

LATVIJAS UNIVERSITĀTE



MELDRA ĶEMERE

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

PROMOCIJAS DARBA KOPSAVILKUMS

Doktora grāda iegūšanai fizikas un astronomijas nozarē
Apakšnozare: cietvielu fizika

Rīga, 2023

LATVIJAS UNIVERSITĀTE
FIZIKAS, MATEMĀTIKAS UN OPTOMETRIJAS FAKULTĀTE

Meldra Ķemere

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

Promocijas darba kopsavilkums

Doktora grāda iegūšanai fizikas un astronomijas nozarē
Apakšnozare: cietvielu fizika

Rīga, 2023

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

Darbs sastāv no ievada, 4 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 fluorīdu nanokristālos, aizvietojojot Ca^{2+} vai Sr^{2+} jonus, un darbā pētīta retzemju jonu luminiscence un enerģijas pārnese šajās apkārtņēs. 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 apkārtņē, 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 fluorīdu kristālos un ar to saistītās spektru izmaiņas iespējams izmantot luminiscences vizuālās krāsas pielāgošanai – pielietojumam baltās gaismas diodēs un citās optiskās ierīcēs.

SATURS

ANOTĀCIJA	4
IEVADS	7
1.1. Tēmas aktualitāte un motivācija	7
1.2. Darba mērķis un uzdevumi	7
1.3. Darba novitāte	8
1.4. Autores ieguldījums	8
1.5. Promocijas darba struktūra	8
2. TEORIJA UN LITERATŪRAS APSKATS	9
2.1. Luminiscences mehānismi cietā vielā	9
2.1.1. Luminiscences veidi un mehānismi	9
2.1.2. Luminiscences dzišana un bezizstarojuma pārejas	10
2.1.3. Enerģijas pārnese starp aktivatoriem	10
2.2. Oksifluorīdu stikli un stikla keramika	11
2.2.1. Stikli	11
2.2.2. Oksifluorīdu stikla keramika	12
2.2.3. Retzemju jonu luminiscence CaF_2 un SrF_2 kristāliskajā fāzē	13
2.3. Retzemju jonu fotoluminiscence	14
2.3.1. Retzemju joni un to pielietojumi	14
2.3.2. Retzemju jonu enerģijas līmeņi cietvielu materiālos	14
2.3.3. Eu^{3+} jonu luminiscences īpašības	15
2.3.4. Dy^{3+} jonu luminiscences īpašības	16
2.3.5. Tb^{3+} jonu luminiscences īpašības	16
2.3.6. Eu^{2+} jonu luminiscences īpašības	17
2.3.7. Literatūras pārskats par Eu^{3+} , Dy^{3+} , Tb^{3+} jonu luminiscenci un enerģijas pārnesei oksifluorīdu stiklā un stikla keramikā	18
3. PĒTĪJUMA METODIKA	20
3.1. Paraugu sintēze un vispārēja raksturošana	20
3.1.1. Stikla paraugu sintēze	20
3.1.2. Stikla keramikas paraugu izgatavošana	21
3.1.3. Diferenciālā termiskā analīze (DTA)	21
3.1.4. Rentgenstaru difrakcija (XRD)	21
3.2. Fotoluminiscences mērījumi	22
3.2.1. Laikā integrētie luminiscences ierosmes un emisijas mērījumi	22
3.2.2. Laikā izšķirtie luminiscences mērījumi	22
3.2.3. Luminiscences dzišanas mērījumi	23
3.3. Elektronu paramagnētiskās rezonanses mērījumi	23
3.4. Krāsu koordinātas	23
4. REZULTĀTI	24
4.1. Ar $\text{Dy}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ aktivēti stikli un stikla keramika, kas satur CaF_2 nanokristalītus	24
4.1.1. Diferenciālā termiskā analīze (DTA)	24
4.1.2. Rentgenstaru difrakcijas analīze (XRD)	24
4.1.3. Luminiscence stiklā	25
4.1.4. Luminiscence stikla keramikā	29
4.1.5. Laikā izšķirtie luminiscences spektri	30
4.1.6. Eu^{2+} jonu luminiscence un elektronu paramagnētiskās rezonanses spektri	31
4.1.7. Luminiscences dzišanas kinētikas un enerģijas pārnese starp Dy^{3+} un Eu^{3+} joniem	32
4.1.8. Paraugu krāsu koordinātas	34
4.2. Ar $\text{Dy}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ aktivēti stikli un stikla keramika, kas satur SrF_2 nanokristalītus	35
4.2.1. Diferenciālā termiskā analīze (DTA)	35
4.2.2. Rentgenstaru difrakcija (XRD)	35
4.2.3. Luminiscence stiklā	36
4.2.4. Luminiscence stikla keramikā	37

4.2.5. Laikā izšķirtie luminiscences spektri	38
4.2.6. Eu^{2+} jonu luminiscence	39
4.2.7. Luminiscences dzišanas kinētikas stikla un stikla keramikas paraugos un enerģijas pārnese starp Dy^{3+} un Eu^{3+} joniem	40
4.2.8. Paraugu krāsu koordinātas	42
4.3. Ar $\text{Tb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ aktivēti stikli un stikla keramika, kas satur SrF_2 nanokristalītus	42
4.3.1. Diferenciālā termiskā analīze (DTA).....	42
4.3.2. Rentgenstaru difrakcijas mērījumi (XRD).....	43
4.3.3. Luminiscence stiklā	43
4.3.4. Luminiscence stikla keramikā	45
4.3.5. Eu^{2+} jonu luminiscence	48
4.3.6. Laikā izšķirtie luminiscences spektri stiklos un stikla keramikā	48
4.3.7 Luminiscences dzišanas kinētikas stiklos un stikla keramikā un enerģijas pārnese starp Tb^{3+} un Eu^{3+} joniem	49
4.3.8. Paraugu krāsu koordinātas	52
SECINĀJUMI.....	53
TĒZES.....	54
LITERATŪRA.....	55
AUTORA PUBLICITĀTE	60
DALĪBA KONFERENCĒS	62
PATEICĪBAS.....	63

IEVADS

1.1. Tēmas aktualitāte un motivācija

Retzemju (RE) jonu luminiscence ir pētīta jau vairākus gadu desmitus un tā tiek pielietota 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 pielietojumam baltās gaismas diodēs (*white light emitting diodes* – WLED). Šādas diodes visbiežāk sastāv no luminoforma 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 luminoforms neizstaro sarkanajā spektra apgabālā.

Oksifluorīdu stikla keramika, savukārt, tiek uzskatīta par labu materiālu optiskiem pielietojumiem, tai skaitā, baltās gaismas diodēs, jo tā apvieno labās oksīdu stiklu un fluorīdu nanokristālitu 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 nanokristāliem 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 pielietoti industrijā (tiks apskatīts turpmākajās nodaļās). RE jonu luminiscence un enerģijas pārnese starp minētajiem joniem atkarībā no to koncentrācijas stiklos ir plaši pētīta, bez 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 nanokristāli), fononu enerģija, parauga kristalizēšanās īpašības un nanokristālitu 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 uzvars likts uz retzemju jonu apkārtnes īpašībām un tās ietekmi uz to 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 nanokristālitus, 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 pārnesei 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 literatūrā 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 ieišana kristāliskā vidē (fluorīdu nanokristalītos) ar zemāku fononu enerģiju. Iepriekš pētīta enerģijas pārnese starp Tb^{3+} un Eu^{3+} joniem CaF_2 , β - PbF_2 , $NaYF_4$, $SrLaF_5$ nanokristalītus saturošā stikla keramikā un ar sola-gēla metodi iegūtā SrF_2 nanokristalītus saturošā stikla keramikā, kā arī enerģijas pārnese no Eu^{2+} uz Dy^{3+} joniem CaF_2 nanokristalītus saturošā stikla keramikā. Nav atrodami pētījumi par enerģijas pārnesei starp Dy^{3+} un Eu^{3+} joniem CaF_2 un SrF_2 nanokristalītus 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 Dy^{3+}/Eu^{3+} un Tb^{3+}/Eu^{3+} oksifluorīdu alumosilikātu stikla keramikā, kas satur CaF_2 vai SrF_2 nanokristalītus. 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 citējamos 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 luminiscenci. 3.nodaļā "Pētījumu metodika" sniegts ieskats paraugu izgatavošanas procedūrā un pētījumos izmantotajā metodikā.

