

LATVIJAS UNIVERSITĀTE



Virgīnija Vītola

ELEKTRONISKIE IEROSINĀJUMI UN PROCESI
ILGI SPĪDOŠĀ SrAl_2O_4 MATERIĀLĀ

PROMOCIJAS DARBA KOPSAVILKUMS

Doktora grāda iegūšanai Fizikas nozarē
Apakšnozare: Materiālu Fizika

Rīga, 2018

Promocijas darbs izstrādāts Latvijas Universitātes Cietvielu fizikas institūtā laika posmā no 09. 2016. līdz 11. 2018.

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

Darba forma: disertācija fizikas nozarē, Materiālu Fizikas apakšnozarē

Darba vadītājs:

- Dr. phys. Krišjānis Šmits, vadošais pētnieks, Cietvielu Radiācijas Fizikas laboratorijas vadītājs, LU Cietvielu Fizikas institūts.

Recenzenti:

1. Dr.habil.phys. **Māris Sprinģis**, LU Cietvielu fizikas institūts
2. Prof., Dr.habil.phys. **Andris Ozols**, RTU Materiālzinātnes un lietišķās ķīmijas fakultāte
3. Dr.phys. **Ilmo Sildos**, Tartu Universitāte, Lāzerspektroskopijas laboratorijas vadītājs

Promocijas darba aizstāvēšana notiks Latvijas Universitātes Fizikas, astronomijas un mehānikas zinātņu nozares promocijas padomes atklātajā sēdē 2019. gada 12. aprīlī plkst. 14:00, Ķengaraga ielā 8, konferenču zālē.

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

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

© Latvijas Universitāte, 2018
© Virgīnija Vītola, 2018

Anotācija

Ar Eu un Dy aktivēts SrAl_2O_4 ir materiāls, kurš pēc ierosmes ar redzamo vai ultravioleto gaismu uzrāda ilgu un intensīvu pēcspīdēšanu. Materiālu plaši izmanto energoefektīvos gaismas avotos un tā pilnveidošanai veic intensīvus pētījumus. Lai gan SrAl_2O_4 :Eu, Dy ir pazīstams jau kopš 1996. gada, tomēr vēl ir neskaidrības tā pēcspīdēšanas mehānismā – piemēram, nav noskaidrota koaktivatora Dy loma, kā arī ir pretrunīgas ziņas par neaktivēta materiāla luminiscenci. Zinātniskajās publikācijās par šiem jautājumiem nav atrodama pietiekama informācija.

Tādēļ tika pētīti SrAl_2O_4 :Eu,Dy, SrAl_2O_4 :Dy, un arī neaktivēti SrAl_2O_4 materiāli. Plašā temperatūru apgabalā – no 10 K līdz istabas temperatūrai – veikta gan fotoluminiscences, gan radioluminiscences spektru reģistrācija un iegūto rezultātu analīze. Veikti arī termostimulētās luminiscences pētījumi, lai iegūtu informāciju par lādiņnesēju ķērājcentru dabu un termiskajām aktivācijas enerģijām, kā arī lai precizētu ilgās pēcspīdēšanas mehānismu.

Darba rezultātā ir precizēts pastāvošais ilgās pēcspīdēšanas mehānisms, kas sevī ietver elektronu tunelēšanu no ķērājcentra uz Eu^{3+} , kā arī darbā ir rasti pierādījumi Dy^{4+} eksistencei stroncija aluminātā. Ir novērota arī neaktivēta materiāla luminiscence, kas sastāv no gadījuma piejaukumu - pārejas metālu un pašvielas defektu luminiscences.

Darbā iegūtie rezultāti dod jaunas zināšanas un papildina pastāvošos priekšstatus par ilgās pēcspīdēšanas luminiscences mehānismu ar Eu aktivētā stroncija aluminātā. Darba rezultāti arī paver dažas iespējas plašākai ilgās pēcspīdēšanas luminoforu pielietošanai.

Saturs

1.	Ievads	5
1.1	Darba mērķis	5
1.2.	Autora ieguldījums un zinātniskā darba novitāte	6
2.	Literatūras apskats.....	7
2.1.	SrAl_2O_4 strukturālās īpašības.....	7
2.2.	Neaktivēta SrAl_2O_4 luminiscentās īpašības.....	8
2.3.	Lantanīdu jonu īpašības luminoforos	9
2.4.	Ilgi spīdošās luminiscences mehānismi	10
3.	Rezultāti un analīze	15
3.1.	Metodika	15
3.2.	$\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu,Dy}$ luminiscence.....	16
3.3.	$\text{SrAl}_2\text{O}_4:$ Eu,Dy izpēte pie zemām temperatūrām	20
3.4.	$\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Dy}$ luminiscence.....	21
3.5.	Rentgenstaru ierosinātas $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu,Dy}$ luminiscences atkarība no ierosmes ilguma.....	25
3.6.	Neaktivēta SrAl_2O_4 luminiscence.....	26
4.	Secinājumi	32
5.	Tēzes	33
6.	Konferenču un publikāciju saraksts	34
6.1.	Publikācijas hronoloģiskā kārtībā	34
6.2.	Starptautiskas konferences hronoloģiskā kārtībā	34

1. Ievads

Ilgi spīdošiem luminiscentiem materiāliem ir daudz pielietojumu iespēju – dekorācijas, rotallietas, avārijas izejas zīmes, ceļu marķējumi u.c. Daudzi no šiem ilgi spīdošajiem luminoforiem ir ar Eu aktivēti stroncija alumināti. Pēdējā laikā ir parādījušās vairākas jaunas pielietojuma iespējas, tādējādi radot vajadzību atrast pēc iespējas ilgāk un intensīvāk spīdošus materiālus. Tiek izgatavotas luminiscentas ceļa norādes un marķējumi, kā arī nesen izveidoti pirmie luminiscentie pārklājumi uz metāla ar plazmas elektrolītiskās oksidēšanas metodi, kas ir dekoratīvi un aizsargājoši. Ļoti interesants pielietojums ir in vivo medicīniskā attēlošana, izmantojot luminiscentas nanodaļiņas [1-2].

Zināšanas par procesiem, kas notiek materiālā, ir ļoti svarīgas, lai uzlabotu ilgi spīdošo aluminātu luminoforu optiskās īpašības dažādiem pielietojumiem. Šobrīd detalizēts skaidrojums tam, kā notiek ilgās pēcspīdēšanas process, nav pieejams, īpaši ja ir runa par defektu lomu pēcspīdēšanas nodrošināšanā. Tādēļ ir ļoti interesanti apskatīt un izpētīt defektus, kas iesaistās luminiscences procesā un iespējas kontrolēt to iebūvēšanas materiālā sintēzes laikā, lai iegūtu pēc iespējas lielāku pēcspīdēšanas intensitāti un termisko stabilitāti – lai materiāls būtu izmantojams plašā temperatūru diapazonā.

Zinātniskās publikācijas par ilgi spīdošās luminiscences mehānismu aluminātu luminoforos nav viennozīmīgas – pastāv vairākas versijas par to, kas precīzi notiek materiālā un kāda īsti ir defektu loma pēcspīdēšanas nodrošināšanā. Par neaktivētu stroncija aluminātu luminiscentajām īpašībām literatūrā nav gandrīz nekādas informācijas. Galvenā motivācija šim darbam bija gūt jaunas zināšanas, kuras papildinātu izpratni par ilgi spīdošās luminiscences mehānismu stroncija aluminātu luminoforos, kā arī dot pienesumu izpratnē par defektu lomu šajā procesā. Aluminātu luminoforu ilgā pēcspīdēšana nav detalizēti pētīta apgabalā zem istabas temperatūras, kaut gan šādos pētījumos iegūtie rezultāti varētu būt nozīmīgi ilgās pēcspīdēšanas procesu izpratnei.

1.1 Darba mērķis

Iespējas sintezēt maksimāli efektīvus ilgi spīdošus sārmezemju aluminātu luminoforus šobrīd ierobežo zināšanu trūkums par ilgās pēcspīdēšanas mehānismu. Par mehānismu ir vispārīgas zināšanas – tajā jābūt iesaistītiem kādiem lādiņnesēju ķērājcentriem, mehānismā ir iesaistīts termiski stimulēts process, bet detalizētāks skaidrojums vēl joprojām nav zināms. Tādēļ šī darba mērķis ir noskaidrot vairāk par ilgi spīdošās luminiscences mehānismu, ieskaitot: lādiņnesēju ķērājcentru dabu (caurumu vai elektronu ķērājcentri), to enerģētiskos dziļumus, lādiņnesēju lokalizēšanas mehānismu, kā arī aktivatoru Eu un Dy lomu materiālā.

Tika izvirzīti sekojoši uzdevumi:

1. Veikt eksperimentus, lai salīdzinātu $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu,Dy}$ un $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Dy}$ ilgās pēcspīdēšanas atkarību no temperatūras.

Uzdevuma izpildē iegūtie rezultāti varēs pilnveidot izpratni par ilgās pēcspīdēšanas mehānismu, ietverot arī informāciju par lādiņu pārnesei

2. Salīdzināt $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu,Dy}$ un $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Dy}$ luminiscences spektrus to ierosmes laikā, pēcspīdēšanas spektrus un termostimulētās luminiscences (TSL) spektrus.

Dy koaktivācija palielina pēcspīdēšanas ilgumu un intensitāti, bet nav noskaidrots, vai tas izraisa jaunu defektu veidošanos materiālā, vai palielina iepriekš pastāvošo defektu koncentrāciju. Nav noskaidrots, vai Dy pats kalpo kā lādiņnesēju ķērājcentrs.

3. Veikt neaktivēta SrAl_2O_4 luminiscences un termostimulētās luminiscences izpēti.

Pieejamā informācija par neaktivēta SrAl_2O_4 luminiscenci ir visai reta un materiālā esošie defekti nav identificēti. Tāpēc sagaidāms, ka pētījuma rezultāti ļaus noskaidrot materiālā esošo defektu dabu un vai tie varētu ietekmēt ilgstošās pēcspīdēšanas procesus.

4. Apkopot un analizēt rezultātus, kas iegūti eksperimentos, lai noskaidrotu, vai tie dod ieguldījumu pilnīgākā ilgi spīdošās luminiscences mehānisma izpratnē.

Katra uzdevuma izpilde varētu veicināt procesu pilnīgāku izpratni, kas ir pamatā ilgi spīdošai luminiscencei. Tā rezultātā viens no jau zināmiem modeļiem varētu tikt papildināts, vai pat varētu tikt piedāvāts jauns mehānisms.

1.2. Autora ieguldījums un zinātniskā darba novitāte

Autore ir veikusi visus eksperimentus, kas saistīti ar darbā aprakstītajiem rezultātiem, izņemot XRD mērījumus. Eksperimentālo rezultātu interpretācija veikta sadarbībā ar kolēģiem no LU Cietvielu fizikas institūta Cietvielu radiācijas fizikas laboratorijas. Autore ar darbā iegūto rezultātu izklāstu un interpretāciju ir piedalījies vairākās starptautiskās un vietējās konferencēs ar mutiskām un plakātu prezentācijām. Autore ir piedalījies (kā galvenais autors un kā viena no līdzautoriem) publikāciju sagatavošanā par šī promocijas darba tēmu.

Veiktā pētījuma galvenie rezultāti dod jaunas zināšanas un rezultātu analīze ir devusi pilnīgāku izpratni par procesiem, kas notiek ilgi spīdošajā materiālā. Darba tēzēs aprakstīti iepriekš zinātniskajā literatūrā nezināmi fakti –

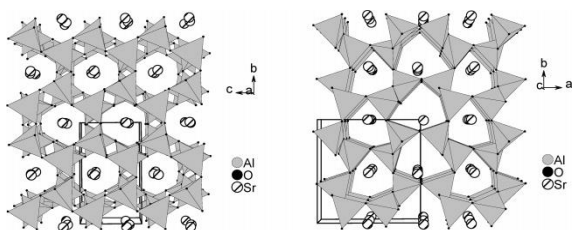
tuneļluminiscence kā daļa no ilgi spīdošās luminiscences mehānisma, pierādījumi stabila Dy^{4+} eksistencei stroncija aluminātā un neaktīveta materiāla luminiscences apraksts, kas noved pie secinājuma par F- centru luminiscenci.

Šie rezultāti ir zinātniski nozīmīgi – tie dod jaunas zināšanas un uzlabo iepriekš pieņemtos konceptus par ilgi spīdošo luminiscenci ar Eu aktivētos stroncija aluminātos. Tie paver iespējas plašākai ilgi spīdošo materiālu izmantošanai.

2. Literatūras apskats

2.1. $SrAl_2O_4$ strukturālās īpašības

Ir zināmi vairāki stroncija aluminātu polimorfi, no kuriem $SrAl_2O_4$ ir stabils savienojums $SrO-Al_2O_3$ sistēmā. Tam istabas temperatūrā pastāv stabila monoklīnā fāze, kas pārvēršas heksagonālā, kad materiāls tiek karsēts virs $650^\circ C$ un atpakaļ monoklīnajā tajā pat temperatūrā dzesēšanas laikā. $SrAl_2O_4$ ir tridimīta struktūra, ko veido AlO_4 tetraedri, kurus saista skābekļa atomi tetraedru virsotnēs, un tetraedri ir nolikti viens pret otru (Attēls 2.1) [3,4].



Attēls 2.1. Monoklīna $SrAl_2O_4$ kristalogrāfiskā struktūra a- un c- virzienos. Attēls no [5].

Al^{3+} jonu iebūvēšanās skābekļa atomu tetraedrā savienojumā izveido lādiņa nepietiekamību, ko kompensē Sr^{2+} jonu iebūvēšanās kanālos, kurus izveido ar virsotnēm savienotie AlO_4 tetraedri, tādēļ to sauc par aizpildītu tridimīta struktūru. Pastāv divas iespējamās Sr^{2+} jonu pozīcijas šajā matricā. Divām kristalogrāfiski atšķirīgajām Sr^{2+} pozīcijām ir atšķirīgi koordinācijas skaitļi (piemēram, 6+1) un līdzīgi vidējie Sr-O attālumi (piemēram, 2.695 Å un 2.667 Å). Šīs divas iespējamās pozīcijas atšķiras ar nelielu nobīdi plaknē [5]. Stroncija aluminātu aktivējot ar Eu, tas iebūvējas Sr vietā, tādējādi Eu ir divas iespējamās iebūvēšanās pozīcijas.

