) stiklu un stikla keramikas luminiscences spektri ar 453 nm ierosmi salīdzinošā intensitātē (mērījumu kļūda 10 %).

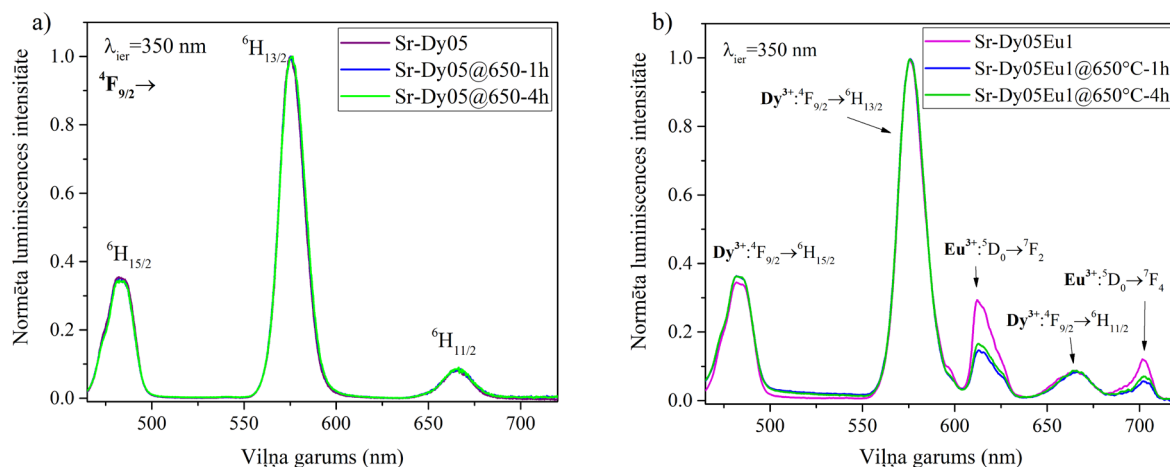
Ar 0,5 mol% Dy^{3+} joniem (**4.41. a attēls**) aktivētos stikla keramikas paraugos Dy^{3+} jonu luminiscences intensitāte nozīmīgi samazinājusies. **4.41. a attēla** ievietotajā attēlā parādīta Dy^{3+} jonu intensitātes (575 nm, ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{13/2}$) atkarība no karsēšanas temperatūras un ilguma ar 453 nm un 350 nm ierosmi. Dy^{3+} jonu luminiscences intensitātes samazināšanās stikla keramikā korelē ar SrF_2 nanokristalītu diametru (skat. **4.10. tabulu**) – tam pieaugot (attiecīgi, 21 nm, 28 nm, 37 nm paraugos $\text{Sr-Dy05@650}^\circ\text{C-1h}$, $\text{Sr-Dy05@650}^\circ\text{C-4h}$, $\text{Sr-Dy05@680}^\circ\text{C-1h}$), luminiscences intensitāte samazinās. Ar 350 nm ierosmi luminiscences intensitāte stikla keramikā samazinājusies nedaudz vairāk nekā ar 453 nm ierosmi. Spektros nav novērojama luminiscences joslu sašķelšanās kristāliskā lauka ietekmē.

Arī paraugā Sr-Dy1@650°C-1h (**4.41. b attēls**) Dy³⁺ jonu luminiscences intensitāte samazinājusies, salīdzinot ar stiklu. Diaktivētā paraugā Sr-Dy1Eu1@650°C-4h Dy³⁺ jonu luminiscences intensitāte, salīdzinot ar stiklu, samazinājusies tikai nedaudz, tas norāda, ka Eu³⁺ joni, ieejot SrF₂ nanokristālos, kavē Dy³⁺ klasteru veidošanos un palielina vidējo attālumu starp Dy³⁺ joniem, neļaujot notikt efektīviem šķērsrelaksācijas procesiem starp Dy³⁺ joniem [23].



4.41. attēls. Luminiscences spektri salīdzinošā intensitātē ar a) Dy³⁺ joniem (0,5 mol%) un b) ar Dy³⁺ (0,5 mol%) un Eu³⁺ (1 mol%) aktivētos stikla keramikas paraugos ($\lambda_{ier} = 453$ nm)

4.42. (a–b) attēlā redzami normēti luminiscences spektri stikla un stikla keramikas paraugos ar 350 nm ierosmi. **4.42. a attēlā** redzams, ka Dy³⁺ jonu spektra forma stikla un stikla keramikas paraugos ir vienāda, nav novērojama joslu sašķelšanās kristāliskā lauka ietekmē, kas norāda, ka lielākā daļa Dy³⁺ jonu atrodas amorfā stikla fāzē vai uz SrF₂ nanokristālitu virsmām, kur starp tiem var būt mazāki attālumi, taču nav stingri kristāliska apkārtnē.

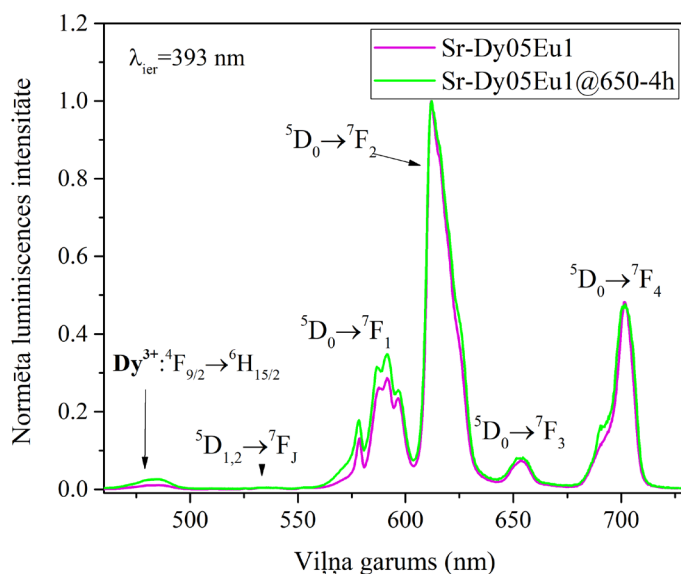


4.42. attēls. Normēti ar a) 0,5 mol% Dy³⁺ un b) Dy³⁺/Eu³⁺ joniem diaktivētu stikla un stikla keramikas paraugu luminiscences spektri ($\lambda_{ier} = 350$ nm)

4.42. b attēlā redzams, ka Dy³⁺ un Eu³⁺ jonu luminiscences relatīvā attiecība stiklā un stikla keramikā ir atšķirīga. No **4.41. b attēla** var spriest, ka stikla keramikā Eu³⁺ jonu luminiscences intensitāte samazinājusies stiprāk nekā Dy³⁺ jonu luminiscence. Tas daļēji varētu

būt skaidrojams ar reducēšanos no Eu^{3+} uz Eu^{2+} joniem termiskās apstrādes ietekmē [47, 48, 53, 85], kas var samazināt Eu^{3+} jonu skaitu paraugos un sekojoši – arī to luminiscences ieguldījumu (Eu^{2+} jonu luminiscences īpašības tiks apskatītas turpmākās nodaļās).

4.43. attēlā redzami paraugu sērijas Sr-Dy05Eu1 luminiscences spektri ar 393 nm ierosmi. Nav novērojama $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ (592 nm) un $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ (612 nm) joslu intensitāšu attiecības izmaiņa, tātad nav notikusi efektīva Eu^{3+} jonu ieiešana SrF_2 nanokristalītos centrosimetriskā Sr^{2+} pozīcijā (tādā gadījumā dominētu $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ luminiscences pāreja) [53, 59, 60, 99, 113]. Tomēr $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ luminiscences joslā vērojams plecs ap 690 nm, kas norāda uz nelielu kristāliskā lauka sašķelšanos.

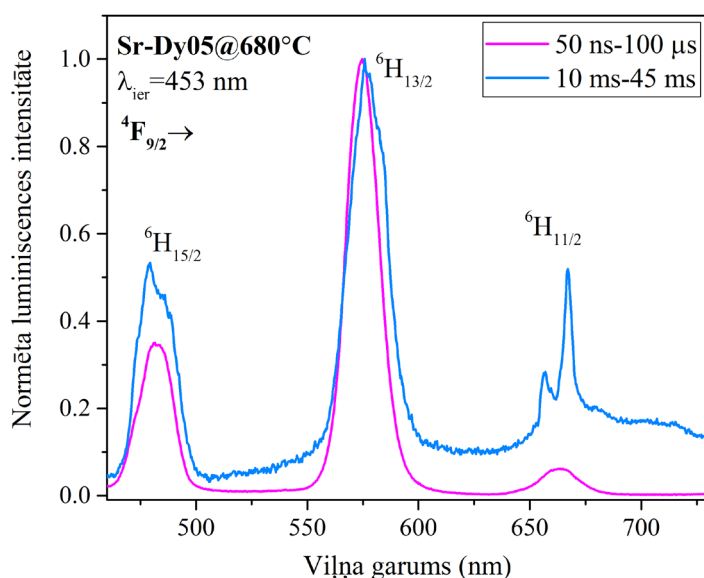


4.43. attēls. Normēti Sr-Dy05Eu1 sērijas paraugu luminiscences spektri ($\lambda_{ier} = 393$ nm)

Kopsavilkums: SrF_2 nanokristalītus saturošā stikla keramikā tikai ar Dy^{3+} joniem, to luminiscences intensitāte ir samazinājusies, salīdzinot ar sākotnējiem stikliem, kas liecina par efektīviem šķērsrelaksācijas procesiem starp Dy^{3+} joniem. Diaktivētos stikla un stikla keramikas paraugos Dy^{3+} un Eu^{3+} jonu luminiscences joslu relatīvā attiecība ir savstarpēji atšķirīga, tas daļēji varētu būt skaidrojams ar Eu^{3+} jonu reducēšanos uz Eu^{2+} joniem sākotnējo stiklu termiskās apstrādes ietekmē. Laikā integrētos mērījumos nav novērota luminiscences joslu sašķelšanās kristāliskā lauka ietekmē, tātad lielākā daļa RE jonu atrodas amorfā stikla apkārtne nevis SrF_2 nanokristalītos.

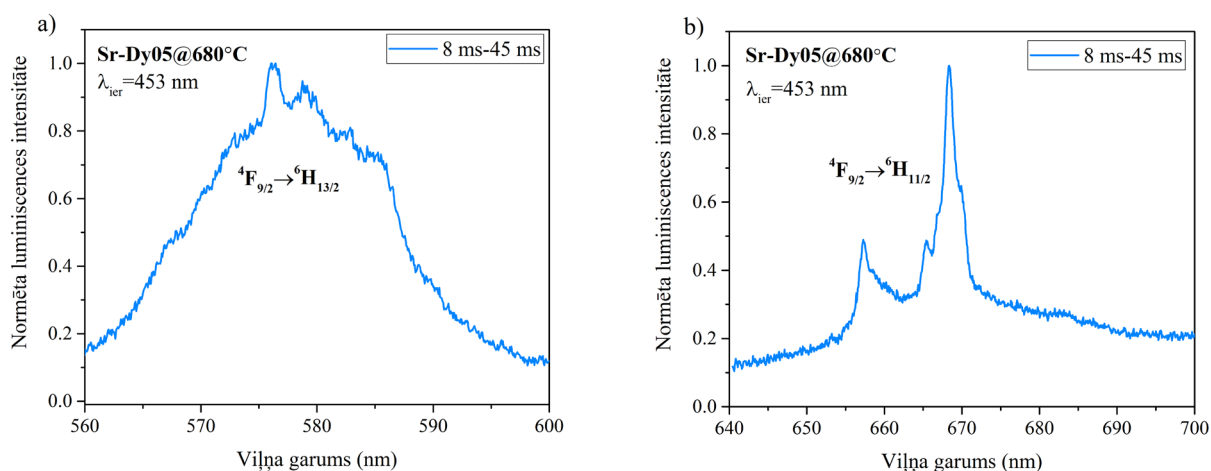
4.2.5. Laikā izšķirtie luminiscences spektri

4.44. attēlā parādīti normēti stikla keramikas parauga Sr-Dy05@680°C laikā izšķirtie luminiscences spektri ($\lambda_{ier} = 453$ nm). Mērot laika intervālā 10 ms – 45 ms pēc ierosinošā lāzera impulsa, vērojama Dy^{3+} jonu luminiscences joslu sašķelšanās kristāliskā lauka ietekmē, kuru spektrālās pozīcijas ir līdzīgas kā Ca-Dy³⁺/Eu³⁺ sērijas paraugos (skat. **4.20.**, **4.21. attēlu**), tomēr Sr-Dy³⁺/Eu³⁺ pētītajos paraugos sašķelšanās ir mazāk izteikta. Tas varētu būt saistīts ar atšķirīgu fluorīdu kristalītu izmēru – Ca-Dy05@750°C tas bija lielāks (68 nm) nekā šeit (37 nm).



4.44. attēls. Normēti stikla keramikas parauga Sr-Dy05@680°C laikā izšķirtie luminiscences spektri ($\lambda_{ier} = 453$ nm)

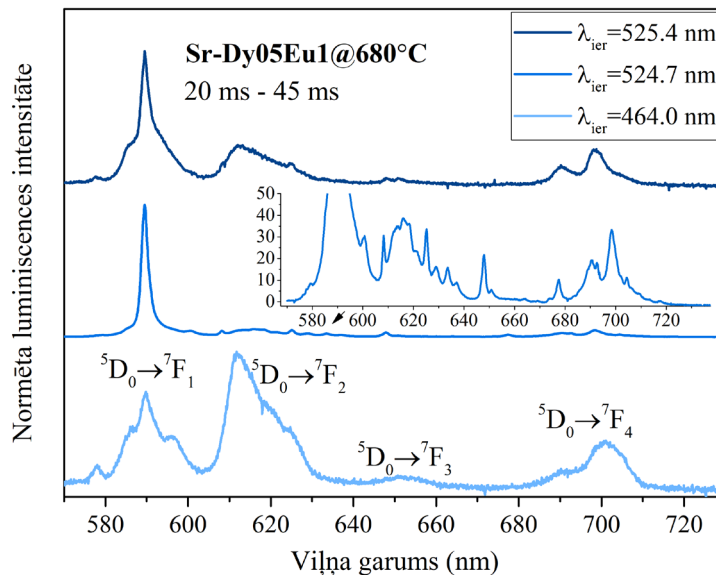
4.45. (a–b) attēlā parādītas Dy³⁺ luminiscences joslas ar augstākas izšķirtspējas difrakcijas režģi. Dy³⁺ jonu iespējamie centri MF₂ (CaF₂) kristāliskajā fāzē detalizēti tika aprakstīti 4.1.5. nodaļā. SrF₂ fāzē atrasti Dy³⁺ centri ar C_{4v} un C_{3v} simetriju [32].



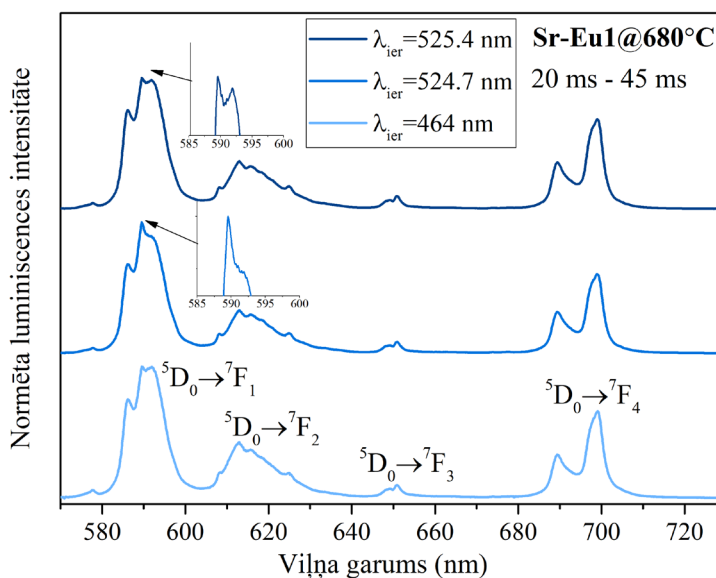
4.45. (a–b) attēls). Stikla keramikas parauga Sr-Dy05@680°C laikā izšķirtie luminiscences spektri ($\lambda_{ier} = 453$ nm): a) ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$ (550 nm – 600 nm), b) ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{11/2}$ (650 nm – 680 nm)

4.46. attēlā un **4.47. attēlā** redzami vietas jutīgie laikā izšķirtie Eu³⁺ jonu luminiscences spektri ar dažādiem ierosmes viļņa garumiem, mērot laika intervālā 20 ms – 45 ms pēc lāzera impulsa. Ierosmes viļņa garumi izvēlēti, balstoties uz Eu³⁺ ierosmes spektru Sr-Tb³⁺/Eu³⁺ sērijā (tiks parādīts **4.79. attēlā**). Diaktivētā stikla keramikas paraugā Sr-Dy05Eu1@680°C-1h (**4.46. attēls**) redzami vairāki atšķirīgi Eu³⁺ jonu luminiscences spektri: ar 464 nm ierosmi (lejā) redzams spektrs, kurš līdzinās Eu³⁺ joniem amorfā stikla apkārtņē (dominē ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ josla [53, 60]); ar 524,7 nm ierosmi (vidū) redzams spektrs, kurš atbilst kubiskam (O_h) Eu³⁺ centram (intensīva ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ pāreja) [30, 38, 60, 115]. Ievietotajā attēlā redzamās pārējās sašķeltās joslas,

visticamāk, saistītas ar kādu cita tipa centru, jo O_h centrā sagaidāma tikai viena intensīva ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ pāreja [60]. Ar 525,4 nm ierosmi (augšā) redzams no iepriekšējiem atšķirīgs centrs – tajā ir kubiska centra iezīmes, taču ir mazāk izteikta joslu sašķelšanās, kā arī atšķirīga kristāliskā laukā sašķelto joslu relatīvā intensitātē. Šis centrs, visticamāk, varētu būt saistīts ar tetragonāliem centriem vai Eu^{3+} jonu klasteriem [30, 38, 115].



4.46. attēls. Stikla keramikas parauga Sr-Dy05Eu1@680°C laikā izšķirtie luminescences spektri laika intervālā 20 m – 45 ms ar vairākiem ierosmes viļņa garumiem



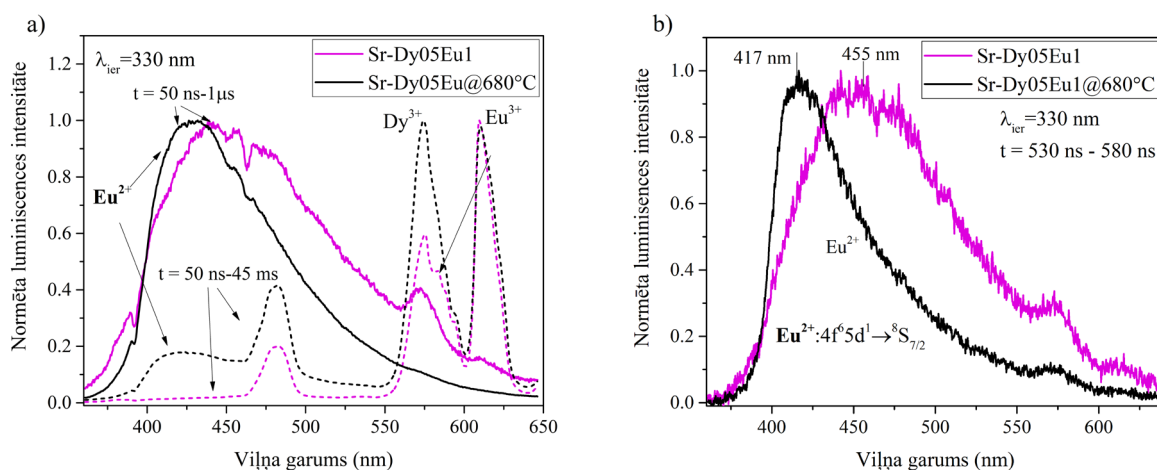
4.47. attēls. Stikla keramikas parauga Sr-Eu1@680°C laikā izšķirtie luminescences spektri laika intervālā 20 ms – 45 ms ar vairākiem ierosmes viļņa garumiem

Stikla keramikas paraugā, kurš satur tikai Eu^{3+} jonus (**4.47. attēls**), ar visiem apskatītajiem viļņa garumiem dominē viena tipa Eu^{3+} centrs, kura intensīvākā josla ir ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$, taču tā ir ievērojami platāka nekā kubisku centru gadījumā. Novērojama izteikta ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$ joslas sašķelšanās divās komponentēs ar maksimumiem 689,5 nm un 699 nm (stiklā joslas maksimums bija 702 nm, skat. **4.38. attēlu**). Šādi Eu^{3+} centra spektri SrF_2 novēroti arī citos pētījumos [74, 99, 100], taču šajos pētījumos centri nav identificēti.

Kopsavilkums: Laikā izšķirtie luminiscences mērījumi, mērot laika intervālā no 10 vai 20 ms līdz 45 ms pēc lāzera impulsa, apliecina Dy^{3+} jonu daļēju ieešanu SrF_2 nanokristālos, jo vērojama Dy^{3+} luminiscences joslu sašķelšanās kristāliskā lauka ietekmē. Vietas jutīgie Eu^{3+} jonu luminiscences spektri 20 ms līdz 45 ms laika intervālā norāda uz vismaz trim dažādām Eu^{3+} jonu apkārtnēm ar Eu^{3+} aktivētā un ar $\text{Dy}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ diaktivētā stikla keramikā, kas veidojas atšķirīgu lādiņa kompensācijas procesu dēļ.

4.2.6. Eu^{2+} jonu luminiscence

Kā tika parādīts **4.38. b attēlā**, stiklā Eu^{2+} jonu luminiscence ar 330 nm ierosmi, mērot laikā integrētus spektrus, kad katrs datu punkts tiek uzkrāts 0,5 s ilgi, bija ļoti vāja. Taču, veicot laikā izšķirtos mērījumus laika intervālā 50 ns – 1 μs, ir novērojama plata Eu^{2+} jonu luminiscences josla $4f^65d^1 \rightarrow {}^8\text{S}_{7/2}$ gan stiklā, gan stikla keramikā, ar $\text{Dy}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ diaktivētos (**4.48. (a–b) attēls**) un tikai ar Eu aktivētos (**4.49. (a–b) attēls**) paraugos. Kā tika apspriests iepriekš, Eu^{2+} joniem piemīt relatīvi īss dzišanas laiks zem 1 μs [9, 51, 106]. Redzams, ka diaktivētā stikla keramikā (**4.48. a attēls**) Eu^{2+} jonu relatīvā luminiscences intensitāte pret Eu^{3+} luminiscenci ir pieaugusi, tas norāda uz eiropija jonu reducēšanos stikla keramikas izgatavošanas laikā. **4.48. (a–b) attēlā** arī redzams, ka stikla keramikā Eu^{2+} jonu luminiscences josla ir nobīdīta uz īsākiem viļņa garumiem, salīdzinot ar stiklu, it īpaši tas redzams, apskatot Eu^{2+} joslu vienā īsā laika intervālā (530 ns – 580 ns; **4.48. b attēls**).



4.48. (a–b) attēls. Normēti laikā izšķirti luminiscences spektri Sr-Dy05Eu1 paraugu sērijā ar 330 nm ierosmi laika intervālos a) 50 ns – 1 μs un 50 ns – 45 ms un b) 530 ns – 580 ns

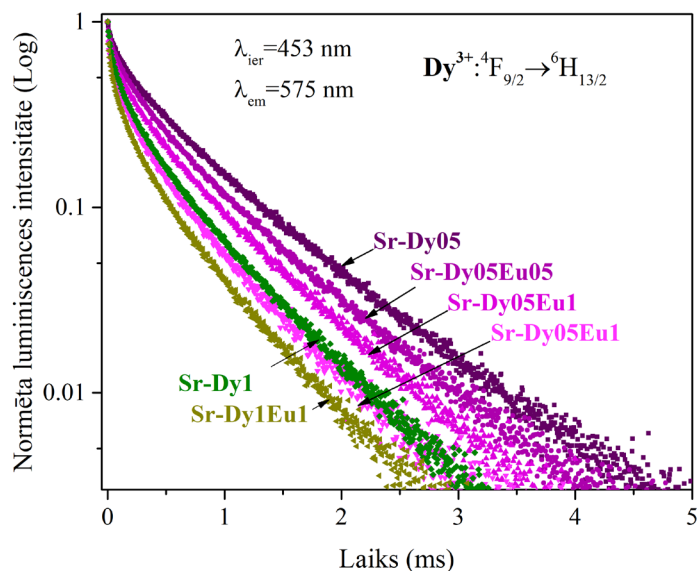
Tikai ar eiropija joniem aktivētos paraugos tika novērota līdzīga aina: Eu^{2+} jonu luminiscences joslas maksimums stikla keramikā nobīdījies par 20 nm uz īsākiem viļņa garumiem, salīdzinot ar stiklu (stiklā ~450 nm, stikla keramikā ~430 nm).

Eu²⁺ joslu nobīdīšanās, kā arī to relatīvās intensitātes pieaugums liecina par jonu valences un apkārtnes izmaiņām stiklu termiskās apstrādes (t. i., stikla keramikas izgatavošanas) laikā. Līdzīga sastāva stikla un stikla keramikas pētījumos [53], izmantojot EPR metodi, tika secināts, ka stikla keramikā lielākā daļa Eu²⁺ jonu ir iegājuši SrF₂ nanokristālos, kamēr stikla paraugos Eu²⁺ jonu EPR signāls netika detektēts. Arī izvēlētiem pētāmās sērijas Sr-Dy³⁺/Eu³⁺ paraugiem tika veikti EPR mērījumi, taču netika detektēts skaidri izšķirams Eu²⁺ jonu EPR signāls stiklā vai fluorīdu fāzē, visticamāk, tādēļ, ka Eu²⁺ jonu koncentrācija bija pārāk maza. Kā tika aprakstīts iepriekš 4.1.6. nodaļā un kā redzams **4.25. attēlā** – paraugos, kur Eu²⁺ jonu relatīvā luminiscences intensitāte pret Eu³⁺ jonu luminiscenci bija ievērojami lielāka, Eu²⁺ EPR signāls norādīja uz koncentrāciju, kas mazāka par 0,1 mol%. Tātad šajā paraugu sērijā Eu²⁺ jonu koncentrācija ir vēl zemāka.

Kopsavilkums: Ar 330 nm ierosmi stikla keramikas paraugos novērojams Eu²⁺ jonu luminiscences (4f⁶5d¹→⁸S_{7/2}) relatīvās intensitātes pieaugums, salīdzinot ar sākotnējiem stikliem, kā arī stikla keramikā josla nobīdīta uz īsākiem viļņa garumiem. Tas norāda uz daļēju Eu³⁺ jonu reducēšanos uz Eu²⁺ joniem sākotnējo stiklu termiskās apstrādes ietekmē un uz Eu²⁺ jonu apkārtnes izmaiņu stikla keramikā, daļai Eu²⁺ jonu ieejot SrF₂ nanokristālos.

4.2.7. Luminiscences dzišanas kinētikas stikla un stikla keramikas paraugos un enerģijas pārnese starp Dy³⁺ un Eu³⁺ joniem

Ar Dy³⁺ joniem aktivētu stikla paraugu luminiscences dzišanas līknes pārejai ⁴F_{9/2}→⁶H_{13/2} (575 nm) parādītas **4.49. attēlā**. Luminiscences dzišanas kinētiku līknēm ir neeksponeciāls raksturs, īpaši paraugos ar augstāku Dy³⁺ jonu koncentrāciju (1 mol% Dy³⁺).



4.49. attēls. Dy³⁺ jonu luminiscences dzišanas kinētikas stikla paraugos ($\lambda_{ier} = 453$ nm, $\lambda_{em} = 575$ nm)

Aprēķinātie efektīvie luminiscences dzišanas laiki parādīti **4.11. tabulā**.