Praktiskie rezultāti apkopoti 4.nodaļas "Rezultāti" 3 apakšnodaļās:

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

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

4.3. Ar Tb^{3+}/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.

Noslēguma daļā apkopoti secinājumi, tēzes un autores publicitāte.

2. TEORIJA UN LITERATŪRAS APSKATS

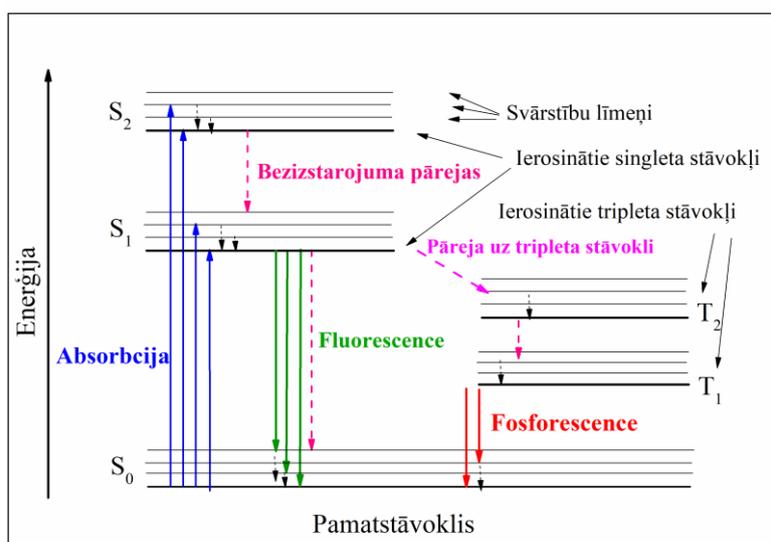
2.1. Luminiscences mehānismi cietā vielā

2.1.1. Luminiscences veidi un mehānismi

Par luminiscenci sauc starojumu, kuru izstaro kāds ķermenis papildus termiskajam starojumam, un kurš ir ievērojami ilgāks par gaismas svārstību periodu [1]. 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. Kvanta 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) u.c. [2,3]. Šajā promocijas darbā tiks apskatīta fotoluminiscence.

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 **attēlā 2.1.** (šādu līmeņu shēmu ar iezīmētiem procesiem sauc par *Jablonski* vai *Perina-Jablonski diagrammu*) [1,4].



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

Absorbcija ir ātrs starojuma process (t.i., tiek absorbēts reāls fotons), kas notiek ar laika kārtu 10^{-15} s [1, 4]. Nonākšana ierosinātā stāvokļa zemākajā svārstību līmenī (līmeņi atdalīti ar enerģiju $\hbar\omega$) – mijiedarbojoties ar fononiem (*vibrational relaxation*) norisinās laika intervālā 10^{-12} s. Ja divu elektronisko līmeņu svārstību līmeņi pārklājas, elektrons var nonākt zemākā enerģijas līmenī bezizstarojuma ceļā [1]. Starojuma pārejas rezultātā novēro luminiscenci, ko var iedalīt pēc tās ilguma, mehānisma *fluorescences* ilgums ir $10^{-9} - 10^{-7}$ s, *fosforescences* – $10^{-4} - 10^{-1}$ s vai ilgāks.

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. Piemaisījumu luminiscenci visbiežāk rada aktivatoru joni, kas pievienoti nelielā koncentrācijā, lai iegūtu vēlamās materiāla 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 apraksta ar formulu (2.1) [1]:

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

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) [1]:

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

Luminiscences intensitāti var samazināt arī *daudzfononu relaksācija* (*multiphonon relaxation*) – gadījums, 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]. Jo lielāks ir nepieciešamo fononu skaits, jo mazvarbūtīgāks ir daudzfononu relaksācijas process. RE jonu luminiscences intensitāti var samazināt arī enerģijas pārnese starp tiem, piemēram, *šķērsrelaksācija* (*cross-relaxation*), *enerģijas migrācija* (*energy migration*).

Eksperimentālos mērījumos luminiscences dzišanu laikā (luminiscences intensitātes izmaiņu laikā, kas proporcionāla ierosinātā līmeņa apdzīvotībai) var aprakstīt, izmantojot vienu eksponenti vai divkārtu 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 (2.3) [5]:

$$\tau_{ef} = \frac{\int I(t)tdt}{\int I(t)dt} \quad (2.3)$$

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, kurš enerģiju atdod un luminiscences centrs, kurš enerģiju saņem. Pirmo sauc par sensitizatoru vai donoru, otru – par aktivatoru vai akceptoru [3]. Termins *donors* un *akceptors* šajā kontekstā attiecas uz enerģijas pārnese no ierosināta luminiscences centra uz neierosinātu, ar tiem nav jāsaprot lādiņu pārnese pusvadītājos.

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: 1) enerģijas starpībai starp ierosināto stāvokli un pamatstāvokli abos luminiscences centros jābūt vienādai (jāizpildās rezonanses nosacījums), 2) ir jāpastāv mijiedarbībai starp abiem centriem. Enerģijas pārnese procesus aprakstījuši zinātnieki Forsters (Förster) un Deksters (Dexter), tādēļ enerģijas pārnese procesu mēdz dēvēt par *Forstera-Dekstera enerģijas pārnese* (*Förster-Dexter energy transfer*) vai arī, par *rezonantu enerģijas pārnese* (*resonant energy transfer*).

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) [6, 7].

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 [6]. Savukārt, apmaiņas mijiedarbības gadījumā, elektronu viļņu funkcijas (lādiņu sadalījums) telpā pārklājas, un starp donora un akceptora joniem notiek elektronu apmaiņa [6]. Lielāka

enerģijas pārnese varbūtība ir tad, 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]. Attālumu starp donora un akceptora joniem, pie kura enerģijas pārnese no donora jona uz akceptora jonu un donora starojuma pāreja uz pamatstāvokli ir vienlīdz varbūtīga, definē kā kritisko attālumu R_c [3, 8]. 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.

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 (2.4) [9, 10]:

$$\eta_{EP} = \left(1 - \frac{\tau}{\tau_0}\right) \quad (2.4)$$

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

2.2. Oksifluorīdu stikli un stikla keramika

2.2.1. Stikli

Stikls tiek definēts kā amorfs cietvielu materiāls, kura struktūrai nepiemīt tālā kārtība, un, kuram piemīt raksturīgs stikla transformācijas temperatūru apgabals [11, 12]. Par stiklu saucams tikai tāds materiāls, kuram piemīt abas minētās īpašības – amorfs materiāls bez raksturīgajām stikla transformācijas īpašībām nav uzskatāms par stiklu. Klasiskā stikla izgatavošanas metode ir kausējuma dzesēšanas metode, kur izkausēta izejvielu masa tiek strauji dzesēta, iegūstot cietu stiklu.

Stikla transformācijas īpašības tiek apskatītas, izmantojot entalpijas (vai tilpuma) atkarību no temperatūras. Apskata materiālu, kurš sākotnēji ir šķidrā agregātstāvoklī, temperatūrā, kas augstāka par kušanas temperatūru T_m . Pazeminot šķidrums 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. Ja materiāla kristalizācija nenotiek, tiek iegūts *pārdzesēts šķidrums (supercooled liquid)* [11]. Pazeminoties temperatūrai, pieaug materiāla viskozitāte, līdz tā sasniedz tik lielu vērtību, ka atomi vairs nespēj pārkārtoties, lai pielāgotos šķidrums līdzsvara struktūrai [11]. 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 – iegūst stiklu [11].

Praksē stikla transformācijas parametrus 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 [11, 13].