Sr^{2+} un Eu^{2+} joni ir ļoti līdzīgi jonu izmēru ziņā (1.21 un 1.20 Å) un divas atšķirīgas Sr(I) un Sr(II) pozīcijas nozīmē, ka Eu jonam iebūvējoties $SrAl_2O_4$ matricā arī ir divas atšķirīgas apkārtnes. Šī iemesla dēļ katras pozīcijas Eu jons uzrāda atšķirīgas luminiscentās īpašības.

Ir svarīgi arī atzīmēt, ka aktivatoru jonu iebūvēšanās kristālā, aizvietojot kādu no pamatvielas joniem, var būt saistīta ar papildus pamatvielas defektu veidošanos, ņemot vērā, ka aktivatora jonam var būt atšķirīgs elektriskais lādiņš. Visu veidu defekti - kristālrežģa vakances, aktivātori un nekontrolējamie piemaisījumi – rada lokālus stāvokļus pamata matricas aizliegtajā zonā. Piemēri defektiem SrAl_2O_4 kristāla režģī ir:

- Sr vakance (V_{Sr}) – punktveida defekts ar lādiņu 2- attiecībā pret kristālrežģi, jo Sr parasti iebūvējas 2+ jona formā – tādēļ tā iztrūkums var darboties kā caurumu ķērājcentrs, vai var piesaistīt kādu citu defektu lādiņa kompensācijai.
- Skābekļa vakance (V_{O}) – punktveida defekts ar lādiņu 2+ attiecībā pret kristālrežģi, jo O parasti iebūvējas 2- formā un tāpēc tā trūkums var būt elektronu ķērājcentrs, vai var piesaistīt kādu citu defektu lādiņa kompensācijai.

Pastāv arī citas iespējas, piemēram, starpmezglu atomi, kas arī var vai nu paši būt lādiņu ķērācentri, vai piesaistīt citus defektus lādiņa kompensācijas nolūkos. Piejaukumvielu (Eu, Dy un citi) iebūvēšanās vietu pamata vielas matricā parasti nosaka piejaukumvielu un pamata vielas sastāvdaļu jonu rādiusi un lādiņu stāvokļi.

2.2. Neaktivēta SrAl_2O_4 luminescentās īpašības

Aizliegtās zonas platums neaktivētam SrAl_2O_4 materiālam ir apmēram 6.5 eV [6], tādēļ tieša elektronu ierosināšana no valences uz vadītspējas zonu ar redzamo gaismu ir maz ticama. Bet neaktivētā materiālā noteikti pastāv kādi defekti, kas varētu būt materiālā arī pēc aktivēšanas. Tāpēc zināšanas par neaktivēta materiāla luminescenci varētu būt noderīgas, lai saprastu, kādi defekti pastāv materiālā un kā tie piedalās aktivēta stroncija alumīnāta ilgās pēcspīdēšanas nodrošināšanā. Lielā vairumā rakstu, kuros apskatīta $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu},\text{Dy}$ ilgi spīdošā luminescence, nav atrodama nekāda informācija par neaktivēta materiāla luminescenci, kā arī par pašvielas defektiem, kas pastāv materiālā. Lielākā daļa no rakstiem vispār neapskata neaktivētu materiālu. Literatūrā atrodami tikai nedaudzi raksti par neaktivēta SrAl_2O_4 luminescenci, un rezultāti ir ļoti pretrunīgi. Dažās publikācijās ir teikts, ka neaktivētam materiālam nav novērojama luminescence – tiek pieminēts, ka ir apskatīts neaktivēts materiāls, bet jebkāda luminescence ir zem detektēšanas robežas [7,8]. Citās publikācijās fotoluminescences spektrā autori ir novērojuši asas līnijas [9], kas nav raksturīgas pašvielas defektiem. Šo līniju izcelsmes avots varētu būt neliels daudzums pārejas metālu vai retzemju elementu piejaukumi, kuri ir nonākuši materiāla sastāvā. Ir svarīgi norādīt, ka visās šajās publikācijās ir apskatīta luminescence pie istabas temperatūras, bet pie citām temperatūrām situācija varētu būt arī citāda.

Pat augstas tīrības stroncija aluminātu sastāvā ir neliels daudzums pārejas metālu, kas var traucēt pareizi noteikt neaktivēta materiāla pašvielas luminiscenci. Pārejas metālu luminiscence gan ir labi izpētīta dažādās matricās, kā arī šo piemaisījumu sastāvs materiālā nepārsniedz 0.1%, tāpēc pārejas metālu ietekme uz tīra SrAl_2O_4 luminiscences noteikšanu varētu būt neliela.

Šo neskaidrību dēļ šī darba ietvaros pētīta neaktivēta SrAl_2O_4 luminiscence ar dažādiem ierosmes avotiem un pie dažādām temperatūrām.

2.3. Lantanīdu jonu īpašības luminoforos

Lantanīdu joniem divalentā, trivalentā vai, retāk, tetravalentā stāvoklī, ir ļoti svarīga loma kā luminiscences centriem kristāliskos luminoforos – gan ilgi spīdošajos materiālos, gan fluorescentajos materiālos. Lantanīdus bieži sauc par retzemju aktivatoriem, lai gan daļa no tiem nav pārāk reti. Lantanīdos ir divu veidu luminiscentās pārejas, kas tiek izmantotas praktiski. Pārejas starp $4f^n$ līmeņiem ir diezgan invariantas pret kristāliskā lauka izmaiņām, piemēram, dažādos materiālos, un emisija no šīm pārejām ir šauru līniju formā. Pāreju starp $4f^{n-1} 5d$ un $4f^n$ līmeņiem, savukārt, diezgan spēcīgi ietekmē kristāliskā lauka izmaiņas, tādēļ dažādās matricās luminiscences joslas maksimums tiek nobīdīts, kā arī emisijas un absorbcijas joslas parasti ir daudz platākas [5]. Interesantās lantanīdu jonu īpašības rodas no tā, ka tiem ir daļēji aizpildīta $4f$ čaula, ko no apkārtējā lauka ekranē ārējās čaulas elektroni.

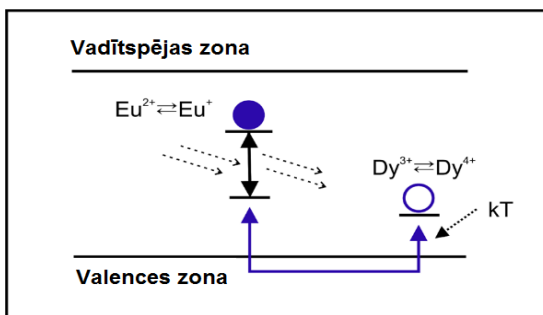
SrAl_2O_4 : Eu, Dy gadījumā mēs apskatām Eu^{2+} , kas šajā savienojumā ir luminiscences centrs ar luminiscento $5d-4f$ pāreju [10]. Visi ilgi spīdošie luminofori no aluminātu un silikātu grupas, kas ir aktivēti ar Eu, uzrāda līdzīgu emisijas spektru – platu joslu ar maksimumu zilajā vai zaļajā spektra reģionā [10]. Ir diezgan droši apgalvot, ka tieši Eu^{2+} spēlē luminiscences centra lomu un $f-d$ pāreja tiek nobīdīta kristāliskajā laukā, bet emisijas spektrā redzamā josla tomēr saglabā savu formu. Pamatojums šim apgalvojumam ir tāds, ka pēcspīdēšana nav novērojama materiālos, kas nav aktivēti ar Eu, kā arī normalizētās emisijas joslas dažādās matricās ir ar gandrīz identiskiem pusplatumiem – ir nobīdīta vienīgi maksimuma pozīcija kristāliskā lauka izmaiņu dēļ. Koaktivācija ar trīsvērtīgu retzemju elementu šajā luminoforā neizmaina ne emisijas joslas pozīciju, ne tā formu, bet $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{RE}^{3+}$ gadījumā pēcspīdēšana paliek ilgāka un intensīvāka. Pēcspīdēšana ir novērojama arī bez koaktivatora Dy^{3+} [11]. Tas ļauj izdarīt secinājumu, ka luminiscences centrs šajos savienojumos ir Eu^{2+} , bet Dy^{3+} kaut kā iedarbojas uz ķērājcentru radīšanu materiālā. Koaktivatora - trīsvērtīga retzemju elementa - raksturīgā fotoluminiscence šajos luminoforos nav aprakstīta, novedot pie secinājuma, ka tieša trīsvērtīgā retzemju elementa ierosme nenotiek, nedz arī enerģijas pārnese no Eu^{2+} uz trīsvērtīgo reto zemi.

2.4. Ilgi spīdošās luminiscences mehānismi

Pēdējo 20 gadu laikā – kopš $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ atklāšanas – daudzi plaši pētījumi ir veltīti ilgās pēcspīdēšanas materiāliem un to īpašību uzlabošanai. Mērķis šiem pētījumiem ir uzlabot ilgās pēcspīdēšanas materiālu luminiscentās īpašības – paildzināt pēcspīdēšanu un palielināt pēcspīdēšanas intensitāti. Par spīti daudzajiem pētījumiem, vēl joprojām nav visaptverošas sapratnes par mehānismu, kas nodrošina ilgo pēcspīdēšanu. Šī iemesla dēļ jaunu materiālu izstrāde un to īpašību uzlabošana bieži tiek balstīta uz izmēģinājuma un kļūdīšanās metodi. Paraugu sintēzei tiek izmantotas un pētītas dažādas metodes [11]. Svarīgākie literatūrā atrodamie ilgās pēcspīdēšanas iespējamie modeļi un to attīstība ir aprakstīta turpmākajās apakšnodaļās.

2.4.1. Matsuzavas modelis

Ilgās pēcspīdēšanas mehānisma meklējumi aizsākās ar Matsuzavas (oriģinālā $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$, Dy patenta autors) modeli [12]. Šajā publikācijā viņš piedāvā sekojošu $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}, \text{Dy}$ pēcspīdēšanas mehānismu: ierosmes laikā no Eu^{2+} jona tiek delokalizēts caurums un izveidojas Eu^+ . Caurums tiek saķerts uz Dy^{3+} , pārlādējot to par Dy^{4+} . Kad temperatūra ir pietiekami augsta, lai atbrīvotu lokalizēto caurumu, tas nonāk valences zonā, un pa to migrē atpakaļ uz Eu^+ , izveidojoties ierosinātajam Eu^{2+} . Tad elektrons no ierosināta stāvokļa var nonākt atpakaļ pamatstāvoklī ar fotona emisiju. Attēlā 2.2 ir Matsuzava



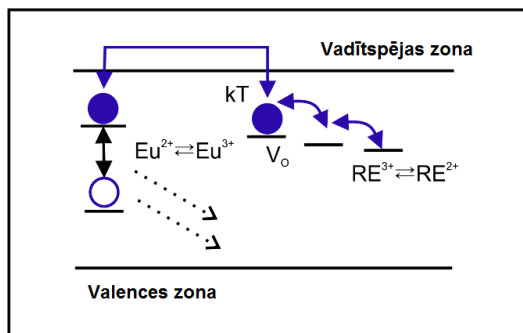
Attēls 2.2. Matsuzavas ilgās pēcspīdēšanas mehānisms, kas paredz caurumu kā lādiņnesēju

piedāvātā mehānisma shēma. Piedāvātais modelis saņēma diezgan daudz kritikas – Eu^+ radiācija prasītu lielu enerģijas daudzumu, tādēļ tā šķiet mazvarbūtīga [13]. Šis mehānisms arī neizskaidro $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ bez Dy pēcspīdēšanu, jo paredz Dy jonu kā ķērājcentru. Vēl viens pretarguments šim ilgās pēcspīdēšanas modelim ir tāds, ka daži autori ir meklējuši, bet nav

novērojuši Dy lādiņa stāvokļa izmaiņas ierosmes laikā, eksperimentāli to pārbaudot ar XPS un EPR mērījumiem [14].

2.4.2 Aitasalo modelis

Dažādo pretargumentu dēļ bija skaidrs, ka Matsuzavas piedāvātajam modelim bija vairākas nepilnības un jāmeklē iespējami uzlabojumi. Tika izpēta termiski stimulētā luminiscence paraugiem ar un bez Dy koaktivācijas un tas noveda pie secinājuma, ka koaktivēšana ar Dy neizmaina TSL maksimuma novietojumu [15]. Minētā eksperimenta rezultāts rāda, ka Dy nav lādiņnesēju ķērājcentrs un process varētu būt sarežģītāks. Tāpēc Aitasalo piedāvāja modeli, kurā izslēgta Eu^+ veidošanās ierosmes laikā. Tomēr arī šim modelim ir vairākas nepilnības un iegūstot jaunus pētījumu rezultātus Aitasalo modeli pārveidoja kopumā publicējot četrus citu no cita no otra nedaudz atšķirīgus variantus iespējamam pēcspīdēšanas procesa modelim. Pēdējais piedāvātais skaidrojums ir pilnīgākais un tas ir šāds: elektrons tiek termiski pacelts no Eu^{2+} ierosinātā stāvokļa uz vadītspējas zonu, migrē caur to un var tikt lokalizēts uz defektiem – skābekļa vakancēm, kā arī trīsvērtīgo retzemju jonu. Shematiskais modeļa attēlojums redzams Attēlā 2.3. Pie pietiekami augstas temperatūras lādiņnesēji var arī migrēt no viena ķērājcentra uz otru un beigās nonākt atpakaļ uz luminiscences centru.



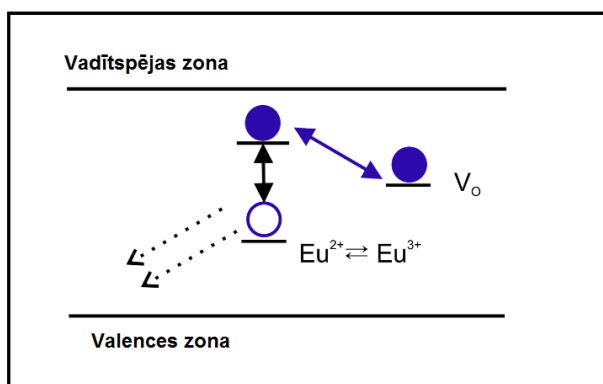
Attēls 2.3. Aitasalo piedāvātais modelis ilgi spīdošai luminiscencei, kas paredz Eu^{3+} akumulāciju ierosmes laikā

Nonākot uz luminiscences centru lādiņnesējs tiek saķerts, radot ierosinātu Eu^{2+} , kurš pārejot pamatstāvoklī, rada raksturīgo luminiscenci.