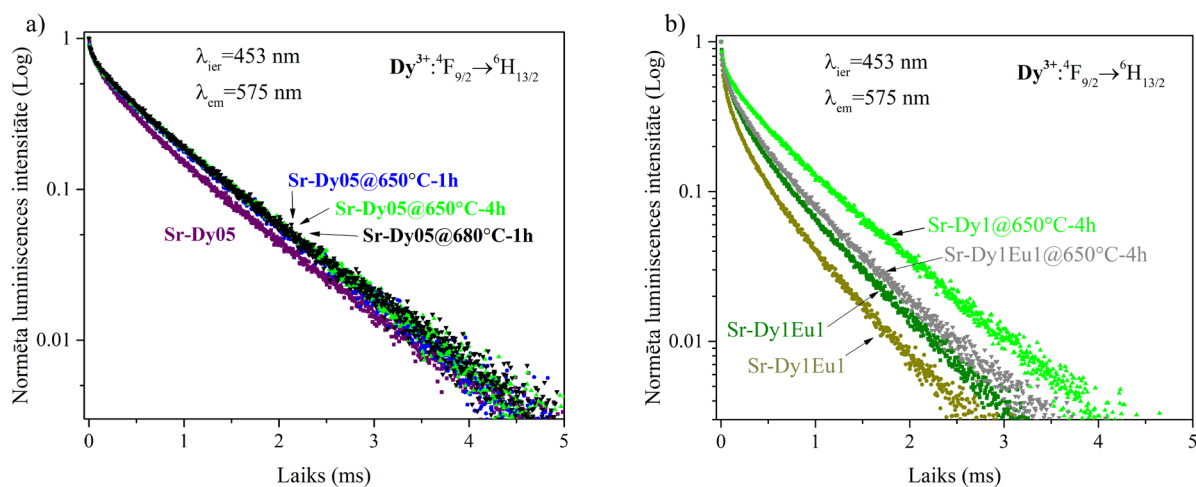
4.11. tabula. Aprēķinātie efektīvie Dy³⁺ jonu luminiscences dzišanas laiki (τ) un enerģijas pārnese ($\text{Dy}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$) efektivitāte (η) stiklos

Paraugs ($\lambda_{\text{ier}}=453$ nm, $\lambda_{\text{em}}=575$ nm)	τ (ms) \pm 0,01 ms	η (%) \pm 1
Sr-Dy05	0,76	–
Sr-Dy05Eu05	0,68	11
Sr-Dy05Eu1	0,62	18
Sr-Dy05Eu2	0,54	29
Sr-Dy1	0,52	–
Sr-Dy1Eu1	0,47	10

Tāpat kā Ca-Dy³⁺/Eu³⁺ paraugu sērijā, arī šeit, pievienojot paraugiem Eu³⁺ jonus, Dy³⁺ jonu dzišanas laiki samazinās. Enerģijas pārnese efektivitāte aprēķināta 11–29 %, paraugā ar 1 mol% Dy³⁺ un Eu³⁺ joniem – 10 %.

Dy³⁺ jonu luminiscences dzišanas kinētika stikla un stikla keramikas paraugos parādīta **4.50. (a–b) attēlā**.

Aprēķinātie dzišanas laiki un enerģijas pārnese efektivitāte apkopota **4.12. tabulā**.



4.50. (a–b) attēls. Dy³⁺ jonu luminiscences dzišanas kinētikas stiklā un stikla keramikā ($\lambda_{\text{ier}} = 453$ nm, $\lambda_{\text{em}} = 575$ nm): a) Sr-Dy05 sērijas paraugos, b) Sr-Dy1 un Sr-Dy1Eu1 sērijas paraugos

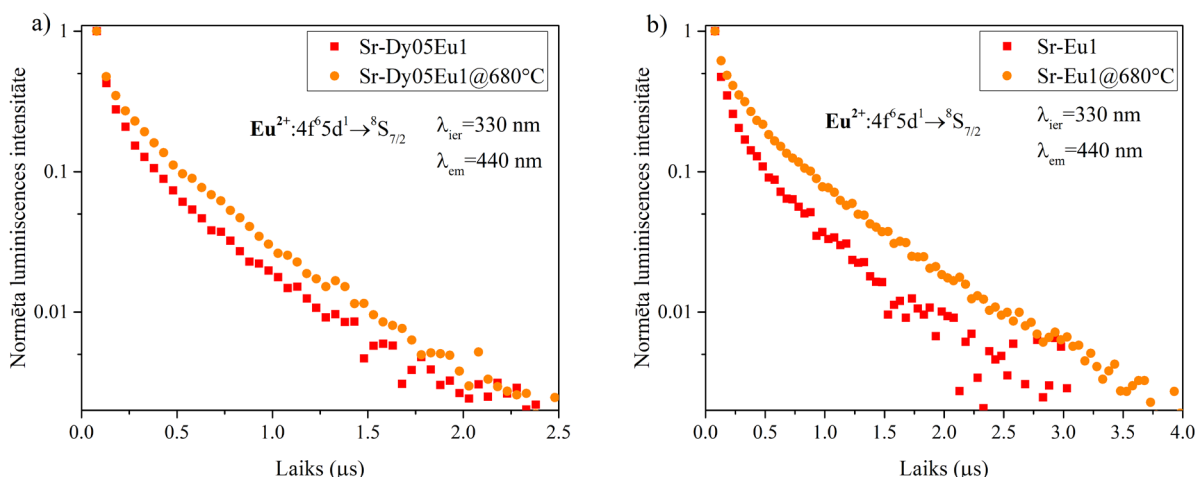
No **4.50. (a–b) attēla** un **4.12. tabulas** redzams, ka tikai ar 0,5 mol% Dy³⁺ joniem aktivētā stikla keramikā luminiscences dzišana notiek nedaudz lēnāk nekā attiecīgajos stiklos. Apstrādes temperatūra praktiski nav ietekmējusi Dy³⁺ jonu luminiscences dzišanas laiku. Lielākas izmaiņas ir paraugā ar 1 mol% Dy1 – četras stundas karsētā stikla keramikā luminiscences dzišana kļuvis ievērojami lēnāka (no 0,53 uz 0,70 ms). Sr-Dy05Eu05 stikla keramikā enerģijas pārnese efektivitāte ir mazliet samazinājusies, salīdzinot ar stiklu, bet Sr-Dy1Eu1@650°C-4h – palielinājusies.

4.12. tabula. Aprēķinātie efektīvie Dy³⁺ luminiscences dzišanas laiki (τ) un enerģijas pārnese efektivitāte (η) stikla un stikla keramikas paraugos

Paraugs ($\lambda_{ier}=453$ nm, $\lambda_{em}=575$ nm)	τ (ms) \pm 0,01 ms	Paraugs ($\lambda_{ier}=453$ nm, $\lambda_{em}=575$ nm)	τ (ms) \pm 0,01 ms	η (%) \pm 1
Sr-Dy05	0,76	Sr-Dy05Eu05	0,68	11
Sr-Dy05@650°C-1h	0,80	Sr-Dy05Eu05@650°C-1h	0,73	9
Sr-Dy05@650°C-4h	0,81	Sr-Dy05Eu05@650°C-4h	0,77	5
Sr-Dy05@680°C-1h	0,81	Sr-Dy05Eu05@680°C-1h	0,75	7
Sr-Dy1	0,52	Sr-Dy1Eu1	0,47	10
Sr-Dy1@650°C-4h	0,70	Sr-Dy1Eu1@650°C-4h	0,59	16

4.51. (a–b) attēlā parādītas Eu²⁺ jonu dzišanas kinētikas stiklā un stikla keramikā.

4.13. tabulā parādīti luminiscences dzišanas laiki. Tie svārstās apmēram 350–650 ns diapazonā, stikla keramikā tie kļūst garāki, tas varētu būt saistīts ar Eu²⁺ jonu ieiešanu SrF₂ nanokristalītos – vidē ar zemāku fononu enerģiju. Tā kā Eu²⁺ jonu koncentrācija paraugos ir maza, nav sagaidāmi izteikti koncentrācijas dzēšanas procesi starp Eu²⁺ joniem.



4.51. attēls. Eu²⁺ jonu luminiscences dzišanas kinētikas stiklā un stikla keramikā

a) Sr-Dy05Eu1 paraugu sērijā, b) Sr-Eu1 paraugu sērijā ($\lambda_{ier} = 330$ nm, $\lambda_{em} = 425$ nm)

4.13. tabula. Aprēķinātie Eu²⁺ jonu efektīvie dzišanas laiki

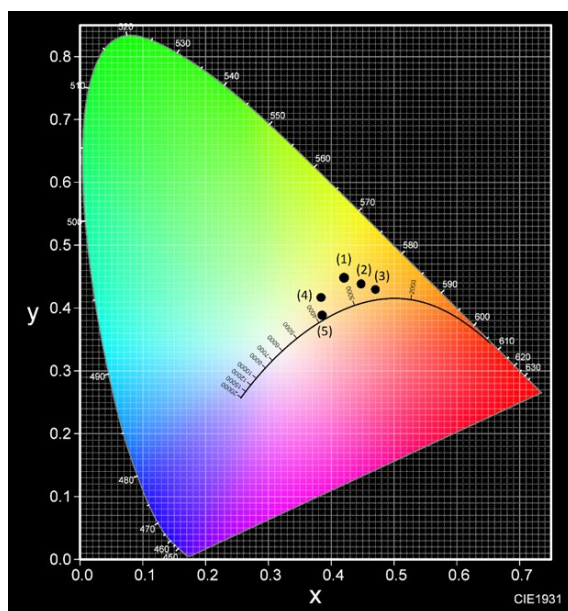
Paraugs ($\lambda_{ier} = 330$ nm, $\lambda_{em} = 425$ nm)	τ (ns) \pm 20 ns	Paraugs ($\lambda_{ier} = 330$ nm, $\lambda_{em} = 425$ nm)	τ (ns) \pm 20 ns
Sr-Eu1	488	Sr-Dy05Eu1	367
Sr-Eu1@680°C	626	Sr-Dy05Eu1@680°C	418

Kopsavilkums: Vislēnākā Dy³⁺ jonu luminiscences dzišana un ilgākais efektīvais dzišanas laiks ir stikla paraugā ar 0,5 mol% Dy³⁺ (Sr-Dy05, 0,76 ms). Pievienojot Eu³⁺ jonus, Dy³⁺ jonu dzišanas laiks samazinās līdz 0,54 ms (Sr-Dy05Eu2) enerģijas pārnese uz Eu³⁺ joniem dēļ. Enerģijas pārnese efektivitāte Sr-Dy05Eu2 stiklā sasniedz 29 %. Tikai ar Dy³⁺ joniem aktivētā stikla keramikā luminiscences dzišana notiek lēnāk, nekā attiecīgajos stiklos, kas varētu būt saistīts ar daļēju Dy³⁺ jonu ieiešanu SrF₂ nanokristalītos, vienlaikus neveidojot klasterus, kas efektīvi dzēstu Dy³⁺ jonu luminiscenci. Sr-Dy05Eu05 stikla

keramikā enerģijas pārnese efektīvāte ir mazliet samazinājusies, salīdzinot ar stiklu, bet Sr-Dy1Eu1@650°C-4h – palielinājusies, kas norāda uz vidējo attālumu samazināšanos starp Dy³⁺ un Eu³⁺ joniem šajā stikla keramikas paraugā. Eu²⁺ luminiscences dzišanas laiki stiklā un stikla keramikā svārstās 350-650 ns diapazonā, stikla keramikā tie kļūst garāki, kas varētu būt skaidrojams ar Eu²⁺ jonu daļēju ieešanu fluorīdu nanokristalītos ar zemāku fononu enerģiju.

4.2.8. Paraugu krāsu koordinātas

Ar Dy³⁺/Eu³⁺ joniem aktivētu paraugu luminiscences CIE krāsu koordinātas parādītas 4.52. attēlā un 4.14. tabulā. Redzams, ka, pievienojot vairāk Eu³⁺ jonu, ar 453 nm ierosmi paraugu CIE krāsu koordinātas nobīdās uz sarkano daļu, bet diaktivētās stikla keramikās ar UV ierosmi parādās arī zilā spektrālā komponente (pamatā, Eu²⁺ jonu luminiscences dēļ, kā arī, stikla keramikā samazinājusies Eu³⁺ jonu relatīvā intensitāte pret Dy³⁺ jonu intensitāti), virzot CIE krāsu koordinātas baltās gaismas virzienā (baltā gaisma – koordinātas (0,33, 0,33)).



4.52. attēls. Ar Dy³⁺/Eu³⁺ joniem aktivētu paraugu CIE 1931 krāsu koordinātas

4.14. tabula. 4.52. attēlā redzamo CIE krāsu koordinātu punktu atšifrējums

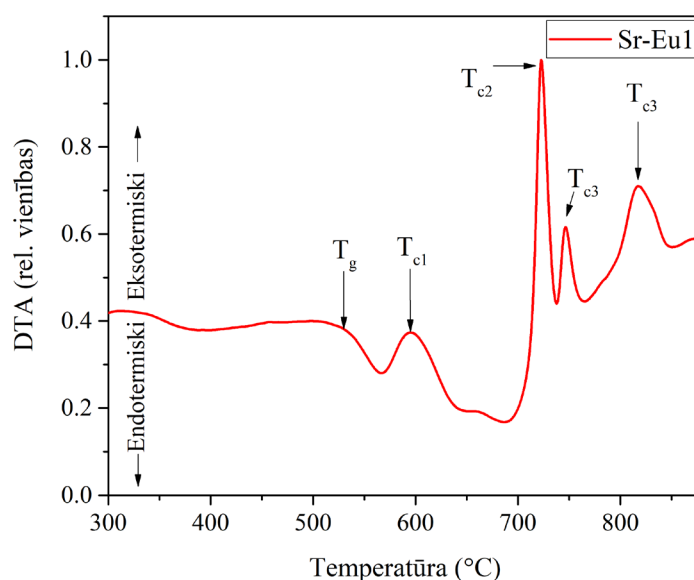
Parauga numurs	Parauga nosaukums	Ierosmes viļņa garums (nm)
1	Sr-Dy05	453
2	Sr-Dy05Eu05	453
3	Sr-Dy05Eu1	453
4	Sr-Dy05Eu05@650°C-4h	350
5	Sr-Dy05Eu1@650°C-4h	350

Kopsavilkums: variējot Dy³⁺ un Eu³⁺ jonu attiecību stiklos un stiklu termiskās apstrādes apstākļus, iespējams mainīt paraugu luminiscences CIE krāsu koordinātas, tuvinot tās baltai gaismai. Krāsas pielāgošanu nodrošina Eu²⁺ jonu luminiscences relatīvais pieaugums un Eu³⁺ jonu luminiscences relatīvās intensitātes samazināšanās spektra sarkanajā daļā stikla keramikā, salīdzinot ar sākotnējiem stikliem.

4.3. Ar Tb³⁺/Eu³⁺ aktivēti stikli un stikla keramika, kas satur SrF₂ nanokristalītus

4.3.1. Diferenciālā termiskā analīze (DTA)

4.53. attēlā parādīta DTA līkne stikla paraugam ar 1 mol% Eu³⁺ joniem (Sr-Eu1). **4.15. tabulā** parādīts, pie kādām temperatūrām paraugā novērojami raksturīgie termiskie procesi.



4.53. attēls. Parauga Sr-Eu1 DTA līkne un raksturīgās temperatūras

4.15. tabula. Sr-Eu1 parauga raksturīgās temperatūras

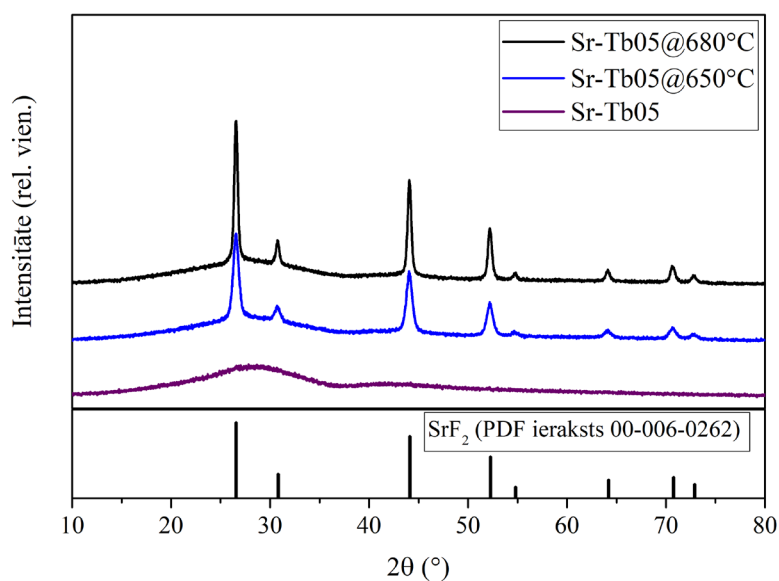
Apzīmējums	T, °C, ± 5 °C	Procesa skaidrojums
T _g	530	stiklošanās temperatūra
T _{c1}	595	SrF ₂ fāzes kristalizācijas temperatūra
T _{c2} , T _{c3} , T _{c4}	725, 750, 818	alumosilikātu fāžu kristalizācijas temperatūra

Eksotermiskais maksimums pie 595 ± 5 °C ir saistīts ar SrF₂ nanokristālītu veidošanos materiālā. Temperatūrās virs 700 °C vērojama alumosilikātu kristālisko struktūru veidošanās. To veidošanās noved pie parauga caurspīdības zuduma un nav vēlama promocijas darbā veiktajos pētījumos. Līdz ar to, lai izvairītos no alumosilikātu kristālītu veidošanās paraugos, stikla keramikas izgatavošanai tika izvēlēta 650 °C un 680 °C temperatūra.

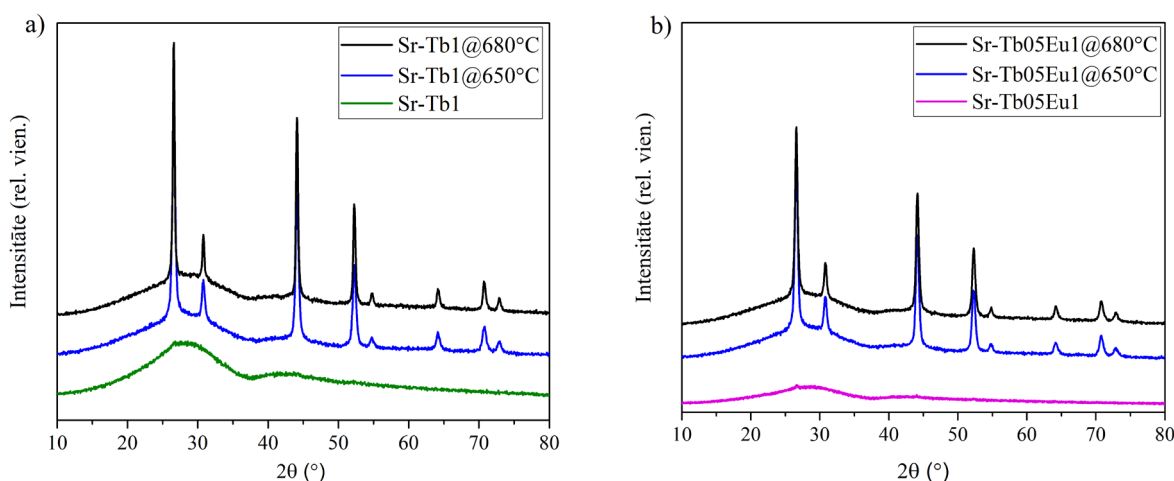
Kopsavilkums: Balstoties uz DTA datiem, stikla keramikas paraugu izgatavošanai tika izvēlēta 650 °C un 680 °C grādu temperatūra.

4.3.2. Rentgenstaru difrakcijas mērījumi (XRD)

Pētīto stikla un stikla keramikas paraugu difraktogrammas parādītas **4.54. attēlā** un **4.55. attēlā**.



4.54. attēls. Ar Tb³⁺ joniem (0,5 mol%) aktivētu paraugu difraktogrammas un SrF₂ kristāliskās fāzes difrakcijas maksimumi



4.55. (a–b) attēls. Ar Tb^{3+} (1,0 mol%) un Tb^{3+}/Eu^{3+} aktivētu paraugu difraktogrammas

4.54. attēlā redzams, ka visi paraugos novērojami ar kristalizāciju saistītie maksimumi atbilst stroncija fluorīda kristāliskai fāzei (ieraksts PDF 00-006-0262).

Izmantojot Šērera formulu, tika veikts fluorīdu kristālītu izmēru (diametru) novērtējums stikla keramikas paraugos. Aprēķinātie kristālītu izmēri (± 2 nm) apkopoti **4.16. tabulā**.

4.16. tabula. Aprēķinātie SrF_2 kristālītu izmēri (nm)

	stikls	650 °C	680 °C
Sr-Tb05		17	27
Sr-Tb05Eu05	*	29	36
Sr-Tb05Eu1	*	22	26
Sr-Tb1		24	36
Sr-Tb1Eu1		15	26

No **4.16. tabulas** un **4.54., 4.55. (a–b) attēla** redzams, ka dažos ar Tb^{3+} un Eu^{3+} joniem aktivētos stikla paraugos (Sr-Tb05Eu05 un Sr-Tb05Eu1, atzīmēti ar *) jau novērojama neliela izmēra SrF_2 nanokristālītu klātbūtne. Paraugā Sr-Tb05Eu1 to klātbūtne ir nenozīmīga, jo tie ir ļoti maza izmēra, bet Sr-Tb05Eu05 paraugā ir izveidojušies nedaudz lielāki fluorīdu nanokristālīti, tomēr to izmērs ir pārāk neliels, lai veiktu korektus kristālītu izmēra aprēķinus, izmantojot Šērera formulu. Neliela izmēra kristālītu veidošanās stiklā varētu būt skaidrojama ar sastāva īpatnībām un parauga sagatavošanas un izliešanas procesu – iespējams, kausēšanas laikā kristalizācijas centri (dīgli) veidojušies pie tīģeļa sienīnām, vai, veidojusies šķidro fāžu separācija ar stipri atšķirīgu sastāvu fāzēs, kas novedis pie kristālītu veidošanās [14, 16].

Ar Tb^{3+} un Tb^{3+}/Eu^{3+} aktivētos stikla keramikas paraugos, kuri iegūti, karsējot stiklu 650 °C vienu stundu, izveidojušies SrF_2 nanokristālīti ar izmēru 15–30 nm, bet karsējot 680 °C – 26–37 nm. Aprēķinu precizitāte ir ± 2 nm. Tika konstatēts, ka paraugā Sr-Tb05Eu05, kas karsēts 680 °C vienu stundu (t. i., Sr-Tb05Eu05@680°C), jau sākusi veidoties alumosilikātu kristāliskā fāze. Tas varētu būt saistīts ar kristalizācijas procesiem jau stikla izgatavošanas laikā un SrF_2 kristāliskās fāzes klātbūtni stikla paraugā, kas stikla keramikas paraugos savukārt noved pie izteiktākiem kristalizācijas procesiem (lielāka izmēra fluorīdu kristālīti, alumosilikātu kristālisko fāžu veidošanās).

Sr-Tb³⁺/Eu³⁺ paraugu sērijas paraugam Sr-Eu1@670°C uzņemtie transmisijas elektronu mikroskopijas (TEM) attēli apliecina SrF₂ nanokristalītu veidošanos [42].

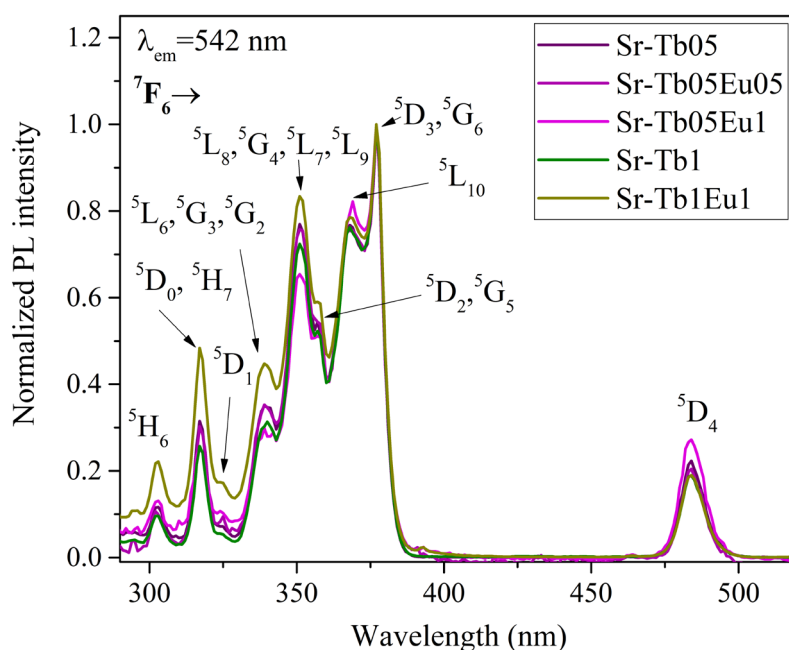
Kopsavilkums: 650 °C karsētajos paraugos izveidojušies SrF₂ nanokristalīti ar diametru 15–29 nm, bet 680 °C – diametru 26–36 nm. Dažos stikla paraugos novēroti maza izmēra SrF₂ nanokristalīti.

4.3.3. Luminiscence stiklā

4.3.3.1. Ierosmes spektri

Tb³⁺ jonu luminiscences ierosmes spektri uzņemti luminiscences joslai pie 542 nm, kura atbilst pārejai ⁵D₄→⁷F₅. Pēc maksimuma normēti ierosmes spektri parādīti **4.56. attēlā**. Atbilstošās ierosmes pārejas parādītas **4.17. tabulā**.

No **4.56. attēla** redzams, ka ierosmes joslu relatīvā intensitāte atkarībā no paraugam pievienotās aktivatoru koncentrācijas nedaudz izmainās, tomēr, izmaiņas nav nozīmīgas un daļēji var būt skaidrojamas ar mērījumu fonu. Tb³⁺ jonu ierosmes spektrā (**4.56. attēls**) redzamas vairākas ierosmes pārejas 300-380 nm diapazonā, kā arī, pārejas spektra zilā daļā pie 484 nm (⁷F₆→⁵D₄). Lai gan intensīvākā ir ierosmes pāreja ⁷F₆→⁵D₃ pie 377 nm, tomēr, ņemot vērā Tb³⁺ un Eu³⁺ enerģijas līmeņu izvietojumu (tiks apspriests turpmāk) un pētījumos izmantotā nanosekunžu lāzera tehnisko specifiku, turpmākiem pētījumiem Tb³⁺ jonu ierosināšanai tika izvēlēti ierosmes viļņa garumi 350 nm un 484 nm, attiecīgi no pamatstāvokļa ⁷F₆ uz ierosinātiem stāvokļiem ⁵L₈, ⁵G₄, ⁵L₇, ⁵L₉ un ⁵D₄ [83].

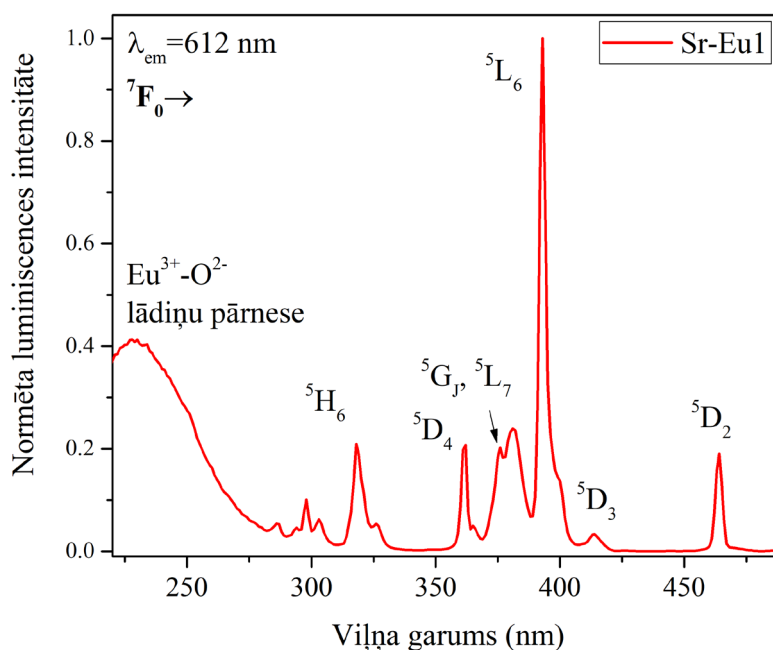


4.56. attēls. Normēti Tb³⁺ jonu luminiscences ierosmes spektri ar Tb³⁺ un Tb³⁺/Eu³⁺ aktivētos stikla paraugos ($\lambda_{em} = 542$ nm)

4.17. tabula. Tb³⁺ jonu ierosmes pārejas stikla paraugos (no pamatstāvokļa ⁷F₆) [83]

Pozīcija (nm)	Elektroniskā pāreja
302 nm	⁵ H ₆
317 nm	⁵ D ₀ , ⁵ H ₇
324 nm	⁵ D ₁
339 nm	⁵ L ₆ , ⁵ G ₃ , ⁵ G ₂
351 nm	⁵ L ₈ , ⁵ G ₄ , ⁵ L ₇ , ⁵ L ₉
358 nm	⁵ D ₂ , ⁵ G ₅
368 nm	⁵ L ₁₀
377 nm	⁵ D ₃ , ⁵ G ₆
484 nm	⁵ D ₄

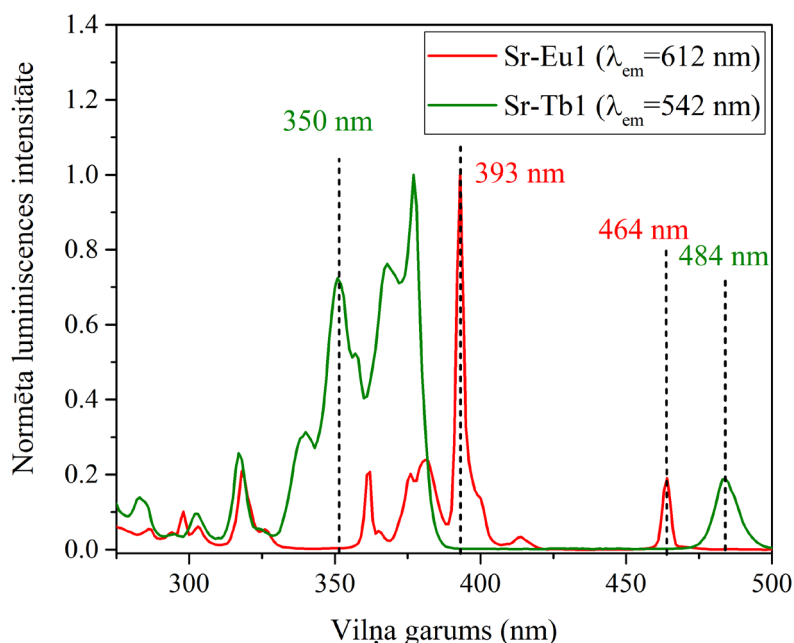
4.57. attēlā parādīts Eu³⁺ jonu ierosmes spektrs stikla paraugā ar 1 mol% Eu³⁺ (Sr-Eu1), kas apskatīts Eu³⁺ jonu emisijas pārejai ⁵D₀→⁷F₂ (612 nm). Atbilstošās ierosmes pārejas jau tika aprakstītas iepriekš **4.4. tabulā**. Intensīvākā ir pāreja ⁷F₀→⁵L₆ (393 nm). Pāreja ap 525 nm ir MD pāreja, pārējās – ED pārejas [60]. Pāreja ⁷D₀→⁵D₂ pie 464 nm ir hipersensitīva pāreja [60].