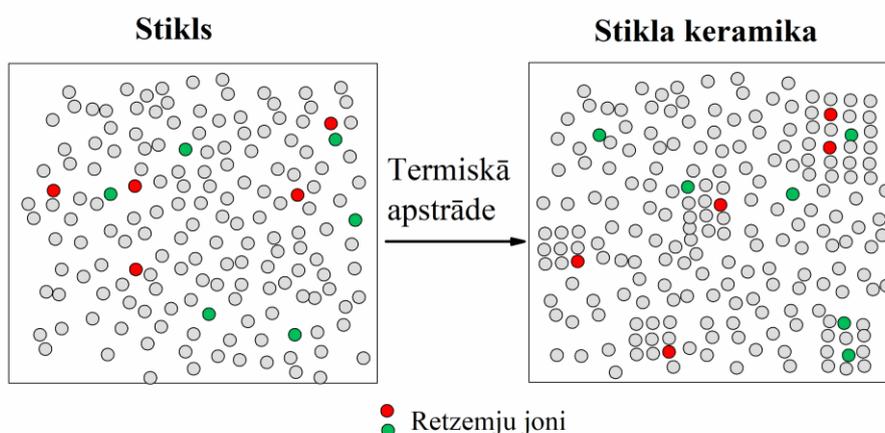
Atkarībā no stiklu veidojošiem ķīmiskajiem elementiem, tos var iedalīt vairākās grupās: oksīdu, halogēnu, halkogēnu, metāliskie stikli. Visplašāk tiek izmantoti oksīdu stikli. Oksīdu stikla komponentes, atkarībā no to ķīmisko saišu dabas ar skābekļa joniem, iedala trīs grupās: *stikla veidotāji (network formers)*, *nosacītie stikla veidotāji (intermediates, conditional glass formers)*, *modifikatori (modifiers)* [11, 12]. 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 ietekmēt stiklu struktūru, nevis patstāvīgi veidot vienkompontes stiklus [11].

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

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) [13, 14]. Shematiski stikla keramikas struktūra parādīta attēlā 2.2. Kristālītu veidošanās notiek divos soļos: 1) kristalizācijas centru (dīgļu) veidošanās (*nukleācija*), 2) kristālītu augšana [11, 13]. Kristalizācijas centri var būt homogēni (veidojas šķidrumā spontāni) vai heterogēni (veidojas uz kādu defektu virsmas, piemēram, uz tīģeļa sienīņām) [11].

Visbiežāk tehnoloģijās tiek izmantoti daudzkomponenšu stikli, kuros ir iespējama vairāku dažādu fāžu kristalizācija, kuras kristalizējas noteiktā secībā [13]. Oksifluorīdu stikla keramikā gandrīz vienmēr pirmā kristalizējas tieši fluorīdu kristāliskā fāze [13]. 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 [11, 13, 15]. Šie apgabali var būt kā pilieni, kuros pastiprināti veidojas nanokristāli. Ir pierādījumi, ka oksifluorīdu stikla keramikā fluorīdu nanokristālītu veidošanās primāri notiek tieši ar šķidrās fāzes separāciju [13-15].



Attēls 2.2. Shematisks stikla un stikla keramikas attēlojums, retzemju jonu dažādās apkārtnes.

Jāpiemin, ka oksifluorīdu stiklu kausēšanas un arī termiskās apstrādes laikā daļa fluorīdu izdalās gaisā un stikla keramikā vērojams fluora atomu iztrūkums stikla ārējā slānī [13, 14]. Pie fluora zaudējumiem noved reakcijas ar ūdens tvaikiem, kā arī apmaiņas reakcijas [13].

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 [13, 14].

Fluorīdu kristāliem piemīt zema fononu enerģija [13, 14, 16]. Šī optiskiem pielietojumiem svarīgā īpašība ir spēkā arī fluorīdu nanokristāliem oksifluorīdu stikla keramikā. Lai arī stikla keramikas caurspīdības nodrošināšanai vēlams kristālītu izmērs ir neliels (ap 10-30 nm), to struktūra ir kristāliska un nodrošina tajā ievadītiem aktivatoriem vidi ar zemu fononu enerģiju [13, 14]. 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 nanokristālītos, nevis palikt oksīda stikla fāzē, tomēr RE jonu koncentrāciju fluorīdu nanokristālītos ietekmē tā sastāvs un izgatavošanas apstākļi [13, 14, 16]. Caurspīdības saglabāšanai kristāliskās-stikla fāzes gaismas laušanas koeficienta atšķirība nedrīkstētu pārsniegt 0.3 [13].

Optiski homogēnas stikla keramikas var iegūt, ja to kristāliskā fāze (tā struktūra) ir izotropiska. Šis noteikums izpildās kristāliem ar kubisku, heksagonālu un tetragonālu simetriju [13]. Tādēļ kristālītiem bieži izvēlas fluorīta tipa difluorīdus MF_2 ($M = Ca, Sr, Ba, Cd, Pb$) vai cietos šķidrums $M_{1-x}R_xF_{2+x}$ (R – retzemju joni), vai $LaF_3, NaYF_4, LiYF_4$ tipa nanokristālītus [13, 14].

Ar retzemju joniem aktivēta oksifluorīdu stikla keramika visplašāk pētīta pielietojumam baltās gaismas avotos, diodēs un saules bateriju efektivitātes uzlabošanai [13, 16].

Baltās gaismas diodēs (*white light emitting diodes, WLEDs*), kas pielietojamas gaismas indikatoros, fona apgaismojumā, automobiļu lukturos, apgaismojumā, oksifluorīdu stikla keramikai varētu piedāvāt sev raksturīgo ilgumžību, stabilitāti, nemainīgas izstarotās gaismas spektra īpašības, un fluorīdu nanokristāli spēj uzlabot luminiscences efektivitāti [13].

Saules bateriju paneļus pārklājot ar caurspīdīgu, luminiscējošu oksifluorīdu stikla keramiku, būtu iespējams no saules nākošo UV un IR starojumu pārveidot uz redzamo gaismu un tuvu infrasarkanā starojumu (800-1000 nm), paaugstinot silīcija saules šūnu efektivitāti [13, 16, 17]. Minēti arī oksifluorīdu stikla keramikas potenciālie pielietojumi lāzeru aktīvajā vidē (t.sk., optisko šķiedru lāzeros), īpaši IR spektrālajā reģionā, kā arī scintilatoros, temperatūras sensoros utt. [16].

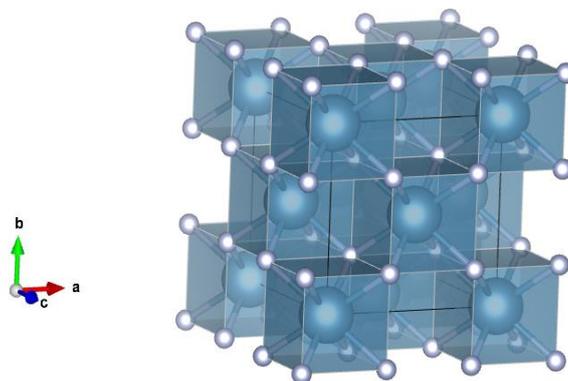
Promocijas darbā stikla keramika tika iegūta, termiski apstrādājot ar klasisko *kausējuma dzesēšanas (melt-quenching)* metodi izgatavotus stiklus.

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

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 [18, 19], telpiskās simetrijas grupu $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ [20]. 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). CaF_2 fluorīta struktūra parādīta **attēlā 2.3.** (modelēšanai izmantota programma VESTA).

CaF_2 ir izolators ar aizliegtu zonu 7.615 eV [18]. [19] aprēķinātas sekojošas aizliegtās zonas enerģijas: 7.45 eV (CaF_2), 7.12 eV (SrF_2) [19]. CaF_2 kristālā fononu viļņu skaitlis ir ap 322.5 cm^{-1} [18], SrF_2 ap 280 cm^{-1} [21, 22]. CaF_2 un SrF_2 ir perspektīvi kristāli pielietojumiem optikā un infrasarkanos lāzeros, jo tiem piemīt ļoti plaša optiskā caurlaidība ($0.13\text{-}11 \mu\text{m}$), tai skaitā arī vakuuma ultravioletā diapazonā [18, 21].



Attēls 2.3. CaF_2 kristāliskā struktūra.

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 [18, 23, 24]. 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 [18, 23-25].

Dažādu centru skaits un īpatsvars katrā kristāliskā materiāla un aktivatora kombinācijā ir atšķirīgs, jo centru veidošanos ietekmē arī jonu rādiusu atšķirības [18, 23, 26]. Trīs visbiežāk izplatītie RE^{3+} centri MF_2 kristālos (arī kristālītos) 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 [23, 25, 27-30]. *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 [23, 25, 29, 31, 32]. *Trigonāli* RE³⁺ centri (*C_{3v} centri*) veidojas, lādiņa kompensatoram (F⁻ jonam) ieņemot tuvāko starpmezglu pozīciju [111] virzienā [23, 25, 29, 31]. Literatūrā minēti arī RE³⁺-O²⁻ trigonāli centri, kad O²⁻ aizvieto tuvāko F⁻ jonu [33] un Eu-O dimēru centri ar diviem aizvietojošiem O²⁻ joniem [34].