2.4.3 Clabau modelis

Clabau piedāvāja modeli, kurā elektroni tiek uzskatīti par lādiņnesējiem. Lai pierādītu šo hipotēzi, tika veikti EPR mērījumi. Eksperimentālie rezultāti parādīja, ka Eu^{2+} jonu koncentrācija laikā mainās – kamēr notiek ierosme, tā samazinās, bet pēcspīdēšanas laikā – palielinās [17]. Tāpēc Clabau pieņēma, ka Eu^{2+} var tikt jonizēts – pēc tam, kad ierosmes laikā radīts ierosināts Eu^{2+} stāvoklis. Elektronu migrācija no ķērājcentra uz luminiscences centru šajā modelī nenotiek caur vadītspējas zonu, bet ar tiešas pārejas palīdzību, kas var notikt tad, ja līmeņi ir novietoti viens otra tiešā tuvumā.

Šajā modelī Dy loma pēcspīdēšanas nodrošināšanā ir citāda – tas vairs netiek uztverts kā lādiņnesēju ķērājcentrs, bet gan stabilizators skābekļa vakancēm – Dy^{3+} klātbūtne varētu modificēt elektronu blīvumu uz skābekļa vakances pusi [17]. Šajā modelī par lādiņnesēju ķērājcentru tiek uzskatītas skābekļa vakances. Nav gan līdz galam skaidrs, kā Dy^{3+} varētu stabilizēt skābekļa vakances, jo tad, kad Dy^{3+} aizvieto Sr^{2+} , paliek nekompensēts pozitīvs lādiņš. Šī lādiņa kompensāciju varētu nodrošināt Sr vakancu rašanās. Tādēļ hipotētiskais process, kur Dy^{3+} varētu stabilizēt skābekļa vakancu rašanos, būtu diezgan sarežģīts. Literatūrā nav pieejami pētījumi, kas apstiprinātu šo pieņēmumu.

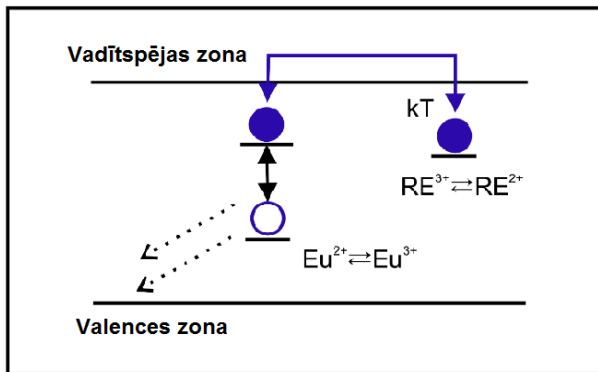


Attēls 2.4. Clabau modelis ilgajai pēcspīdēšanai, kas ietver tiešu elektronu pāreju no luminiscences centra uz ķērājcentru.

2.4.4 Dorenbos modelis

$\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu,Dy}$ ierosmes un luminiscences procesu izpēte, ko veica Dorenbos, noveda pie jaunas versijas ilgi spīdošās luminiscences mehānismam [16]. Dorenbos noskaidroja Eu^{2+} d-līmeņu novietojumu SrAl_2O_4 matricas aizliegtajā zonā. Viņš noskaidroja arī, ka Eu^{3+} enerģijas līmeņi ir novietoti tieši zem vadītspējas zonas apakšas un Dy^{2+} – apmēram 0.9 eV zem vadītspējas zonas. Šī

informācija saskan ar TSL mērījumu rezultātu analīzi. Dorenbos piedāvāja, ka elektrons varētu tikt termiski pacelts no Eu^{2+} ierosinātā stāvokļa uz vadītspējas zonu, ņemot vērā, ka enerģijas starpība ir neliela un jonizācija istabas temperatūrā tādēļ ir ļoti varbūtīga. Elektrons no vadītspējas zonas tad var tikt lokalizēts uz Dy^{3+} , pārlādējot to par Dy^{2+} . Elektronu var termiski atbrīvot no Dy^{2+} atpakaļ vadītspējas zonā, no kurienes tas pēc tam var nonākt atpakaļ uz luminiscences centra, veidojot ierosinātu Eu^{2+} . Pēc tam pastāv divas iespējas – Eu^{2+} vai nu tiek atkal termiski jonizēts, vai arī tas nonāk atpakaļ pamatstāvoklī, emitējot fotonu.



Attēls 2.5. Dorenbos modelis ilgajai pēcspīdēšanai, kas ietver elektronu migrāciju caur vadītspējas zonu

Balstoties uz šo modeli, Dorenbos vēlāk uzlaboja savu iepriekšējo modeli, iesaistot vairākkārtīgus saķeršanas un termiskas atbrīvošanas no ķērājcentriem notikumus kā daļu no mehānisma. Arī šajā modelī pastāv zināmas problēmas – tas neatrisina jautājumu, ka $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ turpina spīdēt arī bez trīsvertīgā retzemju elementa piejaukuma.

2.4.5 Holsa modelis

Holsa pievērsa uzmanību XANES mērījumiem $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu},\text{Dy}$ materiālam [18] un mēģināja novērot jebkādas aktivatoru valences izmaiņas ierosmes un pēcspīdēšanas laikā. Viņš nonāca pie secinājuma, ka ierosmes laikā notiek tikai $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$ oksidācija, tāpēc piedāvāja dažas izmaiņas iepriekš piedāvātajiem modeļiem. Viņš izteica pieņēmumu, ka UV starojuma iedarbībā $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu},\text{Dy}$ notiek Eu^{2+} ierosme. Pamatvielas matricas vadītspējas zona ir tuvu ierosinātajam Eu^{2+} līmenim, tāpēc elektroni var tikt termiski pacelti uz vadītspējas zonu. Clabau [17] and Dorenbos [16] līdzīgi ir apgalvojuši, ka elektrons no Eu^{2+}

ierosinātā stāvokļa termiski tiek pacelts uz vadītspējas zonu. Elektroni migrē caur vadītspējas zonu un tiek lokalizēti uz defektu līmeņiem. Trīsvertīgais retzemju elements var kalpot par elektronu ķērājcentru, tāpat, kā kādi citi defekti. Ar termiskās enerģijas palīdzību lādiņnesēji var tikt atbrīvoti no ķērājcentriem un tad tie var tikt vēlreiz lokalizēti, vai arī nonāktu uz luminiscences centra, veidojot tā ierosināto stāvokli. Defekti, kas varētu pastāvēt materiālā, ir katjonu vakances, skābekļa vakances un starpmezglu joni, kā arī aktivatoru joni. Katjonu vakances varētu tikt radītas, kad notiek sārmmzemu metāla oksīda iztvaikošana augsttemperatūras cietvielu reakcijas laikā. Katjonu vakances varētu rasties arī tadēļ, ka ir nepieciešama lādiņa kompensācija, kad trīsvertīgus retzemju jons iebūvējas divvērtīga Sr jona vietā pamata matricā, savukārt skābekļa vakances varētu rasties reducējošās sintēzes atmosfēras dēļ materiāla sagatavošanas procesā. Skābekļa un stroncija vakances, kā arī Dy^{3+} joni rada elektronu ķērājcentrus, kas ir svarīgi ilgās pēcspīdēšanas nodrošināšanā [18].

Visi šie ilgās pēcspīdēšanas mehānismi sevī ietver migrējošu lādiņnesēju ģenerāciju ierosmes laikā, kas pēc tam tiek lokalizēti kādos ķērājcentros. Kā ilgās pēcspīdēšanas iemesls šajos modeļos tiek minēta pakāpeniska termiski stimulēta lādiņnesēju atbrīvošana no ķērājcentriem ar tam sekojošu lādiņnesēja atgriešanos uz luminiscences centra un rekombināciju.

Galvenās atšķirības šajos modeļos ir sekojošas: (I) caurumi vai elektroni kā lādiņnesējs; (II) lādiņnesēju migrācija caur valences vai vadītspējas zonu, vai arī pa ķērājcentru līmeņiem; (III) luminiscences ierosme – vai lādiņnesējs tieši nonāk uz luminiscences centra, vai arī notiek kāda enerģijas pārnese; (IV) lādiņnesēju ķērājcentru veids – pašvielas defekti vai koaktivators.

Iepriekš aprakstīto publikāciju eksperimentālo rezultātu analīze rāda, ka visatbilstošākais modelis $SrAl_2O_4:Eu,Dy$ ilgās pēcspīdēšanas skaidrošanai ir sekojošs: ierosmes laikā tiek radīti Eu^{3+} joni un elektroni tiek lokalizēti ķērājcentros. Pēc tam, kad elektroni ar termiskās enerģijas palīdzību tiek atbrīvoti, tie var nonākt atpakaļ uz luminiscences centra, radot ierosinātu Eu^{2+} , un tā pāreja no ierosinātā uz pamata stāvokli ir novērojāmās luminiscences cēlonis.

Dažas neskaidrības gan paliek arī šajā modeļa aprakstā. Piemēram, vai elektrona rekombinācija ar Eu^{3+} notiek tikai ar termiski no ķērājcentriem atbrīvotu lādiņnesēju migrāciju, vai arī pastāv vēl kāds process, kas ir iesaistīts; nav pierādīts arī, vai notiek kādas koaktivatora Dy^{3+} valences izmaiņas; tāpat nav nekādu ziņu par to, kādi defekti pastāv neaktivētā $SrAl_2O_4$ materiālā.

3. Rezultāti un analīze

3.1. Metodika

Šajā pētījumā tika izmantots PANalytical X'Pert Pro difraktometrs sintezēto materiālu struktūras un graudu izmēru noteikšanai. Difraktometrs ir aprīkots ar rentgena lampu ar Cu anodu, darba spriegums 45 kV un strāvas stiprums 40 mA, radot Cu K α starojumu (1.5418 Å).

Kristālītu graudu izmēru noteikšanai tika izmantota Ritvalda metode, kur ņem vērā gan difrakcijas ainas maksimumu pusplatumus (FWHM), gan arī mērījuma instrumentālo funkciju.

Luminiscences mērījumiem pie dažādām temperatūrām izmantoti divu veidu kriostati – šķidrā slāpekļa kriostats (darba temperatūra 90-450K) un slēgtā cikla hēlija kriostats (darba temperatūra 9-300K). Temperatūrām, kas pārsniedz istabas temperatūru, izmantoja parauga turētāju, kas aprīkots ar sildītāju. Visos gadījumos izmantoja Lakeshore temperatūras kontrolieri, lai precīzi noteiktu un kontrolētu mērījuma temperatūru.

Luminiscences spektri un luminiscences dzišanas kinētikas, kā arī termiski stimulētās luminiscences mērījumi tika reģistrēti ar Andor Shamrock B303-I spektrogrāfu (spektrālā izšķirtspēja ~1nm) kas ir aprīkots ar CCD kameru (Andor DU- 401A-BV) izejas portā.

Šim darbam tika sintezēti trīs dažādu veidu paraugi – SrAl₂O₄ ar Eu, Dy; SrAl₂O₄ ar Dy un neaktivēti SrAl₂O₄ paraugi. Visi šie paraugi tika sintezēti ar sol-gel sintēzes metodi.

Stroncija nitrātu (Sr(NO₃)₂, tīrība 98%, Sigma Aldrich), alumīnija nitrāta nonahidrātu (Al(NO₃)₃ · 9H₂O, tīrība 99,6 %, VWR Prolabo Chemicals) izmantoja kā izejvielas SrAl₂O₄ sintēzei. Šīs izejvielas tika izmantotas bez tālākas attīrīšanas.

Eu₂(NO₃)₃ un Dy(NO₃)₃ tika izmantoti kā aktivatori un tos sajauca ar izejvielu maisījumu tādā daudzumā, lai iegūtu 1 mol% Eu un 1 mol% Dy koncentrāciju sintezējamajos paraugos. Vajadzīgais daudzums Sr(NO₃)₂ un Al(NO₃)₃ · 9H₂O tika izšķīdināti dejonizētā ūdenī. Pēc tam, kad Sr(NO₃)₂ un Al(NO₃)₃ · 9H₂O bija pilnībā izšķīduši, tika pievienots vajadzīgais daudzums karbamīda gela veidošanai (molārā attiecība metāla joniem un karbamīdam bija 1:20). Maisījumam pievienoja tādu dejonizēta ūdens daudzumu, lai metāla jonu molārā koncentrācija šķīdumā būtu 0.2 M. Tad šo šķīdumu karsēja 90 °C temperatūrā līdz bija izveidojies balts gels. Kad bija iegūta gelveida forma, tad šo gelu karsēja 400 °C temperatūrā atvērtā krāsnī 2 stundas, līdz tika iegūts balts pulveris. Pēc sintēzes paraugus karsēja 1200 °C temperatūrā 2 stundas reducējošā atmosfērā, līdz ieguva baltu pulveri ar luminiscentām īpašībām [19].

Visu paraugu un izejvielu struktūru pirms un pēc sintēzes pārbaudīja ar rentgenstaru difrakcijas metodi.

Kristalītu graudu izmēru noteikšanai izmantoja Ritvalda metodi, un noteiktais graudu izmērs XRD mērījumos bija 30-50 nm.

Iegūto SrAl_2O_4 pulveru XRD datu analīze un šo XRD datu salīdzinājums ar datiem no Internacionālā Difrakcijas Datu centra datubāzes (International Centre for Diffraction Data Inorganic Crystal Structure Database [00-034-0379]) apstiprina, ka galvenā fāze sintezētajos paraugos, ir monoklīns SrAl_2O_4 , un citu fāžu sastāvs, ja ir klātesošs, ir zem 10% no kopējā sastāva. Piemēram, dažos paraugos tika novērots neliels daudzums SrAl_4O_7 . Tādēļ varam paredzēt, ka paraugu luminiscētās īpašības lielākoties noteiks SrAl_2O_4 monoklīnā fāze gan aktivētajos, gan neaktivētajos paraugos.