4.57. attēls. Eu³⁺ jonu luminiscences ierosmes spektrs ar 1 mol% Eu³⁺ aktivētā stikla paraugā Sr-Eu1 ($\lambda_{em} = 612$ nm)

Eu³⁺ jonu luminiscences pētījumiem tika izvēlēti 393 nm un 464 nm ierosmes viļņa garumi. Pēc maksimālās vērtības normēti Tb³⁺ un Eu³⁺ jonu ierosmes spektri vienaktivētos paraugos ar 1 mol% koncentrāciju parādīti **4.58. attēlā**.

No **4.56.–4.58. attēla** redzams, ka Eu^{3+} jonus visefektīvāk iespējams ierosināt ar 393 nm viļņa garumu, bet Tb^{3+} jonus – ar 377 nm viļņa garumu. Tomēr no **4.58. attēla** redzams, ka Tb^{3+} ierosmes maksimums pie 377 nm vienlaicīgi ierosinātu arī Eu^{3+} jonu luminiscenci. Vienlaicīga abu jonu ierosināšana apgrūrina jonu mijiedarbības un enerģijas pārnese pētījumus, tādēļ šis viļņa garums (377 nm) turpmākiem pētījumiem netika izmantots. Tā vietā pētījumos tika apskatīta Tb^{3+} jonu luminiscence ar 350 nm un 484 nm ierosmi un Eu^{3+} jonu luminiscence ar 393 nm un 464 nm ierosmi.



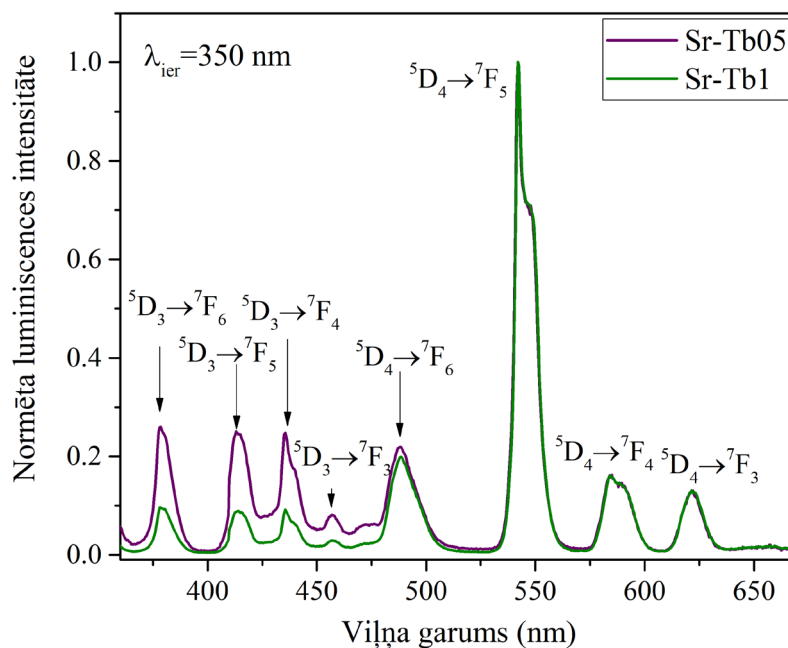
4.58. attēls. Normēti Tb^{3+} un Eu^{3+} jonu ierosmes spektri vienaktivētos paraugos ar 1 mol%

Kopsavilkums: Pētītajos Tb^{3+} un $\text{Tb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ jonus saturošos paraugos Tb^{3+} jonus visefektīvāk iespējams ierosināt ar ~377 nm un 484 nm, Eu^{3+} jonus ar 393 nm un 464 nm ierosmi.

4.3.3.2. Luminiscences spektri

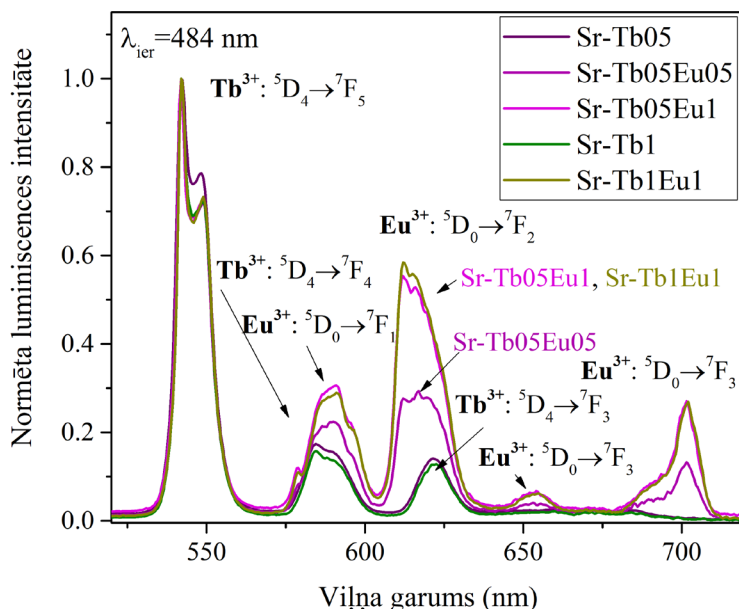
Luminiscences spektri ar Tb^{3+} vai Eu^{3+} joniem aktivētos un diaktivētos paraugos parādīti **4.59.,60.,61. attēlā** izvēlēti tādi ierosmes viļņa garumi, kuri efektīvi ierosina Tb^{3+} jonu luminiscenci, bet Eu^{3+} jonu luminiscenci neierosina vai ierosina ar zemu intensitāti (skatīt ierosmes spektrus iepriekšējā nodaļā).

Ar 350 nm ierosmi (**4.59. attēls**) stikla paraugos redzams, ka 480 nm – 650 nm spektrālajā diapazonā Tb^{3+} jonu luminiscences spektru forma paraugos ar 0,5 mol% un 1 mol% Tb^{3+} jonu ir praktiski vienāda (intensīvākā pāreja $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$, 542 nm), bet UV un zilajā spektrālajā diapazonā (360 nm – 480 nm) paraugā ar augstāku Tb^{3+} jonu koncentrāciju (1 mol%) luminiscences joslu $^5\text{D}_3 \rightarrow ^7\text{F}_{3,4,5,6}$ relatīvā intensitāte zemāka nekā paraugā ar zemāku Tb^{3+} jonu koncentrāciju (0,5 mol%). $^5\text{D}_3 \rightarrow ^7\text{F}_j$ luminiscences joslu intensitātes samazināšanās ir saistīta ar šķērsrelaksācijas (*cross-relaxation*) procesiem starp enerģijas līmeņiem $^5\text{D}_3 \rightarrow ^5\text{D}_4$ un $^7\text{F}_6 \rightarrow ^7\text{F}_{0,1}$, kas norisinās jau pie samērā nelielas Tb^{3+} koncentrācijas (skatīt 2.3.5. nodaļu “ Tb^{3+} jonu luminiscences īpašības”) [9, 73].



4.59. attēls. Normēti Tb^{3+} jonu luminescences spektri ar Tb^{3+} joniem aktivētos stikla paraugos ($\lambda_{ier} = 350$ nm)

4.60. attēlā un **4.61. attēlā** parādīti ar Tb^{3+} un Tb^{3+}/Eu^{3+} joniem aktivētu stikla paraugu luminescences spektri ar 484 nm ierosmi (**4.60. attēlā** normētā veidā, **4.61. attēlā** salīdzinošā intensitātē). **4.60. attēlā** un **4.61. attēlā** redzams, ka diaktivētos paraugos novērojamas gan Tb^{3+} , gan Eu^{3+} jonu luminescences joslas. Eu^{3+} jonu relatīvā luminescences intensitāte pret Tb^{3+} jonu luminescenci ($\lambda_{em} = 542$ nm) uzrāda lineāru atkarību, pievienojot attiecīgi 0,5 mol% vai 1 mol% Eu^{3+} jonu.



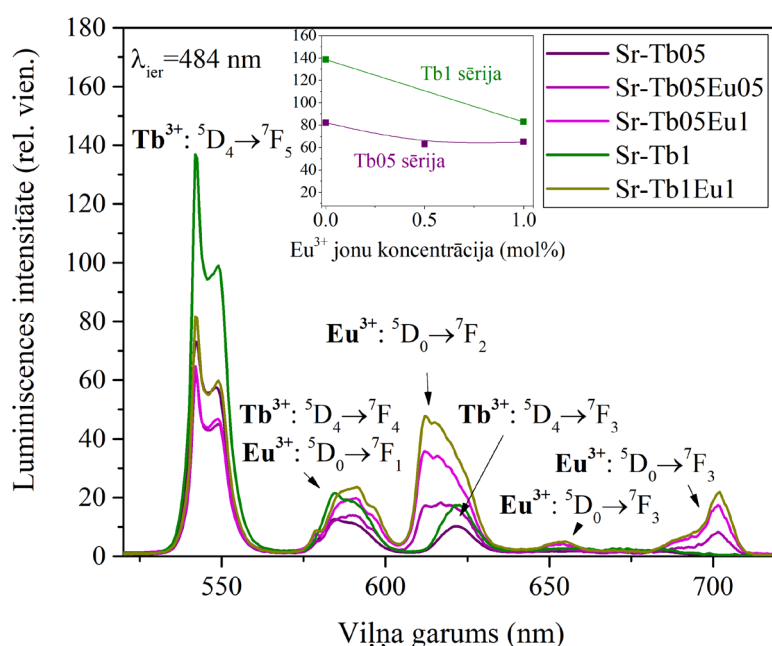
4.60. attēls. Stikla paraugu luminescences spektri ar 484 nm ierosmi, normēti pret Tb^{3+} intensīvāko joslu $⁵D_4 \rightarrow ⁷F_5$ (542 nm)

Lai gan, vadoties pēc Eu^{3+} jonu ierosmes spektriem (4.57. attēls, 4.58. attēls), Eu^{3+} jonus ar 484 nm viļņa garumu nevar ierosināt, ierosināšana tomēr var notikt, iesaistot materiāla fononus, kā arī enerģijas pārnese dēļ no Tb^{3+} uz Eu^{3+} joniem (tiks apskatīta turpmākās nodaļās). Eu^{3+} jonu intensīvākā luminiscence stiklos ir pie 612 nm ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$), kas raksturīga apkārtņēm bez inversijas centra, t. sk. stikliem [60, 113].

Ar 350 nm ierosmi abu retzemju jonu relatīvā luminiscences joslu attiecība atkarībā no pievienoto aktivatoru koncentrācijas bija līdzīga kā gadījumā ar 484 nm ierosmi.

Tb^{3+} jonu maksimālā intensitāte ($\lambda_{\text{em}} = 542$ nm) atkarībā no pievienotās Eu^{3+} jonu koncentrācijas parādīta 4.61. attēlā ievietotajā attēlā. Redzams, ka maksimālā Tb^{3+} jonu intensitāte ir paraugā ar 1 mol% Tb^{3+} . Paraugā ar 0,5 mol% Tb^{3+} luminiscences intensitāte ir par apmēram 50 % zemāka. Arī literatūrā pētījumi nereti izmantota 1 mol% Tb^{3+} jonu koncentrācija [11, 85, 106, 117], lai gan atrodami pētījumi ar Tb^{3+} plašākā koncentrāciju diapazonā [9, 59].

Pievienojot Eu^{3+} jonus, Tb^{3+} jonu luminiscences maksimālā intensitāte samazinās. Paraugu sērijā ar 0,5 mol% Tb^{3+} jonu luminiscences intensitātes samazināšanās ir mazāk izteikta, kas varētu būt skaidrojams ar mazāk izteiktiem koncentrācijas dzēšanas, enerģijas migrācijas procesiem, kā arī, jāņem vērā, ka paraugos Sr-Tb05Eu05 un Sr-Tb05Eu1 tika novērota neliela SrF_2 nanokristāļu klātbūtne (4.16. tabula), tādējādi Tb^{3+} jonu apkārtne šajos paraugos varētu būt nedaudz atšķirīga, salīdzinot ar Sr-Tb05 stikla paraugu. Tb^{3+} jonu luminiscences intensitātes samazināšanos, pievienojot Eu^{3+} jonus, saista ar enerģijas pārnese no Tb^{3+} uz Eu^{3+} joniem [9, 10, 59].

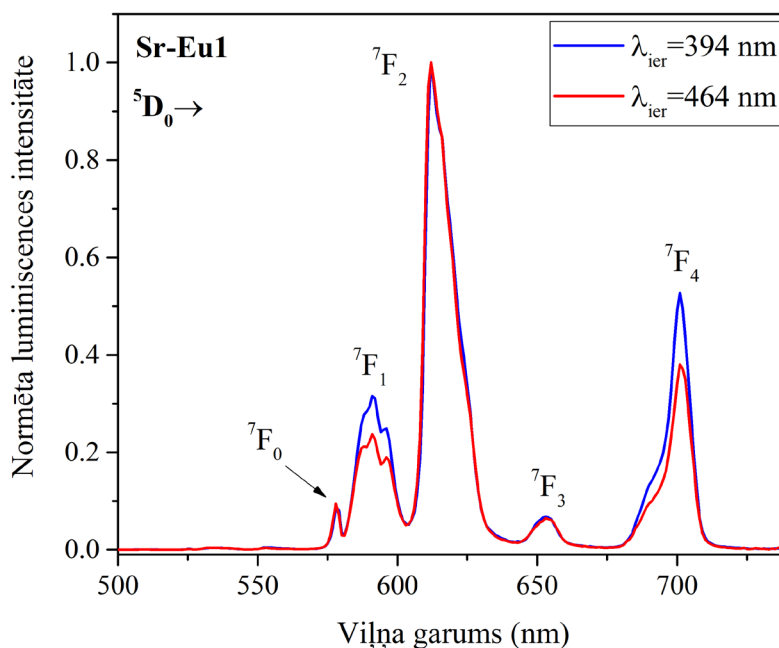


4.61. attēls. Stikla paraugu luminiscences spektri ($\lambda_{\text{ier}} = 484$ nm) salīdzināmā intensitātē. Ievietotajā attēlā: Tb^{3+} jonu maksimālā luminiscences intensitāte ($\lambda_{\text{em}} = 542$ nm) atkarībā no pievienotās Eu^{3+} jonu koncentrācijas (0–1 mol%)

4.62. attēlā parādīti Eu^{3+} jonu luminiscences spektri ar Eu^{3+} raksturīgajiem ierosmes viļņa garumiem – 394 nm un 464 nm. Redzams, ka Eu^{3+} luminiscences joslu relatīvā attiecība nedaudz atšķiras, atkarībā no ierosmes viļņa garuma. Ierosmes pāreja $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_2$ (464 nm) un emisijas pāreja

$^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (612 nm) ir hipersensitīvas pret Eu^{3+} jona apkārtni, tādēļ redzamās atšķirības spektros netieši norāda uz atšķirīgām Eu^{3+} jonu apkārtņēm stiklā. Difrakcijas aina Sr-Eu1 stiklā (apskatāma [53], Fig. 2(a), S1_PG), atklāj, ka jau stiklā izveidojušies neliela izmēra SrF_2 nanokristalīti. Sagaidāms, ka atšķirīgi ierosmes viļņa garumi efektīvāk ierosina Eu^{3+} jonus stikla vai kristāliskā apkārtņē, kas rada izmaiņas luminiscences spektros [60].

4.62. attēlā 520 nm – 560 nm diapazonā novērojamas ļoti vājas Eu^{3+} joslas no augstākiem enerģijas līmeņiem – 5D_1 , 5D_2 – uz 7D_J , šo ierosināto līmeņu dzīves laiki ir īsāki nekā pārejām no 5D_0 uz 7F_J [60].



4.62. attēls. Normēti Eu^{3+} jonu luminiscences spektri paraugā ar 1 mol% Eu^{3+} (Sr-Eu1)

Kopsavilkums: Stiklos atkarībā no ierosmes viļņa garuma intensīvākā ir Tb^{3+} jonu emisijas pāreja ar maksimumu 542 nm ($^5D_4 \rightarrow ^7F_5$) vai Eu^{3+} jonu pāreja ($^5D_0 \rightarrow ^7F_2$). Tb^{3+} jonu luminiscences spektros stiklā ar 350 nm ierosmi redzamas luminiscences joslas $^5D_3 \rightarrow ^7F_{3,4,5,6}$ 360 nm – 480 nm diapazonā, kuru intensitāte ir stipri atkarīga no pievienotās Tb^{3+} jonu koncentrācijas – šķērsrelaksācijas dēļ paraugos ar 1,0 mol% Tb^{3+} joniem šo joslu relatīvā intensitāte ir zemāka nekā paraugos ar 0,5 mol% Tb^{3+} .

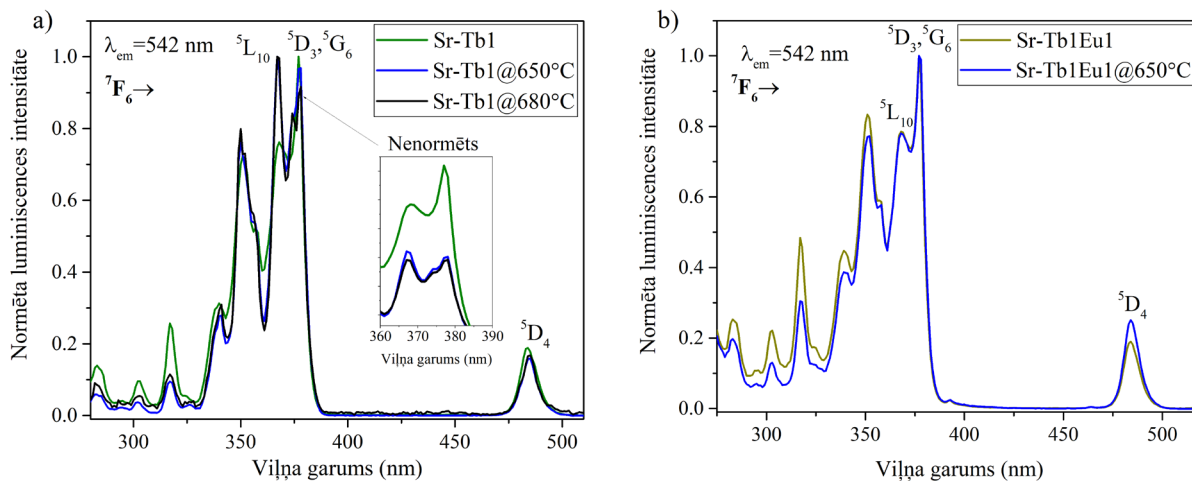
4.3.4. Luminiscence stikla keramikā

4.3.4.1. Ierosmes spektri

4.63. (a–b) attēlā parādīti pēc maksimuma normēti Tb^{3+} jonu luminiscences spektri stiklā un stikla keramikā (ar 1 mol% Tb^{3+} jonu koncentrāciju) 270 nm – 520 nm diapazonā. Redzams, ka tikai ar Tb^{3+} joniem aktivētos paraugos (**4.63. (a) attēls**) ierosmes joslu relatīvā intensitāte stikla un stikla keramikas paraugos atšķiras. Ievietotajā attēlā redzama joslu intensitāšu izmaiņa nenormētā veidā. Ierosmes intensitāte pie 377 nm ($^7F_6 \rightarrow ^5D_3$, 5G_6) stikla keramikā samazinājusies

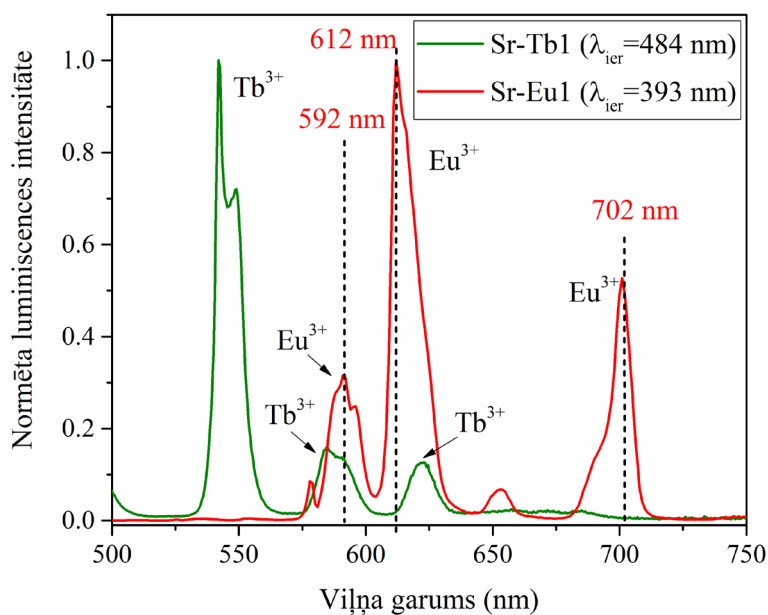
vairāk nekā intensitāte pie 367 nm ($^7F_6 \rightarrow ^5L_{10}$), tādējādi izmainot joslu savstarpējo attiecību. 650 °C un 680 °C karsētajos paraugos ierosmes spektri ir ļoti līdzīgi.

Diaktivētos stikla keramikas paraugos (**4.63. b attēls**) maksimumu pie 367 nm un 377 nm relatīvā intensitāšu attiecība ir līdzīga kā attiecīgajā stikla paraugā, kas ļauj domāt, ka diaktivētos stikla keramikas paraugos Tb³⁺ jonu iebūvēšanās fluorīdu nanokristalītos ir mazāk efektīva nekā tikai ar Tb³⁺ joniem aktivētos stikla keramikas paraugos.



4.63. (a–b) attēls. Normēti Tb³⁺ jonu luminiscences ierosmes spektri stiklā un stikla keramikā ar (a) 1 mol% Tb³⁺ joniem, (b) 1 mol % Tb³⁺ un 1 mol% Eu³⁺ joniem ($\lambda_{em} = 542$ nm)

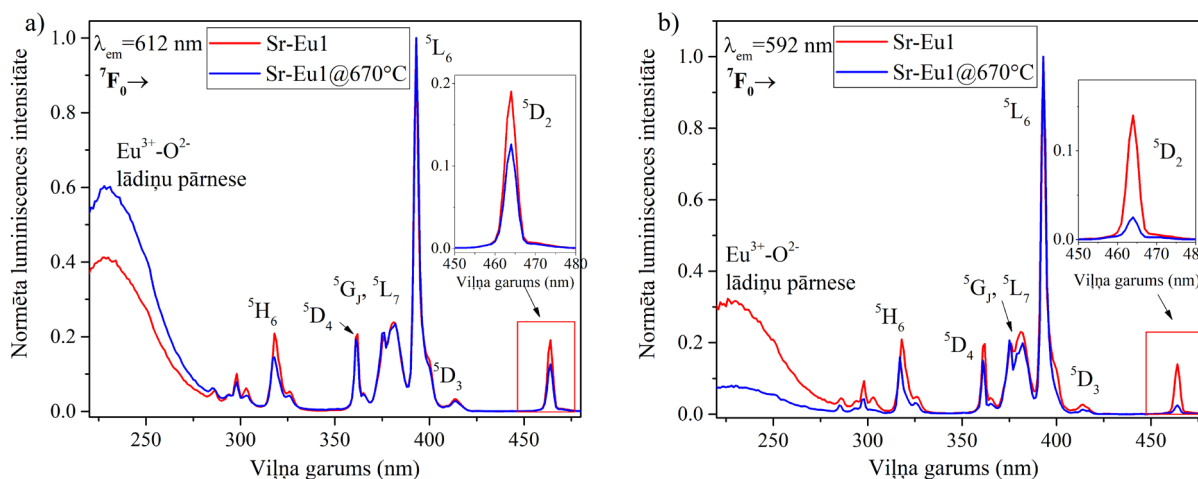
Lai analizētu Eu³⁺ jonu ierosmes spektrus stikla keramikā, vispirms jāapskata Tb³⁺ un Eu³⁺ jonu luminiscences spektri un to spektrālā pārklāšanās. Pēc maksimumiem normēti Tb³⁺ un Eu³⁺ luminiscences spektri vienaktivētos stikla paraugos (1 mol%) parādīti **4.64. attēlā**.



4.64. attēls. Pēc maksimumiem normēti Tb³⁺ un Eu³⁺ luminiscences spektri vienaktivētos stikla paraugos (1 mol%)

Intensīvākās Eu^{3+} jonu luminiscences pārejas ir pie 592 nm (${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$), 612 nm (${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$) un 702 nm (${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$). Redzams, ka pie 592 nm luminiscē arī Tb^{3+} joni (${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_4$), tas jāņem vērā, uzņemot Eu^{3+} ierosmes spektrus (t. i., joslu pārklāšanās dēļ var tikt novērotas arī Tb^{3+} ierosmes spektra joslas), savukārt pie 702 nm novērojama tikai Eu^{3+} jonu luminiscence.

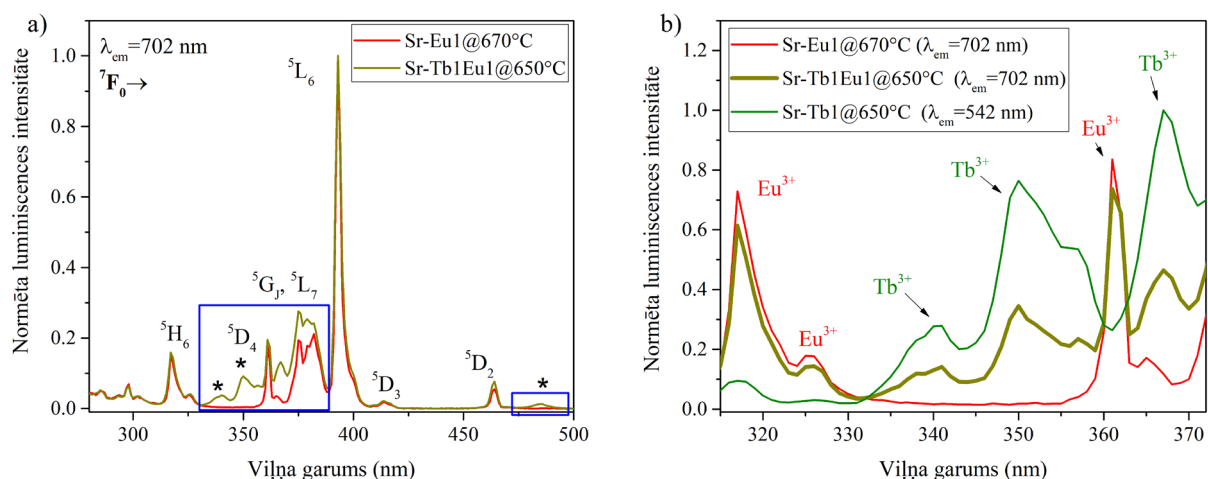
Pie 612 nm Tb^{3+} joni luminiscē vāji. Eu^{3+} jonu ierosmes spektri ar Eu^{3+} joniem aktivētos stikla un stikla keramikas paraugos 612 nm un 592 nm emisijai redzami **4.65. (a–b) attēlā**.



4.65. (a–b) attēls. Normēti Eu^{3+} jonu ierosmes spektri ar Eu^{3+} joniem aktivētos stikla un stikla keramikas paraugos, apskatīti pie a) 612 nm un b) 592 nm emisijas

4.65. (a–b) attēlā redzams, ka stiklā un stikla keramikā ir atšķirīga ierosmes joslu relatīvā intensitāte, kas visvairāk izpaužas tieši 393 nm un 464 nm ierosmes joslām – stikla keramikas paraugā 464 nm (${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$) ierosmes joslas relatīvā intensitāte ir samazinājusies, salīdzinot ar stikliem. Izteiktāk tas vērojams 592 nm luminiscences (${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$) gadījumā. Kā skaidrots iepriekš, ierosmes pāreja (${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$) ir hipersensitīva, tās intensitātes izmaiņas norāda uz Eu^{3+} jonu apkārtnes izmaiņām no stikla uz stikla keramiku [60]. Arī diaktivētos stikla (Sr-Tb1Eu1) un stikla keramikas (Sr-Tb1Eu1@650°C) paraugos 612 nm emisijas joslas ierosmes spektrā novērotas nelielas relatīvās intensitātes izmaiņas starp 394 nm un 464 nm ierosmes maksimumiem, bet tās bija mazākas nekā šeit apskatītajos paraugos Sr-Eu1 un Sr-Eu1@670°C.