RE klasteru veidošanās kristālītos var novest pie RE³⁺ jonu luminiscences koncentrācijas dzēšanas un šķērsrelaksācijas (*cross-relaxation*) procesiem starp RE joniem [18]. 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 [18].

CaF₂ un SrF₂ nanokristālītus saturošā oksifluorīdu stikla keramikā novērojama arī Eu²⁺ jonu luminiscence [35-39]. Eu³⁺ jonu reducēšanās uz Eu²⁺ norisinās gan, izgatavojot stiklus reducējošā atmosfērā (H₂, CO), gan arī, izgatavojot tos gaisā, kā arī, apstarojot stiklu ar femtosekunžu lāzeru, γ, β stariem [40]. Reducēšanos skaidro ar *lādiņu kompensācijas modeli (charge compensation model)* vai *optiskā bāziskuma modeli (optical basicity model)* [35, 41]. Lādiņkompensācijas modeli biežāk lieto, apskatot monokristālus, bet stiklveida materiālos biežāk apskata optiskā bāziskuma modeli.

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.

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)) [42-44].

Darbā pētīto RE jonu (Eu³⁺, Dy³⁺, Tb³⁺) luminiscenci plaši pielieto a) Eu³⁺: fluorescentās lampās [45], temperatūras detektēšanai [46, 47], elektroluminiscentās iekārtās [48], pretviltošanas elementos [45], b) Dy³⁺: militārā, telekomunikācijas jomā [49-51], fosforescentās krāsās [38], lāzeros [18], c) Tb³⁺: elektroluminiscentas iekārtās [43, 49, 52], lampās, trihromatiskos luminoforos [43, 52].

2.3.2. Retzemju jonu enerģijas līmeņi cietvielu materiālos

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 [45, 53]. 4f čaulā ir 7 orbitāles, kurās var izvietoties elektroni.

Cietā vielā aktivatora jona 4f čaulas līmeņu deģenerāciju ietekmē arī jona mijiedarbība ar tā apkārtni. Izšķir sekojošus fizikālus mijiedarbības veidus, kas apkopoti **tabulā 2.1.** [45].

Tabula 2.1. 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

Kulona mijiedarbības rezultātā 4f⁶ konfigurācijā (4f čaulā) veidojas termi, starp kuriem enerģijas starpība ir ap 2·10⁴ cm⁻¹. Spin-orbitālās mijiedarbības rezultātā termi sašķeļas enerģijas līmeņos, ar

enerģijas starpību 10^3 cm^{-1} . Kristāliskā lauka ietekmē enerģijas līmeņi var sašķelties $2J+1$ komponentēs, iegūstot *kristāliskā lauka līmeņus* jeb *Štarka apakšlīmeņus* [45]. Sašķelšanās notiek ar kārtu 10^2 cm^{-1} . Komponenšu (Štarka apakšlīmeņu) skaits un attālums uz enerģijas skalas ir atkarīgs no aktivatora kristāliskās apkārtnes, precīzāk, no materiāla simetrijas klases (piem., kubiska, heksagonāla u.c.) [45]. Visām vienas simetrijas klases dažādām punktgrupām sašķelšanās ir vienāda. Kristāliskā lauka simetrija izmaina arī atļauto un aizliegtu pāreju īpašības. Kristāliskā lauka perturbāciju rezultātā, daļa pāreju, kas aizliegtas sfēriskā simetrijā, zemākas simetrijas gadījumā kļūst daļēji atļautas [45]. Magnētiskā lauka ietekmē, Zēmana efekta dēļ, iespējama apakšlīmeņu sašķelšanās ar dažu cm^{-1} enerģijas starpību. Iegūtos enerģijas līmeņus sauc par Zēmana apakšlīmeņiem [45, 53].

RE joniem iespējamas divu veidu elektroniskās pārejas.

Elektriskā dipola (ED, jeb inducētā elektriskā dipola) pāreju gadījumā RE jons mijiedarbojas ar elektriskā lauka vektoru caur elektrisko dipolu, kura rašanās saistīta ar lineāru lādiņa kustību. Saskaņā ar Laporta izvēles likumu, RE jonu elektriskā dipola f-f pārejām $4f$ čaulā vajadzētu būt aizliegtām, jo to paritāte ir vienāda [42, 54]. 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) 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 $J'=0$ [45].

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 kā lādiņa rotāciju pārejas laikā [45]. MD pārejām raksturīga vienāda paritāte (*even parity*) [45]. 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 [45, 54]. Pēc Laporta izvēles likuma, MD f-f pārejas ir atļautas, taču to intensitāte ir apmēram par 2 kārtām vājāka nekā inducētajai ED pārejai [54].

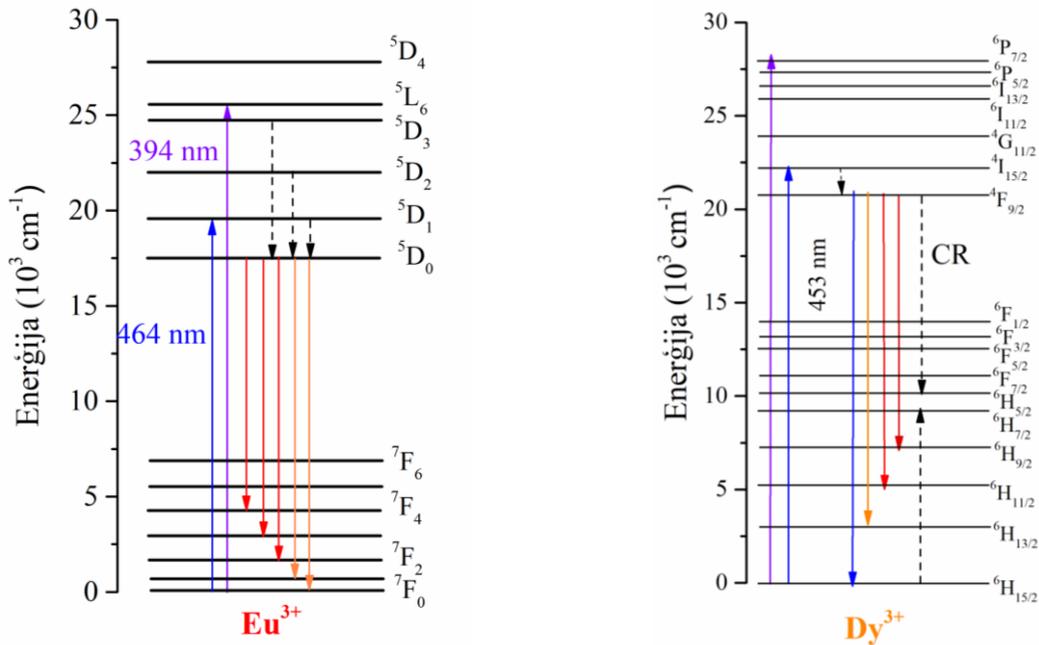
2.3.3. Eu^{3+} jonu luminiscences īpašības

Eu^{3+} jonu luminiscence spektra redzamajā daļā ir saistīta ar pārejām $4f$ čaulā (f-f pārejas). Eu^{3+} jona $4f$ čaulā atrodas 6 elektroni, tā elektroniskā konfigurācija ir $[\text{Xe}]4f^6$ [42, 45]. Saskaņā ar Hunda likumiem, Eu^{3+} jonu pamatstāvoklis ir 7F_0 [45, 53]. Eu^{3+} raksturīgie līmeņu shēma parādīta **attēlā 2.4.a.**

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 [45]. 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. Apkārtnēs ar centrosimetrisku kristālisko struktūru $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ pāreja luminiscences spektrā ir dominējošā [41, 45]. Ja novērojama 7F_1 sašķelšanās vairāk nekā 3 komponentēs, tas liecina par Eu^{3+} atrašanos vairākās neekvivalentās kristāliskajās pozīcijās [45]. Savukārt, pāreja $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (610-630 nm) tiek saukta par *hipersensitīvu pāreju* – tās intensitāti stipri ietekmē kristāliskā apkārtne [45]. Hipersensitīvās pārejas pakļaujas izvēles likumiem: $|\Delta S|=0$; $|\Delta L|\leq 2$; $|\Delta J|\leq 2$ [45]. Hipersensitivitātes dēļ šo pāreju bieži izmanto, lai novērtētu, cik simetriska ir Eu^{3+} pozīcija. Augstu $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ joslas intensitāti saista ar zemu apkārtnes simetriju [41, 45].