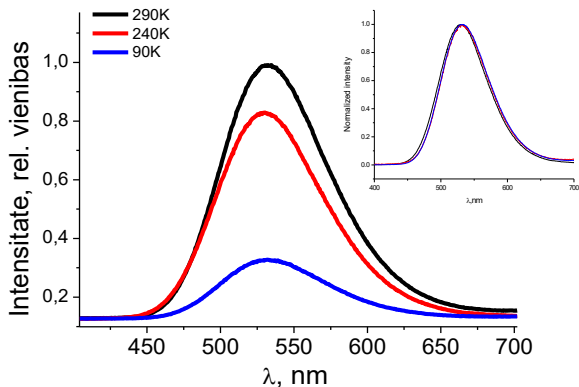
3.2. $\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{:Eu,Dy}$ luminiscence

$\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{:Eu,Dy}$ parauga luminiscences spektrs pie istabas temperatūras, tāpat kā tā pēcspīdēšanas spektrs sastāv no platas joslas ar maksimumu pie 529 nm. Maksimums pozīcija un forma labi saskan ar to, ko ir novērojuši citi pētnieki $\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{:Eu,Dy}$ materiālam [11], tāpēc var spriest, ka tiek novērota $\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{:Eu,Dy}$ monoklīnās fāzes luminiscence un piejaukums no citām fāzēm nav vērā ņemams. Luminiscence šajā materiālā rodas no luminiscences centra $\text{Eu}^{2+} 5d-4f$ atļautās pārejas, kā tas aprakstīts [10]. Zaļganā, ilgstošā pēcspīdēšana šim paraugam var tikt novērota laikā, kas pārsniedz 10 stundas.

Paraugu atdzesēja līdz zemām temperatūrām, izmantojot slāpekļa kriostatu termiski stimulētās luminiscences eksperimenta veikšanai. Eksperimentu rezultāti bija diezgan pārsteidzoši. Pie istabas temperatūras ierosināta parauga pēcspīdēšanas intensitāte bija pietiekama, lai to novērotu dzesēšanas laikā. Tas rada jautājumu – ja materiālā norisinās tikai termiski stimulēti procesi, kas atbild par ilgās pēcspīdēšanas nodrošināšanu – vai pie tik zemām temperatūrām ir gana termiskās enerģijas, lai norisinātos lokalizēto lādiņnesēju atbrīvošanās no ķērājcentriem? Šis jautājums noteikti šķita turpmākas izpētes vērts.

Kā pirmais solis šī jautājuma izpētē bija $\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{:Eu,Dy}$ pēcspīdēšanas spektru reģistrācija pie trim dažādām temperatūrām - istabas temperatūras (~295 K), 240 K un 90 K (Attēls 3.1). Ir novērojams, ka, pazeminot temperatūru, pēcspīdēšanas intensitāte samazinās relatīvi pret istabas temperatūrā novērojamo pēcspīdēšanu.

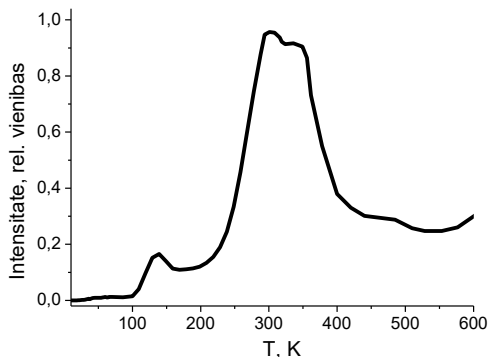
Lai salīdzinātu spektrālo sadalījumu pie visām trim temperatūrām, tika veikta spektru normēšana – novērojams, ka dažādās temperatūrās reģistrēto pēcspīdēšanas spektri ir visai tuvi (Attēls 3.1.) – tas nozīmē, ka luminiscences joslu maksimuma pozīcija un forma arī ir tuvi visās apskatītajās temperatūrās. Tādēļ varam spriest, ka luminiscences centrs un tā apkārtnē saglabājas tādi pat gan istabas temperatūrā, gan 240 K un 90 K temperatūrās.



Attēls 3.1. Luminiscences pēcspīdēšanas spektri pie dažādām temperatūrām pirms un pēc normēšanas.

Varbūtība termiskai lādiņnesēju (elektronu vai caurumu) atbrīvošanai $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu,Dy}$ materiālā no ķērājcentriem pie zemas temperatūras varētu būt niecīga, kā jau iepriekš minēts. Šim apgalvojumam gan pagaidām trūkst pierādījumu. Tāpēc, lai pārbaudītu termiski stimulētu procesu ieguldījumu pēcspīdēšanas nodrošināšanā, paraugu ierosināja ar rentgena starojumu pie 10 K temperatūras 20 minūtes, lai aizpildītu ķērājcentrus. Tad paraugu sildīja ar ātrumu 2 K minūtē, sildīšanas laikā reģistrējot emisijas spektrus. No šiem datiem iegūva termiski stimulētās luminiscences (TSL) līkni pie emisijas maksimuma.

Iegūtā TSL līkne (Attēls 3.2.) uzrāda divus pārklājošus maksimumus 200-400 K apgabālā un vēl vienu maksimumu pie 135 K, pie zemākas temperatūras nav novērojami TSL maksimumi. Tas ļauj secināt, ka termiski aktivēta lādiņnesēju atbrīvošanās no ķērājcentriem temperatūrās, kas zemākas par 100 K, nenotiek (Attēls 3.2.). Luminiscences spektrs TSL maksimumā ir tāds pats, kā pēcspīdēšanas laikā, norādot, ka luminiscences centrs arī šajā procesā ir Eu^{2+} . Divi pārklājušies TSL maksimumi (apgabals 200 K – 400 K) norāda, ka šajā apgabālā pastāv divu veidu ķērājcentri ar nelielu atšķirību aktivācijas enerģijā relatīvi vienam pret otru.



Attēls 3.2. TSL līkne $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu,Dy}$ materiālam

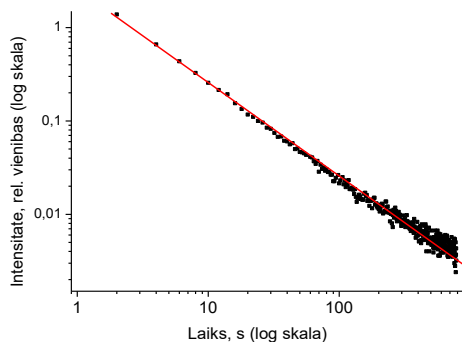
Aprēķinātās aktivācijas enerģijas abiem ķērājcentriem ir apmēram 0.52 eV and 0.59 eV. Šis rezultāts labi saskan ar publikācijās minēto [11]. Savukārt aktivācijas enerģija TSL maksimumam pie 135 K ir apmēram 0,28 eV. Tādējādi varam secināt, ka luminiscence, kas ir novērojama pie 90 K ierosinātajam $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu,Dy}$ paraugam, nenotiek pateicoties termiski no ķērājcentriem atbrīvotu lādiņu rekombinācijai uz luminiscences centra [20] – elektroni caurumi $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu,Dy}$ pie 90 K temperatūras ir lokalizēti ķērājcentros un tiem ir nepietiekami daudz termiskās enerģijas, lai tos atstātu. Tādēļ var secināt, ka viens no procesiem, kas ir iesaistīts ilgās pēcspīdēšanas nodrošināšanā, varētu būt elektrona tunelēšana no ķērājcentra uz Eu^{3+} , tādējādi radot ierosinātu Eu^{2+} .

Balstoties uz termiski stimulētās luminiscences mērījumiem un luminiscences emisijas spektriem tiek izvirzīta hipotēze – Eu^{2+} ierosināta centra radīšanā ir iesaistīti abi procesi – 1) termiski atbrīvotu elektronu migrācija caur vadītspējas zonu, kas, pēc vairākkārtīgiem saķeršanas un atbrīvošanas procesiem, nonāk uz Eu^{3+} un izveido ierosinātus Eu^{2+} centrus; kā arī 2) elektronu tunelēšana uz Eu^{3+} no tuvu novietotiem elektronu ķērājcentriem, tā izveidojot Eu^{2+} ierosināto stāvokli. Šo procesu ieguldījuma pēcspīdēšanas nodrošināšanā attiecība ir atkarīga no temperatūras. Ilgi spīdošās luminiscences atkarība no temperatūras, kurā notiek ierosme [21] parādīja, ka $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu,Dy}$ materiālā elektronu ķērājcentri Eu tiešā tuvumā ir enerģētiski dziļāki kā tie, kas novietoti tālāk. Ja elektronu ķērājcentrs, kas ir saistīts ar Eu^{3+} ir nedaudz dziļāks kā citi, elektrona dzīves laikam šajā ķērājcentrā jābūt ilgākam kā seklākos ķērājcentros. Tādēļ ir iespējams, ka pat istabas temperatūrā pēdējais procesa norises solis varētu būt elektrona tunelēšana uz Eu^{3+} no tuvu novietota ķērājcentra, kurā elektronam ir pietiekami ilgs dzīves laiks.

Tunelēšanas procesā ierosinātas luminiscences atkarību no laika nosaka elektrona tunelēšanas varbūtība, kura ir atkarīga no luminiscences centru un iesaistīto

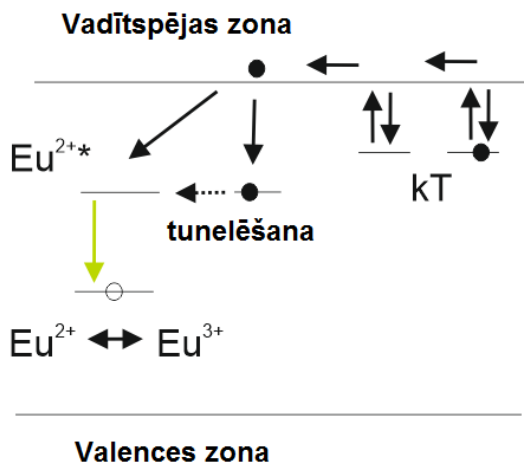
ķērājcentru savstarpējā telpiskā sadalījuma. Ja telpiski abu centru savstarpējie attālumi atbilst gadījuma sadalījumam, tad luminiscences dzišanas kinētiku var aprakstīt ar empīrisko Bekerela likumu [22]. Tāpēc luminiscences dzišanas kinētikas analīze varētu dot papildus pierādījumus tunelprocesa norisei materiālā. Tādēļ tika veikts luminiscences dzišanas kinētikas mērījums pie zemām temperatūrām.

Luminiscences dzišanas kinētika $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu},\text{Dy}$ materiālam, kas ierosināts pie 90 K temperatūras, ir redzama Attēlā 3.3. Intensitātes atkarības no laika grafiks, kas atlikts logaritmiskās koordinātēs, labi aproksimējams ar taisni, kam slīpuma koeficients ir apmēram 1 – šis rezultāts labi atbilst empīriskajam Bekerela likumam. Tādēļ mērījums dod papildus apstiprinājumu hipotēzei, ka pie 90 K temperatūras Eu^{2+} ierosinātā centra radīšana notiek ar elektrona tunelēšanas palīdzību. Tā kā elektrona tunelēšana nav atkarīga no temperatūras, process var notikt arī pie augstākām temperatūrām. Šis process ir līdzīgs tam, ko aprakstījis Kotomins publikācijā par difūzijas kontrolētu tunelēšanu [22].



Attēls 3.3. $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}, \text{Dy}$ luminiscences dzišanas kinētika, kas ierosināta pie 90 K logaritmiskajās koordinātēs

Augstāk minētie pierādījumi ļauj papildināt ar būtiskām detaļām pašreiz ticamāko ilgās pēcpēdēšanas modeli $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}, \text{Dy}$ materiālam. Tiek piedāvāts šāds procesa skaidrojums – lādiņnesēji šajā materiālā ir elektroni un pie zemām temperatūrām, piemēram, 90 K, elektronu tunelēšana ir galvenais process, kas iesaistās Eu^{2+} ierosinātā centra radīšanā. Savukārt pie augstākām temperatūrām iespējama elektronu termiska atbrīvošana no elektronu ķērājcentriem. Termiski atbrīvotie elektroni migrē pa vadītspējas zonu, no kuras tie var vairākkārt tikt saķerti ķērājcentros un atkal no tiem atbrīvoti. Pēdējais elektrona migrācijas solis varētu būt vai nu tieša elektrona nokļūšana uz Eu^{3+} , vai arī tā nokļūšana uz dziļāka ķērājcentra, kas ir saistīts ar Eu^{3+} un tunelēšana uz Eu^{3+} , izveidojot Eu^{2+} ierosinātu stāvokli.



Attēls 3.4. Iespējamais ilgās pēcspīdēšanas modelis SrAl_2O_4 : Eu,Dy materiālā

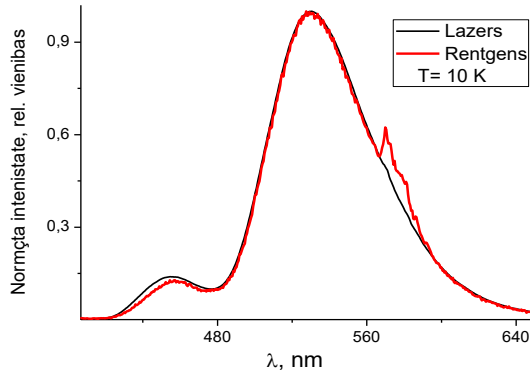
Elektrona atgriešanās no Eu^{2+} ierosinātā stāvokļa uz pamatstāvokli ir novērojamās luminiscences cēlonis. Piedāvātā mehānisma shematisku attēlu var aplūkot Attēlā 3.4. Aprakstītais mehānisms ir vienkāršots, jo TSL mērījumi dod skaidrus pierādījumus, ka vairāki elektronu ķērājc centri ir iesaistīti procesā.

Atklājums par tunelēšanas procesu klātbūtni materiālā ir ļoti nozīmīgs materiāla pielietojamības robežu paplašināšanā ārpus telpām. Āra temperatūras ziemas laikā Latvijā var likt luminoforam zaudēt vairāk kā 90% no pēcspīdēšanas intensitātes. Tas ir diezgan ievērojams mīnuss šī materiāla izmantošanai, piemēram, luminiscentos ceļa marķējumos, jo nav sagaidāma ieinteresētība izmantot materiālu, kas pārstāj spīdēt ziemas laikā. Tādēļ – ja būtu iespējams kontrolēti palielināt tuneļluminiscences ieguldījumu, salīdzinot ar termiski stimulētās luminiscences ieguldījumu, tas ļoti uzlabotu materiāla pielietojamības iespējas.