Diaktivētu paraugu Eu^{3+} jonu ierosmes spektrus gan pie 612 nm, gan 702 nm (**4.66. (a–b) attēls**) redzams pacēlums 335 nm – 385 nm diapazonā, kura nebija paraugos tikai ar Eu^{3+} joniem (**4.65. (a–b) attēls**). **4.66. (a–b) attēlā** detalizēti apskatīta Eu^{3+} 702 nm joslas (${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$) ierosme – šajā spektrālajā diapazonā netiek novērotas Tb^{3+} luminiscences joslas, kas varētu ietekmēt Eu^{3+} ierosmes spektru mērījumus emisijas joslu pārklāšanās dēļ. Diaktivēta stikla keramikas parauga ierosmes spektrā ($\lambda_{\text{em}} = 702$ nm) novērojams izteikts relatīvās intensitātes pieaugums 335 nm – 385 nm diapazonā, kā arī 475 nm – 485 nm diapazonā, salīdzinot ar tikai Eu^{3+} jonus saturošu paraugu. Redzams (**4.66. b attēls**), ka šajos spektrālajos apgabalos novērotās ierosmes joslas sakrīt ar Tb^{3+} jonu ierosmes spektra joslām. Šo Tb^{3+} ierosmes joslu klātbūtne Eu^{3+} jonu ierosmes spektrā liecina par daļēju enerģijas pārnesei no Tb^{3+} uz Eu^{3+} joniem, gan diaktivētos stiklos (nav parādīts attēlos), gan stikla keramikā [12, 62, 74, 84].



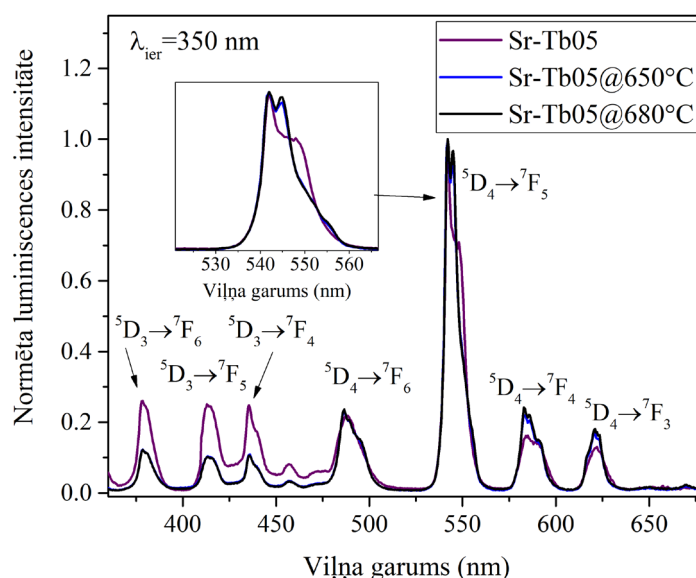
4.66. (a–b) attēls. Normēti Eu^{3+} jonu ierosmes spektri ar a) Eu^{3+} un $\text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ joniem aktivētos stikla keramikas paraugos ($\lambda_{\text{em}} = 702$ nm); b) iepriekšminētajos paraugos salīdzinājumā ar Tb^{3+} jonu ierosmes spektriem ar 1 mol% Tb^{3+} aktivētā stikla keramikā ($\lambda_{\text{em}} = 542$ nm) 300 nm – 372 nm diapazonā, diaktivēta parauga ierosmes spektrs iezīmēts ar biezāku līniju

Kopsavilkums: SrF_2 nanokristālitus saturošā stikla keramikā Tb^{3+} un Eu^{3+} jonu ierosmes spektros joslu relatīvā intensitāte nedaudz izmainījies, salīdzinot ar stikliem, kas norāda uz RE jonu apkārtnes izmaiņu, stikla keramikā tiem daļēji ieejot SrF_2 nanokristālitos. Eu^{3+} jonu ierosmes spektrā novērotas Tb^{3+} jonu ierosmes joslas, kas norāda uz enerģijas pārnesi no Tb^{3+} uz Eu^{3+} joniem.

4.3.4.2. Luminiscences spektri

Ar Tb^{3+} joniem (0,5 mol%) aktivētu stikla un stikla keramikas paraugu luminiscences spektri ar 350 nm ierosmi parādīti **4.67. attēlā**. Stikla paraugā novērojama relatīvi intensīva luminiscence spektra zilajā daļā (elektroniskās pārejas $^5\text{D}_3 \rightarrow ^7\text{F}_{3,4,5,6}$), bet stikla keramikas paraugos to intensitāte ir mazāka. Tas saistīts ar jau iepriekš aprakstīto šķērsrelaksāciju – koncentrācijas dzēšanu. Sagaidāms, ka Tb^{3+} joni daļēji iegājuši SrF_2 nanokristālitos, un tur starp tiem ir mazāki attālumi nekā amorfā stikla apkārtne – var teikt, ka zināmos apgabalos lokāli ir pieaugusi Tb^{3+} jonu koncentrācija (jonu skaits uz tilpuma vienību). Līdz ar to šķērsrelaksācijas procesi stikla keramikā norisinās efektīvāk, dzēšot $^5\text{D}_3 \rightarrow ^7\text{F}_{3,4,5,6}$ pāreju intensitāti [7, 73].

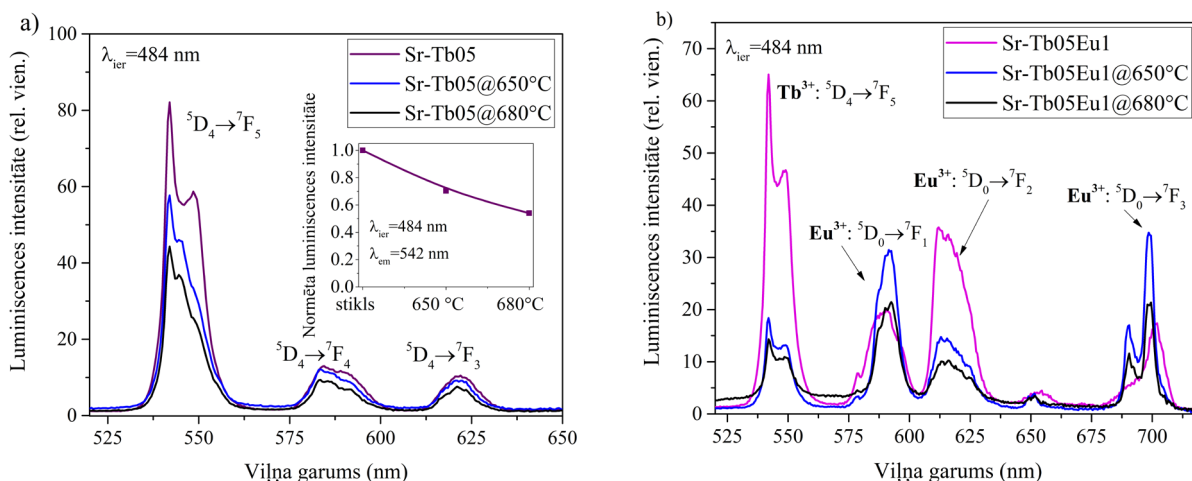
4.67. attēlā stikla keramikas apgabalos redzama sīkākas struktūras parādīšanās spektrā, salīdzinot ar stiklu (skatīt ievietotajā attēlā), kas saistīta ar Tb^{3+} jonu luminiscences joslu šķelšanos kristāliskā lauka ietekmē SrF_2 nanokristālitos [13, 74, 98]. Arī tas kalpo par pierādījumu daļējai Tb^{3+} jonu ieiešanai SrF_2 nanokristālitos. 650 °C un 680 °C karsētā stikla keramikā spektru forma ir līdzīga. Paraugos ar 1 mol% Tb^{3+} jau sākotnējā stikla paraugā $^5\text{D}_3 \rightarrow ^7\text{F}_{3,4,5,6}$ luminiscences joslu relatīvā intensitāte ir zemāka (**4.59. attēls**) nekā paraugos ar 0,5 mol% Tb^{3+} joniem, un stikla keramikas paraugos tā samazinājās tikai nedaudz.



4.67. attēls. Normēti ar 0,5 mol% Tb^{3+} joniem aktivētu stikla un stikla keramikas paraugu luminiscences spektri ($\lambda_{ier} = 350$ nm)

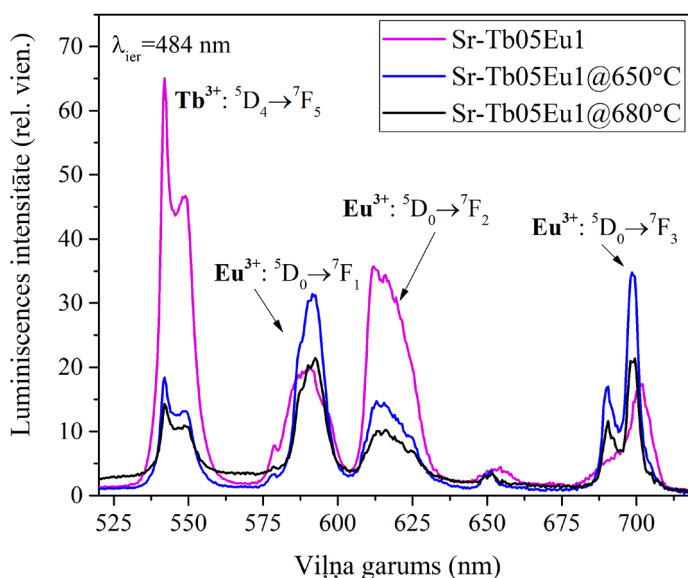
4.68. (a–b) attēlā parādīti ar (a) 0,5 mol% Tb^{3+} un (b) 1 mol% Tb^{3+} aktivētu stikla un stikla keramikas paraugu luminiscences spektri ar 484 nm ierosmi salīdzinošā intensitātē, ievietotajos attēlos – luminiscences maksimālās intensitātes atkarība no parauga apstrādes temperatūras (bez termiskas apstrādes, 650 °C, 680 °C). Redzams, ka Tb^{3+} jonu luminiscences joslu forma un intensitāte izmainās atkarībā no parauga apstrādes temperatūras, 650 °C un 680 °C karsētos stikla keramikas paraugos spektru forma līdzīga, tomēr 680 °C karsētā paraugā skaidrāk izšķirama sīkāka struktūra.

Salīdzinoši luminiscences mērījumi (**4.68. (a–b) attēls**) parāda, ka stikla keramikā luminiscences intensitāte ($\lambda_{ier} = 484$ nm) samazinās salīdzinājumā ar stiklu. Tas galvenokārt varētu būt saistīts ar koncentrācijas dzēšanu. Dažviet literatūrā ir ziņots par Tb^{3+} jonu luminiscences pieaugumu stikla keramikā, bet šajos gadījumos intensitātes pieaugums redzams arī zilajā spektra daļā pārejām $^5D_3 \rightarrow ^7F_{3,4,5,6}$ [96, 97], pie augstākas karsēšanas temperatūras (675 °C) gan atkal samazinoties straujāk nekā pārejām no 5D_4 līmeņa [97]. Paraugā ar 0,5 mol% Tb^{3+} (**4.68. a attēls**), luminiscences intensitāte tiecas samazināties, paaugstinot karsēšanas temperatūru, bet paraugā ar 1 mol% Tb^{3+} (**4.18. b attēls**), 680 °C karsētas stikla keramikas luminiscences intensitāte ir nedaudz augstāka nekā 650 °C grādos karsētā. Tas varētu būt skaidrojams ar atšķirīgu ieiešanas efektivitāti fluorīdu nanokristalītos, kas noved pie atšķirīgas koncentrācijas dzēšanas un fononu ietekmes uz Tb^{3+} starojuma pāreju varbūtību. Balstoties uz XRD ainām un aprēķināto SrF_2 nanokristalītu izmēru (**4.16. tabula**), Sr-Tb1 paraugu sērijā izveidojušies lielāka izmēra SrF_2 nanokristalīti (650 °C – 24 nm, 680 °C – 36 nm) nekā Sr-Tb05 paraugu sērijā (attiecīgi 17 nm un 27 nm). Lielāka izmēra kristalītos var ieiet lielāks skaits Tb^{3+} jonu, un, iespējams, tie izvietoti homogēnāk nekā Sr-Tb05 sērijā, ļaujot iegūt augstāku luminiscences intensitāti zemākas fononu enerģijas dēļ.



4.68. (a–b) attēls. Ar Tb^{3+} joniem aktivētu stikla un stikla keramikas paraugu luminiscences spektri salīdzinošā intensitātē a) ar 0,5 mol% Tb^{3+} un b) ar 1 mol% Tb^{3+} ($\lambda_{ier} = 484$ nm)

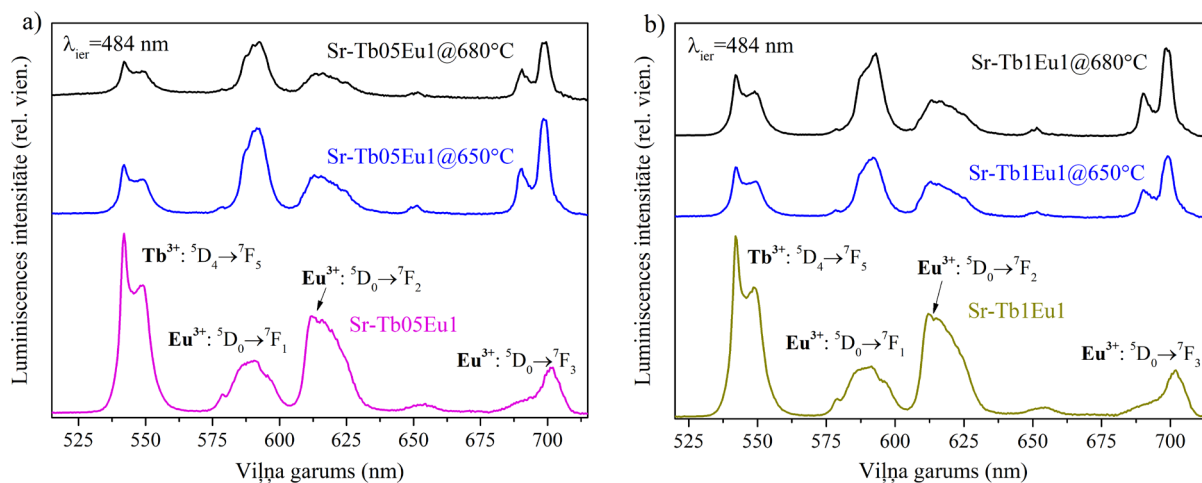
Ar Tb^{3+} un Eu^{3+} diaktivētu paraugu luminiscences spektri parādīti **4.69. attēlā** un **4.70. (a–b) attēlā**.



4.69. attēls. Sr-Tb05Eu1 paraugu sērijas luminiscences spektri salīdzinošā intensitātē ($\lambda_{ier} = 484$ nm)

Stikla un stikla keramikas paraugos Tb^{3+} un Eu^{3+} luminiscences joslu attiecība ir atšķirīga. Sr-Tb05Eu1 paraugu sērijā (**4.69. attēls**, **4.70. a attēls**) redzams, ka stikla paraugā ar 484 nm ierosmi dominē Tb^{3+} jonu luminiscence ($^5D_4 \rightarrow ^7F_5$, 542 nm), bet stikla keramikas paraugos dominē Eu^{3+} luminiscence ($^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, 612 nm un $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$, 702 nm). Stikla paraugā Eu^{3+} jonu intensīvākā luminiscences josla ir $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (612 nm), taču stikla keramikā – $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ (592 nm). Šī izmaiņa norāda uz efektīvu Eu^{3+} jonu ieiešanu SrF_2 kristalītos, kur tie ieņem Sr^{2+} katjona pozīcijas – centrosimetriskā apkārtnē, kāda raksturīga Sr^{2+} pozīcijai SrF_2 , hipersensitīvā Eu^{3+} ED pāreja $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ ir aizliegta un tās intensitāte samazinās, un kā intensīvākā josla tiek novērota MD pāreja $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ [53, 59, 60, 99, 113].

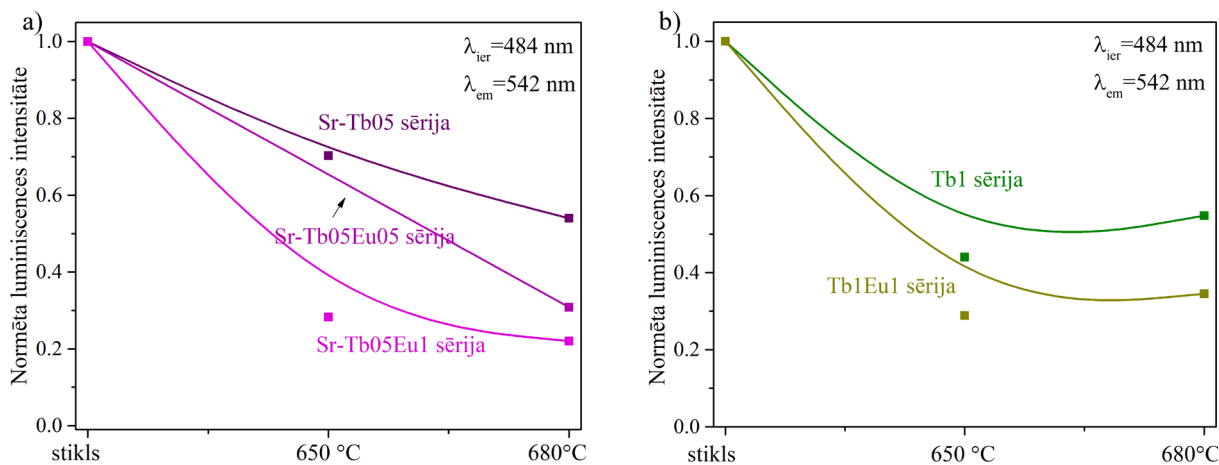
4.70. (a–b) attēlā parādīti diaktivētu paraugu luminiscences centri salīdzinošā intensitātē, attēlojot tos vienu virs otra.



4.70. (a–b) attēls. a) Sr-Tb05Eu1 paraugu sērijas un b) Sr-Tb1Eu1 paraugu sērijas luminiscences spektri salīdzinošā intensitātē ($\lambda_{ier} = 484$ nm)

Sr-Tb1Eu1 paraugu sērijā (**4.70. b attēls**) luminiscences spektru īpašības ir līdzīgas kā Sr-Tb05Eu1 sērijā (**4.70. a attēls**), tomēr arī šeit, tāpat kā iepriekš paraugu sērijā ar 1 mol% Tb³⁺ (**4.68. b attēls**), Tb³⁺ (kā arī Eu³⁺) jonu luminiscences intensitāte 680 °C grādu temperatūrā karsētā stikla keramikā ir nedaudz augstāka nekā 650 °C grādos karsētajā stikla keramikā.

Tb³⁺ jonu luminiscences intensitātes ($\lambda_{em} = 542$ nm, $\lambda_{ier} = 484$ nm) atkarība no paraugu apstrādes temperatūras parādīta **4.71. (a–b) attēlā**. Intensitāte normēta pēc Tb³⁺ jonu maksimālās intensitātes attiecīgajos stikla paraugos.

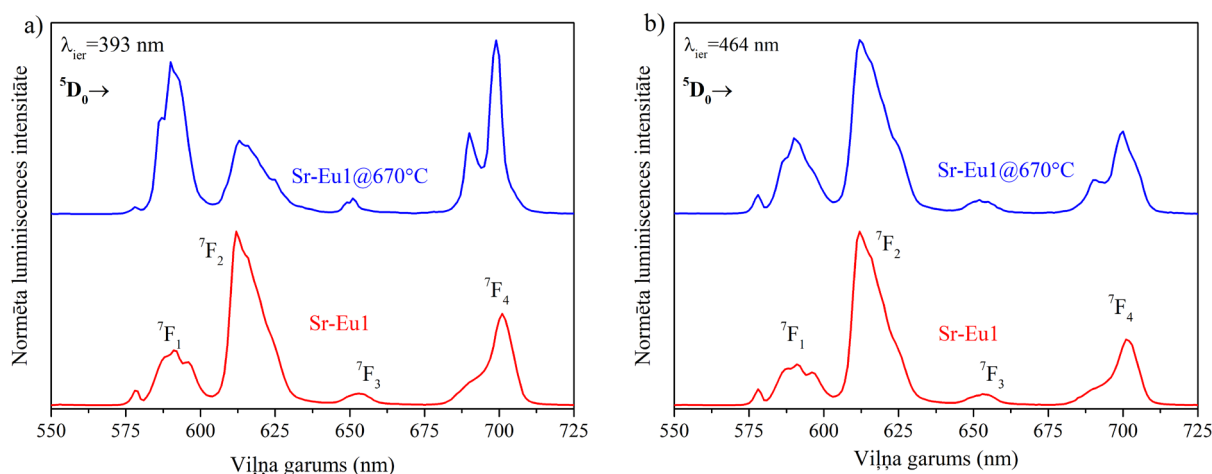


4.71. (a–b) attēls. Tb³⁺ jonu luminiscences atkarība no paraugu apstrādes temperatūras paraugu sērijās ar a) 0,5 mol% Tb³⁺; b) 1 mol% Tb³⁺ ($\lambda_{ier} = 484$ nm, $\lambda_{em} = 542$ nm)

4.71. (a–b) attēlā ir redzams, ka stikla keramikā visos gadījumos Tb³⁺ jonu luminiscences intensitāte samazinās. Tāpat ir redzams, ka stikla keramikas paraugos, kuros ir pievienoti Eu³⁺ joni (Sr-Tb05Eu05, Sr-Tb05Eu1, Sr-Tb1Eu1 sērijās), luminiscences intensitāte stikla keramikā samazinās izteiktāk, salīdzinot ar attiecīgajiem stikla paraugiem. Piemēram, paraugā Sr-Tb05@680°C Tb³⁺ jonu luminiscences intensitāte ir 54 % no Tb³⁺ intensitātes stiklā, kamēr

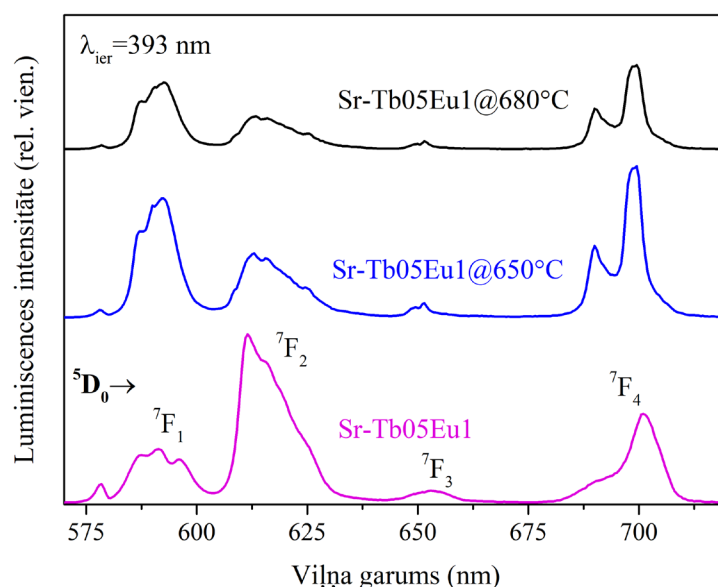
paraugā Sr-Tb05Eu1@680°C – tikai 21 % no intensitātes stiklos. Tas norāda, ka daļa Tb³⁺ jonu ierosmes enerģijas tiek nodota Eu³⁺, kā rezultātā diaktivētos stikla keramikas paraugos ir lielāks Tb³⁺ jonu intensitātes samazinājums nekā tikai ar Tb³⁺ joniem aktivētos. Sagaidāms, ka enerģijas pārnese no Tb³⁺ uz Eu³⁺ stikla keramikā notiek efektīvāk nekā stiklā, jo starp Tb³⁺ un Eu³⁺ joniem, kuri iebūvējušies SrF₂ nanokristalītos, ir mazāki attālumi nekā stiklā, kur joni izvietoti nesakārtotā vidē [13, 84, 106]. Līdzīgi novērojumi ar 1 mol% Tb³⁺ aktivētos paraugos (**4.8. b attēls**).

Normēti Eu³⁺ jonu luminiscences spektri tikai ar Eu³⁺ aktivētā stiklā un stikla keramikā ar a) 393 nm un b) ar 464 nm ierosmi parādīta **4.72. (a–b) attēlā**. **4.72. a attēlā** redzams, ka stiklā dominē luminiscences josla, kas saistīta ar pāreju ⁵D₀→⁷F₂, bet stikla keramikā – ⁵D₀→⁷F₁, līdzīgi kā tas bija ar 484 nm ierosmi (**4.69. attēls**, **4.70. (a–b) attēls**). Savukārt ar 464 nm ierosmi (**4.72. b attēls**), luminiscences spektrs stiklā un stikla keramikā izmainās tikai nedaudz. Tas saistīts ar faktu, ka dažādi ierosmes viļņa garumi efektīvi ierosina Eu³⁺ jonus atšķirīgās apkārtnēs – Eu³⁺ joni plaši tiek izmantoti kā spektroskopiskās zondes [53, 60, 99, 100]. Acīmredzot 393 nm ierosme efektīvāk ierosina Eu³⁺ jonus, kas atrodas kristāliskā apkārtnē, kur pāreja ⁵D₀→⁷F₂ ir aizliegta, bet 464 nm – jonus, kas atrodas apkārtnē bez inversijas simetrijas (stiklā) [60]. Stikla paraugā Sr-Eu1 612 nm (⁵D₀→⁷F₂) un 590 nm (⁵D₀→⁷F₁) joslu attiecība (literatūrā saukta par R/O attiecību [10, 53, 105]) ar 393 nm ierosmi Sr-Eu1 ir 3,40, bet stikla keramikas paraugā Sr-Eu1@670°C – 0,45. R/O attiecības samazināšanās norāda uz Eu³⁺ jonu ieiešanu fluorīdu kristalītos [10, 53].



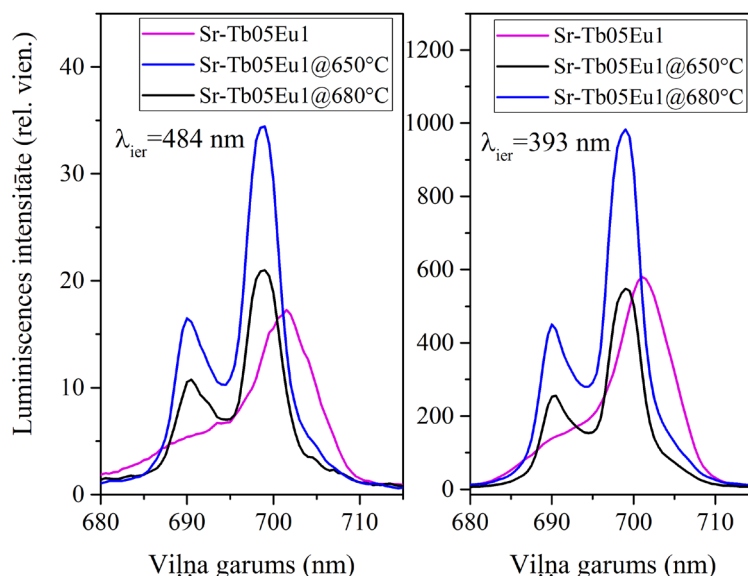
4.72. (a–b) attēls. Normēti ar 1 mol% Eu³⁺ aktivētu stikla un stikla keramikas paraugu luminiscences spektri (a) $\lambda_{ier} = 393$ nm; b) $\lambda_{ier} = 464$ nm)

4.73. attēlā parādīta diaktivētu Sr-Tb05Eu1 sērijas paraugu luminiscence ar 393 nm ierosmi salīdzinošā intensitātē. Aina līdzīga kā paraugos Sr-Eu1 un Sr-Eu1@670°C (**4.22. a attēls**), ar 393 nm ierosmi diaktivētos paraugos redzama tikai intensīva Eu³⁺ jonu luminiscence. Stiklā 612 nm un 590 nm (R/O) joslu attiecība ir 3,31, 650 °C karsētā stikla keramikā 0,54, bet 680 °C karsētā stikla keramikā vēl nedaudz samazinājusies – 0,51, kas norāda uz lielāku SrF₂ nanokristalītos iegājušo Eu³⁺ jonu daļu. Tā kā nozīmīgi izmainās luminiscences joslu relatīvā attiecība, ir noderīgi apskatīt integrēto luminiscences intensitāti 570 nm – 720 nm intervālā. 650 °C karsētā stikla keramikā, salīdzinot ar stiklu, integrētā Eu³⁺ luminiscences intensitāte samazinājusies par 12,4 %, bet 680 °C – par 52 % (jāatceras, ka salīdzinošie mērījumi tika veikti sasmalcinātiem pulverveida paraugiem un netiek apskatīta paraugu caurspīdība).