Papildus, cietvielā vērojamas arī pārejas no līmeņiem, kas augstāki par 5D_0 : 5D_1 , 5D_2 , 5D_3 . Ar šiem līmeņiem saistītās luminiscences joslas spektrā bieži pārklājas ar $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ joslām. Eu^{3+} joni tiek plaši izmantoti kā spektroskopiska zonde, jo pamatstāvoklis 7F_0 un ierosinātais līmenis 5D_0 ir nedeģenerēti, emisijas joslas ir labi atdalītas un kristāliskā laukā tās sašķeļas samērā nelielā skaitā komponenšu.



Attēls 2.4.(a-b). a) Eu^{3+} jonu enerģijas līmeņu shēma, b) Dy^{3+} jonu enerģijas līmeņu shēma.

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 ${}^7\text{F}_2 \leq 1\%$ [45]. Raksturīga Eu^{3+} 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. Šī absorbcija atļautā pēc izvēles likumiem, tādēļ ar lādiņu pārnese saistītās Eu^{3+} absorbcijas joslas ir ļoti intensīvas, salīdzinot ar f-f pārejām, kas ir aizliegtas.

2.3.4. Dy^{3+} jonu luminiscences īpašības

Dy^{3+} pieder pie jonu grupas, kuriem raksturīga intensīva luminiscence redzamās gaismas diapazonā. Pamatstāvoklis, no kura elektroni tiek ierosināti, ir ${}^6\text{H}_{15/2}$, Dy^{3+} jona 4f čaulā atrodas 9 elektroni, tā elektroniskā konfigurācija ir $[\text{Xe}]4f^9$ [42, 53].

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 ${}^6\text{H}_{15/2}$ [51, 55-58]. Eu^{3+} raksturīgie enerģijas līmeņi un pārejas parādītas **attēlā 2.4.b**. 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) [55, 57, 59].

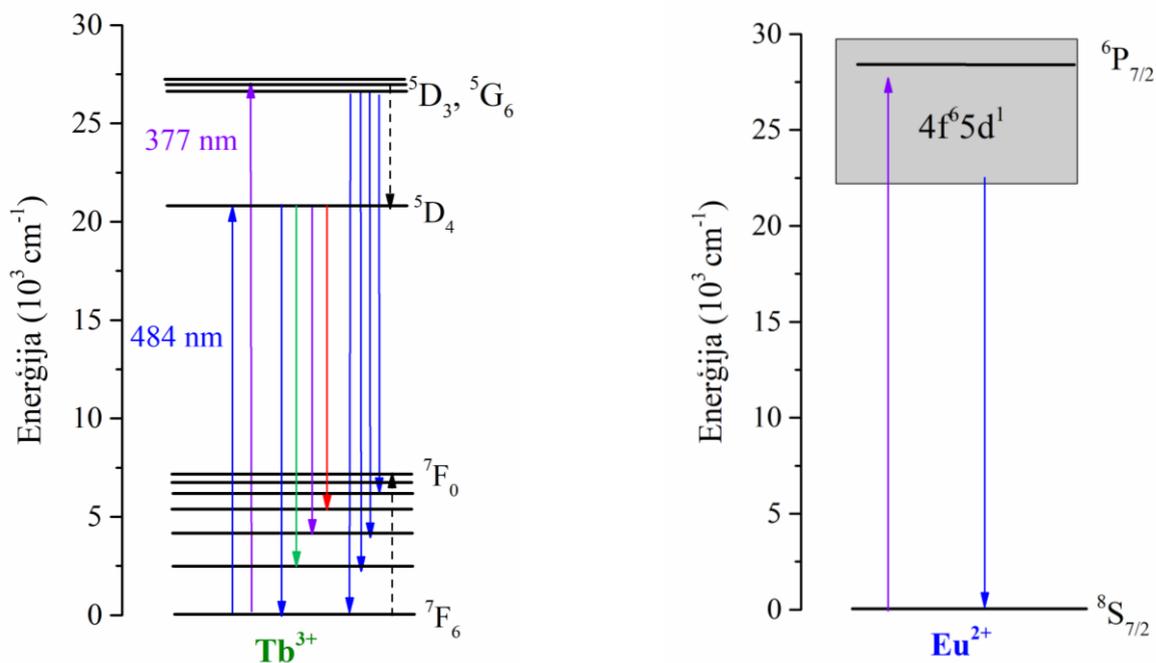
Pielietojumiem nelabvēlīgs apstāklis ir Dy^{3+} joniem raksturīgie šķērsrelaksācijas procesi (*cross-relaxation*) starp blakus esošiem Dy^{3+} joniem, kas norisinās jau pie nelielas Dy^{3+} jonu koncentrācijas, samazinot Dy^{3+} luminiscences intensitāti un līdz ar to Dy^{3+} kvantu iznākumu [56, 57, 59]. Iespējamie šķērsrelaksācijas ceļi parādīti **attēlā 2.4.b** [56, 57].

Dy^{3+} joniem raksturīga absorbcija tuvā infrasarkanajā diapazonā ($5000\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$, pēc spina izvēles likuma atļautas pārejas), un UV-redzamās gaismas diapazonā ($18\ 000\text{-}30\ 000\text{ cm}^{-1}$ jeb 290-500 nm, pēc spina izvēles likuma aizliegtas pārejas). Infrasarkanā apgabalā esošā pāreja ${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^6\text{F}_{11/2}$ (7800 cm^{-1} jeb 1282 nm) ir hipersensitīva [56, 60].

2.3.5. Tb^{3+} jonu luminiscences īpašības

Arī Tb^{3+} joniem raksturīga intensīva luminiscence redzamās gaismas diapazonā. Pamatstāvoklis, no kura elektroni tiek ierosināti, ir ${}^7\text{F}_6$ [53]. Tb^{3+} jona 4f čaulā atrodas 8 elektroni, tā elektroniskā konfigurācija ir $[\text{Xe}]4f^8$ [42, 52, 53].

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 [52, 61, 62]. Luminiscences un ierosmes pārejas ir parādītas **attēlā 2.5.a**.



Attēls 2.5.(a-b). a) Tb³⁺ jonu enerģijas līmeņu shēma, b) Eu²⁺ jonu enerģijas līmeņu shēma.

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 [45, 52, 61-63].

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. **attēlā 2.5.a.**, [6, 52]). Šķērsrelaksācijas procesi notiek jau pie zemām Tb³⁺ koncentrācijām, novedot pie luminiscences pārejām galvenokārt no ⁵D₄ līmeņa [52].

Tb³⁺ jonu luminiscenci iespējams ierosināt ar UV starojumu (300 – 380 nm), kur absorbcija notiek no pamatstāvokļa ⁷F₆ uz lielu skaitu tuvu stāvošiem līmeņiem.

2.3.6. Eu²⁺ jonu luminiscences īpašības

Divvērtīgam eiropija jonam (Eu²⁺) ir atšķirīga elektronu konfigurācija, salīdzinot ar iepriekš aprakstītajiem trīsvērtīgajiem RE joniem. Eu²⁺ jona konfigurācija ir [Xe]4f⁷ [43].

4f⁷ konfigurācijas pamatstāvoklis ir ⁸S_{7/2} [7]. Eu²⁺ jonam raksturīgas emisijas pārejas 4f⁶5d¹→4f⁷ [7, 43], tātad, pārejas starp dažādām konfigurācijām – šādas pārejas ir atļautas [61]. Atšķirībā no 4f konfigurācijas (čaulas), 5d čaula netiek ekranēta no ārējiem laukiem, tādēļ 4f⁶5d¹ konfigurācijas līmeņu enerģiju stipri ietekmē apkārtējais kristālais lauks, un Eu²⁺ jonu luminiscence atkarībā no tā apkārtnes var būt novērojama dažādos spektrālajos apgabalos [41].

Eu²⁺ enerģijas līmeņu shēma parādīta **attēlā 2.5.b**. Visbiežāk novēro platas Eu²⁺ ierosmes un luminiscences joslas [38-41, 61]. Eu²⁺ joniem raksturīgo platu luminiscences joslu (t.i., pāreju) apzīmē ar 4f⁶5d¹→⁸S_{7/2}, vai, saīsināti, 5d-4f [61]. Nākamais augstākais 4f⁷ konfigurācijas līmenis (⁶P_{7/2}) atrodas relatīvi tālu no pamatstāvokļa (⁸S_{7/2}) – ap 30 000 cm⁻¹ [7], tādēļ pārejas starp šiem līmeņiem novēro reti.