3.3. SrAl_2O_4 : Eu,Dy izpēte pie zemām temperatūrām

Daudzi pētījumi par ilgi spīdošiem luminoforiem ir veikti temperatūru reģionā ap istabas temperatūru un augstāk. Zinātniskajās publikācijās atrodami tikai daži pētījumi par SrAl_2O_4 :Eu,Dy luminiscentajām īpašībām pie zemām temperatūrām, jo pēcspīdēšana ir vāja vai arī vispār netiek novērota zem 240 K pēc ierosmes ar UV. Galvenokārt publikācijās apskatīta tieši fotoluminiscence,

mazāk uzmanības pievēršot ar rentgenstariem ierosināta materiāla pēcspīdēšanai. Tāpēc uzmanība tika pievērsta rentgenstaru ierosinātai SrAl_2O_4 materiāla luminiscencei pie zemām temperatūrām.

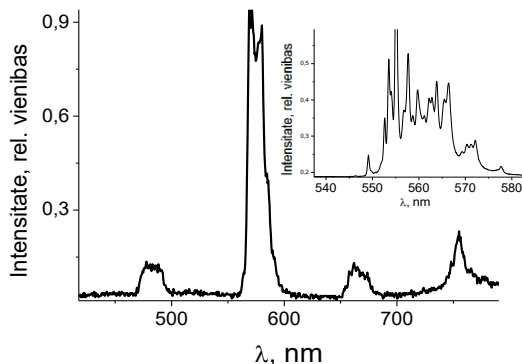


Attēls 3.5. $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu},\text{Dy}$ fotoluminiscences un rentgenluminiscences spektri

Tika reģistrēts rentgenstaru ierosināts $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu},\text{Dy}$ luminiscences spektrs pie 10 K temperatūras (Attēls 3.5.). To salīdzinājam ar fotoluminiscences spektru, ierosinātu ar 266 nm lāzera starojumu pie 10 K. Rentgenstaru ierosināts $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu},\text{Dy}$ luminiscences spektrs uzrāda papildus luminiscences maksimumus, kas pārklājas ar Eu^{2+} plato joslu. Literatūras izpēte atklāj, ka šīs papildus joslas varētu tikt skaidrotas kā Eu^{3+} luminiscence vai Dy^{3+} luminiscence. Trīs Dy^{3+} luminiscences joslas ir minētas publikācijā [14], bet tikai viena Dy^{3+} josla ir aprakstīta publikācijās [23, 24]. Dy^{3+} un Eu^{3+} jonu emisijas joslu maksimumi ir relatīvi tuvi, tādēļ ir nepieciešami papildus eksperimenti, lai noskaidrotu šo rentgenstaru ierosinātajā luminiscencē novērojamo joslu izcelsmi.

3.4. $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Dy}$ luminiscence

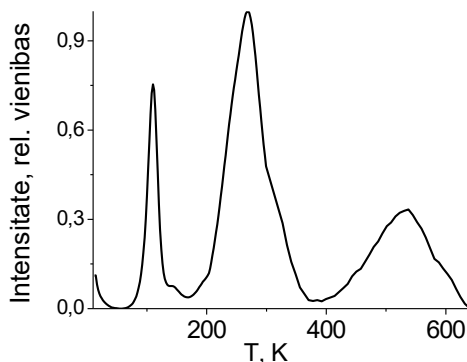
Lai pārbaudītu $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu},\text{Dy}$ rentgenluminiscencē novērojamo joslu izcelsmi, tika veikta tikai ar Dy aktivēta stroncija alumināta izpēte pie istabas temperatūras un 10 K. Rentgenstaru ierosināts luminiscences spektrs $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Dy}$ paraugam pie 10 K redzams Attēlā 3.5.



Attēls 3.5. SrAl₂O₄:Dy parauga luminescences spektrs pie 10 K. Mazākajā grafikā – palielināts intensīvākās joslas spektrs

Rentgenstaru ierosinātā spektrā pie istabas temperatūras novērojamas četras luminescences joslas ar maksimumiem pie ~ 483 nm, 576 nm, 664 nm un 754 nm. Emisijas joslu forma atklāj iespējamu ieguldījumu no vairākām tuvu novietotām un daļēji pārklājošām līnijām. Pie istabas temperatūras šīs joslas ir vāji izšķiramas, tādēļ tika reģistrēts rentgenstaru ierosināts luminescences spektrs pie 10 K. Attēlā 3.5. redzams arī intensīvākās (~576 nm) joslas spektrs, kas reģistrēts ar lielāku izšķirtspēju un atklāj veselu emisijas līniju grupu. Ņemot vērā, ka Dy³⁺ mijiedarbība ar pašvielas matricu ir vāja, [25], Dy³⁺ jona luminescencei vajadzētu būt līdzīgai dažādos materiālos un tāpēc emisijas spektru var salīdzināt ar Dy³⁺ luminescenci YAG:Dy materiālā [25] un GdAlO₃:Dy [26] materiālā. Šo materiālu spektros pārklājošās Dy³⁺ emisijas līnijas ir novērojamas 460 – 500 nm, 550 – 610 nm reģionos, kā arī zemas intensitātes josla pie 677 nm un šie rezultāti ir ļoti tuvi ar tiem, kas novēroti šajā darbā veiktajā eksperimentā, kā arī joslu formas arī ir līdzīgas tām, kas novērotas mūsu eksperimentā. Balstoties uz šo informāciju, jāsecina, ka SrAl₂O₄:Dy rentgenstaru ierosinātas luminescences spektrā novērojama galvenokārt Dy³⁺ luminescence. Salīdzinot rentgenstaru ierosinātas luminescences spektrus SrAl₂O₄:Eu,Dy un SrAl₂O₄:Dy var novērot, ka SrAl₂O₄:Eu,Dy spektrā redzamā 568 – 600 nm josla precīzi saskan ar intensīvāko joslu pozīciju SrAl₂O₄:Dy luminescences spektrā. Tādējādi ir parādīts, ka rentgenstaru ierosinātā SrAl₂O₄:Eu,Dy materiālā abi aktivatori – gan Eu²⁺, gan Dy³⁺ tiek ierosināti un dod ieguldījumu luminescences spektrā. Jāatzīmē, ka Dy³⁺ luminescences intensitāte pie istabas temperatūras ir vairāk kā divreiz lielāka, kā pie 10 K temperatūras, norādot, ka pie 10 K tikai daļa no ar rentgena starojumu ģenerēto elektronu un caurumu rekombinē uz Dy³⁺. Var pieņemt, ka pārējā lādiņnesēju daļa lokalizējas uz defektiem. Lai pārbaudītu šo pieņēmumu, tika veikti termiski stimulētās luminescences mērījumi (Attēls 3.6).

SrAl₂O₄:Dy paraugu ierosināja ar rentgena starojumu 20 minūtes. Pēc tam paraugu sildīja un reģistrēja TSL līkni. TSL līknē novērojami trīs maksimumi pie 110 K, 270 K un 532 K.



Attēls 3.6. SrAl₂O₄:Dy parauga termiski stimulētās luminiscences līkne.

Visos TSL maksimumos luminiscences spektri sakrīt ar tiem, kas reģistrēti paraugu ierosinot ar rentgenstariem pie 10 K (Attēls 3.5), tātad TSL mērījumā ir novērojamas tikai Dy³⁺ luminiscences joslas, bez piesuma no kāda cita jona emisijas. TSL līknē mērījuma zemo temperatūru daļā novērojama pakāpeniska Dy³⁺ emisijas intensitātes samazināšanās 10 – 60 K apgabalā. Šī samazinājuma cēlonis varētu būt vai nu TSL maksimums pie ļoti zemas temperatūras, vai arī ierosināta Dy³⁺ rašanās kādā citā veidā. Tādēļ tika reģistrētas luminiscences dzišanas kinētikas pie nemainīgas 10 K temperatūras tādā laika intervālā, kas nepieciešams, lai TSL mērījumā paraugs uzsiltu no 10 līdz 60 K. Luminiscences intensitātes samazināšanās laika atkarības abos eksperimentos – TSL (no 10 K līdz 60 K) un dzišanas kinētikas mērījumā – sakrīt, tādēļ varam apgalvot, ka novērojamā intensitātes samazināšanās nav termiski stimulēta procesa rezultāts, jo TSL gadījumā luminiscences intensitātes samazināšanās būtu straujāka nekā tā ir tajā pašā laika intervālā pie 10 K. Tas ir pierādījums, ka zemo temperatūru apgabalā nepastāv vēl viens TSL maksimums. Tādēļ var spriest, ka seklu ķērājcentru, kas varētu atbrīvot lādiņus 10 – 60 K apgabalā, materiālā nav [27]. Ir ļoti svarīgi norādīt uz šo zemo temperatūru pīķu neesamību TSL mērījumā. Tas ļauj izdarīt secinājumu, ka pēcspīdēšanu zemo temperatūru apgabalā izraisa ierosinātu Dy³⁺ luminiscences centru rašanās elektrona tunelēšanas rezultātā. Līdzīga pēcspīdēšana pie 10 K, kur redzama Eu²⁺ luminiscence, novērojama arī SrAl₂O₄:Eu,Dy materiālā, norādot uz līdzību notiekošajos procesos.

Termiski stimulētās luminiscences līknes, ja salīdzina SrAl₂O₄:Eu,Dy un SrAl₂O₄:Dy paraugus, kā jau iepriekš sagaidāms, atšķiras viena no otras, bet ir

dažas līdzības, uz ko vērts norādīt (skat. Attēls 3.2. un Attēls 3.6.). TSL maksimums 100-150 K apgabalā tika novērots gan $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu,Dy}$, gan $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Dy}$, kā arī neaktivēta materiāla TSL līknē, tādēļ to var skaidrot ar pašvielas defektu radītiem ķērājcentriem.

Ir pieņemts, ka ierosināta Eu^{2+} centra rašanās notiek Eu^{3+} rekombinācijas ar elektronu rezultātā [17]. Tāpēc termiski stimulētās luminiscences maksimumi rodas elektroniem atbrīvojoties no ķērājcentriem. Varam izdarīt secinājumu, ka ierosināti Dy^{3+} centri TSL eksperimenta laikā var tikt radīti Dy^{4+} rekombinācijas ar elektroniem dēļ. Elektroni ir tikuši lokalizēti uz pašvielas defektiem; iespējams – uz skābekļa deformētos AlO_4 tetraedros [28]. Šie tetraedri varētu tikt deformēti retzemju jonu iebūvēšanās rezultātā un būt nedaudz atšķirīgi Eu^{2+} un Dy^{3+} gadījumā. Šī atšķirība būtu atbildīga par nelielo TSL maksimuma temperatūras nobīdi, kura redzama salīdzinot $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu,Dy}$ un $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Dy}$ TSL līknes.

Elektrona tunelēšanai nepieciešamie nosacījumi ir šādi: (I) elektrona viļņa funkcijām tā sākotnējā un beigu stāvoklī jāpārklājas; (II) elektrona enerģijai sākotnējā un beigu stāvoklī jābūt vienādai. Eksperimenti un to analīze ir devusi apstiprinājumu, ka elektronu ķērājcentri ir novietoti tuvu Eu^{3+} [20] un Dy^{4+} [28]. Tas liek domāt, ka viļņu funkciju pārklāšanās ir iespējama, un tā padara elektrona tunelēšanas varbūtību vērā ņemamu. Noteiktie enerģijas līmeņi Eu un Dy joniem SrAl_2O_4 materiālā ir atšķirīgi [16,17], tāpēc varētu būt, ka atšķirīgi ir arī ķērājcentru dziļumi. No otras puses, šķiet, ka sākotnēji gan Eu , gan Dy SrAl_2O_4 materiālā iebūvējas ar lādiņa stāvokli $3+$ un termiskā apstrāde reducējošā atmosfērā noved pie Eu^{2+} veidošanās, bet neizraisa Dy^{3+} reducēšanos. Sākotnējā Eu^{3+} un Dy^{3+} iebūvēšanās SrAl_2O_4 prasa lādiņa kompensāciju ar pašvielas defektiem, un, ņemot vērā, ka sākumā abiem aktivatoriem lādiņa stāvoklis ir vienāds, tie varētu izraisīt vienādu pašvielas defektu rašanos. Elektronu ķērājcentri – deformētie AlO_4 tetraedri ir līdzīgi, bet ne identiski, pateicoties dažādajiem Eu^{3+} un Dy^{4+} jonu izmēriem un dažādi novietotajiem saķerto elektronu enerģijas līmeņiem. Galvenā problēma elektronu tunelēšanai ir enerģijas līmeņu izvietojums elektronu ķērājcentriem un luminiscences centra ierosinātajam stāvoklim. Var ievērot, ka Eu^{2+} ierosmes spektrs ir salikta, plata josla apgabalā no 2.76 eV līdz pat 4.96 eV (450 nm – 250 nm). Augsto frekvenču daļa šai joslai ir pateicoties lādiņu pārnesei no skābekļa uz Eu , savukārt zemo frekvenču daļu nosaka 4f un 5d stāvokļi Eu jonam, un tādējādi, saskaņā ar ab initio aprēķiniem, divām dažādām katjona iebūvēšanās pozīcijām [4,29] ir liels skaits ar savstarpēji tuvu novietotiem enerģijas līmeņiem ~ 1 eV intervālā. Eu^{3+} aktivēta YAG izpēte parādīja, ka eksistē 7 enerģijas līmeņi 3.024 – 3.815 eV intervālā (intervāls 0.79 eV) [24,30]. Tas liek domāt, ka SrAl_2O_4 materiālā varētu pastāvēt arī līdzīgi, tuvu novietoti Dy līmeņi. Tādēļ, ja elektrona, kas lokalizēts ķērājcentrā, enerģija ir minēto Eu un Dy jonu enerģijas līmeņu apgabalā, tunelēšanas varbūtība ir vērā ņemama.