4.73. attēls. Sr-Tb05Eu1 paraugu sērijas luminiscences spektri ($\lambda_{\text{ier}} = 393 \text{ nm}$)

4.74. (a–b) attēlā parādīti Eu^{3+} jonu luminiscences spektri (sērijā Sr-Tb05Eu1) spektrālajā diapazonā 680 nm – 715 nm ar (a) 484 nm un (b) 393 nm ierosmi salīdzinošā intensitātē. Redzams, ka, ierosinot ar 484 nm viļņa garumu (4.74. a attēlā), kas efektīvi ierosina Tb^{3+} jonus, stikla keramikā Eu^{3+} intensitāte ir nedaudz augstāka salīdzinājumā ar luminiscenci stiklā, nekā ierosinot ar 393 nm (4.74. b attēlā), kas tieši ierosina Eu^{3+} jonu luminiscenci. Augstāka Eu^{3+} jonu luminiscence, ierosinot caur Tb^{3+} jonu ierosmes joslām, liecina par daļēju enerģijas pārnesei no Tb^{3+} joniem uz Eu^{3+} joniem.



4.74. attēls. Sr-Tb05Eu1 paraugu sērijas luminiscences spektri a) $\lambda_{\text{ier}} = 484 \text{ nm}$; b) $\lambda_{\text{ier}} = 393 \text{ nm}$ (680 nm – 715 nm spektrālajā diapazonā)

Kopsavilkums: Stikla keramikā ar 350 nm ierosmi Tb^{3+} jonu luminiscences joslu $^5D_3 \rightarrow ^7F_{3,4,5,6}$ relatīvā intensitāte 360 nm – 480 nm diapazonā ir samazinājusies šķērsrelaksācijas procesu dēļ, salīdzinot ar sākotnējiem stikliem, kas norāda uz augstāku Tb^{3+} jonu koncentrāciju lokālos apgabalos, joniem daļēji ieejot SrF_2 nanokristalītos. Stikla keramikā ar 484 nm ierosmi Tb^{3+} jonu luminiscences intensitāte samazinās, salīdzinot ar stikla paraugiem – lielāks samazinājums diaktivētos paraugos norāda uz izteiktāku enerģijas pārnesei no Tb^{3+} uz Eu^{3+} joniem stikla keramikā. Eu^{3+} jonu luminiscences spektrā stikla keramikā dominē MD $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ luminiscences josla, norādot uz efektīvu Eu^{3+} jonu ieišanu SrF_2 nanokristalītos centrosimetriskās pozīcijās ar inversijas simetriju. Stikla keramikā novērojama Tb^{3+} un Eu^{3+} luminiscences joslu sašķelšanās kristāliskā lauka ietekmē.

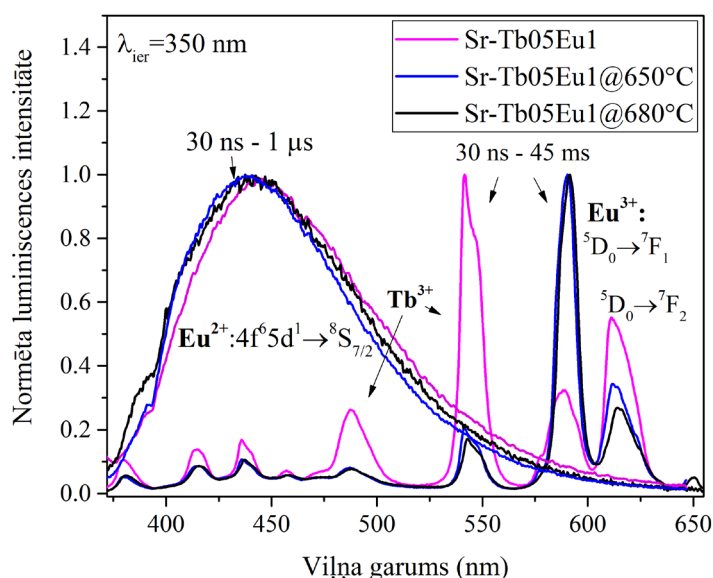
4.3.5. Eu^{2+} jonu luminiscence

Papildus Tb^{3+} un Eu^{3+} jonu luminiscencei paraugos novērota arī vāji izteikta Eu^{2+} jonu luminiscence, ierosinot ar UV starojumu. Eu^{2+} jonu luminiscence parādīta **4.75. attēlā**.

Veicot mērījumus ilgstošā laika diapazonā (50 ns – 45 ms, ierosinot ar ns lāzeru, vai integrējošā režīmā ar uzkrāšanu 0,5 sekundes uz datu punktu, ierosinot ar ksenona lampu), Eu^{2+} jonu luminiscence ar UV (šeit 350 nm) ierosmi veido neizteiktu pacēlumu zilajā-zaļajā spektrālajā diapazonā (370 nm – 550 nm) (**4.75. attēls**). Tā kā Eu^{2+} jonu luminiscencei piemīt relatīvi īss dzišanas laiks – vairāki simti nanosekunžu, īsāks par 1 μs [9, 51, 106] –, Eu^{2+} luminiscences spektrs pētāmajos paraugos novērojams, veicot laikā izšķirtus luminiscences mērījumus 30 ns – 1 μs laika intervālā pēc lāzera impulsa. Laikā izšķirti luminiscences spektri divos atšķirīgos laika intervālos parādīti **4.75. attēlā** 30 ns – 1 μs laika intervālā diaktivētos stikla un stikla keramikas paraugos novērojama plata luminiscences josla 370 nm – 650 nm diapazonā ar maksimālo intensitāti ap 440 nm, bet Eu^{3+} un Tb^{3+} jonu luminiscence attiecīgajā laika intervālā vēl nav novērojama. Stikla keramikā joslas maksimums ir nedaudz nobīdīts uz īsāku viļņu garumu pusi, salīdzinot ar stikliem. Literatūrā ziņots, ka Eu^{2+} jonu luminiscences maksimums $SrF_2:Eu^{2+}$ ar UV ierosmi ir ap 418 nm – 420 nm [31, 51, 53], kamēr oksifluorīdu stiklos tas izpaužas kā plata josla, līdzīga **4.75. attēlā** redzamajai [9, 58, 85].

Literatūrā ziņots, ka oksifluorīdu stiklā un stikla keramikā ir iespējama arī enerģijas pārnese no Eu^{2+} uz Eu^{3+} un Tb^{3+} joniem ar UV ierosmi [9, 106]. Tomēr $Sr-Tb^{3+}/Eu^{3+}$ sērijas paraugos Eu^{2+} jonu luminiscences intensitāte ir neliela, kas liecina par relatīvi nelielu Eu^{2+} jonu koncentrāciju paraugos un nelielām to kristāliskās apkārtnes izmaiņām, līdz ar to promocijas darbā pētāmajos paraugos ir sagaidāms niecīgs enerģijas pārnese no Eu^{2+} uz trīsvērtīgajiem RE joniem ieguldījums. Izmantojot EPR spektroskopiju, diaktivētos $Sr-Tb^{3+}/Eu^{3+}$ sērijas paraugos Eu^{2+} signāls netika detektēts, kas arī liecina par niecīgu Eu^{2+} koncentrāciju paraugos.

Taču Eu^{2+} EPR signāls detektēts tikai ar eiropija joniem aktivētos SrF_2 saturošos $Sr-Eu1$ sērijas stikla keramikas paraugos (sākotnējā stiklā $Sr-Eu1$ EPR signāls netika detektēts) [53]. Tika secināts, ka 650 °C karsētā stikla keramikā Eu^{2+} EPR signāls atbilst signālam SrF_2 fāzē (nevis amorfā stikla fāzē), iespējams, vairumam Eu^{2+} jonu atrodoties uz nanokristalītu virsmas [53]. Luminiscences mērījumos tika novērota plata luminiscences josla 350 nm – 550 nm diapazonā, kā arī Eu^{3+} jonu luminiscence spektra oranžajā-sarkanajā apgabalā [53].



4.75. attēls. Normēta Eu^{2+} , Eu^{3+} un Tb^{3+} jonu luminiscence sērijas Sr-Tb05Eu1 paraugos ($\lambda_{\text{ier}} = 350 \text{ nm}$) divos atšķirīgos laika intervālos pēc lāzera impulsa

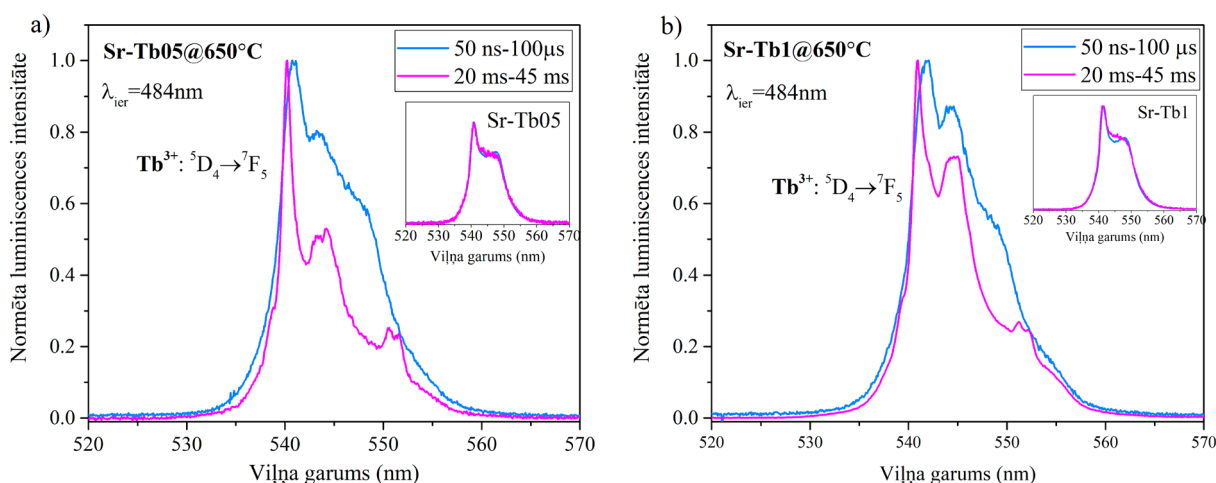
Sr^{2+} jona rādiuss SrF_2 ir $1,260 \text{ \AA}$ ([106]: $1,21 \text{ \AA}$), Eu^{3+} (8-koordinēts) – $1,070 \text{ \AA}$, Tb^{3+} $0,985 \text{ \AA}$ [12] un Eu^{2+} – $1,25 \text{ \AA}$ [12, 51]. Redzams, ka divvērtīgo Eu^{2+} un Sr^{2+} jonu rādiusi ir ļoti līdzīgi, savukārt vislielākā jonu rādiusu atšķirība ir starp Sr^{2+} un Tb^{3+} joniem. Minēts, ka liela jonu rādiusu atšķirība starp aizvietojošo (šeit Eu^{3+}) un aizvietojamā (šeit Sr^{2+}) jonu kristālrežģī var veicināt Eu^{3+} jonu reducēšanos uz Eu^{2+} [51]. Kā arī lielāks aizvietojamā jona rādiuss pieļauj efektīvāku tā aizvietošanu, t. i., RE joni var efektīvāk aizvietot Ba^{2+} ($1,42 \text{ \AA}$) vai Sr^{2+} ($1,26 \text{ \AA}$) nekā Zn^{2+} ($0,60 \text{ \AA}$) jonus [51].

Kopsavilkums: Paraugos novērotas vājas Eu^{2+} luminiscences joslas ar maksimumu ap 440 nm , kuru forma diaktivētā stiklā un stikla keramikā nemainās. Sr-Eu1 sērijas paraugu elektronu paramagnētiskās rezonanses mērījumi [53] apliecina, ka stikla keramikā (650 °C) lielākā daļa Eu^{2+} jonu iegājuši SrF_2 nanokristalītos vai atrodas uz to virsmām.

4.3.6. Laikā izšķirtie luminiscences spektri stiklos un stikla keramikā

Lai savstarpēji izšķirtu luminiscences signālus, kas saistīti ar atšķirīgu retzemju jonu apkārtni – amorfū apkārtni vai kristālisku apkārtni (ieejot fluorīdu nanokristalītos) –, tika uzņemti laikā izšķirtie luminiscences spektri. Tika apskatīts laika intervāls īsi pēc ierosināšanas (lāzera impulsa) beigām ($50 \text{ ns} - 100 \text{ μs}$) un intervāls ilgāku laiku pēc tā ($20 \text{ ms} - 45 \text{ ms}$).

4.76. (a–b) attēlā parādīti laikā izšķirtie spektri stikla keramikas paraugos ar $0,5 \text{ mol\% Tb}^{3+}$ (Sr-Tb05@ 650 °C) un b) $1,0 \text{ mol\% Tb}^{3+}$ (Sr-Tb1@ 650 °C) ($\lambda_{\text{ier}} = 484 \text{ nm}$).

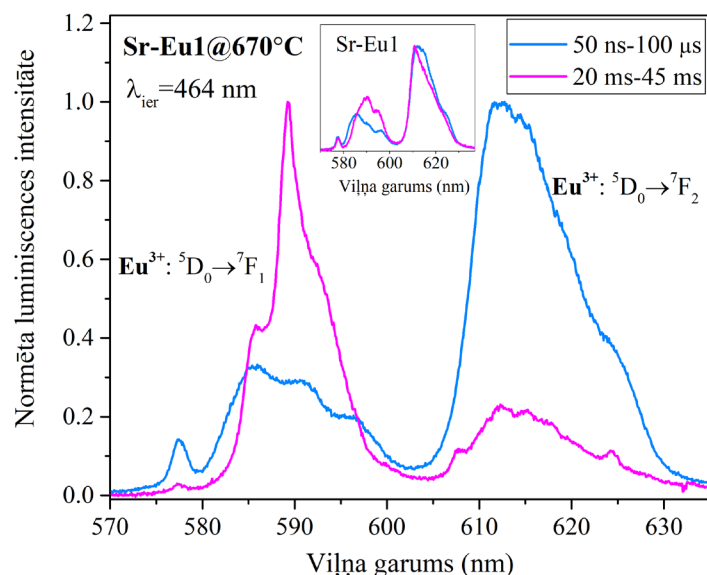


4.76. (a–b) attēls. Laikā izšķirtie spektri stikla keramikas paraugos ar 0,5 mol% Tb^{3+} (Sr-Tb05@650°C) un b) 1,0 mol% Tb^{3+} (Sr-Tb1@650°C) ($\lambda_{ier} = 484$ nm). Ievietotajos attēlos laikā izšķirtie spektri sākotnējos stiklos

4.76. (a–b) attēlā ievietotajos attēlos redzams, ka stikla paraugos abos laika intervālos luminescences spektri ir gandrīz vienādi, taču stikla keramikas paraugos Sr-Tb05@650°C un Sr-Tb1@650°C – ievērojami atšķirīgi. Sr-Tb05@650°C (**4.76. a attēlā**) laika intervālā 50 ns – 100 μ s ir redzams spektra maksimums pie 541 nm un neskaidrs maksimums pie 543,3 nm. Spektrs saistīts galvenokārt ar Tb^{3+} joniem amorfā apkārtnē. Laika intervālā 20 ms – 45 ms spektrā redzama sīkāka struktūra. Maksimums ir nobīdīts uz īsāku viļņu pusi (540,2 nm), kā arī skaidri redzama sašķelšanās divos līniju pāros – 543,3 nm, 544,3 nm un 550,5 nm un 551,5 nm. Līdzīga aina novērojama paraugiem, kas aktivēti ar 1 mol% Tb^{3+} (**4.76. b attēls**). Taču Sr-Tb1@650°C paraugā jau īsi pēc lāzera impulsa spektrā redzama sīkāka struktūra, kas, no vienas puses, liek domāt, ka fluorīda nanokristālos atrodas lielāka Tb^{3+} jonu daļa nekā tas bija ar 0,5 mol% aktivētā paraugā Sr-Tb05@650°C, bet, no otras puses – sašķeltās joslas 20 ms – 45 ms laika intervālā ir sliktāk izšķiramas. Ņemot vērā iespējamo mērījuma fona ietekmi un signāla intensitāti, var teikt, ka abos paraugos $SrF_2:Tb^{3+}$ signāls ir ar salīdzināmu intensitāti. No **4.16. tabulas** redzams, ka Sr-Tb05@650°C paraugā fluorīda kristalītu izmērs ir 17 nm, savukārt Sr-Tb1@650°C ir izveidojušies lielāki kristalīti ar izmēru 24 nm. Tādējādi ir arī ticams, ka paraugā Sr-Tb1@650°C lielāka Tb^{3+} jonu daļa ir ieņēmusi Sr^{2+} pozīciju SrF_2 nanokristalītos. Sr-Tb1@680°C paraugu laikā izšķirtie luminescences spektri ir līdzīgi Tb1@650°C spektriem.

4.76. (a–b) attēlā redzami spektri laika intervālā 20 ms – 45 ms līdzinās Tb^{3+} jonu spektriem MF_2 kristalītos [73]. [44] minēts, ka SrF_2 kristāliskā vidē Tb^{3+} lielākoties ieņem pozīciju ar C_4 simetriju. Līdzīga Tb^{3+} jonu pārejas $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ sašķelšanās SrF_2 novērota arī [74, 98].

Tikai ar Eu^{3+} aktivētu paraugu laikā izšķirtie luminescences spektri ($\lambda_{ier} = 464$ nm) parādīti **4.77. attēlā**.



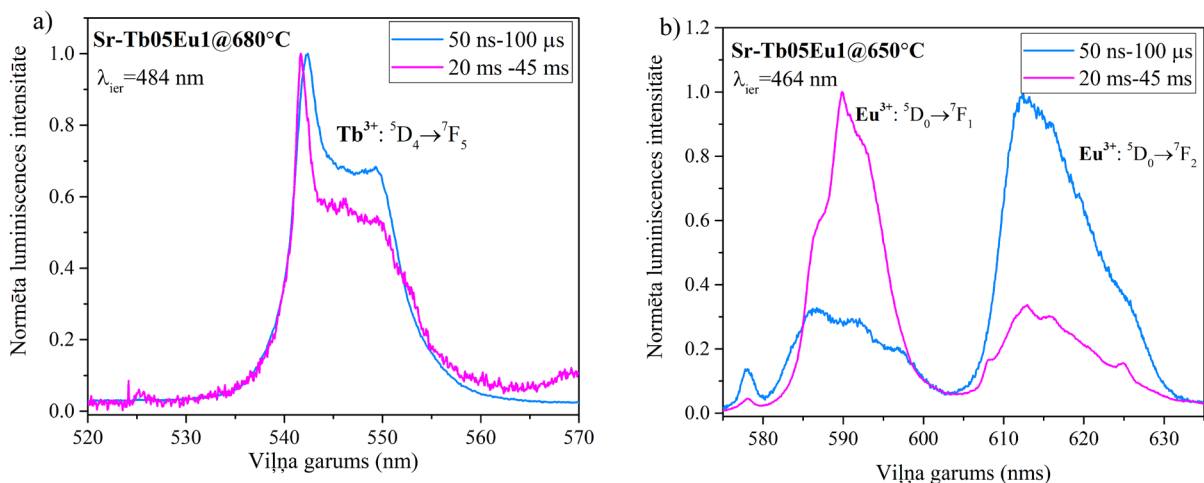
4.77. attēls. Sr-Eu1 un Sr-Eu1@670°C paraugu laikā izšķirtie luminiscences spektri ar 464 nm ierosmi

4.77. attēlā ievietotajā attēlā redzams, ka stikla paraugā atkarībā no apskatītā laika intervāla pastāv nelielas spektra atšķirības, kas liek domāt par atšķirīgu apkārtņu pastāvēšanu paraugā. Tomēr, stikla keramikas paraugā Sr-Eu1@670°C laika intervālā 20 ms – 45 ms novērojamā spektrā redzama intensīva ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ luminiscences josla, bet ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ joslas intensitāte ir relatīvi neliela. Tas atbilst Eu^{3+} luminiscences spektram kristāliskā centrosimetriskā apkārtņē [53, 59, 60, 99, 113]. Tātad laikā izšķirto luminiscences spektru mērījumi ir svarīgs instruments RE jonu apkārtnes noteikšanai, ļaujot daļēji atdalīt RE jonu spektrus dažādās apkārtnēs.

Diaktivētu stikla keramikas paraugu Sr-Tb05Eu1@650°C un Sr-Tb05Eu1@680°C laikā izšķirtie luminiscences spektri parādīti **4.78. (a–b) attēlā**.

4.78. a attēlā redzams, ka diaktivētā paraugā Tb^{3+} jonu spektri abos laika intervālos ir līdzīgāki nekā tikai ar Tb^{3+} aktivētos paraugos (skat. **4.76. (a–b) attēlā**): lai gan 20 ms – 45 ms laika intervālā Tb^{3+} spektrā ir novērojama maksimuma nobīdīšanās uz īsākiem viļņa garumiem, nav redzama izteikta joslas šķelšanās. Tas liecina par neefektīvāku Tb^{3+} jonu ieešanu SrF_2 nanokristalītos diaktivētos paraugos.

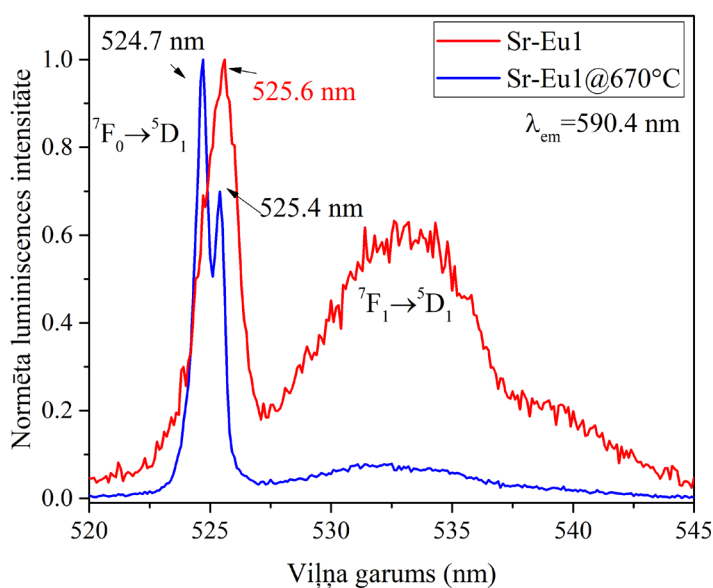
Savukārt Eu^{3+} jonu gadījumā (**4.78. b attēlā**) arī diaktivētā paraugā novērojamas spektra formas izmaiņas laika intervālā 20 ms – 45 ms. Šajā laika intervālā pāreju ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ un ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ intensitātes attiecība ir 10 : 3, tikai ar Eu^{3+} aktivētā paraugā Sr-Eu1@670°C (skat. **4.78. attēlu**) tā bija 10 : 2. Līdzīga aina novērota arī citos diaktivētos stikla keramikas paraugos. Šķietami, Eu^{3+} joni SrF_2 nanokristalītos iegājuši efektīvāk (lielākā skaitā) nekā Tb^{3+} joni, taču jāņem vērā, ka Eu^{3+} jonu ED luminiscences pāreja ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ (612 nm) ir hipersensitīva pret jona apkārtni, tādēļ Eu^{3+} jona luminiscences īpašību izmaiņas var būt novērojamas labāk nekā Tb^{3+} jonu gadījumā.



4.78. attēls. Laikā izšķirtie luminescences spektri a) Sr-Tb05Eu1@680°C paraugā ($\lambda_{ier} = 484$ nm) un b) Sr-Tb05Eu1@650°C paraugā ($\lambda_{ier} = 484$ nm)

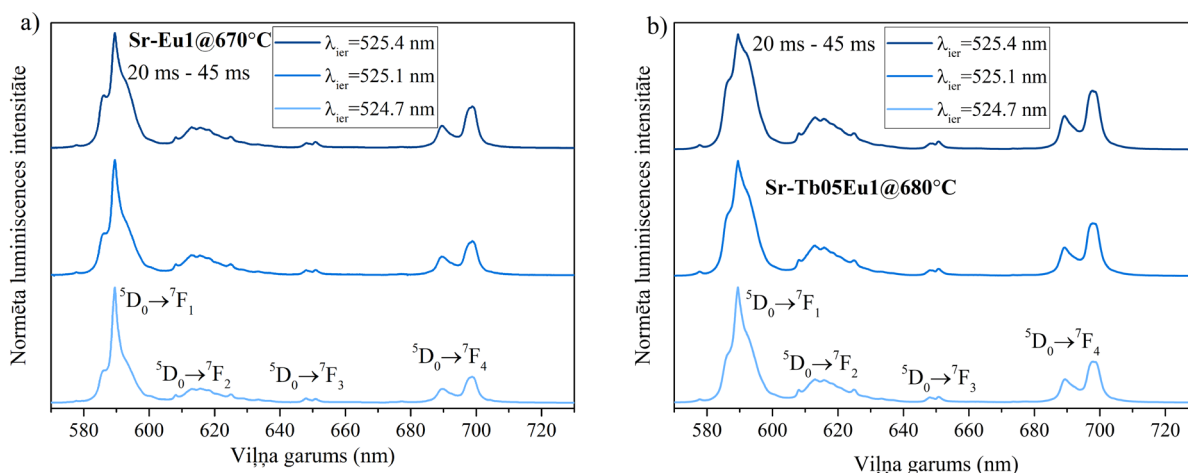
Tb³⁺ un Eu³⁺ laikā izšķirtie luminescences spektri pētītajās vienaktivētās un diaktivētās paraugu sērijās norāda, ka Tb³⁺ joni fluorīdu nanokristālos iebūvējas efektīvāk, ja paraugi nav aktivēti ar Eu³⁺ joniem. Savukārt Eu³⁺ joni ar līdzīgu efektivitāti iebūvējas nanokristālos gan vienaktivētos, gan diaktivētos stikla keramikas paraugos.

Stikla keramikas paraugiem tika veikti arī vietas jutīgo laikā izšķirto spektru mērījumi. Lai izvēlētos piemērotākos ierosmes viļņa garumus, stikla (Sr-Eu1) un stikla keramikas paraugam Sr-Eu1@670°C tika veikti ierosmes spektra mērījumi 520 nm – 540 nm ar augstu izšķirtspēju. Ierosmes spektrs ⁵D₀ → ⁷F₁ emisijas joslai (**4.79. attēls**) tika veikts laikā integrētos apstākļos (t. i., ar *Edinburgh Instruments* spektrometru). Ierosmes spektrā novērojama ⁷F₀ → ⁵D₁ ierosmes joslas sašķelšanās divās komponentēs: stiklā novērota viena komponente ar maksimumu 525,6 nm, bet stikla keramikā – divas komponentes ar maksimumiem 524,7 nm un 525,4 nm. Šie viļņa garumi izvēlēti vietas jutīgo luminescences spektru mērījumiem Eu³⁺ joniem SrF₂ nanokristālos.



4.79. attēls. Eu³⁺ ierosmes joslas ⁷F₀ → ⁵D₁ sašķelšanās stikla keramikā

Vietas jutīgie laikā izšķirtie Eu^{3+} jonu luminiscences spektri stikla keramikas paraugos Sr-Eu1@670°C un Sr-Tb05Eu1@650°C parādīti **4.80. (a–b) attēlā**.



4.80. attēls. Stikla keramikas parauga a) Sr-Eu1@670°C un b) Sr-Tb05Eu1@680°C laikā izšķirtie luminiscences spektri laika intervālā 20 ms – 45 ms ar vairākiem ierosmes viļņa garumiem

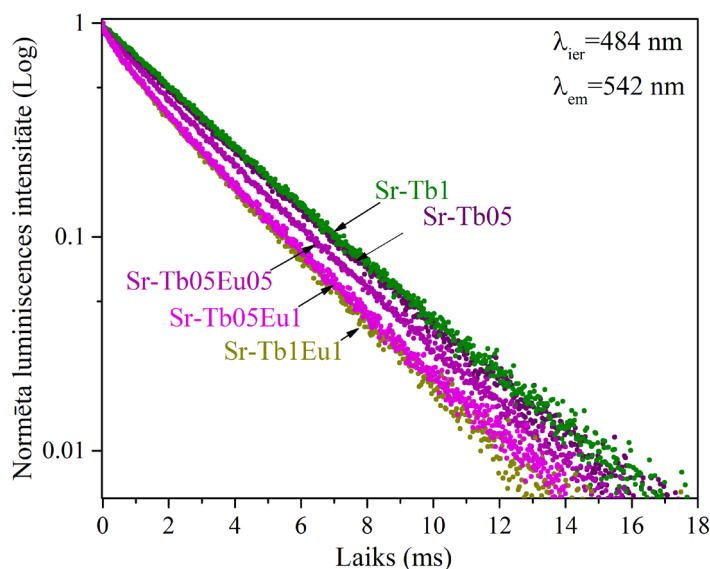
Līdzīgi kā Sr-Dy³⁺/Eu³⁺ paraugu sērijas paraugā Sr-Eu1@680°C (skat. **4.47. attēlu**), arī šeit paraugos SrF₂ kristāliskā fāzē dominē viens centrs ar intensīvu, relatīvi platu ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ luminiscences joslu 580 nm – 600 nm diapazonā un divās komponentēs sašķeltu ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$ joslu [74, 99, 100]. Tomēr no parauga uz paraugu ir vērojamas nelielas atšķirības – Sr-Eu1@670°C paraugā ar 524,7 nm ierosmi redzama ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ joslas sašaurināšanās, kas norāda uz kubisku Eu^{3+} centru klātbūtni, kur lādiņa kompensācija nenotiek tuvākajā Eu^{3+} jona apkārtnē [38].