Absorbcija Eu²⁺ joniem notiek, attiecīgi elektronam no pamatstāvokļa ⁸S_{7/2} pārejot uz 4f⁶5d¹. Tomēr, dažviet, zinātniskajā literatūrā absorbcijas joslās tiek izdalītas vairākas komponentes (piemēram, t_{2g} un e_g) kas izveidojas kristāliskā lauka sašķelšanās rezultātā [40].

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

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

Eu^{3+} jonu luminiscences īpašības plaši pētītas CaF_2 nanokristālus saturošā stikla keramikā, kas iegūta, karsējot sākotnējos stiklus. Tās pētītas oksifluorīdu alumosilikātu stiklā un stikla keramikā ar matricas sastāvu $\text{SiO-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-CaF}_2$ [30, 46, 59, 64, 65], $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaF}_2$ [66, 67], $\text{SiO-Al}_2\text{O}_3\text{-CaF}_2\text{-NaF}$ [39] kā vienīgais aktivators, vai kopā ar Tb^{3+} , Dy^{3+} , Sm^{3+} joniem, pētītas arī citos oksifluorīdu materiālos.

Eu^{3+} jonam ieejot CaF_2 kristāliskajā fāzē, t.i., aizvietojot Ca^{2+} jonus centrosimetriskā struktūrā, tā luminiscences spektram vajadzētu izmainīties, kā aprakstīts iepriekš nodaļā 2.3.3, – 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. 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 [30], izmantojot vietas jutīgo spektroskopiju (*site-selective-spectroscopy*) un veicot mērījumus zemā temperatūrā, iespējams identificēt Eu^{3+} luminiscences signālus kubiskā vidē, kā arī citās apkārtņēs [30], kamēr ar citu ierosmes viļņa garumu (464 nm) istabas temperatūrā luminiscences spektrā nav pazīmju par Eu^{3+} joniem kristāliskā vidē. Literatūrā detalizētu pētījumu par Eu^{3+} centriem CaF_2 nanokristālos stikla keramikā ir maz.

Pētītas arī Eu^{2+} jonu luminiscences īpašības CaF_2 saturošā stikla keramikā. Parādīts, ka Eu^{2+} luminiscencei CaF_2 nanokristālos raksturīga plata luminiscences josla ar maksimumu ap 425-430 nm un pusplatumu ap 100 nm [36-40, 64, 67, 68].

Dy^{3+} jonu luminiscence pētīta CaF_2 nanokristālus saturošā alumosilikātu stikla keramikā ar sastāvu $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-CaF}_2$ [55, 59, 64, 68-71], kā vienīgais aktivators, vai kopā ar Eu^{3+} , Eu^{2+} , Er^{3+} . Pētītajos oksifluorīdu alumosilikātu stiklos un stikla keramikā intensīvākā ir Dy^{3+} emisijas pāreja $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{13/2}$ dzeltenajā spektra diapazonā.

Tb^{3+} jonu luminiscence pētīta oksifluorīdu alumosilikātu stiklos un stikla keramikā [5, 46, 64, 72, 73], kā arī, ar sola-gēla metodi sintezētās CaF_2 nanodaļiņās [74] un CaF_2 nanokristālus saturošā sola-gēla stikla keramikā [9]. [46] pētīta Tb^{3+} jonu luminiscences temperatūras atkarība, [72] – Tb^{3+} joslu relatīvās intensitātes izmaiņas atkarībā no temperatūras.

Eu^{3+} , Eu^{2+} , Dy^{3+} , Tb^{3+} jonu luminiscence SrF_2 saturošā stikla keramikā

Eu^{3+} joni pētīti SrF_2 nanokristālus saturošā stikla keramikā ar sastāvu $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-SrF}_2$ / $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-NaF-SrF}_2$ [41], $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-NaF-SrF}_2$ [39], $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZnF}_2\text{-SrF}_2$ [75] un citos SrF_2 nanodaļiņas saturošos materiālos. Eu^{3+} jonam aizstājot Sr^{2+} jonu SrF_2 centrosimetriskajā režģī, sagaidāma luminiscences joslu relatīvās intensitātes izmaiņa, tāpat kā, ieejot CaF_2 nanokristālos. [41, 66, 75] novērojama izteikta Eu^{3+} luminiscences spektra izmaiņa (istabas temperatūrā) no stikla uz stikla keramiku, kas liecina par efektīvu Eu^{3+} ieiešanu SrF_2 nanokristālos.

Eu^{2+} jonu luminiscence pētīta [41], kur tā novērota gan SrF_2 (maksimums ap 410 nm), gan kā plata, neizteikta josla stiklā, kas varētu būt saistīta ar dažādu Eu^{2+} apkārtnu (SrF_2 , stikls) ieguldījumu summu. Detalizēti Eu^{2+} luminiscence un to reducēšanās no Eu^{3+} uz Eu^{2+} pētīta [39].

Dy^{3+} jonu luminiscence pētīta SrF_2 nanokristālus saturošā stikla keramikā ar sastāvu $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-CaF}_2$ [69], $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-LiF-SrF}_2$ [76], telurīdu bismuta stiklos [77], kā arī caurspīdīgā SrF_2 keramikā ar nanokristālu izmēru ap 11-13 nm [78]. Caurspīdīgā SrF_2 keramikā labi novērojama Dy^{3+} joslu sašķelšanās kristāliskā lauka ietekmē [78].

Tb^{3+} luminiscence pētīta $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-LiF-SrF}_2$ stikla keramikā [76], $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-NaF-SrF}_2$ stikla keramikā [79], $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZnF}_2\text{-SrF}_2$ stikla keramikā [80], kā arī citos SrF_2 nanodaļiņas saturošos materiālos. Joslu sašķelšanās SrF_2 kristāliskā lauka ietekmē konstatēta [74, 79, 81].

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 [80].

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 pārnese efektivitāte ir 2.95 % [82]. Enerģijas pārnese starp joniem CaF₂ nanokristālitus saturošā stikla keramikā apskatīta darba autores publikācijā [59]. CaF₂ nanokristālitus saturošā stikla keramikā pētīta arī enerģijas pārnese no Eu²⁺ uz Dy³⁺ joniem, ierosinot ar 385 nm [68].

Enerģijas pārnese starp Tb³⁺ un Eu³⁺ joniem oksifluorīdu stikla keramikā

Enerģijas pārnese starp Tb³⁺ un Eu³⁺ joniem ir plaši pētīti dažādos materiālos, tai skaitā oksifluorīdu stiklos un stikla keramikā. Abu aktivatoru luminiscence un mijiedarbība pētīta šādās fluorīdu fāzēs: CaF₂ ([46, 64], t.sk ar sola-gēla metodi izgatavotās [9, 74]), SrF₂ (iegūti ar sola-gēla metodi [81], kā arī, polikristāliskā SrF₂ [83]), β-PbF₂ ([63], ar sola-gēla metodi iegūti [84]), kubiskos un heksagonālos NaYF₄ [48], SrLaF₅ ([85]).

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

Stikla keramika, kas satur CaF₂ nanokristālus ar izmēru 7-15 nm, un aktivēta ar 5 mol% Tb³⁺ un 1 mol% Eu³⁺, iegūta, kalcija alumosilikātu stiklu karsējot 700 °C grādu temperatūrā [46]. Ierosinot ar 485 nm un monitorējot Tb³⁺ jonu luminiscenci pie 541 nm, aprēķināta enerģijas pārnese ar efektivitāti 14 %, savukārt, sākotnējā stiklā tā ir zemāka – 8.7 % [46]. Ar sola-gēla metodi iegūta stikla keramikā ar 1 mol% Tb un Eu, enerģijas pārnese efektivitāte sasniedz 45.5 [9].

Interesants ir salīdzinošs pētījums par Tb³⁺ un Eu³⁺ jonu luminiscenci kubiskā un heksagonālā NaYF₄ fāzē, kur tika secināts, ka enerģijas pārnese starp Tb³⁺ un Eu³⁺ kubiskā fāzē notiek efektīvāk nekā heksagonālā [63]. Piemēram, stikla keramikā ar kubisku NaYF₄ fāzi enerģijas pārnese efektivitāte no Tb³⁺ (5 mol%) uz Eu³⁺ (5 mol%) ir 25.6 %, bet ar heksagonālu fāzi – 17.0 % [63].