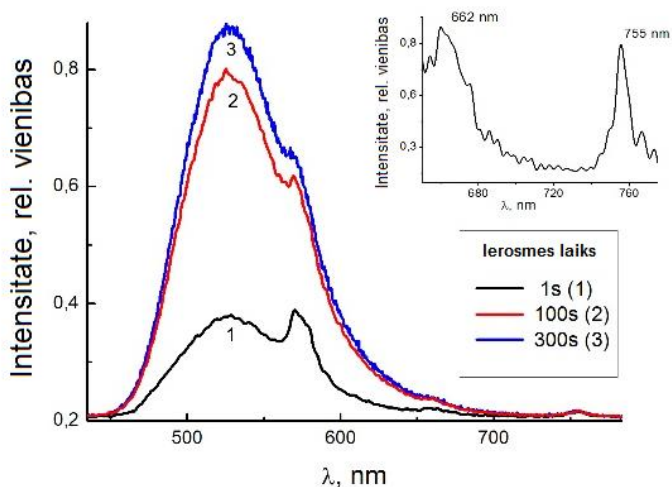
Augstāk izklāstītais ved pie secinājuma, ka SrAl_2O_4 : Dy pēcspīdēšanas spektrā novērojamās luminiscences joslas pie 457 nm, 526 nm un ~ 572 nm, kā arī 520 nm josla SrAl_2O_4 :Eu,Dy materiālam pie 10 K temperatūras rodas no ierosinātu Eu^{2+} un Dy^{3+} centru atgriešanās pamatstāvoklī. Minētie ierosinātie stāvokļi radušies, elektronam tunelējot no elektronu ķērājcentra uz Eu^{3+} and Dy^{4+} joniem [20].

Vēl viens atklājums, kas radies, pētot SrAl_2O_4 :Dy emisijas spektru pie 10 K temperatūras, ir šī materiāla pēcspīdēšana ar maksimumu pie 576 nm (intensīvākā Dy^{3+} luminiscences josla). Pēcspīdēšanas intensitāte, kā arī dzišanas kinētika ir atkarīga no ierosmes laika.

Luminiscences kinētiku atkarība no ierosmes laika ir papildus pierādījums, ka materiālā ierosmes laikā notiek lokalizēto lādiņnesēju uzkrāšanās. TSL un pēcspīdēšanas spektri ir spēcīgi pierādījumi, ka rentgenstaru ierosmē Dy^{3+} jons maina savu lādiņa stāvokli. Tomēr, kā aprakstīts [14], veiktais pētījums par iespējamiem Dy lādiņa stāvokļiem SrAl_2O_4 materiālam, minētās publikācijas [14] autoram lika uzskatīt, ka Dy^{4+} un Dy^{2+} SrAl_2O_4 materiālā pastāvēt nevar. Jāatzīmē, ka veiktā analīze balstīta uz vairākiem pieņēmumiem, kuri nav pārbaudīti eksperimentos. Jānorāda arī, ka ar rentgenstariem ierosināta SrAl_2O_4 :Eu,Dy izpētē pie 120 K [14] ir novērotas tikai Eu^{2+} lādiņa stāvokļa izmaiņas, bet nav novērotas nekādas Dy^{3+} lādiņa stāvokļa izmaiņas. Kopumā literatūrā ir diezgan daudz diskutēts par šo jautājumu – vai ir iespējama Dy^{4+} un Dy^{2+} eksistence stroncija aluminātos, un šobrīd promocijas darba autora veikto eksperimentu rezultāti ļauj stingri pierādīt, ka elektroni ir lokalizēti uz kāda ķērājcentra, kas nav Dy un rentgenstaru ierosme maina Dy^{3+} lādiņa stāvokli uz Dy^{4+} .

3.5. Rentgenstaru ierosinātas SrAl_2O_4 :Eu,Dy luminiscences atkarība no ierosmes ilguma

Reģistrēti rentgenstaru ierosināti SrAl_2O_4 :Eu,Dy luminiscences spektri un spektri termiski stimulētās luminiscences mērījuma laikā, kā arī pēcspīdēšanas spektri. Rentgenstaru ierosināti SrAl_2O_4 :Eu,Dy luminiscences spektri istabas temperatūrā pēc dažādiem ierosmes laikiem redzami Attēlā 3.7. Spektros redzama intensīvā Eu^{2+} luminiscences josla ar maksimumu pie 526 nm, un trīs Dy^{3+} luminiscences joslas, kam maksimumi ir pie 576 nm, 664 nm un 754 nm. Dy^{3+} josla ar maksimumu pie 483 nm nav izšķirama, jo tā pārklājas ar plato un intensīvo Eu^{2+} luminiscences joslu. Spektra formas izmaiņas varētu notikt pateicoties pakāpeniskai ķērājcentru aizpildīšanai. Tika reģistrēta luminiscences intensitātes atkarība no ierosmes laika pie dažādām ierosinošā rentgenstarojuma intensitātēm. Novērots, ka Eu^{2+} luminiscences intensitātes piesātinājums ir nobīdīts attiecībā pret ierosmes sākumu.



Attēls 3.7. Luminiscences spektri SrAl₂O₄:Eu,Dy materiālam dažādos ierosmes laikos istabas temperatūrā. Mazākajā grafikā – 630 – 800 nm apgabals palielinājumā

Attēlā 3.7. redzamo luminiscences spektru analīze ļauj novērtēt Dy³⁺ luminiscences intensitātes izmaiņu ierosmes laikā un tā ir pretēja Eu²⁺ luminiscences izmaiņām. Iemesls šādām izmaiņām nav skaidrs un papildus eksperimenti ir nepieciešami to skaidrošanai. Tomēr rezultāti ir pierādījums tam, ka ķērājcentru aizpildīšanās ietekmē Dy³⁺ ierosināšanu, iespējams, ka šie elektronu ķērājcentri varētu būt saistīti ar Dy [28].

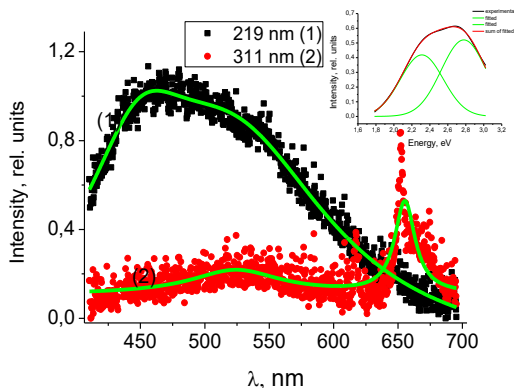
3.6. Neaktivēta SrAl₂O₄ luminiscence

Neaktivēta SrAl₂O₄ materiāla luminiscences spektri reģistrēti pie dažādām temperatūrām. Attēlā 3.8. redzami fotoluminiscences spektri neaktivētam paraugam pie diviem dažādiem ierosināšanas viļņu garumiem (219 nm un 311 nm) pie 10 K temperatūras. Lai gan novērotā luminiscence nav intensīva, tomēr ar 219 nm ierosinātā luminiscencē var skaidri izšķirt platu, asimetriskas formas joslu, kuru var sadalīt divās joslās ar maksimumu pie fotonu enerģijām 2.32 eV un 2.8 eV (534 un 442 nm) un šauru emisijas joslu pie 652 nm, ierosinot luminiscenci ar 311 nm starojumu. Šī šaurā emisijas josla, visticamāk, ir Mn⁴⁺ luminiscence, pamatojoties uz [31] pieejamo aprakstu, ka pārejas metālu joni SrAl₂O₄ polimorfos ir atbildīgi par šaurām emisijas joslām 652-657 nm reģionā un Mn ir zināms kā piemaisījums alumīnijā. Kā tas ir minēts [31], ļoti nelieli

daudzumi pārejas metālu ir klātesoši pat tādos stroncija aluminātos, kas sintezēti no ļoti augstas tīrības pakāpes izejvielām.

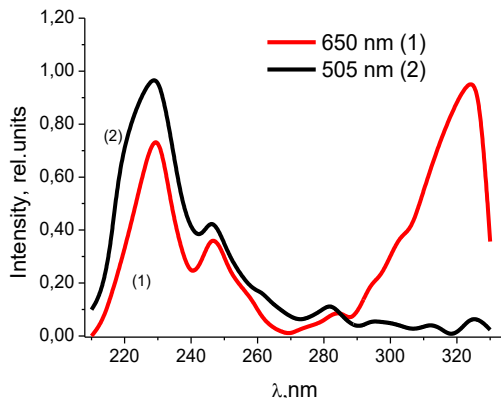
Meklējot cēloni luminiscences joslām ar maksimumiem pie 534 nm un 442 nm, apskatīta pieejamā informācija par defektu luminiscenci Al_2O_3 . F – centru luminiscence tīrā α - Al_2O_3 ir novērojama pie ~ 440 nm (2.8 eV) [32], savukārt F_2 – centru luminiscence ir novērojama pie 517 nm (2.4 eV) [33]. Ir svarīgi ievērot, ka F_2 – centru luminiscences pozīcija ir ļoti tuva gan α - Al_2O_3 , gan γ - Al_2O_3 , uztrādot vāju struktūras ietekmi. Al_2O_3 novērojamās F- un F_2 – centru luminiscences joslu pozīcijas spektrā (440 nm un 517 nm) ir ļoti tuvas to luminiscences joslu pozīcijām, kuras novērotas SrAl_2O_4 materiālā (442 nm un 534 nm). Pastāv ļoti liela varbūtība, ka SrAl_2O_4 materiālā arī varētu pastāvēt šie defekti un par novērojamajām luminiscences joslām pie 442 nm un 534 nm varētu būt atbildīga F – centru and F_2 – centru luminiscence.

Fotoluminiscences intensitāte neaktivētam materiālam pie istabas temperatūras ir zema un pieejamais aprīkojums nav gana jutīgs, lai neaktivēta materiāla fotoluminiscenci.



Attēls 3.8. Fotoluminiscences spektrs neaktivētam SrAl_2O_4 10 K temperatūrā pie dažādiem ierosinošās gaismas viļņa garumiem. Mazākajā grafikā – luminiscences spektra ar 219 nm ierosmi dalījums divos maksimumos

Fotoluminiscences ierosmes spektros (Attēls 3.9.) novērojamas ierosmes enerģijas 3.8 – 5.9 eV apgabalā (~ 330 – 210 nm).



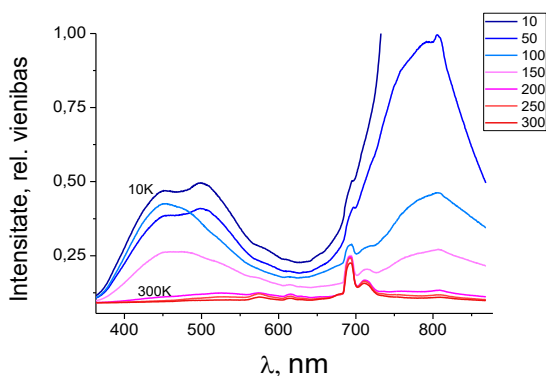
Attēls 3.9. Fotoluminiscences ierosmes spektri neaktivēta SrAl₂O₄ divām luminiscences joslām

Šīs ierosmes fotonu enerģijas ir krietni mazākas par SrAl₂O₄ aizliegtās zonas platumu. SrAl₂O₄ aizliegtā zona ir apmēram 6.5 eV [6], kas nozīmē, ka, ierosinot ar lāzera starojumu, nenotiek tieša pāreju zona – zona ierosināšana. Tas norāda, ka aizliegtajā zonā pastāv kādi defektu līmeņi.

Šaurās 652 nm emisijas joslas luminiscences ierosmes maksimums tuvu pie 325 nm varētu būt saistīts ar Mn⁴⁺ ierosmi [31]. Divi ierosmes maksimumi pie ~230 nm un ~246 nm ir zināmi platajai 500 nm luminiscences joslai un šaurajai 652 nm joslai. Ņemot vērā, ka F⁻ centri varētu būt atbildīgi par platās joslas emisiju un Mn⁴⁺ - par šauro joslu pie 652 nm, tās pašas ierosmes joslas abiem maksimumiem izslēdz tiešu šo centru ierosināšanu, var uzskatīt, ka ierosme saistīta ar enerģijas pārnesei. Tāpēc izvirzīta šāda hipotēze – ierosmes pirmais solis varētu būt lādiņu pārnese no skābekļa uz F⁻ vai F₂⁻ centru (ierosmes josla ar maksimumu pie ~229 nm), līdzīgi kā procesu α-Al₂O₃ aprakstījis Surdo [32]. Otra ierosmes josla ar maksimumu pie ~246 nm varētu būt līdzīgas izcelsmes, jo gan F⁻, gan F₂⁻ centri varētu būt iesaistīti procesā. Solis, kurā enerģija tiek pārnesta uz Mn⁴⁺, prasa papildus izpēti.

Tātad, fotoluminiscences un ierosmes spektri neaktivētam SrAl₂O₄ materiālam uzrāda pašvielas defektu un gadījuma piemaisījuma metālu luminiscenci. Jānorāda, ka F⁻ veida centri var darboties elektronu ķērājcentri, taču nevar izslēgt iespēju, ka F⁻ cetra sadarbība ar caurumu var novest pie F⁺ centru rašanās. Tiek izvirzīta hipotēze, ka pašvielas defektu klātbūtne ar retzemju joniem aktivētā materiālā, tāpat kā Eu³⁺ iebūvēšanās un sekojošā redukcija uz Eu²⁺ ir stipri atkarīga no F⁻ veida centru klātbūtnes.

Neaktivēta SrAl_2O_4 ierosināšanas ar 219 nm un 311 nm rezultātā novēro atšķirīgus luminiscences spektrus (Attēls 3.9.). Galvenās atšķirības ir spektru garāko viļņa garumu apgabalā un luminiscences intensitātē. Savukārt, ja salīdzina ar rentgenstaru ierosinātu luminiscences spektru un fotoluminiscences spektru, tad pie 10 K temperatūras rentgenstaru ierosināta luminiscence ir daudz intensīvāka kā fotoluminiscence. Rentgenstaru ierosinātus luminiscences spektrus arī bija iespējams reģistrēt arī pie augstākām temperatūrām, tādēļ reģistrēti vairāki spektri pie dažādām temperatūrām (Attēls 3.10.). Rentgenstaru ierosinātā luminiscences spektrā ir skaidri novērojami maksimumi pie 440 un 510 nm (līdzīgi kā fotoluminiscences spektra maksimumi pie 266 nm ierosmes). Šo luminiscences joslu intensitātes samazinās, palielinot temperatūru, pateicoties termiskajai dzēšanai. Plata un intensīva luminiscences josla novērota 650 nm – 900 nm apgabalā, josla tiek dzēsta temperatūrās virs 150 K, un virs 150 K kļūst redzama šaura josla ar maksimumu pie 692 nm un vēl papildus josla ar maksimumu pie 713 nm. Literatūrā ir aprakstītas relatīvi šauras Cr^{3+} luminiscences joslas 650 – 850 nm apgabalā dažādiem aluminātiem, kā arī Al_2O_3 . Tāpēc rentgenstaru ierosinātās šaurās luminiscences joslas pie 692 nm un 713 nm identificētas kā spina aizliegtā ${}^2\text{E} - {}^4\text{A}_2$ pāreja Cr^{3+} . Pie zemām temperatūrām šīs šaurās joslas stipri pārklājas ar intensīvāko 790 nm joslu. Cr parasti ir atrodams kopā ar alumīniju, tāpēc Cr var iebūvēties SrAl_2O_4 materiālā no $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, ko izmanto kā izejmateriālu alumināta sintēzē.