Kopsavilkums: Laikā izšķirtie mērījumi, mērot laika intervālā no 20 ms – 45 ms pēc lāzera impulsa, apliecina Tb^{3+} un Eu^{3+} jonu daļēju ieiešanu SrF₂ nanokristalītos stikla keramikas paraugos, jo šajā laika intervālā mērītos luminiscences spektros novērojama Tb^{3+} jonu luminiscences joslu sašķelšanās kristāliskā lauka ietekmē (ar 484 nm ierosmi) un Eu^{3+} jonu luminiscences joslu ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ (MD pāreja) un ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ (hipersensitīva ED pāreja) relatīvās attiecības izmaiņas ar 464 nm ierosmi. Vietas jutīgie Eu^{3+} luminiscences spektri 20 ms līdz 45 ms laika intervālā norāda uz vismaz trim dažādām Eu^{3+} jonu apkārtņēm ar Eu^{3+} un $\text{Tb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ diaktivētā stikla keramikā, kas veidojas atšķirīgu lādiņa kompensācijas procesu dēļ.

4.3.7. Luminiscences dzišanas kinētikas stiklos un stikla keramikā un enerģijas pārnese starp Tb^{3+} un Eu^{3+} joniem

Lai izpētītu retzemju jonu mijiedarbību, tika veikti arī Tb^{3+} , Eu^{3+} , Eu^{2+} jonu luminiscences dzišanas kinētiku mērījumu stikla un stikla keramikas paraugos.

Tb^{3+} jonu luminiscences dzišanas kinētikas līknes paraugos ar un bez Eu^{3+} jonu klātbūtnes stikla paraugos (ar 484 nm ierosmi) parādītas **4.81. attēlā**. Kinētika uzņemta Tb^{3+} jonu luminiscences pārejai ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_5$ ($\lambda_{\text{em}} = 542$ nm). Aprēķinātie Tb^{3+} jonu efektīvie luminiscences dzišanas laiki parādīti **4.18. tabulā**.



4.81. attēls. Normētas Tb³⁺ jonu luminiscences dzišanas kinētikas līknes ar Tb³⁺ un Tb³⁺/Eu³⁺ joniem aktivētos stiklos ($\lambda_{ier} = 484$ nm, $\lambda_{em} = 542$ nm)

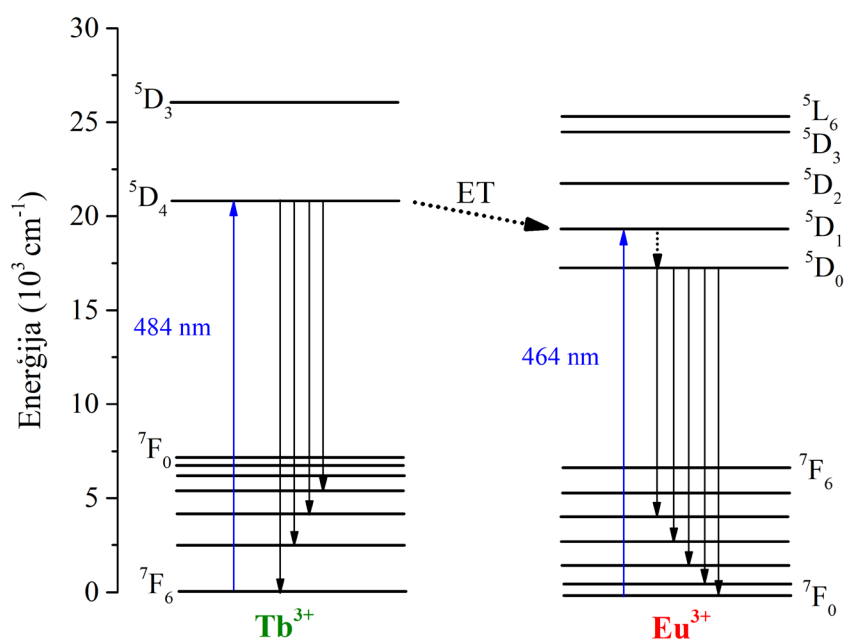
4.81. attēlā redzams, ka paraugos ar 0,5 mol% un 1 mol% Tb³⁺ jonu luminiscences dzišana notiek ar ļoti līdzīgu ātrumu, bet, pievienojot Eu³⁺ jonus (Sr-Tb05Eu05, Sr-Tb05Eu1, Sr-Tb1Eu1), Tb³⁺ jonu dzišana kļūst straujāka. Paraugos bez Eu³⁺ joniem Tb³⁺ jonu luminiscences dzišana notiek eksponenciāli, bet diaktivētos paraugos luminiscences dzišanas līkne nepakļaujas eksponenciālai funkcijai – tas liecina, ka radušies papildus bezizstarojuma procesi, kas straujāk samazina Tb³⁺ jonu ierosinātā līmeņa ⁵D₄ populāciju, t.sk. bezizstarojuma enerģijas pārnese uz Eu³⁺ joniem [12, 59, 84, 98.]

4.18. tabula. Aprēķinātie Tb³⁺ jonu dzišanas laiki un enerģijas pārnese ($Tb^{3+} \rightarrow Eu^{3+}$) efektivitāte

Paraugs ($\lambda_{ier}=484$ nm, $\lambda_{em}=542$ nm)	τ (ms) \pm 0,02 ms	η (%)
Sr-Tb05	3,13	–
Sr-Tb05Eu05	2,96	5,4 \pm 1,3
Sr-Tb05Eu1	2,63	15,8 \pm 0,6
Sr-Tb1	3,19	–
Sr-Tb1Eu1	2,61	18,2 \pm 1,1

4.18. tabulā redzams, ka Tb³⁺ jonu dzišanas laiks, pievienojot Eu³⁺ jonus, samazinās no 3,13 ms (Sr-Tb05) līdz 2,63 ms (Sr-Tb05Eu1). Enerģijas pārnese efektivitāte pieaug, palielinoties Eu³⁺ koncentrācijai. Paraugā Sr-Tb1Eu1 enerģijas pārnese efektivitāte ir augstāka nekā paraugos ar 0,5 mol% Tb³⁺. Minēts, ka polikristāliskā SrF₂ [12] enerģijas pārnese no Tb³⁺ uz Eu³⁺ notiek elektrisko dipola kvadrupola-kvadrupola mijiedarbības dēļ (*skat. 2.1.3. nodaļu*).

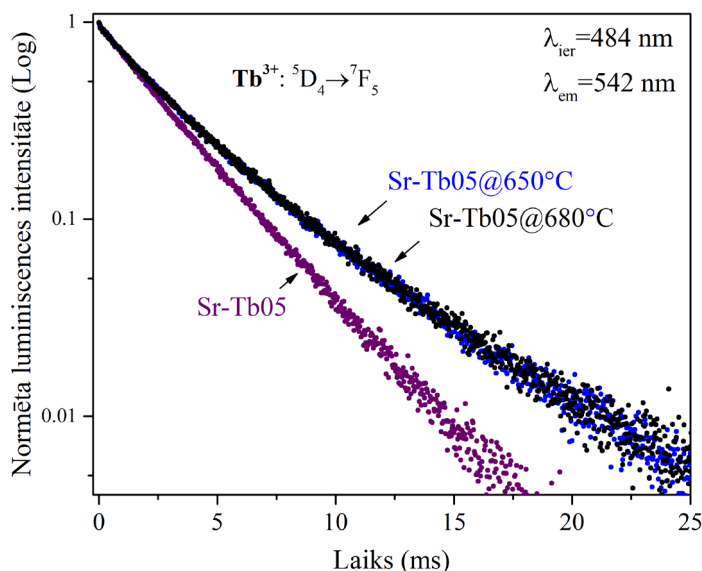
4.82. attēlā parādīta Tb³⁺ un Eu³⁺ enerģijas līmeņu shēma un enerģijas pārnese (ET) ceļš [9, 59, 84].



4.82. attēls. Eu^{3+} and Tb^{3+} jonu enerģijas līmeņu shēma un iespējamie enerģijas pārnese procesi materiālā

Ar 0,5 mol% Tb^{3+} joniem aktivētu stikla un stikla keramikas paraugu luminiscences dzišanas kinētikas līknes parādītas **4.83. attēlā**.

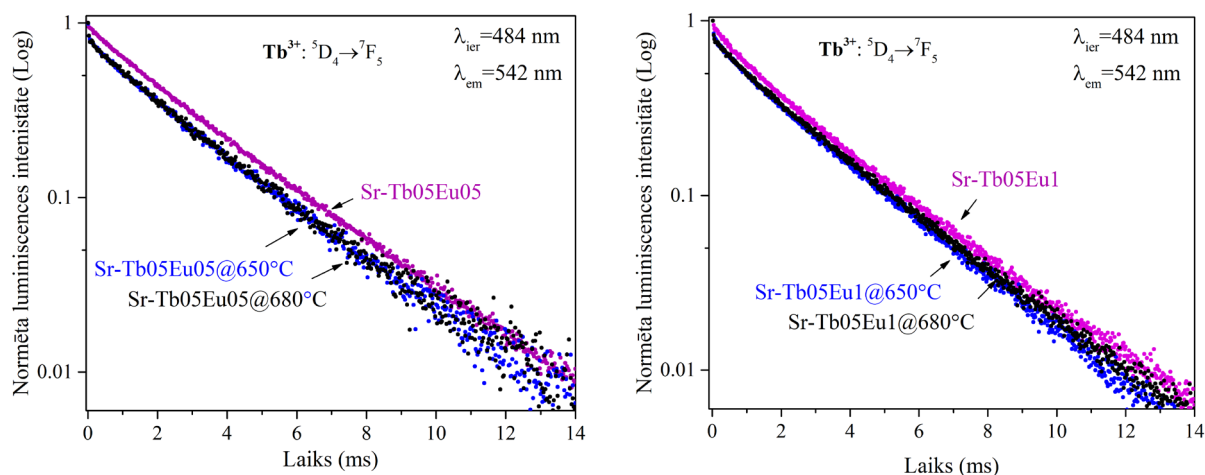
Redzams, ka stikla keramikas paraugos luminiscences dzišana notiek lēnāk nekā stikla paraugā: kinētikas sākumdaļa līdzinās Tb^{3+} dzišanai stiklā, taču tai parādās lēnāka dzišanas kinētikas daļa, kas saistāma ar Tb^{3+} joniem vidē ar zemāku fononu enerģiju [84, 105].



4.83. attēls. Normētas Sr-Tb05 paraugu sērijas luminiscences dzišanas kinētikas līknes ($\lambda_{\text{ier}} = 484 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 542 \text{ nm}$)

4.84. (a–b) attēlā parādīta Tb^{3+} jonu luminiscences dzišana a) Sr-Tb05Eu05 un b) Sr-Tb05Eu1 sēriju paraugos. Redzams, ka diaktivētos paraugos, stikla keramikā, Tb^{3+} jonu

luminiscences dzišana notiek nedaudz straujāk nekā stiklos. Atšķirības galvenokārt veidojas kinētiku sākuma daļā. Tas skaidrojams ar enerģijas pārnesei no Tb^{3+} uz Eu^{3+} joniem. Pēc sākotnējās straujās kinētikas daļas tālāk dzišana stikla un stikla keramikas paraugos noris līdzīgi. Aprēķinātie luminiscences dzišanas laiki stikla keramikā ar 0,5 mol% Tb^{3+} apkopoti **4.19. tabulā**.



4.84. (a–b) attēls. a) Sr-Tb05Eu05 un b) Sr-Tb05Eu1 paraugu sērijas luminiscences dzišanas kinētikas līknes ($\lambda_{ier} = 484$ nm, $\lambda_{em} = 542$ nm)

4.19. tabula. Aprēķinātie Tb^{3+} jonu dzišanas laiki un enerģijas pārnese ($Tb^{3+} \rightarrow Eu^{3+}$) efektivitāte ar 0,5 % Tb^{3+} aktivētos paraugos

Paraugs ($\lambda_{ier}=484$ nm, $\lambda_{em}=542$ nm)	τ (ms) $\pm 0,02$ ms	Paraugs ($\lambda_{ier}=484$ nm, $\lambda_{em}=542$ nm)	τ (ms) \pm 0,02 ms	η (%)
Sr-Tb05	3,13	Sr-Tb05Eu05	2,96	$5,4 \pm 1,3$
Sr-Tb05@650°C	4,28	Sr-Tb05Eu05@650°C	2,81	$34,4 \pm 0,8$
Sr-Tb05@680°C	4,31	Sr-Tb05Eu05@680°C	2,93	$32,0 \pm 0,8$
		Sr-Tb05Eu1	2,63	$15,8 \pm 0,6$
		Sr-Tb05Eu1@650°C	2,53	$40,7 \pm 0,5$
		Sr-Tb05Eu1@680°C	2,62	$39,2 \pm 0,5$

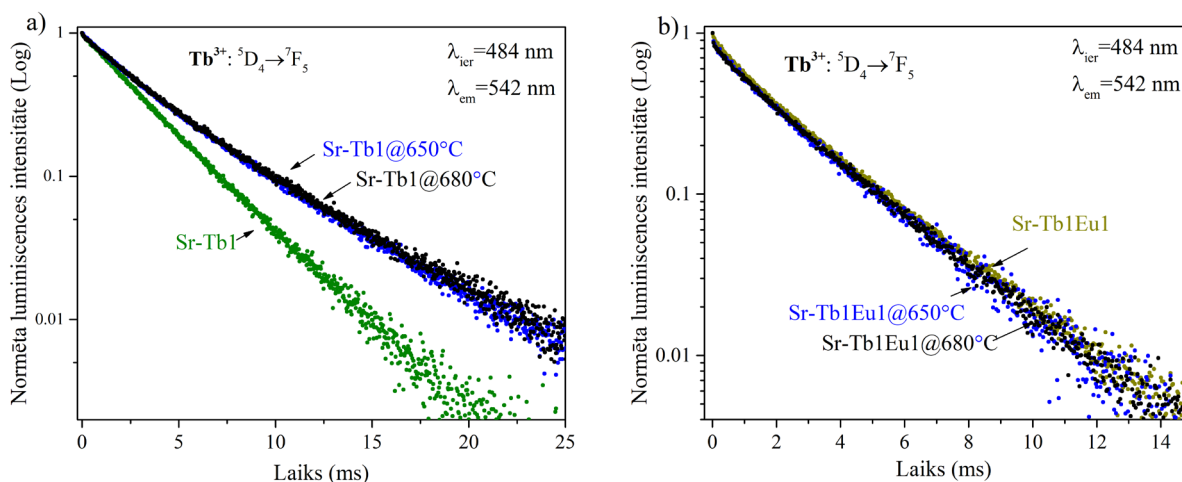
4.19. tabulā redzams, ka tikai ar 0,5 mol% Tb^{3+} aktivētos stikla keramikas paraugos (Sr-Tb05 sērija) efektīvais dzišanas laiks pieaug līdz $\sim 4,3$ ms (sākotnējā stiklā – 3,13 ms). Diaktivētos stikla keramikas paraugos luminiscences dzišanas laiki ir līdzīgi kā stikla paraugos. Visīsāko dzišanas laiku uzrāda 650 °C temperatūrā karsēti paraugi, bet 680 °C paraugu luminiscences dzišanas laiki gandrīz sakrīt ar dzišanas laikiem stiklos.

Luminiscences dzišanas laiku izmainīšanās, pievienojot Eu^{3+} jonus, norāda uz enerģijas pārnesei no Tb^{3+} uz Eu^{3+} joniem. Stikla paraugā Sr-Tb05Eu05 aprēķinātā enerģijas pārnese efektivitāte ir 5,4 ms, bet paraugā Sr-Tb05Eu1 – 15,8 ms. Diaktivētos stikla keramikas paraugos tās efektivitāte ir pieaugusi, salīdzinot ar stikliem, attiecīgi līdz 32 %–34 % paraugos Sr-Tb05Eu05@650°C un Sr-Tb05Eu05@680°C, un 39 %–40 % paraugos Sr-Tb05Eu1@650°C un Sr-Tb05Eu1@680°C.

Luminiscences dzišanas kinētikas līknes paraugos, kuri aktivēti ar 1 mol% Tb^{3+} , kā arī Eu^{3+} joniem, parādītas **4.85. (a–b) attēlā**. Aprēķinātie luminiscences dzišanas laiki parādīti **4.20. tabulā**.

Līdzīgi kā Sr-Tb05 sērijas paraugos, arī Sr-Tb1 sērijas stikla keramikā Tb^{3+} jonu luminiscences dzišanas kinētika ir ievērojami lēnāka nekā attiecīgajā stiklā Sr-Tb1 (**4.85. attēls**). To apstiprina arī aprēķinātie luminiscences dzišanas laiki, tie pieaug no 3,29 ms stiklā līdz 4,67 ms – stikla keramikā. Sr-Tb1Eu1 sērijas stikla keramikas paraugos luminiscences dzišanas laiki ir ļoti līdzīgi dzišanai attiecīgajā stiklā (**4.85. attēls, 4.20. tabula**).

Enerģijas pārnesei efektivitāte stiklā ir 18,2 %, bet stikla keramikas paraugos tā pieaug līdz attiecīgi 44,0 % un 44,7 % (**4.20. tabula**). Šīs vērtības ir mazliet augstākas, salīdzinot ar paraugu sērijām, kuras aktivētas ar 0,5 mol% Tb^{3+} joniem (**4.19. tabula**).



4.85. attēls. a) Sr-Tb1 un b) Sr-Tb05Eu1 paraugu sērijas luminiscences dzišanas kinētikas līknes ($\lambda_{ier} = 484$ nm, $\lambda_{em} = 542$ nm)

4.20. tabula. Aprēķinātie Tb^{3+} jonu dzišanas laiki un enerģijas pārnesei ($Tb^{3+} \rightarrow Eu^{3+}$) efektivitāte ar 1,0 % Tb^{3+} aktivētos paraugos

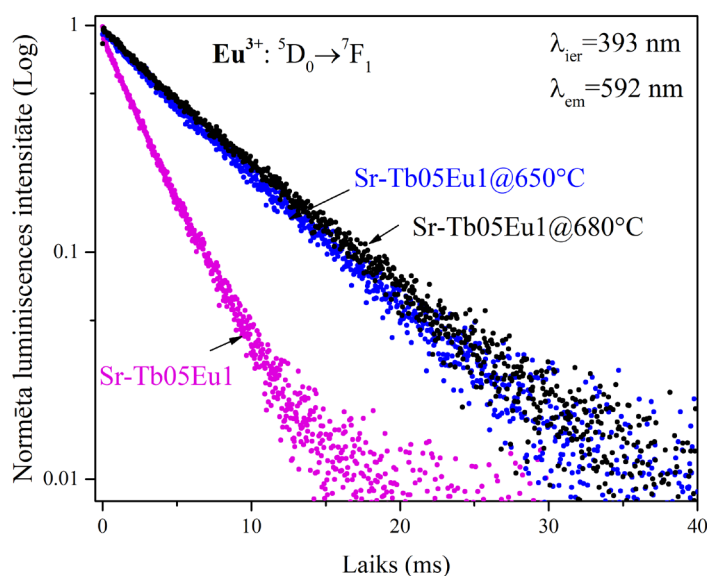
Paraugs ($\lambda_{ier}=484$ nm, $\lambda_{em}=542$ nm)	τ (ms) \pm 0,02 ms	Paraugs ($\lambda_{ier}=484$ nm, $\lambda_{em}=542$ nm)	τ (ms) \pm 0,02 ms	η (%)
Sr-Tb1	3,19	Sr-Tb1Eu1	2,61	18,2 \pm 1,1
Sr-Tb1@650°C	4,55	Sr-Tb1Eu1@650°C	2,55	44,0 \pm 0,7
Sr-Tb1@680°C	4,67	Sr-Tb1Eu1@680°C	2,58	44,7 \pm 0,7

4.19. tabulā un **4.20. tabulā** apkopotie dati parāda, ka 650 °C un 680 °C temperatūrā karsētajos vienas sērijas stikla keramikas paraugos Tb^{3+} luminiscences dzišanas laika vērtības ir ļoti līdzīgas, gandrīz sakrīt, taču tās atšķiras no stikla paraugiem. Vienaktivētā stikla keramikā luminiscences dzišanas laiks ievērojami palielinās, salīdzinot ar stikla paraugiem, bet diaktivētos paraugos tas nedaudz samazinās. Aprēķinātās enerģijas pārnesei vērtības liecina, ka stikla keramikā tās efektivitāte ievērojami palielinās. Tas saskan ar iepriekš novēroto – stikla keramikā, kurā pievienoti Eu^{3+} joni, Tb^{3+} jonu luminiscences intensitāte stikla keramikā samazinās izteiktāk nekā tikai ar Tb^{3+} aktivētā stikla keramikā (**4.21. (a–b) attēls**).

Apskatītas arī Eu^{3+} jonu luminiscences dzišanas kinētikas līknes (**4.86. attēls**) un dzišanas laiki (**4.21. tabula**) Sr-Tb05Eu1 paraugu sērijā ($\lambda_{\text{ier}} = 393 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 592 \text{ nm}$).

4.21. tabula. Aprēķinātie efektīvie Eu^{3+} jonu luminiscences dzišanas laiki Sr-Tb05Eu1 paraugu sērijā

Paraugs ($\lambda_{\text{ier}}=394 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}}=592 \text{ nm}$)	τ (ms) $\pm 0,02 \text{ ms}$
Sr-Tb05Eu1	5,52
Sr-Tb05Eu1@650°C	7,40
Sr-Tb05Eu1@680°C	7,68

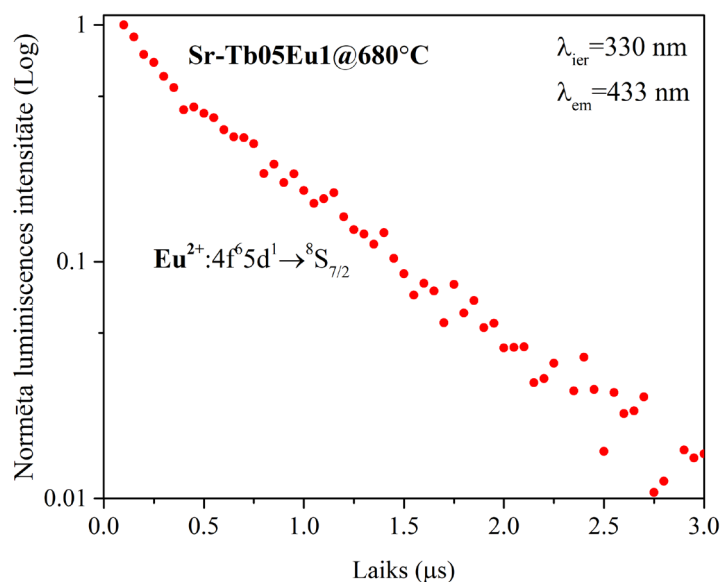


4.86. attēls. Eu^{3+} jonu luminiscences dzišanas kinētikas līknes Sr-Tb05Eu1 paraugu sērijā ($\lambda_{\text{ier}} = 393 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 592 \text{ nm}$)

4.86. attēlā un **4.21. tabulā** redzams, ka luminiscences dzišana pārejai $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ stikla keramikas paraugos notiek ievērojami lēnāk nekā stikla paraugā – luminiscences dzišanas laiks stiklā ir 5,52 ms, stikla keramikas paraugos – 7,40 ms un 7,68 ms. Visos paraugos dzišana labi atbilst eksponenciālai funkcijai (t. i., puslogaritmiskā mērogā tā ir taisne). Šīs izmaiņas liecina par Eu^{3+} jonu apkārtnes izmaiņu stikla keramikā, t. i., daļēju iebūvēšanos kristāliskā vidē.

Salīdzinājumam uzņemta arī Eu^{2+} jonu luminiscences dzišanas kinētika paraugā Sr-Tb05Eu1@680°C ($\lambda_{\text{ier}} = 330 \text{ nm}$), kas parādīta **4.87. attēlā**.

Aprēķinātais Eu^{2+} jonu luminiscences dzišanas laiks paraugā ir 670 ns, tātad apmēram par četrām decimālajām kārtām īsāks nekā Eu^{3+} jonu luminiscences dzišanas laiks attiecīgajā paraugā.



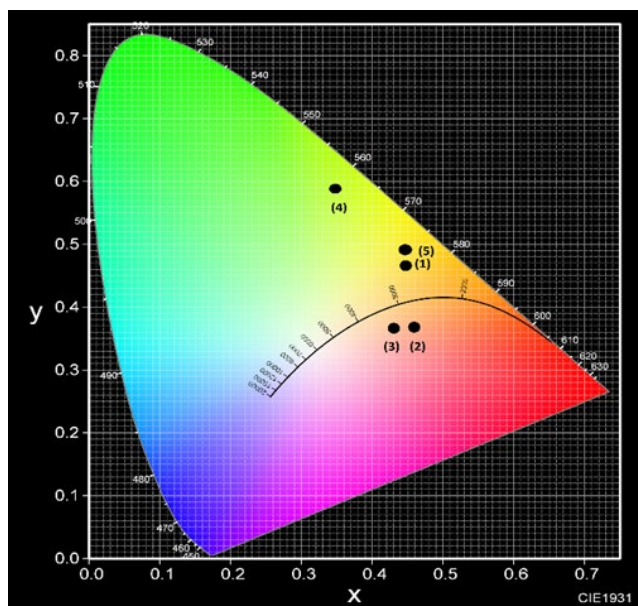
4.87. attēls. Eu^{2+} jonu luminiscences dzišanas līkne Sr-Tb05Eu1@680°C paraugā ($\lambda_{\text{ier}} = 330 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 433 \text{ nm}$)

Kopsavilkums: Diaktivētos stikla paraugos, pieaugot Eu^{3+} jonu koncentrācijai, Tb^{3+} jonu luminiscences joslas $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ efektīvais dzišanas laiks ar 484 nm ierosmi samazinās enerģijas pārnesei uz Eu^{3+} joniem dēļ. Stikla keramikas paraugos, kas satur tikai Tb^{3+} jonus, ar 484 nm ierosmi Tb^{3+} jonu ($^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$) dzišanas laiks ievērojami pieaug, salīdzinot ar sākotnējiem stikliem, kas norāda uz efektīvu Tb^{3+} jonu ieiešanu SrF_2 nanokristalītos. Diaktivētā stikla keramikā Tb^{3+} jonu dzišanas laiki stiklā un stikla keramikā ir līdzīgi, kas liecina par enerģijas pārnesei no Tb^{3+} uz Eu^{3+} joniem, tādējādi saīsinoties Tb^{3+} jonu dzišanas laikam, salīdzinājumā ar tikai Tb^{3+} jonus saturošu stikla keramiku, kā arī par mazāk efektīvu Tb^{3+} jonu ieiešanu SrF_2 nanokristalītos. Stikla keramikā enerģijas pārnesei efektivitāte no Tb^{3+} uz Eu^{3+} joniem ar 484 nm ierosmi pieaug, salīdzinot ar stikliem (Sr-Tb05Eu1 – 15,8 %, Sr-Tb05Eu1@680°C – 39,2 %). Eu^{3+} jonu luminiscences dzišanas laiks Sr-Tb05Eu1 sērijas stikla keramikā ar 393 nm ierosmi nozīmīgi pieaudzis, salīdzinot ar sākotnējo stiklu, kas liecina par efektīvu Eu^{3+} jonu ieiešanu SrF_2 nanokristalītos – vidē ar zemāku fononu enerģiju.

4.3.8. Paraugu krāsu koordinātas

Ar $\text{Tb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ aktivētu stikla un stikla keramikas paraugu CIE 1931 krāsu koordinātas parādītas CIE krāsu diagrammā **4.88. attēlā**, **4.22. tabulā** norādīti attiecīgie paraugi un ierosmes viļņa garumi.

No **4.88. attēla** redzams, ka Tb^{3+} jonu luminiscence ar 484 nm ierosmi novērotājam izskatās zaļā krāsā. Pievienojot Eu^{3+} jonus, tiek pievienota sarkanās gaismas komponente. Savukārt diaktivētās stikla keramikās ar 350 nm ierosmi (paraugi ar numuriem 2 un 3) eksistē arī zilās gaismas komponente, kuru rada Eu^{2+} jonu luminiscence, kā arī Tb^{3+} joslas zilajā spektra daļā.