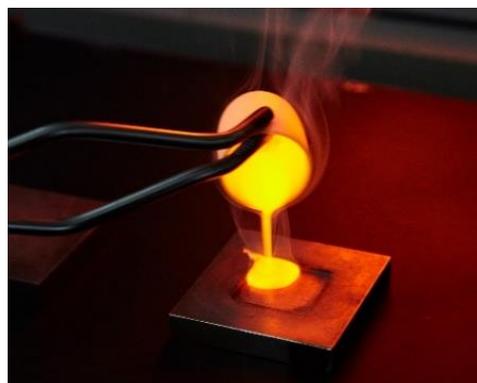
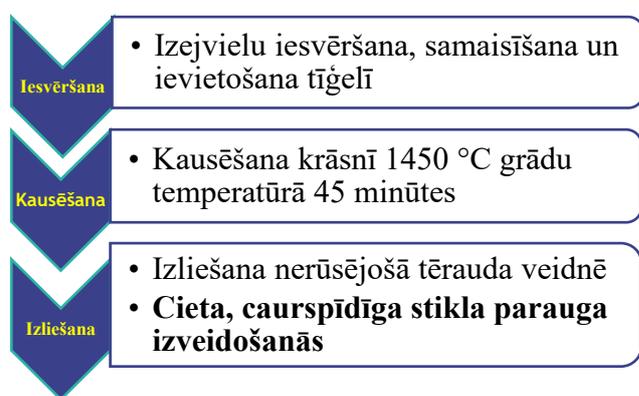
3.PĒTĪJUMA METODIKA

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 [11, 12]. Sintezēti oksifluorīdu stikli ar retzemju aktivatoru pāriem ($\text{Eu}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$; $\text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$). Procedūra shematiski parādīta **attēlā 3.1**.

Komerčiāli pieejamas augstas tīrības ($> 99.99\%$) sastāvdaļas pulvera veidā tika nosvērtas un samaisītas porcelāna pietā, 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 [13]. Pārklāti korunda tīģeļi tika ievietoti Carbolite HTF 18/8 krāsnī gaisa atmosfērā un uzkarstēti no istabas temperatūras līdz $1450 \pm 10\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūrai ar ātrumu $\sim 30\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ un izturēti šajā temperatūrā 45 minūtes, ļaujot izejvielu masai izkust. Pēc tam izkususi masa tika strauji izlieta nerūsējošā tērauda veidnē (skat. **attēlu 3.1**. pa labi), un augšpusē nospiesta ar vēl vienu tērauda veidni, strauji atdzesējot masu. Uzreiz pēc izliešanas veidnē veidojas ciets, caurspīdīgs stikla paraugs.



Attēls 3.1. *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 pārnese efektivitāti paraugos.

1. Paraugu sērija. $\text{CaF}_2\text{-Dy}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$.

Oksifluorīdu stiklu sērija ar matricas sastāvu $\text{SiO}_2\text{-CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$, aktivēta ar Dy^{3+} un Eu^{3+} joniem. Sākotnējais stikla sastāvs: $45\text{SiO}_2\text{-(}27\text{-(x+y))CaF}_2\text{-}20\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}8\text{CaCO}_3\text{-xDy}_2\text{O}_3\text{-yEu}_2\text{O}_3$, kur $x=0, 0.5, 1\text{ mol\%}$ un $y=0, 0.5, 1, 2\text{ mol\%}$. Darbā paraugi nosaukti, norādot fluorīdus (šeit: CaF_2) un retzemju jonu koncentrāciju, piemēram, Ca-Dy05 ir paraugs ar 0.5 mol\% Dy^{3+} joniem, bet Ca-Dy05Eu05 – ar 0.5 mol\% Dy^{3+} un 0.5 mol\% Eu^{3+} .

2. Paraugu sērija. $\text{SrF}_2\text{-Dy}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$

Oksifluorīdu stiklu sērija ar sastāvu $\text{SiO}_2\text{-SrF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$, aktivēta ar Dy^{3+} un Eu^{3+} joniem. Sākotnējais stikla sastāvs: $40\text{SiO}_2\text{-(}20\text{-(x+y))SrF}_2\text{-}25\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}15\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-xDy}_2\text{O}_3\text{-yEu}_2\text{O}_3$, kur $x=0, 0.5, 1\text{ mol\%}$ un $y=0, 0.5, 1, 2\text{ mol\%}$. Piemērs: paraugu ar 0.5 mol\% Dy^{3+} un 1.0 mol\% Eu^{3+} joniem sauks Sr-Dy05Eu1.

3. Paraugu sērija. $\text{SrF}_2\text{-Tb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$

Oksifluorīdu stiklu sērija ar sastāvu $\text{SiO}_2\text{-SrF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$, aktivēta ar Dy^{3+} un Eu^{3+} joniem. Sākotnējais stikla sastāvs: $40\text{SiO}_2\text{-(20-(x+y))SrF}_2\text{-25Al}_2\text{O}_3\text{-15Na}_2\text{CO}_3\text{-xTbF}_3\text{-yEuF}_3$, kur $x=0, 0.5, 1$ mol% un $y=0, 0.5, 1$ mol%. Piemērs: paraugu ar 0.5 mol% Tb^{3+} un 1.0 mol% Eu^{3+} joniem sauks Sr-Tb05Eu1 .

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 $600\text{--}800$ °C temperatūrā 1 stundu, ievietojot stiklus jau uzsildītā krāsnī. Papildus, daži $\text{Sr-Dy}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ sērijas paraugi tika karsēti 4 stundas. Stikla keramikas paraugu nosaukumi veidoti, pievienojot stikla parauga apzīmējumam apstrādes temperatūru un, $\text{Sr-Dy}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ sērijas gadījumā, arī ilgumu, piemēram, $\text{Ca-Dy05Eu1@680}^\circ\text{C}$, $\text{Sr-Dy05@650}^\circ\text{C-4h}$.

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.

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



Attēls 3.2. Izgatavotie stikla un stikla keramikas paraugi:

- Ca-Dy05Eu05 sērija (no kreisās): stikls, $\text{Ca-Dy05Eu05@680}^\circ\text{C}$, $\text{Ca-Dy05Eu05@750}^\circ\text{C}$;
- Sr-Dy05 sērija: stikls, $\text{Sr-Dy05@650}^\circ\text{C}$, $\text{Sr-Dy05@650-4h}^\circ\text{C}$, $\text{Sr-Dy05@680}^\circ\text{C}$;
- Sr-Tb05Eu1 sērija: stikls, $\text{Sr-Tb05Eu1@650}^\circ\text{C}$, $\text{Sr-Tb05Eu1@680}^\circ\text{C}$.

3.1.3. Diferenciālā termiskā analīze (DTA)

Diferencētās 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). Piemēram, saberzts stikla parauga pulveris un references paraugs (polikristālais Al_2O_3 pulveris) tika ievietoti iekārtā un karsēti no istabas temperatūras līdz 900 °C grādu temperatūrai ar ātrumu 10 °C/min. Sildot tiek reģistrēta parauga temperatūra un tiek uzņemta DTA līkne, no kuras iespējams noteikt parauga stiklošanās, kristalizācijas un kušanas temperatūras.

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 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.

Stikla keramikā XRD ainā novēro difrakcijas maksimumus, ko rada fluorīdu nanokristalītu kristāliskā fāze. Kristalītu izmērus iespējams novērtēt, izmantojot Šērera (*Scherrer*) formulu [5, 36]:

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

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).