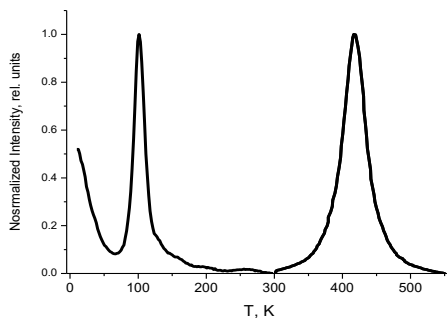
Attēls 3.10. Ar rentgenstariem ierosināta neaktivēta SrAl_2O_4 luminiscence pie dažādām temperatūrām (10-300 K).

Arī 790 nm joslu var identificēt kā Cr luminiscenci un šī identifikācija saistīta ar to, ka sārmezemju aluminātu kristālos Cr^{3+} jons iebūvējas divās ļoti atšķirīgās

kristalogrāfiskās pozīcijās, Cr^{3+} jons var aizvietot Sr^{2+} [34], bet tas var iebūvēties arī Al^{3+} vietā, jo jonu rādiusi ir diezgan tuvi.

Līdz ar to eksperimentos iegūtie rezultāti apstiprina neaktivētā SrAl_2O_4 pašvielas defektu klātbūtni, kas ir atbildīgi par pārklājošajām joslām $\sim 350 - 600$ nm apgabālā rentgenstaru ierosinātas luminiscences spektrā, kā arī pārejas metālu klātbūtni neaktivētā SrAl_2O_4 .

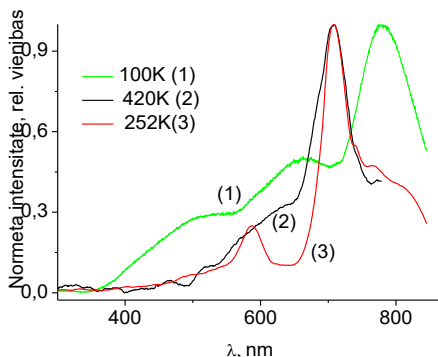
Ņemot vērā, ka rentgenstaru ierosinātā neaktivētā SrAl_2O_4 materiālā tika radīti elektronu – caurumu pāri, kas varētu būt tikuši lokalizēti uz defektiem, veikts termiski stimulētās luminiscences mērījums. TSL līkne uzrāda labi izšķiramu maksimumu pie 100 K, kas parādās arī $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu,Dy}$ un $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Dy}$ materiālos, lai gan tas ir nobīdīts uz 140 K $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu,Dy}$ gadījumā. Šo maksimumu, kā jau iepriekš minēts, varētu identificēt kā elektronu atbrīvošanos no pašvielas defektiem. Mazākas intensitātes maksimums novērojams ~ 260 K, tajā pat temperatūrā maksimums atrodams arī ar retzemju joniem aktivētā materiālā [27]. Trešais labi izšķiramais maksimums ir virs istabas temperatūras apmēram pie 400 K. Arī šo maksimumu var novērot aktivētajos materiālos [27], lai gan aktivatoru pievienošana nobīda šī maksimuma pozīciju uz zemākām temperatūrām. Ņemot vērā, ka TSL maksimumi novēroti pie līdzīgām temperatūrām gan ar retzemju joniem aktivētā, gan neaktivētā materiālā, var secināt, ka defekti, kas darbojas kā lādiņnesēju ķērājcentri, lai nodrošinātu ilgo pēcspīdēšanu $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu,Dy}$ materiālā, ir pašvielas defekti, kuri var būt novietojušies netālu no aktivatora, bet ne tieši aktivatora joni. Materiāla koaktivācija ar disproziju nobīda TSL maksimumu pie 400 K uz zemāku temperatūru pusi [27], norādot, ka pašvielas defektus varētu ietekmēt aktivatora vai pārejas metālu piemaisījumu joni.



Attēls 3.11. TSL mērījums neaktivētam SrAl_2O_4 pie 790 nm (divi mērījumi: 10-300 K un 300-700 K)

Attēlā 3.11. ir redzams, ka arī Cr^{3+} luminiscences 790 nm maksimumam ir novērojama pēcspīdēšana. Iepriekš jau ir apspriests, ka SrAl_2O_4 materiālā notiek

tuneluminiscences procesi, un arī Cr^{3+} pēcspīdēšana varētu būt saistīta ar ierosinātu Cr^{3+} stāvokļu rašanos ar elektronu tunelēšanas palīdzību [19].



Attēls 3.12. Luminiscences spektri neaktivētam SrAl_2O_4 TSL mērījuma laikā pie 100, 252 and 420 K temperatūrām.

Attēlā 3.12. redzami luminiscences spektri TSL līknes maksimumos – pie 100, 252 un 420K temperatūrām. Novērojams, ka tie ir atšķirīgi, bet visi ir izskaidrojami ar Cr un pašvielas defektu luminiscenci. Spektrā, kas reģistrēts pie 100 K, redzamas trīs platas luminiscences joslas ar maksimumiem pie 780 nm, 660 nm un apmēram 500 nm. Garāko viļņa garumu josla ir Cr^{3+} spina atļautā ${}^4\text{T}_2 - {}^4\text{A}_2$ pāreja, josla pie ~ 660 nm varētu rasties dēļ $\text{Cr}^{3+} {}^4\text{T}_2 - {}^4\text{A}_1$ pārejas, lai gan nevaram izslēgt arī citus iespējamus skaidrojumus. Luminiscences josla ar maksimumu pie 500 nm šķiet salikta, bet, tā kā tā ļoti pārklājas ar 600 nm joslu, nebija iespējama laba šīs joslas dekonvolūcija, lai noteiktu tās iespējamās sastāvdaļas. Tomēr luminiscences josla ap 500 nm ir tajā pašā spektra apgalā, kā rentgenstaru ierosinātās F^- un F_2^- centru luminiscences joslas, varētu būt, ka 500 nm joslu iespējams identificēt kā F^- veida centru emisijas joslu. Šo apgalvojumu atbalsta tas, ka F^- centru luminiscence netika dzēsta pie 100 K.

TSL maksimumā pie 252 K arī dominē iepriekš minētās šaurās Cr^{3+} luminiscences joslas. 590 nm joslas izcelsme tomēr paliek neskaidra. Šaurās Cr^{3+} joslas TSL spektros virs 150 K ir dominējošas un šīs luminiscences cēlonis ir elektrona rekombinācija ar Cr^{4+} . Spektrs TSL maksimumā virs istabas temperatūras (420 K) ir līdzīgs spektram pie 252 K – ar Cr^{3+} emisiju kā dominējošo maksimumu.

Apkopojot iepriekš teikto – neaktivēta SrAl_2O_4 rentgenstaru ierosinātās luminiscences spektrālie mērījumi līdz pat istabas temperatūrai uzrāda skaidri izšķiramu luminiscenci. Neaktivēta SrAl_2O_4 luminiscences spektrs sastāv no divām galvenajām daļām – pārejas metālu piemaisījumu luminiscences (konkrētāk, Mn^{4+} un Cr^{3+} luminiscence), kā arī no pašvielas defektu (F^- centru

un F_2^- centru) luminiscences. Pastāv liela varbūtība, ka ar retzemju joniem aktivētā $SrAl_2O_4$ materiālā šie defekti arī ir un ir pamats uzskatīt, ka šo defektu klātbūtne stimulē Eu^{3+} jonu iebūvēšanos. TSL uzrāda divus izteiktus maksimumus – vienu pie apmēram 100 K, kas rodas no $SrAl_2O_4$ pašvielas defektiem, un šis maksimums pastāv arī aktivētos materiālos, kā arī otru maksimumu virs istabas temperatūras ~ 420 K, ko varētu identificēt kā radušos no defektiem, kas ir iespaidoti ar piemaisījumu jonu klātbūtni. Arī šis maksimums pastāv aktivētos materiālos, bet tā pozīcija ir atkarīga no izmantotā aktivatora.

4. Secinājumi

Darbā ir veikta $SrAl_2O_4$, $SrAl_2O_4:Dy$ un $SrAl_2O_4:Eu,Dy$ fotoluminiscences un rentgenstaru ierosinātas luminiscences izpēte pie dažādām temperatūrām. Iegūto rezultātu analīze ir ļāvusi nonākt pie šādiem secinājumiem:

1. Luminiscences spektri $SrAl_2O_4:Eu,Dy$ pie ierosmes istabas temperatūrā, 90 K and 10 K pēc normēšanas ir praktiski vienādi – tas norāda, ka luminiscences centrs un tā apkārtnē saglabājas tādi pat visās apskatītajās temperatūrās.

2. TSL pīķu neesamība $SrAl_2O_4:Eu,Dy$ materiālā 10 – 50 K temperatūrās ir spēcīgs pierādījums, ka elektroni un caurumi ir lokalizēti ķērājcentros un ka novērotā luminiscences pēcspīdēšana šajā temperatūru apgabalā rodas no ierosinātu centru izveidošanās tunelprocesa. Šis process ir dominējošs zemo temperatūru apgabalā.

3. Termiski atbrīvotu lādiņnesēju migrācija atbild par Eu^{2+} rašanos augstākās temperatūrās, bet pastāv iespēja, ka elektrona tunelēšana uz luminiscences centru ir pēdējais procesa solis arī pie augstākām temperatūrām. Tādējādi tiek piedāvāta iespējamā luminiscences procesa norises shēma: lādiņnesēji šajā materiālā ir elektroni un pie zemām temperatūrām, piemēram, 90 K, elektronu tunelēšana ir galvenais process, kas iesaistās Eu^{2+} ierosināta centra radīšanā. Savukārt pie augstākām temperatūrām iespējama elektronu termiska atbrīvošana no elektronu ķērājcentriem. Termiski atbrīvotie elektroni migrē pa vadītspējas zonu, no kuras tie var vairākkārt tikt saķerti ķērājcentros un atkal no tiem atbrīvoti. Pēdējais elektrona migrācijas solis varētu būt vai nu tieša elektrona nokļūšana uz Eu^{3+} , vai arī tā nokļūšana uz dziļāka ķērājcentra, kas ir saistīts ar Eu^{3+} , un tunelēšana uz Eu^{3+} , izveidojot Eu^{2+} ierosinātu stāvokli Novērojamo luminiscenci izraisa elektrona atgriešanās pamatstāvoklī.

4. Līniju grupas, kas redzamas rentgenstaru ierosinātas luminiscences spektrā $SrAl_2O_4:Eu,Dy$ materiālā kopā ar Eu^{2+} plato luminiscences joslu, ir identificētas kā Dy^{3+} luminiscence.

5. Gan Eu^{2+} , gan Dy^{3+} luminiscences joslas ir novērotas pēcspīdēšanas spektrā un TSL mērījumu laikā. Balstoties uz TSL un dzišanas kinētiku mērījumiem

secināts, ka, materiālu ierosinot ar rentgenstariem, Eu^{2+} un Dy^{3+} darbojas kā caurumu ķērājcentri, un Eu^{3+} , tāpat arī Dy^{4+} tiek uzkrāti. Elektronu ķērājcentri ir novietoti relatīvi pret Eu^{3+} un Dy^{4+} tā, ka elektronu tunelēšanas varbūtība ir vērā nemama.

6. Dzišanas kinētikas, TSL mērījumi un luminiscences intensitātes pakāpenisks pieaugums ierosmes laikā norāda, ka elektronu tunelēšana notiek gan $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu,Dy}$, gan $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Dy}$, un pēcspīdēšana 10 K temperatūrā rodas no ierosinātu Eu^{2+} un Dy^{3+} centru, kas radīti elektronu tunelēšanā no ķērājcentra uz Eu^{3+} un Dy^{4+} joniem, atgriešanās pamatstāvoklī.

7. Neaktivēts SrAl_2O_4 materiāls uzrāda skaidri izšķiramu rentgenstaru ierosinātu luminiscenci temperatūrās līdz istabas temperatūrai. Neaktivēta SrAl_2O_4 luminiscence sastāv no divām galvenām daļām – piejaukumu metālu, konkrēti, Cr^{3+} un Mn^{4+} , luminiscences, kā arī no pašvielas defektu (F^- centru un F_2^- centru) luminiscences. Intensitātes F^- centru luminiscences joslām pie istabas temperatūras ir zemas, pateicoties daļējai luminiscences dzēšanai, tādēļ dominē Cr^{3+} luminiscences joslas. Pastāv liela iespējamība, ka šie defekti, kas eksistē neaktivētā SrAl_2O_4 materiālā, varētu pastāvēt arī ar retzemju elementiem aktivētā materiālā un ir pamats uzskatīt, ka šo defektu klātbūtne stimulē Eu^{3+} jonu iebūvēšanos.

8. TSL mērījumi uzrāda divus galvenos maksimumus. Viens ir pie ~ 100 K, kas rodas no pašvielas defektiem SrAl_2O_4 kristālā. Šis maksimums, lai gan nobīdīts, bet ir arī aktivētajos materiālos, tāpat kā otrs maksimums virs istabas temperatūras ~ 420 K, kas varētu rasties no defektiem, ko ietekmējuši piemaisījumu joni. Arī šis maksimums pastāv aktivētajos materiālos, un tā pozīcija ir atkarīga no piejaukumvielām.

5. Tēzes

1. Ierosināti Eu^{2+} luminiscences centri $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu,Dy}$ materiālā var tikt radīti, elektronam tunelējot no ķērājcentra uz Eu^{3+} . Tas ļauj pilnveidot literatūrā pieejamajos ilgās pēcspīdēšanas modeļus.