4.88. attēls. Ar Tb^{3+}/Eu^{3+} joniem aktivētu paraugu CIE 1931 krāsu koordinātas

Pētīto paraugu saraksts un ierosmes viļņu garumi parādīti **4.22. tabulā**.

4.22. tabula. 4.88. attēlā redzamo CIE krāsu koordinātu punktu atšifrējums

Parauga numurs	Parauga nosaukums	Ierosmes viļņa garums (nm)
1	Sr-Tb1Eu1	350
2	Sr-Tb1Eu1@650°C	350
3	Sr-Tb1Eu1@680°C	350
4	Sr-Tb1	484
5	Sr-Tb1Eu1	484

Kopsavilkums: Eu^{3+} jonu pievienošana Tb^{3+} saturošos stikla paraugos un stiklu termiskā apstrāde ļauj plašā diapazonā pielāgot luminiscentās gaismas krāsu un tuvināt to baltai gaismai, pateicoties Tb^{3+} un Eu^{3+} jonu luminiscences relatīvās attiecības izmaiņām stikla keramikā salīdzinājumā ar stiklu un Eu^{2+} jonu luminiscences joslai.

5. Noslēguma daļa

5.1. Secinājumi

Ar Dy^{3+} un Eu^{3+} joniem aktivētā oksifluorīdu stiklā un stikla keramikā, kas satur CaF_2 nanokristalītus, novērota enerģijas pārnese no Dy^{3+} uz Eu^{3+} joniem, uz ko norāda Dy^{3+} ierosmes joslu parādīšanās Eu^{3+} jonu ierosmes spektrā un Dy^{3+} jonu luminiscences dzišanas laika sāsināšanās, pievienojot Eu^{3+} jonus. Enerģijas pārnese stiklā un stikla keramikā norisinās ar līdzīgu efektivitāti. Visintensīvākā Dy^{3+} jonu luminiscence ir vērojama stikla paraugā ar 0,5 mol% Dy^{3+} joniem, bet pie augstākas Dy^{3+} jonu koncentrācijas vai, pievienojot Eu^{3+} jonus, tā samazinās. Gan stikla, gan stikla keramikas paraugos novērota arī plata Eu^{2+} jonu luminiscences josla spektra zilajā-zaļajā diapazonā, kas ierosināma ar UV starojumu. Luminiscences un EPR mērījumi liek domāt, ka arī stikla keramikā Eu^{2+} joni lielākoties atrodas stikla apkārtne. Laikā izšķirtie luminiscences spektri, mērot 10 vai 20 ms – 45 ms pēc ierosināšanas, parāda, ka daļa trīsvērtīgo RE jonu (Dy^{3+} , Eu^{3+}) atrodas CaF_2 nanokristalītos, jo to luminiscences joslas ir sašķeltas. Tomēr RE jonu daļa nanokristalītos ir neliela, jo laikā integrētos spektros (bez laika izšķiršanas mērītie) luminiscences spektri stiklā un stikla keramikā pēc formas ir vienādi, t. i., dominē stikla apkārtne. Vietas jutīgās spektroskopijas mērījumi parāda, ka CaF_2 nanokristalītos ir vairāku tipu Eu^{3+} centri, t. i., vairāki lādiņa kompensācijas mehānismi, Eu^{3+} jonam aizvietojot Ca^{2+} jonu pozīciju, viens no tiem identificēts kā kubisks (O_h).

Arī ar Dy^{3+} un Eu^{3+} joniem aktivētā stiklā un stikla keramikā, kas satur SrF_2 nanokristalītus, novērota enerģijas pārnese no Dy^{3+} uz Eu^{3+} joniem, tās efektivitātei stikla keramikā ir tendence nedaudz samazināties, salīdzinot ar stikliem. Stikla paraugos ar 0,5 mol% un 1,0 mol% Dy^{3+} jonu luminiscences intensitāte ir līdzīga. Stikla keramikas paraugos, kuri satur tikai Dy^{3+} jonus, stikla keramikā novērojams lielāks intensitātes samazinājums, salīdzinot ar stikliem, nekā diaktivētos, tas norāda uz efektīvākiem šķērsrelaksācijas procesiem starp Dy^{3+} joniem, stikla keramikā samazinoties attālumiem starp tiem. Joslu sašķelšanās laikā integrētos mērījumos netika novērota, taču diaktivētos stikla un stikla keramikas paraugos Dy^{3+} un Eu^{3+} jonu luminiscences joslu relatīvā attiecība ir atšķirīga, tas daļēji varētu būt skaidrojams ar Eu^{3+} reducēšanos uz Eu^{2+} joniem. Novērots, ka stikla keramikā pieaug Eu^{2+} jonu relatīvā luminiscences intensitāte pret Eu^{3+} joniem, kā arī Eu^{2+} luminiscences josla nobīdās uz īsākiem viļņa garumiem. Līdzīgi kā CaF_2 nanokristalītu gadījumā, laikā izšķirtie un vietas jutīgie spektri parāda RE jonu luminiscences joslu sašķelšanos un vairākus Eu^{3+} jonu centru tipus SrF_2 nanokristalītos.

Ar Tb^{3+} un Eu^{3+} joniem aktivētā stiklā un stikla keramikā, kas satur SrF_2 nanokristalītus, tika novērota visefektīvākā RE jonu ieiešana fluorīdu kristalītos, salīdzinājumā ar pārējām paraugu sērijām, par ko liecina izteiktāka luminiscences joslu sašķelšanās kristāliskā laukā (stikla keramikā), un Eu^{3+} jonu ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ un ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ luminiscences joslu attiecības izmaiņas. Par Tb^{3+} jonu lokālu koncentrācijas pieaugumu liecina arī ${}^5D_3 \rightarrow {}^7F_{3,4,5,6}$ luminiscences joslu dzēšana stikla keramikā. Gan Tb^{3+} , gan Eu^{3+} un Eu^{2+} jonu luminiscences dzišanas kinētika stikla keramikā ir lēnāka nekā stiklos. Paraugos novērotas vājas Eu^{2+} luminiscences joslas ar maksimumu ap 440 nm, kuru forma diaktivētā stiklā un stikla keramikā nemainās. Laikā izšķirtie un vietas jutīgie spektri parāda RE jonu joslu sašķelšanos un vairāku tipu Eu^{3+} jonu centrus SrF_2 , tomēr redzama izteiktāka viena Eu^{3+} centra tipa dominēšana nekā pārējās sērijās. Stikla keramikā enerģijas pārnese no Tb^{3+} uz Eu^{3+} joniem efektivitāte pieaug salīdzinājumā ar stikliem.

Diaktivētu oksifluorīdu stikla un stikla keramikas izstarotās luminiscences krāsa CIE 1931 krāsu (fotometriskajās) koordinātās ir labi pielāgojama vēlamajam izmantojumam baltās gaismas diodēs vai citur – luminiscences spektru var kontrolēt ar pievienoto RE jonu koncentrāciju, ierosmes viļņa garumu un termisko apstrādi, kas var izmainīt gan trīsvērtīgo RE jonu luminiscences joslu savstarpējo attiecību, gan palielināt Eu^{2+} jonu luminiscenci spektra zilajā-zaļajā diapazonā.

5.2. Tēzes

1. Ar Dy^{3+} un Eu^{3+} aktivētā stikla keramikā salīdzinājumā ar sākotnējiem amorfiem stikliem ir vērojamas aktivatoru jonu relatīvo luminiscences intensitāšu izmaiņas, taču enerģijas pārnese efektivitāte starp Dy^{3+} un Eu^{3+} joniem stikla keramikā nozīmīgi neizmainās, salīdzinot ar stikliem.
2. Ar Tb^{3+} un Eu^{3+} aktivētā stikla keramikā, kas satur SrF_2 nanokristalītus, novērojams enerģijas pārnese efektivitātes pieaugums, salīdzinot ar stikliem, kas ir skaidrojams ar Tb^{3+} un Eu^{3+} jonu daļēju iebūvēšanos SrF_2 nanokristalītos un savstarpējo attālumu samazināšanos starp Tb^{3+} un Eu^{3+} joniem.
3. Termiskās apstrādes ietekmē notikušās kristalizācijas veicinātā enerģijas pārnese starp retzemju joniem un Eu^{3+} jonu apkārtnes izmaiņas ar Tb^{3+} un Eu^{3+} aktivētā oksifluorīdu stikla keramikā kalpo kā līdzeklis luminiscences spektra pielāgošanai, tuvinot to pielietojumam baltās gaismas avotos.

5.3. Nobeigums

Ar retzemju joniem diaktivēta oksifluorīdu stikla keramika paver tiešām ļoti plašu pētījumu lauku, kuram darba autore centusies pieskarties šajā promocijas darbā, taču joprojām ir vieta pētījumiem dažādos virzienos. Par tēmas aktualitāti liecina ar darbu saistīto publikāciju augstā citējamība.

Viens no sākotnējiem pētāmiem jautājumiem bija – cik efektīvi katrs no retzemju joniem ir iegājis CaF_2 vai SrF_2 nanokristalītos. Darba gaitā tika noskaidrots, ka paraugu sērijā ar SrF_2 nanokristalītiem un $\text{Tb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ joniem tas noticis visefektīvāk, it īpaši Eu^{3+} jonu gadījumā.

Svarīgs pētījuma aspekts bija abu retzemju jonu mijiedarbība oksifluorīdu stikla keramikā. Tika secināts, ka Dy^{3+} jonu pielietojumu kā sensitizatora jonam diaktivētos materiālos ierobežo tā izteiktie šķērsrelaksācijas procesi starp Dy^{3+} joniem. Redzams, ka ar Tb^{3+} un Eu^{3+} joniem aktivētos materiālos mijiedarbība (enerģijas pārnese) starp joniem stiklos un stikla keramikā nozīmīgi izmainās – tas padarīja šo par interesantāko un daudzsološāko no pētītajām paraugu sērijām.

Papildu sarežģītību radīja daļēja Eu^{3+} jonu reducēšanās uz Eu^{2+} joniem, kas katrā paraugu sērijā norisinājās ar atšķirīgu efektivitāti. Lai gan paraugos novērotā Eu^{2+} jonu koncentrācija bija maza, būtu iespējams pētīt arī to iesaisti enerģijas pārnese procesos. Un galvenokārt praktiskiem pētījumiem būtu ļoti noderīgi noskaidrot, kā tieši šis reducēšanās apjoms kontrolējams.

Visbeidzot, interesants fundamentālo pētījumu virziens ir dažādu RE jonu centru (kubiski, tetragonāli, trigonāli u. c.) veidošanās stikla keramikā atkarībā no tās izgatavošanas apstākļiem.

Promocijas darbs papildinājis zināšanu bāzi par Eu^{3+} , Eu^{2+} , Dy^{3+} , Tb^{3+} joniem SrF_2 un CaF_2 nanokristālus saturošā stikla keramikā – literatūrā nebija atrodamas detalizēti pētījumi par šīm jonu un materiālu kombinācijām.

Pētījumus būtu iespējams turpināt visos apskatītajos virzienos. Interesanti būtu veikt padziļinātu RE centru analīzi kristālos, izmantojot zemo temperatūru mērījumus, EPR u. c. metodes – iespējams, tas ļautu zināmā mērā saistīt konkrētu RE centru veidošanos ar to enerģijas pārnēsēšanas īpašībām. Tāpat praktiskiem pielietojumiem būtu pētāma RE jonu luminiscences kvantu efektivitāte, stiklu ķīmiskā kompozīcija un īpašību atkārtojamība.

5.4. Autores publicitāte

5.4.1. Publikācijas par darba tēmu

1. Kemere, M., Rogulis, U., Sperga, J., Luminescence and energy transfer in $\text{Dy}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ co-doped aluminosilicate oxyfluoride glasses and glass-ceramics, *Journal of Alloys and Compounds*, 735, 2018, 1253–1261. (SNIP: 1.386, citēts 34 reizes) <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.11.077>
2. Kemere, M., Sperga, J., Rogulis, U., Krieke, G., Grube, J. Luminescence properties of Eu, RE^{3+} (RE= Dy, Sm, Tb) co-doped oxyfluoride glasses and glass-ceramics, *Journal of Luminescence*, 181, 2017, 25–30. (SNIP: 1.048, citēts 49 reizes) <http://dx.doi.org/10.1016/j.jlumin.2016.08.062>
3. Antuzevics, A., Kemere, M., Krieke, G., Ignatans, R., Electron paramagnetic resonance and photoluminescence investigation of europium local structure in oxyfluoride glass ceramics containing SrF_2 nanocrystals, *Optical Materials*, 72, 2017, 749–755 (SNIP: 1.009, citēts 19 reizes) <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2017.07.024>

5.4.2. Citas publikācijas, kas saistītas ar RE aktivatoriem fluorīdu nanodaļiņās un stikla keramikā

1. Fedotovs, A., Antuzevics, A., Rogulis, U., Kemere, M., Ignatans, R., Electron paramagnetic resonance and magnetic circular dichroism of Gd^{3+} ions in oxyfluoride glass-ceramics containing CaF_2 nanocrystals, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 429, 2015, 118–121. (SNIP: 1.177, citēts 15 reizes) <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2015.08.036>
2. Antuzevics, A., Kemere, M., Ignatans, R., Local structure of gadolinium in oxyfluoride glass matrices containing SrF_2 and BaF_2 crystallites, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 449, 2016, 29–33. (SNIP: 1.177, citēts 11 reizes) <http://dx.doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2016.07.015>
3. Antuzevics, A., Kemere, M., Krieke, G., Multisite formation in gadolinium doped SrF_2 nanoparticles, *Journal of Alloys and Compounds*, 762, 2018, 500–507. (SNIP: 1.414, citēts 3 reizes) <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.05.283>

5.4.3. Citas publikācijas

1. Di Marzio, A., Avotins, A., Ķemere, M., Šķērstiņa, R., Di Marzio, G. (2023, January). Fluorescence in European Owls. In *Annales Zoologici Fennici*, 60 (1), 31–51. Finnish Zoological and Botanical Publishing Board. <https://doi.org/10.5735/086.060.0106>
2. Antuzevics, A., Elsts, E., Kemere, M., Lushchik, A., Moskina, A., Scherer, T. A., Popov, A. I., Thermal annealing of neutron irradiation generated paramagnetic defects in transparent Al₂O₃ ceramics, *Optical Materials*, 135, 2023, 113250. (SNIP: 1.009, citēts 1 reizi) <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2022.113250>
3. Milićević, B., Periša, J., Ristić, Z., Milenković, K., Antić, Ž., Smits, K., Kemere, M., Vitols, K., Sarakovskis, A., Dramićanin, M. D., Hydrothermal Synthesis and Properties of Yb³⁺/Tm³⁺ Doped Sr₂LaF₇ Upconversion Nanoparticles, *Nanomaterials*, 13 (1), 2022, 30. <https://doi.org/10.3390/nano13010030>
4. Skruodiene, M., Juodvalkyte, R., Kemere, M., Ramanauskas, R., Sarakovskis, A., Skaudzius, R. Enhanced optical properties of yttrium aluminum garnet with the yttrium vanadate impurity phase, *Heliyon*, 8 (11), 2022, e11386. (SNIP: 1.27) <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2022.e11386>
5. Mironova-Ulmane, N., Brik, M. G., Grube, J., Krieke, G., Kemere, M., Antuzevics, A., Gabrusenoks, E., Skvortsova, V., Elsts, E., Sarakovskis, A., Piasecki, M., Popov, A. I. EPR, optical and thermometric studies of Cr³⁺ ions in the α-Al₂O₃ synthetic single crystal, *Optical Materials*, 132, 2022, 112859. (SNIP: 1.009, citēts 1 reizi) <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2021.111496>
6. Saršuns, K., Kemere, M., Karziņins, A., Klimenkovs, I., Berzins, A., Sarakovskis, A., Rekis, T., Fine-Tuning Solid State Luminescence Properties of Organic Crystals via Solid Solution Formation: The Example of 4-Iodothioxanthone–4-Chlorothioxanthone System, *Crystal Growth & Design*, 22 (8), 2022, 4838–4844. (SNIP:1.111, citēts 3 reizes) <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.2c00313>
7. Kemere, M., Antuzevics, A., Rodionovs, P., Rogulis, U., Sarakovskis, A., Photoluminescence and electron paramagnetic resonance studies of Mn²⁺ doped CaAl₄O₇, *Optical Materials*, 127, 2022, 112352. (SNIP:1.009, citēts 1 reizi) <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2022.112352>
8. Mironova-Ulmane, N., Brik, M. G., Grube, J., Krieke, G., Antuzevics, A., Skvortsova, V., Kemere, M., Elsts, E., Sarakovskis, A., Piasecki, M., Popov, A. I. Spectroscopic studies of Cr³⁺ ions in natural single crystal of magnesium aluminate spinel MgAl₂O₄, *Optical Materials*, 121, 2021, 111496. (SNIP: 0.955, citēts 3 reizes) <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2021.111496>
9. Inkrataite, G., Kemere, M., Sarakovskis, A., Skaudzius, R., Influence of boron on the essential properties for new generation scintillators, *Journal of Alloys and Compounds*, 875, 2021, 160002. (SNIP: 1.038, citēts 4 reizes) <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.160002>
10. Karipbayev, Z. T., Lisitsyn, V. M., Mussakhanov, D. A., Alpysova, G. K., Popov, A. I., Polisadova, E. F., Elsts, E., Akilbekov, A. T., Kukenova, A. B., Kemere, M., Sarakovskis, A., Lushchik, A., Time-resolved luminescence of YAG:Ce and YAGG:Ce ceramics prepared by electron beam assisted synthesis, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*,

Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 479, 2020, 222–228. (SNIP: 0.927, citēts 13 reizes) <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2020.06.046>

11. Lisitsyn, V. M., Vaganov, V. A., Lisitsyna, L. A., Karipbayev, Z. T., Kemere, M., Tulegenova, A. T., Ju, Y., Panchenko, Y. N., Luminescence of YAG:Ce Phosphors Excited by UV Laser Radiation, *Russian Physics Journal*, 63 (6), 2020, 1003–1009. (SNIP: 0.754, citēts 2 reizes) <https://doi.org/10.1007/s11182-020-02130-3>
12. Лисицын, В., Ваганов, В., Лисицына, Л., Карипбаев, Ж., Кемере, М., Тулегенова, А., Цзюй, Я., Панченко Ю., Люминесценция ИАГ: Се-люминофоров при возбуждении лазерным УФ-излучением, *Изв. вузов. Физика*, 6, 2020, 94–99. <https://doi.org/10.17223/00213411/63/6/94>

5.4.4. Dalība konferencēs

5.4.4.1. Vietējās konferences

1. Sperga, J., Ķemere, M., Rogulis, U., Grūbe, J., *Ar eiropiju un disproziju koaktivētu oksifluorīdu stiklu luminescence*, LU CFI 32. zinātniskā konference, 2016. gada 17. februāris, LU CFI, Rīga (stenda referāts).
2. Ķemere, M., Rogulis, U., Sperga, J., *Fotoluminiscence un enerģijas pārnese ar Dy³⁺ un Eu³⁺ koaktivētos stiklos un stikla keramikās*, LU CFI 33. zinātniskā konference, 2017. gada 22. februāris, LU CFI, Rīga (referāts).
3. Ķemere, M., Rogulis, U., *Enerģijas pārnese pētījumi ar retzemju joniem ko-aktivētos CaF₂ un SrF₂ nanokristālus saturošos stiklos un stikla keramikās*, LU CFI 34. zinātniskā konference, 2018. gada 20. februāris, LU CFI, Rīga (referāts).
4. Ķemere, M., Rogulis, U., *Enerģijas pārnese pētījumi ar Dy³⁺ un Eu³⁺ joniem aktivētos oksifluorīdu stiklos un stikla keramikās*, 76. LU zinātniskā konference, LU Fonda stipendiātu sesija, 2018. gada 13. aprīlis, LU Dabas mājas, Rīga (referāts).
5. Ķemere, M., Rogulis, U., *Retzemju jonu luminescences un enerģijas pārnese pētījumi oksifluorīdu stiklos un stikla keramikās*, 77. LU zinātniskā konference, LU Fonda stipendiātu sesija, 2019. gada 29. marts, LU Dabas mājas, Rīga (referāts).
6. Ķemere, M., Rogulis, U., *Tb³⁺ un Eu³⁺ luminescence un enerģijas pārnese SrF₂ nanokristālus saturošā oksifluorīdu stikla keramikā*, LU CFI 36. zinātniskā konference, 2020. gada 11. februāris, LU CFI, Rīga (referāts).

5.4.4.2. Starptautiskās konferences

1. Kemere, M., Sperga, J., Rogulis, U., Grube, J., *Luminescence properties of europium and dysprosium co-doped oxyfluoride glasses*, Open Readings 2016, 2016. gada 17. marts, Viļņas Universitāte, Viļņa, Lietuva (stenda referāts).
2. Kemere, M., Rogulis, U., Schweizer, S., Steudel, F., Loos, S., Rimbach, A. Ch., Ignatans, R. *Luminescence and quantum efficiency of europium doped oxyfluoride glasses and glass-ceramics*, 12th International Young Scientist conference “Developments in Optics and

Communications” (DOC Riga 2016), 2016. gada 22. marts, LU Dabaszinātņu akadēmiskais centrs (stenda referāts).

3. Kemere, M., Rogulis, U., Sperga, J., *Photoluminescence properties of dysprosium and europium co-doped oxyfluoride glasses and glass ceramics*, DOC 2017, 2017. gada 6. aprīlis, LU Dabas māja (referāts).
4. Kemere, M., Rogulis, U., Sperga, J., *Studies of photoluminescence and energy transfer in europium and dysprosium co-doped oxyfluoride glasses and glass ceramics*, 15th Conference and Exhibition of European Ceramic Society (ECerS 2017), 2017. gada 12. jūlijs, Budapešta, Ungārija (stenda referāts).
5. Kemere, M., Rogulis, U., *Energy transfer in Dy³⁺/Eu³⁺ co-doped glasses and glass-ceramics containing fluoride nanocrystallites*, DOC 2018, 2018. gada 12. aprīlis, LU Dabas māja, Rīga, Latvija (mutisks referāts).
6. Kemere, M., Rogulis, U., *Photoluminescence of Eu³⁺/Tb³⁺ doped glass-ceramics containing SrF₂ nanocrystallites*, DOC 2019, 2019. gada 11. aprīlis, LU Zinātņu māja, Rīga (stenda referāts).
7. Kemere, M., Rogulis, U., *Luminescence properties and energy transfer in Dy³⁺/Eu³⁺ and Tb³⁺/Eu³⁺ doped oxyfluoride glasses and glass-ceramics*, Functional Materials & Nanotechnologies” un “Nanotechnology and Innovation in the Baltic Sea region” apvienotā konference (FM&NT-NIBS 2022), 2022. gada 4. jūlijs, LU Akadēmiskais centrs, Rīga (stenda referāts).

Literatūra

- [1] Vij, D. R., *Handbook of Applied Solid State Spectroscopy*. Springer, 2006.
- [2] Dramicanin, M., *Luminescence Thermometry. Methods, Materials, and Applications*. Woodhead Publishing, 2018.
- [3] Blasse, G., Grabmaier, B. C., *Luminescent Materials*. Springer, 1994. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-79017-1>
- [4] Noomnarm, U., Clegg, R. M., Fluorescence lifetimes: fundamentals and interpretations, *Photosynthesis Research*, 101, 2009, 181–194. <https://doi.org/10.1007/s11120-009-9457-8>
- [5] Huang, L., Qin, G., Arai, Y., Jose, R., Suzuki, T., Ohishi, Y., Yamashita, T. Akimoto, Y. Crystallization kinetics and spectroscopic investigations on Tb³⁺ and Yb³⁺ codoped glass ceramics containing CaF₂ nanocrystals, *Journal of Applied Physics*, 102 (9), 2007, 093506. <https://doi.org/10.1063/1.2802289>
- [6] Kitai, A. H., *Solid State Luminescence. Theory, materials and devices*. Springer, 1993. <https://doi.org/10.1007/978-94-011-1522-3>
- [7] Ronda, C. R., *Luminescence: from theory to applications*. John Wiley & Sons, 2007.
- [8] Hänninen, P., Härmä, H., *Lanthanide Luminescence. Photophysical, Analytical and Biological Aspects*. Springer, 2013. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-21023-5>
- [9] Ma, Y., Fei, M., Zhang, W., Teng, L., Hu, F., Wei, R., & Guo, H., Energy transfer and tunable luminescent properties in Eu²⁺/Tb³⁺/Eu³⁺ co-doped oxyfluoride aluminosilicate glass, *Journal of Luminescence*, 219, 2020, 116966. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2019.116966>
- [10] Pawlik, N., Szpikowska-Sroka, B., Goryczka, T., Pisarska, J., Pisarski, W. A., Structural and photoluminescence investigations of Tb³⁺/Eu³⁺ co-doped silicate sol-gel glass-ceramics containing CaF₂ nanocrystals, *Materials*, 14 (4), 2021, 754. <https://doi.org/10.3390/ma14040754>
- [11] Dharmiah, P., Viswanath, C. D., Basavapoornima, C., Krishnaiah, K. V., Jayasankar, C. K., Hong, S. J., Luminescence and energy transfer in Dy³⁺/Tb³⁺ co-doped transparent oxyfluorosilicate glass-ceramics for green emitting applications, *Materials Research Bulletin*, 83, 2016, 507–514. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2016.06.044>
- [12] Yan, Y., Tan, Y., Li, D., Luan, F., Guo, D., Efficient energy transfer, multi-colour emitting and temperature sensing behavior of single-phase Tb³⁺, Eu³⁺ co-doped strontium fluoride phosphors, *Journal of Luminescence*, 211, 2019, 209–217. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2019.03.040>
- [13] Luo, Q., Qiao, X., Fan, X., Zhang, X., Preparation and luminescence properties of Ce³⁺ and Tb³⁺ co-doped glasses and glass ceramics containing SrF₂ nanocrystals, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 356 (50–51), 2010, 2875–2879. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2019.03.040>

- [14] Shelby, J. E., *Introduction to glass science and technology*, Royal Society of Chemistry, 2005. <https://doi.org/10.1039/9781847551160-FP005>
- [15] Rao, K. J., *Structural chemistry of glasses*. Elsevier, 2002. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-043958-7.X5017-1>
- [16] Fedorov, P. P., Luginina, A. A., Popov, A. I., Transparent oxyfluoride glass ceramics, *Journal of Fluorine Chemistry*, 172, 2015, 22–50. <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2015.01.009>
- [17] Li, P., Xu, X., Zhao, J., Awasthi, P., Qiao, X., Du, J., X, Fan, Qian, G., Lanthanide doped fluorosilicate glass-ceramics: A review on experimental and theoretical progresses, *Journal of Rare Earths*, 40 (2), 2022, 169–192. <https://doi.org/10.1016/j.jre.2021.09.014>
- [18] Bhattacharyya, S., Bocker, C., Heil, T., Jinschek, J. R., Höche, T., Rüssel, C., Kohl, H., Experimental evidence of self-limited growth of nanocrystals in glass, *Nano Letters*, 9 (6), 2009, 2493–2496. <https://doi.org/10.1021/nl901283r>
- [19] Bocker, C., Wiemert, J., Rüssel, C., The formation of strontium fluoride nano crystals from a phase separated silicate glass, *Journal of the European Ceramic Society*, 33 (10), 2013, 1737–1745. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2013.02.008>
- [20] Komatsu, T., Honma, T., Optical active nano-glass-ceramics, *International Journal of Applied Glass Science*, 4 (2), 2013, 125–135. <https://doi.org/10.1111/ijag.12023>
- [21] Chen, D., Xiang, W., Liang, X., Zhong, J., Yu, H., Ding, M., Lu, H., Ji, Z., Advances in transparent glass–ceramic phosphors for white light-emitting diodes – A review, *Journal of the European Ceramic Society*, 35 (3), 2015, 859–869. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2014.10.002>
- [22] Liu, X., Zhou, J., Zhou, S., Yue, Y., Qiu, J., Transparent glass-ceramics functionalized by dispersed crystals, *Progress in Materials Science*, 97, 2018, 38–96. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2018.02.006>
- [23] Gao, X., Fang, G., Wang, Y., Zhu, Z., You, Z., Li, J., Sun, J., Tu, C., Visible and mid-infrared spectral performances of Dy³⁺: CaF₂ and Dy³⁺/Y³⁺: CaF₂ crystals, *Journal of Alloys and Compounds*, 856, 2021, 158083. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.158083>
- [24] Khenata, R., Daoudi, B., Sahnoun, M., Baltache, H., Rérat, M., Reshak, A. H., Bouhafis B., Abid H., Driz, M., Structural, electronic and optical properties of fluorite-type compounds, *The European Physical Journal B-Condensed Matter and Complex Systems*, 47, 2005, 63–70. <https://doi.org/10.1140/epjb/e2005-00301-6>
- [25] Chuklina, N., Mysovsky, A., Theoretical study of self-trapped hole diffusion in CaF₂, SrF₂, BaF₂ crystals, *Radiation Measurements*, 128, 2019, 106135. <https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2019.106135>
- [26] Interneta resurss [pieklūts 05.02.23.] Pieejams: <https://www.osti.gov/biblio/1316304>
- [27] Bougradja, F., Diaf, M., Fartas, R., Boubekri, H., Khiari, S., Photoluminescence investigations of Tm³⁺ doped SrF₂ single crystals for visible and infrared laser applications, *Optical Materials*, 108, 2020, 110143. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2020.110143>
- [28] Gao, X., Zou, Y., Zheng, L., Wang, Y., Zhu, Z., You, Z., Li, J., Sun, J., Lakshminarayana, G., Tu, C., Intense 2.9 μm mid-infrared emission from Dy³⁺/Yb³⁺: SrF₂ crystal under 975 nm excitation, *Journal of Alloys and Compounds*, 907, 2022, 164513. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.164513>