Jaunais piedāvājums ir sekojošs: termiski no ķērājcentriem atbrīvoti elektroni var tikt vairākkārtīgi saķerti un atbrīvoti. Elektrons vai nu tieši nokļūst uz Eu^{3+} , vai arī nokļūst uz dziļāka ķērājcentra, kas ir saistīts ar Eu^{3+} , un tunelē uz to, izveidojot Eu^{2+} ierosinātu stāvokli. Novērojamo luminiscenci izraisa ierosinātā Eu^{2+} centra pāreja pamatstāvoklī.

2. Rentgenstaru ierosmes laikā Eu^{2+} un Dy^{3+} darbojas kā caurumu ķērājcentri, un Eu^{3+} kā arī Dy^{4+} tiek uzkrāti. Elektronu ķērājcentri ir novietoti relatīvi pret Eu^{3+} un Dy^{4+} tā, ka elektronu tunelēšanas varbūtība ir vērā nemama.

Pēcspīdēšana pie 10 K rodas no ierosinātiem Eu^{2+} un Dy^{3+} centriem, kas radušies, elektronam tunelējot no lādiņnesēja ķērājcentra uz Eu^{3+} un Dy^{4+} joniem.

3. Neaktivēts SrAl_2O_4 materiāls, ierosinot to ar rentgenstariem, uzrāda skaidri izšķiramu luminiscenci temperatūrās no 10 K līdz pat istabas temperatūrai. Neaktivēta SrAl_2O_4 luminiscence sastāv no divām galvenām daļām – piejaukumu metālu, konkrēti, Cr^{3+} un Mn^{4+} , luminiscences, kā arī no pašvielas defektu (F- centru un F_2^- centru) luminiscences.

Eksperimentālie dati un zinātniekie pierādījumi 1. tēzei ir publicēti [20].

Eksperimentālie dati un zinātniekie pierādījumi 2. tēzei ir publicēti [27].

Eksperimentālie dati un zinātniekie pierādījumi 3. tēzei ir publicēti [19].

6. Konferenču un publikāciju saraksts

6.1. Publikācijas hronoloģiskā kārtībā

- **Vitola V.**, Millers D., Smits K., Bite I., Zolotarjovs A. The search for defects in undoped SrAl_2O_4 material, *Optical Materials* 87 (2019), 48-52.

- Bite I., Krieke G., Zolotarjovs A., Laganovska K., **Liepina V.**, Smits K., Grigorjeva L., Millers D., Skuja L. Novel Method of Phosphorescent Strontium Aluminate Coating Preparation on Aluminium, *Materials and Design* 160 (2018), 794 – 802 .

- **Liepina V.**, Millers D., Smits K., Zolotarjovs A. X-ray excited luminescence of $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu,Dy}$ at low temperatures, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 115 (2018), 381-385.

- **Liepina V.**, Millers D., Smits K. Tunneling luminescence in long lasting afterglow of $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu,Dy}$, *Journal of Luminescence*, 185 (2017).

- **Liepina V.**, Smits K., Millers D., Grigorjeva L., Monty C. The luminescent properties of persistent strontium aluminate phosphor prepared by solar induced solid state synthesis, *IOP Conference Series Materials Science and Engineering* (2012).

6.2. Starptautiskas konferences hronoloģiskā kārtībā

- Search for defects in $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu,Dy}$ material, Vitola Virginija, Millers D, Smits K, Zolotarjovs A, Bite I, *International Conference Functional materials and nanotechnologies*, 2018, October 2 -5, Riga, Latvia.

- X-ray excited luminescence of $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu,Dy}$ at low temperatures, Vitola Virginija, Millers D, Smits K, Zolotarjovs A, *7th International workshop on Photoluminescence in Rare Earths: Photonic Materials and Devices*, 2017, November 30 – December 2, Rome, Italia (oral presentation).

- Low temperature luminescence studies in $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu,Dy}$, Vitola Virginija, Millers D, Smits K, Zolotarjovs A, Functional Materials and nanotechnologies 2017, April 24 – 27, Tartu, Estonia (oral presentation).
- Tunnelling luminescence studies in $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu,Dy}$, Vitola Virginija, Millers D, Smits K, Zolotarjovs A, International Young Scientists Conference Developments in Optics and Communications 2017, April 6 - 7, Riga, Latvia.
- The luminescent properties of persistent strontium aluminate phosphor prepared by solar induced solid state synthesis, Liepina Virginija, K.Smits, L.Grigorjeva, D.Millers, C. Monty, International Conference Functional Materials and nanotechnologies 2012, April 17 - 20, Riga, Latvia.

Atsauces

- [1] H. Hoppe, Recent developments in the field of inorganic phosphors, *Angew. Chemie - Int.* 48 (2009) 3572–3582. doi:10.1002/anie.200804005.
- [2] M. Sun, Z. Li, C. Liu, H. Fu, J. Shen, and H. Zhang, “Persistent luminescent nanoparticles for super-long time in vivo and in situ imaging with repeatable excitation,” *J. Lumin.*, vol. 145 (2013), 838–842. doi: 10.1016/j.jlumin.2013.08.070
- [3] Y. Chang, J. Hsiang, M. Liang “Phase Evolution During Formation of SrAl₂O₄ from SrCO₃ and α -Al₂O₃/AlOOH” *Journal of the American Ceramic Society*, 90, 9 (2007), 2759–2765. doi:10.1111/j.1551-2916.2007.01831.x
- [4] M.Nazarov, M.G.Brik, D.Spasky, B.Tsukerblate, A.Nor Nazida, M.N.Ahmad-Fauzi “Structural and electronic properties of SrAl₂O₄:Eu²⁺ from density functional theory calculations”, *Journal of Alloys and Compounds*, 573, 6-10 (2013), doi: 10.1016/j.jallcom.2013.04.004
- [5] F. Clabau, X. Rocquefelte, S. Jobic, P. Deniard, M.-H. Whangbo, A. Garcia, T. Le Mercier “Mechanism of Phosphorescence Appropriate for the Long-Lasting Phosphors Eu²⁺-Doped SrAl₂O₄ with Codopants Dy³⁺ and B³⁺,” *Chem. Mater.* 17 (2005) 3904–3912. doi: 10.1021/cm050763r
- [6] J. Holsa, T. Laamanen, M. Lastusaari, J. Niittykoski, P. Novak, “Electronic structure of the SrAl₂O₄:Eu²⁺ persistent luminescence material”, *J Rare Earth*, 27 (2009), 550-554. doi: 10.1016/S1002-0721(08)60286-0
- [7] C. dos S. Bezerra, A. B. Andrade, P. J. R. Montes, M. V. do S. Rezende, and M. E. G. Valerio, “The effects of cooling rate on the structure and luminescent properties of undoped and doped SrAl₂O₄ phosphors,” *Opt. Mater. (Amst.)*, 72 (2017) 71–77. doi:10.1016/j.optmat.2017.05.044
- [8] H. Terraschke, M. Suta, M. Adlung, S. Mammadova, N. Musayeva, R. Jabbarov, M. Nazarov, C. Wickleder, “SrAl₂O₄:Eu²⁺, Dy³⁺ Nanosized Particles : Synthesis and Interpretation of Temperature-Dependent Optical Properties,” *J. Spectrosc.*, 2015 (2015). doi:10.1155/2015/541958
- [9] P. Yang, M.K Lu, C. F. Song, S. W. Liu, D. Xu, D. R. Yuan, X. F. Cheng “Preparation and tunable photoluminescence characteristics of Ni²⁺:SrAl₂O₄,” *Opt. Mater. (Amst.)*, 24 (2003), 575–580. doi: 10.1016/S0925-3467(03)00147-2
- [10] Y. William, S. Shionoya, H. Yamamoto, “Phosphor Handbook Second edition”, CRC Press (2007) 27-77, New York
- [11] K. Van den Eeckhout, P. F. Smet, D. Poelman, “Persistent Luminescence in Eu²⁺-Doped Compounds: A Review,” *Materials (Basel)*, vol. 3, 4 (2010), 2536–2566. doi:10.3390/ma3042536
- [12] T. Matsuzawa, “A New Long Phosphorescent Phosphor with High Brightness”, SrAl₂O₄:Eu²⁺, Dy³⁺, *J. Electrochem. Soc.* 143 (1996) 2670. doi:10.1149/1.1837067
- [13] E. Shafia, A. Aghaei, A. Davarpanah, M. Bodaghi, M. Tahriiri, S. H. Alavi, “Synthesis and Characterization of SrAl₂O₄:Eu²⁺, Dy³⁺ Nanocrystalline Phosphorescent Pigments” *Trans. Ind. Ceram. Soc.*, 70, 2 (2011) 71-77.
- [14] K. Korthout, K. Van den Eeckhout, J. Botterman, S. Nikitenko, D. Poelman, and P. Smet, “Luminescence and X-ray absorption measurements of persistent SrAl₂O₄:Eu,Dy powders: evidence for valence state changes,” *Phys. Rev. B* 84,8 (2011), 085140.

- [15] T. Aitasalo, J. Hölsä, H. Jungner, J.-C. Krupa, M. Lastusaari, J. Legendziewicz, “Effect of temperature on the luminescence processes of $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ ”, *Radiat. Meas.* 38 (2004) 727–730.
- [16] P. Dorenbos, “Mechanism of Persistent Luminescence in Eu^{2+} and Dy^{3+} Codoped Aluminate and Silicate Compounds,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 152, 7 (2005), H107. doi: 10.1149/1.1926652
- [17] F. Clabau, X. Rocquefelte, S. Jobic, P. Deniard, M.-H. Whangbo, A. Garcia, T. Le Mercier “Mechanism of Phosphorescence Appropriate for the Long-Lasting Phosphors Eu^{2+} -Doped SrAl_2O_4 with Codopants Dy^{3+} and B^{3+} ,” *Chem. Mater.*, 17 (2005), 3904–3912. doi: 10.1021/cm050763r
- [18] J. Hölsä, H. Jungner, M. Lastusaari, J. Niittykoski, Persistent luminescence of Eu^{2+} doped alkaline earth aluminates, $\text{MAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$, *J. Alloys Compd.* 323-324 (2001) 326–330. doi:10.1016/S0925-8388(01)01084-2.
- [19] V. Vitola, D. Millers, K. Smits, I. Bite, A. Zolotarjovs “The search for defects in undoped SrAl_2O_4 material”, *Optical Materials*, *Optical Materials* 87 (2019), 48-52. doi: 10.1016/j.optmat.2018.06.004
- [20] V. Liepina, D. Millers, K. Smits ”Tunneling luminescence in long lasting afterglow of $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu},\text{Dy}$ ” *J. Lumin.*, 185 (2017), 151-154. doi:10.1016/j.jlumin.2017.01.011
- [21] H. Hagemann, D. Lovy, S. Yoon, S. Pokrant, N. Gartmann, B. Walfort, J. Bierwagen, “Wavelength dependent loading of traps in the persistent phosphor $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$, Dy^{3+} ,” *J. Lumin.*, 170 (2015), 299–304. doi: 10.1016/j.jlumin.2015.10.035
- [22] E. Kotomin, V. Kuzovkov, “Modern Aspects of Diffusion-Controlled Reactions: cooperative phenomena in bimolecular processes”, *Elsevier Sci.* 34 (1996).
- [23] P. J. R. Montes, M. E. G. Valerio, “Radioluminescence properties of rare earths doped SrAl_2O_4 nanopowders,” *J. Lumin.* 130 (2010), 1525–1530. doi: 10.1016/j.jlumin.2010.03.024Get
- [24] P. J. R. Montes, M. E. G. Valerio, M. V. S. Rezende, “Mechanisms of radioluminescence of rare earths doped SrAl_2O_4 and $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ excited by X-ray,” *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena*, 189 (2013), 39–44. doi: 10.1016/j.elspec.2013.06.011
- [25] G. Raju, H. Jung, J. Park, J. Chung, B. Moon, J. Jeong, S. Son, J. Kim., “Sintering temperature effect and luminescent properties of $\text{Dy}^{3+}:\text{YAG}$ nanophosphor,” *J. Optoelectron. Adv. Mater.*, 12, 6 (2010), 1273–1278.
- [26] G. S. Raju, J. Park, H. Jung, B. Moon, J. Jeong, J. Kim, “Luminescence properties of $\text{Dy}^{3+}:\text{GdAlO}_3$ nanopowder phosphors,” *Curr. Appl. Phys.*, 9 (2009), 92–95.
- [27] V. Liepina, D. Millers, K. Smits, A. Zolotarjovs, I. Bite, “X-ray excited luminescence of $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu},\text{Dy}$ at low temperatures” *J. Phys. Chem. Solids*, 115 (2017), 381–385. doi: 10.1016/j.jpics.2017.12.040
- [28] T. Takeyama, T. Nakamura, N. Takahashi, M. Ohta, “Electron paramagnetic resonance studies on the defects formed in the $\text{Dy}(\text{III})$ doped SrAl_2O_4 ,” *Solid State Sci.* 6 (2004), 345–348. doi: 10.1016/j.solidstatesciences.2004.02.001
- [29] M. Nazarov, M.G. Brik, D. Spassky, B. Tsukerblat, “Crystal field splitting of 5d states and luminescence mechanism in $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ phosphor”, *J. Lumin.* 182 (2017), 79–86. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2016.10.015>.

- [30] P. Boutinaud, D. Boyer, A. Perthue, R. Mahiou, E. Cavalli, M.G. Brik, "Spectroscopic investigations of SrAl₂O₄ polymorphs" *J.Lumin*, 159 (2015), 158-165. doi: 10.1016/j.jlumin.2014.11.006
- [31] A.I. Surdo, V.S. Kortov, V.A. Pustovarov, "Luminescence of F and F⁺ centers in corundum upon excitation in the interval from 4 to 40 eV", *Radiat. Meas.*, 33 (2001), 587–591. doi: 10.1016/S1350-4487(01)00064-6
- [32] M.Itou, A.Fujivara and T.Uchino, "Reversible Photoinduced Interconversion of Color Centers in α - Al₂O₃ Prepared under Vacuum", *J.Phys.Chem. C*, 113 (2009), 20949 - 20957. doi: 10.1021/jp908417m
- [33] W. Strek, P. Dere, B. Jezowska-Trzebiatowska. "Broad-band emission of Cr³⁺ in MgAl₂O₄ spinel" *Journal de Physique Colloques*, 48 (1987), 475 - 477, doi: 10.1051/jphyscol:19877113