- [29] Antuzevics, A., Kemere, M., Krieke, G., Multisite formation in gadolinium doped SrF₂ nanoparticles, *Journal of Alloys and Compounds*, 762, 2018, 500–507. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.05.283>
- [30] Wells, J. P. R., Reeves, R. J., Polarized laser selective excitation and Zeeman infrared absorption of C_{4v} and C_{3v} symmetry centers in Eu³⁺-doped CaF₂, SrF₂, and BaF₂ crystals, *Physical Review B*, 64 (3), 2001, 035102. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.64.035102>
- [31] Yagoub, M. Y. A., Swart, H. C., Dhlamini, M. S., Coetsee, E., Near infrared quantum cutting of Na⁺ and Eu²⁺-Yb³⁺ couple activated SrF₂ crystal, *Optical Materials*, 60, 2016, 521–525. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2016.09.012>
- [32] Jamison, S. P., Reeves, R. J., Site-selective laser and Zeeman infrared spectroscopy of Dy³⁺ centers in SrF₂: Dy³⁺, *Physical Review B*, 67 (11), 2003, 115110. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.67.115110>
- [33] Hamers, R. J., Wietfeldt, J. R., Wright, J. C., Defect chemistry in CaF₂: Eu³⁺, *The Journal of Chemical Physics*, 77 (2), 1982, 683–692. <https://doi.org/10.1063/1.443882>
- [34] de Mesquita, B. R., Rezende, M. V. D. S., dos Santos, M. A. C., Theoretical and computational investigation of the Eu³⁺ ion local symmetry in fluorides compounds, *Journal of Luminescence*, 238, 2021, 118297. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2021.118297>
- [35] Rabbiner, N., Fluorescence of Dy³⁺ in CaF₂, *Physical Review*, 132 (1), 1963, 224. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.132.224>
- [36] Jouart, J. P., Bouffard, M., Klein, G., & Mary, G., Cubic Eu³⁺ centres in fluorite-type crystals, *Journal of luminescence*, 50 (5), 1991, 273–277. [https://doi.org/10.1016/0022-2313\(91\)90032-Q](https://doi.org/10.1016/0022-2313(91)90032-Q)
- [37] Antuzevics, A., Kemere, M., Ignatans, R., Local structure of gadolinium in oxyfluoride glass matrices containing SrF₂ and BaF₂ crystallites, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 449, 2016, 29–33. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2016.07.015>
- [38] Antuzevics, A., Krieke, G., Pavlovskaja, E., Rogulis, U., Eu³⁺ ion distribution in oxyfluoride glass nanocomposites, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 522, 2019, 119548. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2019.119548>
- [39] Leśniak, K., Crystal fields and local lattice distortions in some tetragonal symmetry centers in fluorite crystals doped with trivalent rare-earth ions, *The Journal of Chemical Physics*, 94 (5), 1991, 3919–3927. <https://doi.org/10.1063/1.460668>
- [40] Wen-Chen, Z., Hui-Ning, D., Shao-Yi, W., Sheng, T., EPR parameters and superposition model analysis for trigonal Dy³⁺-O²⁻ center in CaF₂ crystal, *Physica B: Condensed Matter*, 344 (1–4), 2004, 103–107. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2003.09.246>
- [41] Van Der Voort, D., Dirksen, G. J., Blasse, G., Luminescence study of Eu³⁺-O²⁻ associates in fluorides: CaF₂, RbCdF₃ and RbCaF₃, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 53 (2), 1992, 219–225. [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(92\)90048-I](https://doi.org/10.1016/0022-3697(92)90048-I)
- [42] Cirillo-Penn, K. M., Wright, J. C., Laser spectroscopic measurement of point-defect dynamics in Eu³⁺: CaF₂. *Physical Review B*, 41 (15), 1990, 10799. <https://doi.org/10.1103/physrevb.41.10799>
- [43] Cirillo-Penn, K. M., Wright, J. C., Identification of defect structures in Eu³⁺: CaF₂ by site selective spectroscopy of relaxation dynamics, *Journal of Luminescence*, 48, 1991, 505–508. [https://doi.org/10.1016/0022-2313\(91\)90180-4](https://doi.org/10.1016/0022-2313(91)90180-4)

- [44] Jones, G. D., Murdoch, K. M., Laser site-selective spectroscopy of Tb³⁺ ions in CaF₂ and SrF₂. *Journal of Luminescence*, 60, 1994, 131–134. [https://doi.org/10.1016/0022-2313\(94\)90112-0](https://doi.org/10.1016/0022-2313(94)90112-0)
- [45] Wells, J. P. R., Jones, G. D., Hyperfine splittings and Zeeman infrared absorption of Tb³⁺-doped CaF₂ and SrF₂, *Physical Review B*, 80 (11), 2009, 115105. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.80.115105>
- [46] Sivaram, A., Jagannath, H., Rao, D. R., Venkateswarlu, P., Steady state and transient fluorescence studies of CaF₂: Dy³⁺ single crystals, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 40 (12), 1979, 1007–1018. [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(79\)90132-X](https://doi.org/10.1016/0022-3697(79)90132-X)
- [47] Lin, Z., Zeng, H., Yang, Y., Liang, X., Chen, G., Sun, L., The effect of fluorine anions on the luminescent properties of Eu-doped oxyfluoride aluminosilicate glasses, *Journal of the American Ceramic Society*, 93 (10), 2010, 3095–3098. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2010.04067.x>
- [48] Zhu, C., Wu, D., Zhang, Y., Zhang, M., Yue, Y., Composition dependence of the optical and structural properties of Eu-doped oxyfluoride glasses, *Journal of Alloys and Compounds*, 632, 2015, 291–295. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.01.207>
- [49] Itoh, M., Sakurai, T., Yamakami, T., Fu, J., Time-resolved luminescence study of CaF₂: Eu²⁺ nanocrystals in glass-ceramics, *Journal of Luminescence*, 112 (1–4), 2005, 161–165. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2004.09.017>
- [50] Fu, J., Parker, J. M., Flower, P. S., Brown, R. M., Eu²⁺ ions and CaF₂-containing transparent glass-ceramics, *Materials Research Bulletin*, 37 (11), 2002, 1843–1849. [https://doi.org/10.1016/S0025-5408\(02\)00862-0](https://doi.org/10.1016/S0025-5408(02)00862-0)
- [51] Wang, C., Chen, X., Luo, X., Zhao, J., Qiao, X., Liu, Y., Fan, X., Qian, G., Zhang, X., Han, G., Stabilization of divalent Eu²⁺ in fluorosilicate glass-ceramics via lattice site substitution, *RSC Advances*, 8 (60), 2018, 34536–34542. <https://doi.org/10.1039/C8RA06843G>
- [52] Malchukova, E., Boizot, B., Reduction of Eu³⁺ to Eu²⁺ in aluminoborosilicate glasses under ionizing radiation, *Materials Research Bulletin*, 45 (9), 2010, 1299–1303. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2010.04.027>
- [53] Antuzevics, A., Kemere, M., Krieke, G., Ignatans, R., Electron paramagnetic resonance and photoluminescence investigation of europium local structure in oxyfluoride glass ceramics containing SrF₂ nanocrystals, *Optical Materials*, 72, 2017, 749–755. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2017.07.024>
- [54] Wang, C., Peng, M., Jiang, N., Jiang, X., Zhao, C., Qiu, J., Tuning the Eu luminescence in glass materials synthesized in air by adjusting glass compositions. *Materials Letters*, 61 (17), 2007, 3608–3611. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2006.11.133>
- [55] Dhoble, S., Pawade, V., Swart, H., Chopra, V., *Spectroscopy of Lanthanide Doped Oxide Materials*. Woodhead Publishing, 2019. <https://doi.org/10.1016/C2018-0-02471-8>
- [56] Kim, P., Anderko, A., Navrotsky, A., Riman, R. E., Trends in structure and thermodynamic properties of normal rare earth carbonates and rare earth hydroxycarbonates, *Minerals*, 8 (3), 2018, 106. <https://doi.org/10.3390/min8030106>
- [57] Huang, C., *Rare Earth Coordination Chemistry: Fundamentals and Applications*. Wiley, 2010. <https://doi.org/10.1002/9780470824870>
- [58] Ma, Y., Peng, X., Fei, M., Zhang, W., Teng, L., Hu, F., Wei, R., Guo, H., Adjustable white luminescence and high thermal stability in Eu²⁺/Eu³⁺/Tb³⁺/Al co-doped aluminosilicate

- oxyfluoride glass, *Journal of Alloys and Compounds*, 846, 2020, 156435. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.156435>
- [59] Wang, R., Zhou, D., Qiu, J., Yang, Y., Wang, C., Color-tunable luminescence in $\text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ co-doped oxyfluoride glass and transparent glass-ceramics, *Journal of Alloys and Compounds*, 629, 2015, 310–314. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.12.233>
- [60] Binnemans, K., Interpretation of europium (III) spectra, *Coordination Chemistry Reviews*, 295, 2015, 1–45. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2015.02.015>
- [61] Gupta, I., Singh, S., Bhagwan, S., Singh, D., Rare earth (RE) doped phosphors and their emerging applications: A review, *Ceramics International*, 47 (14), 2021, 19282–19303. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.03.308>
- [62] Fangfang, H. U., Zhangmei, Z. H. A. O., Fengfeng, C. H. I., Xiantao, W., Min, Y. I. N. Structural characterization and temperature-dependent luminescence of $\text{CaF}_2: \text{Tb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ glass ceramics, *Journal of Rare Earths*, 35 (6), 2017, 536–541. [https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(17\)60945-1](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(17)60945-1)
- [63] Wang, Q., Liao, M., Lin, Q., Xiong, M., Mu, Z., Wu, F., A review on fluorescence intensity ratio thermometer based on rare-earth and transition metal ions doped inorganic luminescent materials, *Journal of Alloys and Compounds*, 850, 2021, 156744. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.156744>
- [64] Pawlik, N., Szpikowska-Sroka, B., Sołtys, M., Pisarski, W. A., Optical properties of silica sol-gel materials singly-and doubly-doped with Eu^{3+} and Gd^{3+} ions, *Journal of Rare Earths*, 34 (8), 2016, 786–795. [https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(16\)60095-9](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(16)60095-9)
- [65] Babu, P., Jang, K. H., Rao, C. S., Shi, L., Jayasankar, C. K., Lavín, V., Seo, H. J., White light generation in Dy^{3+} -doped oxyfluoride glass and transparent glass-ceramics containing CaF_2 nanocrystals, *Optics Express*, 19 (3), 2011, 1836–1841. <https://doi.org/10.1364/OE.19.001836>
- [66] Bu, Y. Y., Wang, Y. M., Yan, X. H., Optical temperature sensing behavior of Dy^{3+} -doped transparent alkaline earth fluoride glass ceramics. *Applied Physics A*, 123, 2017, 1–8. <https://doi.org/10.1007/s00339-017-0949-7>
- [67] Cai, J. L., Li, R. Y., Zhao, C. J., Tie, S. L., Wan, X., Shen, J. Y., White light emission and energy transfer in $\text{Dy}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ co-doped aluminoborate glass, *Optical Materials*, 34 (7), 2012, 1112–1115. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2012.01.013>
- [68] Kemere, M., Rogulis, U., Sperga, J., Luminescence and energy transfer in $\text{Dy}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ co-doped aluminosilicate oxyfluoride glasses and glass-ceramics, *Journal of Alloys and Compounds*, 735, 2018, 1253–1261. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.11.077>
- [69] Rajesh, D., Brahmachary, K., Ratnakaram, Y. C., Kiran, N., Baker, A. P., Wang, G. G., Energy transfer based emission analysis of $\text{Dy}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ co-doped ZANP glasses for white LED applications, *Journal of Alloys and Compounds*, 646, 2015, 1096–1103. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.05.138>
- [70] Yu, C., Yang, Z., Huang, A., Chai, Z., Qiu, J., Song, Z., Zhou, D., Photoluminescence properties of tellurite glasses doped Dy^{3+} and Eu^{3+} for the UV and blue converted WLEDs, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 457, 2017, 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2016.11.025>
- [71] Cavalli, E., Optical spectroscopy of Dy^{3+} in crystalline hosts: General aspects, personal considerations and some news, *Optical Materials: X*, 1, 2019, 100014. <https://doi.org/10.1016/j.omx.2019.100014>

- [72] Kesavulu, C. R., Kim, H. J., Lee, S. W., Kaewkhao, J., Chanthima, N., Tariwong, Y., Physical, vibrational, optical and luminescence investigations of Dy³⁺-doped yttrium calcium silicoborate glasses for cool white LED applications, *Journal of Alloys and Compounds*, 726, 2017, 1062–1071. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.08.091>
- [73] Kalusniak, S., Castellano-Hernández, E., Yalçinoğlu, H., Tanaka, H., Kränkel, C., Spectroscopic properties of Tb³⁺ as an ion for visible lasers, *Applied Physics B*, 128 (2), 2022, 33. <https://doi.org/10.1007/s00340-022-07759-1>
- [74] Kłonkowski, A. M., Wiczak, W., Ryl, J., Szczodrowski, K., Wileńska, D., A white phosphor based on oxyfluoride nano-glass-ceramics co-doped with Eu³⁺ and Tb³⁺: Energy transfer study, *Journal of Alloys and Compounds*, 724, 2017, 649–658. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.07.055>
- [75] Martín-Ramos, P., Silva, M. R., *Lanthanide-Based Multifunctional Materials: From OLEDs to SIMs*, Elsevier, 2018. <https://doi.org/10.1016/C2017-0-00381-6>
- [76] Hull, R., Parisi, J., Osgood, R. M., Warlimont, H., Liu, G., Jacquier, B., *Spectroscopic Properties of Rare Earths in Optical Materials*. Springer, 2005. <https://doi.org/10.1007/3-540-28209-2>
- [77] Tanner, P. A., Duan, C. K., Luminescent lanthanide complexes: selection rules and design, *Coordination Chemistry Reviews*, 254 (23–24), 2010, 3026–3029. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2010.05.009>
- [78] Blasse, G., Luminescence from the Eu³⁺ ion in D_{4d} symmetry, *Inorganica chimica acta*, 142 (1), 1988, 153–154. [https://doi.org/10.1016/S0020-1693\(00\)80674-X](https://doi.org/10.1016/S0020-1693(00)80674-X)
- [79] Binnemans, K., Görller-Walrand, C., Application of the Eu³⁺ ion for site symmetry determination, *Journal of Rare Earths*, 14 (3), 1996, 173–180.
- [80] Meza-Rocha, A. N., Camarillo, I., Lozada-Morales, R., Caldiño, U., Reddish-orange and neutral/warm white light emitting phosphors: Eu³⁺, Dy³⁺ and Dy³⁺/Eu³⁺ in potassium-zinc phosphate glasses, *Journal of Luminescence*, 183, 2017, 341–347. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2016.11.068>
- [81] Balakrishna, A., Rajesh, D., & Ratnakaram, Y. C., Structural and photoluminescence properties of Dy³⁺ doped different modifier oxide-based lithium borate glasses. *Journal of Luminescence*, 132 (11), 2012, 2984–2991. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2012.06.014>
- [82] Tian, Y., Chen, B., Tian, B., Hua, R., Sun, J., Cheng, L., Zhong, H., Li, X., Zhang, J., Zheng, Y., Huang, L., Meng, Q., Concentration-dependent luminescence and energy transfer of flower-like Y₂(MoO₄)₃: Dy³⁺ phosphor, *Journal of Alloys and Compounds*, 509 (20), 2011, 6096–6101. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.03.034>
- [83] Terra, I. A., Borrero-González, L. J., Almeida, J. M., Hernandez, A. C., Nunes, L. A., Judd-Ofelt analysis of Tb³⁺ and upconversion study in Yb³⁺-Tb³⁺ co-doped CALIBO glasses, *Química Nova*, 43, 2020, 188–193. <https://doi.org/10.21577/0100-4042.20170465>
- [84] Li, X., Peng, Y., Wei, X., Yuan, S., Zhu, Y., Chen, D., Energy transfer behaviors and tunable luminescence in Tb³⁺/Eu³⁺ codoped oxyfluoride glass ceramics containing cubic / hexagonal NaYF₄ nanocrystals, *Journal of Luminescence*, 210, 2019, 182–188. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2019.01.061>
- [85] Kemere, M., Sperga, J., Rogulis, U., Kriek, G., Grube, J., Luminescence properties of Eu, RE³⁺ (RE= Dy, Sm, Tb) co-doped oxyfluoride glasses and glass-ceramics, *Journal of Luminescence*, 181, 2017, 25–30. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2016.08.062>

- [86] Galca, A. C., Preda, N., Secu, C. E., Luculescu, C. R., Secu, M., Spectroscopic ellipsometry investigations of Eu-doped oxy-fluoride glass and glass-ceramics, *Optical Materials*, 34 (8), 2012, 1493–1496. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2012.03.015>
- [87] Xusheng, Q., Qun, L., Xianping, F., & Minquan, W., Local vibration around rare earth ions in alkaline earth fluorosilicate transparent glass and glass ceramics using Eu^{3+} probe, *Journal of Rare Earths*, 26 (6), 2008, 883–888. [https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(09\)60026-0](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(09)60026-0)
- [88] Secu, M., Secu, C. E., Polosan, S., Aldica, G., Ghica, C., Crystallization and spectroscopic properties of Eu-doped CaF_2 nanocrystals in transparent oxyfluoride glass-ceramics, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 355 (37–42), 2009, 1869–1872. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2009.04.062>
- [89] Yanhong, L., Li, Z., Zhang, Y., Jing, M., Preparation and luminescence properties of Eu^{3+} doped oxyfluoride borosilicate glass ceramics, *Journal of Rare Earths*, 30 (12), 2012, 1195–1198. [https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(12\)60204-X](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(12)60204-X)
- [90] Jiang, Y., Zhang, P., Wei, T., Fan, J., Jiang, B., Mao, X., Zhang, L. Europium doped transparent glass ceramics containing CaF_2 micron-sized crystals: structural and optical characterization, *RSC Advances*, 6 (60), 2016, 55366–55373. <https://doi.org/10.1039/C6RA10288C>
- [91] Deng, W., Cheng, J. S., New transparent glass-ceramics containing large grain Eu^{3+} : CaF_2 nanocrystals, *Materials Letters*, 73, 2012, 112–114. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2012.01.016>
- [92] Secu, M., Secu, C. E., Ghica, C., Eu^{3+} -doped CaF_2 nanocrystals in sol-gel derived glass-ceramics, *Optical Materials*, 33 (4), 2011, 613–617. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2010.11.016>
- [93] Ye, R., Cui, Z., Hua, Y., Deng, D., Zhao, S., Li, C., Xu, S., $\text{Eu}^{2+}/\text{Dy}^{3+}$ co-doped white light emission glass ceramics under UV light excitation, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 357 (11–13), 2011, 2282–2285. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2010.11.071>
- [94] Lakshminarayana, G., Yang, R., Mao, M., Qiu, J., Kityk, I. V., Photoluminescence of Sm^{3+} , Dy^{3+} , and Tm^{3+} -doped transparent glass ceramics containing CaF_2 nanocrystals, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 355 (52–54), 2009, 2668–2673. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2009.08.029>
- [95] Yang, Y., Zhou, Z., Mei, B., Li, W., Zhang, Y., Liu, X., Energy transfer and controllable colors of upconversion emission in Er^{3+} and Dy^{3+} co-doped CaF_2 transparent ceramics, *Journal of the European Ceramic Society*, 41 (15), 2021, 7835–7844. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2021.08.042>
- [96] un, X. Y., Gu, M., Huang, S. M., Jin, X. J., Liu, X. L., Liu, B., Ni, C. Luminescence behavior of Tb^{3+} ions in transparent glass and glass-ceramics containing CaF_2 nanocrystals, *Journal of Luminescence*, 129 (8), 2009, 773–777. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2009.02.017>
- [97] un, X. Y., Huang, S. M., Tb^{3+} -activated $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-CaF}_2$ oxyfluoride scintillating glass ceramics, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 621 (1–3), 2010, 322–325. <https://doi.org/10.1016/j.nima.2010.04.032>
- [98] Ritter, B., Haida, P., Fink, F., Krahl, T., Gawlitza, K., Rurack, K., Scholz, G., Kemnitz, E., Novel and easy access to highly luminescent Eu and Tb doped ultra-small CaF_2 , SrF_2 and

- BaF₂ nanoparticles-structure and luminescence, *Dalton Transactions*, 46 (9), 2017, 2925–2936. <https://doi.org/10.1039/C6DT04711D>
- [99] Wang, X., Chen, J., Li, J., Guo, H., Preparation and luminescent properties of Eu-doped transparent glass-ceramics containing SrF₂ nanocrystals, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 357 (11–13), 2011, 2290–2293. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2010.11.068>
- [100] Yagoub, M. Y. A., Swart, H. C., Coetsee, E., Luminescent behaviour of SrF₂ and CaF₂ crystals doped with Eu ions under different annealing temperatures, *Journal of Alloys and Compounds*, 858, 2021, 157741. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.157741>
- [101] Walas, M., Lisowska, M., Lewandowski, T., Becerro, A. I., Łapiński, M., Synak, A., Sadowski, W., Kościelska, B., From structure to luminescence investigation of oxyfluoride transparent glasses and glass-ceramics doped with Eu³⁺/Dy³⁺ ions, *Journal of Alloys and Compounds*, 806, 2019, 1410–1418. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.07.017>
- [102] Zheng, C., Sun, Z., Li, W., Yang, Y., Mei, B., Fabrication and spectral properties of Dy:SrF₂ transparent ceramics, *Materials Chemistry and Physics*, 273, 2021, 125141. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2021.125141>
- [103] Qiao, X., Fan, X., Xue, Z., Xu, X., Luo, Q., Intense ultraviolet upconversion luminescence of Yb³⁺ and Tb³⁺ co-doped glass ceramics containing SrF₂ nanocrystals, *Journal of Luminescence*, 131(10), 2011, 2036–2041. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2011.05.012>
- [104] An, J., Zhang, S., Liu, R., Hu, G., Zhang, Z., Qiu, Y., Zhou, Y., Zeng, F., Su, Z., Luminescent properties of Dy³⁺/Eu³⁺ doped fluorescent glass for white LED based on oxyfluoride matrix, *Journal of Rare Earths*, 39 (1), 2021, 26–32. <https://doi.org/10.1016/j.jre.2020.01.013>
- [105] Szpikowska-Sroka, B., Pawlik, N., Goryczka, T., Pietrasik, E., Bańczyk, M., Pisarski, W. A. Lead fluoride β-PbF₂ nanocrystals containing Eu³⁺ and Tb³⁺ ions embedded in sol-gel materials: Thermal, structural and optical investigations, *Ceramics International*, 43 (11), 2017, 8424–8432. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.03.192>
- [106] Fu, H., Qiao, X., Cui, S., Luo, Q., Qian, J., Fan, X., Zhang, X., Tunable white light emission from glass-ceramics containing Eu²⁺, Tb³⁺, Eu³⁺ co-doped SrLaF₅ nanocrystals, *Materials Letters* 71, 2012, 15–17. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2011.12.004>
- [107] Kacher, J., Landon, C., Adams, B. L., Fullwood, D., Bragg's Law diffraction simulations for electron backscatter diffraction analysis, *Ultramicroscopy*, 109 (9), 2009, 1148–1156. <https://doi.org/10.1016/j.ultramicro.2009.04.007>
- [108] Stoll, S., Schweiger, A., EasySpin, a comprehensive software package for spectral simulation and analysis in EPR, *Journal of magnetic resonance*, 178 (1), 2006, 42–55. <https://doi.org/10.1016/j.jmr.2005.08.013>
- [109] Antuzevičs, A., S-stāvokļa retzemju jonu lokālā struktūra fluorīdos un oksifluorīdu stikla keramikās. Promocijas darbs, Latvijas Universitāte, 2017. Pieejams: <https://dspace.lu.lv/dspace/handle/7/37284>
- [110] Fairchild, M. D., *Color appearance models*. Wiley, 2005.
- [111] Interneta resurss. http://n-colorspace.cool.coocan.jp/imgData/CIE1931_F2_BKa.png
- [112] Babu, P., Jang, K. H., Kim, E. S., Shi, L., Vijaya, R., Lavin, V., Jayasankar, C. K., Seo, H. J., Optical properties and energy transfer of Dy³⁺-doped transparent oxyfluoride glasses and glass-ceramics, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 356 (4–5), 2010, 236–243. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2009.11.010>

- [113] Heise, M., Scholz, G., Krahl, T., Kemnitz, E., Luminescent properties of Eu^{3+} doped CaF_2 , SrF_2 , BaF_2 and PbF_2 powders prepared by high-energy ball milling, *Solid State Sciences*, 91, 2019, 113–118. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2019.03.014>
- [114] Nara, H., Schlesinger, M., Optical studies of Dy^{3+} -doped calcium fluoride. Cubic sites, *Solid State Communications*, 9 (14), 1971, 1247–1250. [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(71\)90021-4](https://doi.org/10.1016/0038-1098(71)90021-4)
- [115] Olsen, L. R., Wright, A. O., Wright, J. C., Localized fluoride diffusion and defect equilibrium in CaF_2 : Eu^{3+} using site-selective spectroscopy and high-pressure techniques, *Physical Review B*, 53 (21), 1996, 14135. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.53.14135>
- [116] Antuzevics, A., EPR in glass ceramics. In *Experimental Methods in the Physical Sciences*, 50, Academic Press, 2019, pp. 61–190. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814024-6.00008-X>
- [117] Xing, J., Gao, Z., Luo, Y., Shang, F., Chen, G. $\text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ co-doped transparent fluorophosphate glass ceramics for optical thermometry, *Optical Materials*, 135, 2023, 113313. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2022.113313>

Pateicības

Izsaku pateicību darba vadītājam *Dr. habil. phys.* Uldim Rogulim par zinātniskām konsultācijām, ieteikumiem, pamudinājumiem gan promocijas darba tapšanā, gan orientēšanās aktivitātēs, meklējot izdevīgāko maršrutu. Pasakos arī par uzticēšanos man un iespēju piedalīties dažādos zinātniskos projektos.

Esmu ļoti pateicīga par atbalstu *Dr. phys.* Gunai Krieķei, kura iemācījusi man pirmos soļus stiklu un stikla keramiku izgatavošanā un vienmēr bijusi gatava atbildēt uz maniem jautājumiem par darba tēmu un retzemju jonu rakstura iezīmēm. Paldies arī *Dr. phys.* Jurgim Grūbem par palīdzību spektroskopijas mērījumu uzsākšanā, *Dr. phys.* Edgaram Elstam par informatīvu un cilvēcisku atbalstu.

Paldies tuvajiem kolēģiem *Dr. phys.* Andrim Antuzevičam par diskusijām un ieteikumiem un *Dr. phys.* Gunai Doķei par garastāvokli uzlabojošām sarunām.

Paldies maniem vecākiem un visiem pārējiem, kuri mani iedrošinājuši un atbalstījuši.

Promocijas darba izstrādei saņemts finansējums no doktorantu un zinātniskā grāda pretendentu grantu projekta “**LU doktorantūras kapacitātes stiprināšana jaunā doktorantūras modeļa ietvarā**” Līgums Nr. 8.2.2.0/20/I/006.

Pētījums tika veikts, pateicoties SIA “Mikrotīkls” ziedojumam. Ziedojumu administrē Latvijas Universitātes Fonds.



**LATVIJAS
UNIVERSITĀTE**

NACIONĀLAIS
ATTĪSTĪBAS
PLĀNS 2020



EIROPAS SAVIENĪBA
Eiropas Sociālais
fonds

IEGULDĪJUMS TAVĀ NĀKOTNĒ



**LATVIJAS UNIVERSITĀTES
FONDS**

MikroTik

Pateicos par finansiālu atbalstu Latvijas Zinātņu padomes projektam “**Jauni caurspīdīgi oksifluorīdu nanokompozītu materiāli optiskiem pielietojumiem**” (Nr. LZP-2018/1-0335).

Pateicos par finansiālu atbalstu Eiropas Reģionālā attīstības fonda projektam “**Jauni materiāli optiska temperatūras sensora izveidei**” (Nr. 1.1.1.1/19/A/020).

Latvijas Universitātes Cietvielu fizikas institūts kā Ekselences centrs ir saņēmis Eiropas Savienības pamatprogrammas “Apvārsnis 2020” uzsaukuma H2020-WIDESPREAD-01-2016-2017-TeamingPhase2 projekta CAMART2, līguma Nr. 739508, atbalstu.