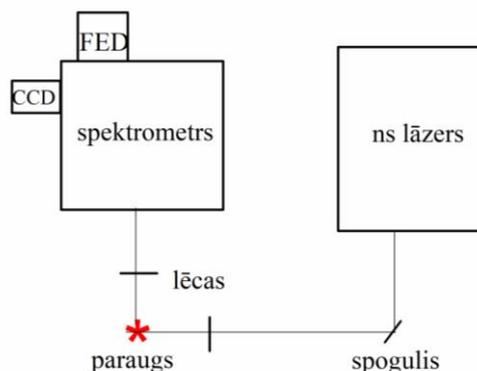
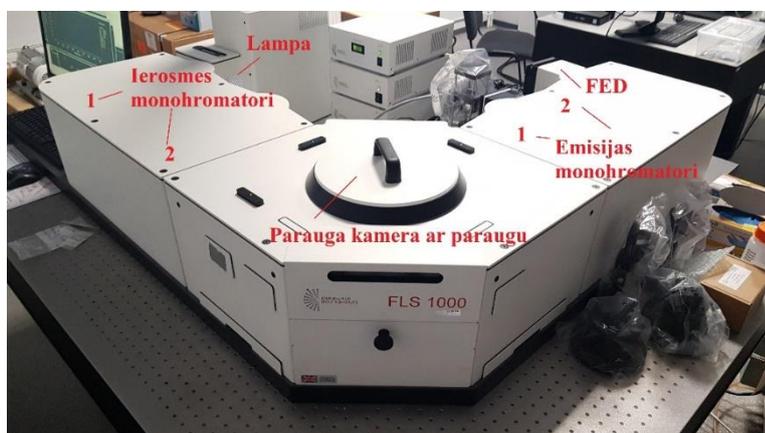
Sr-Tb³⁺/Eu³⁺ paraugu sērijas paraugam Sr-Eu1@670°C uzņemtie transmisijas elektronu mikroskopijas (TEM) attēli apliecina SrF₂ nanokristalītu veidošanos [41].

3.2. Fotoluminiscences mērījumi

3.2.1. Laikā integrētie luminiscences ierosmes un emisijas mērījumi

Paraugiem tika veikti luminiscences ierosmes un emisijas mērījumi istabas temperatūrā.

Luminiscences ierosmes un emisijas mērījumi 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 daudzkārsotāju (modelis: R928P) luminiscences detektēšanai. Iekārtas fotogrāfija parādīta **attēlā 3.3.a**.



Attēls 3.3.(a-b). a) Edinburgh Instruments FLS1000 spektrometrs ar atzīmētām sastāvdaļām.
b) mērījumos izmantotā nanosekunžu lāzera sistēma ar CCD kameru detektēšanai.

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 mērījumu tika veikta **attēlā 3.2.** redzamajiem stikla un stikla keramikas paraugiem, bet daļa – saberztiem paraugiem pulvera formā. Paraugu saberšana bija nepieciešama, lai varētu korekti salīdzināt dažādu paraugu intensitāti. Intensitāti salīdzinošiem mērījumiem saberzti paraugu pulveri tika ievietoti seklos nerūsējošā tērauda paraugtuos ar iekšējo diametru 9 mm. Jāņem vērā, ka salīdzinoši mērījumi pulverveida paraugiem pilnībā neatspoguļo stikla un stikla keramikas īpašības, jo pulveri nav caurspīdīgi un tiek detektēts luminiscences signāls tikai no to virsmas nevis tilpumā. Mērījumiem salīdzinošā intensitātē novērtēta kļūda $\pm 10\%$ no izmērītās intensitātes. Šo kļūdu rada paraugtura novietojums spektrometrā un parauga iepildīšanas atšķirības parauguturī.

3.2.2. Laikā izšķirtie luminiscences mērījumi

Laikā izšķirtie luminiscences mērījumi tika veikti, izmantojot nanosekunžu lāzera sistēmu, kas sastāv no pārskaņojama cietvielu impulsa lāzera Ekspla (modelis NT342/3UV, impulsa garums ap 4 ns, **attēlā 3.3.b** – ns lāzera shēma) ar pārskaņojamu 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. Iegūtie luminiscences spektri netika koriģēti uz spektrālo jutību, tas darba ietvaros nesniegtu svarīgu papildu informāciju.

3.2.3. Luminiscences dzišanas mērījumi

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

Pirmajā gadījumā, luminiscences intensitāte tiek novadīta uz fotoelektronu daudzkārstāju (FED) (**attēlā 3.3.b**), un tālāk, osciloskops analizē saņemtos signālus, kas tiek nolasīti un saglabāti datorā, izmantojot LabView saskarni. Otrajā gadījumā, luminiscences dzišanas kinētika tika uzņemta, izmantojot laikā izšķirtos mērījumus līdzīgi kā aprakstīts *nodaļā 3.2.2*. Šī metode pielietota Eu^{2+} jonu luminiscences dzišanas mērījumiem. Tika izmērīti luminiscences spektri daudzos laika intervālos, pārvietojoties ar nelielu laika soli – 50 ns –, attiecīgi, laika intervālos 30 ns – 80 ns, 80 ns – 130 ns utt.

3.3. Elektronu paramagnētiskās rezonanses mērījumi

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

EPR metodē paraugs tiek ievietots ārējā magnētiskā laukā (starp magnētiem) 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 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 [86]. EPR analīze ļauj identificēt kubiskus, tetragonālus u.c. aktivatora centrus [87].

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, tādēļ tika apskatīti tikai Eu^{2+} jonu EPR spektri [86].

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 krāsu. 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 [59, 64, 88]. To atrašanai izmanto krāsu saskaņošanas funkcijas (saistītas ar acs spektrālo jutību) un t.s. *trīs-stimulu vērtības (tristimulus values)*. Promocijas darba ietvaros CIE 1931 krāsu koordinātas aprēķinātas, izmantojot OSRAM SYLVANIA piedāvāto programmu *ColorCalculator*.

Attēlā 3.4. parādīta darbā pētīto aktivatoru stikla paraugu luminiscence ar dažādu ierosmes viļņa garumu (ns lāzera ierosme). Fotografijas autors ir Andris Fedotovs.



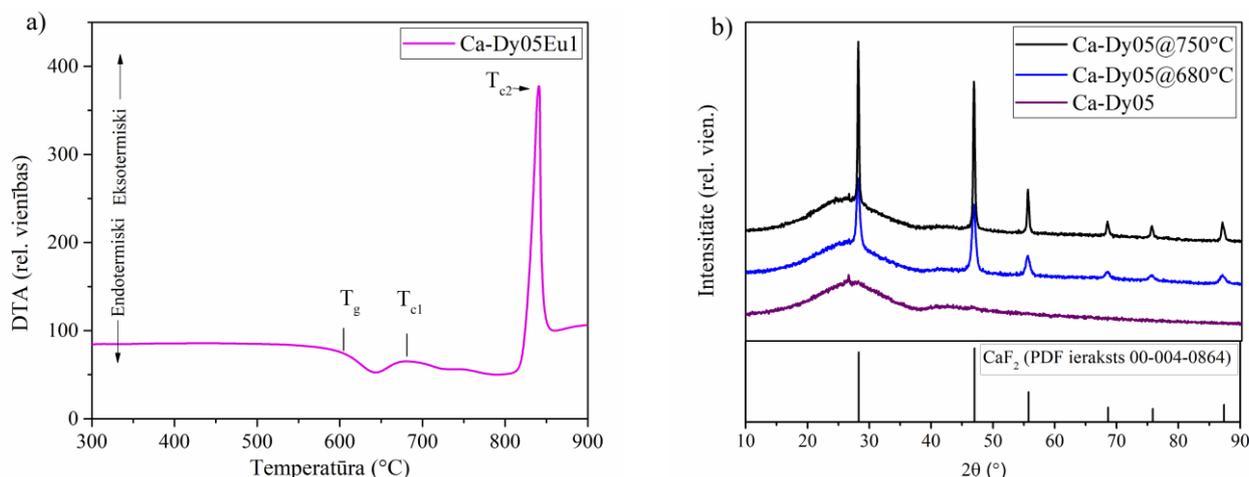
Attēls 3.4. Oksifluorīdu stiklu luminiscences fotogrāfijas: a) Eu^{3+} joni ($\lambda_{\text{ier}}=320$ nm); b) Eu^{3+} un Eu^{2+} joni ($\lambda_{\text{ier}}=350$ nm); Eu^{2+} joni ($\lambda_{\text{ier}}=350$ nm); Tb^{3+} un Eu^{3+} joni ($\lambda_{\text{ier}}=350$ nm).

4. REZULTĀTI

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

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. Attēlā 4.1.a parādīta parauga Ca-Dy05Eu1 DTA līkne un atzīmētas raksturīgās fāžu pāreju temperatūras.



Attēls 4.1(a-b). a) parauga Ca-Dy05Eu1 DTA līkne un raksturīgās temperatūras, b) ar Dy³⁺ joniem (0.5 mol%) aktivētu paraugu rentgendifraktogrammas un CaF₂ difrakcijas maksimumi.

Kā redzams attēlā 4.1.a, 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 nav vēlama šī darba ietvaros.

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. Paraugu sērijas Ca-Dy05 difraktogrammas un atbilstošie CaF₂ kristāliskās fāzes difrakcijas maksimumi parādīti attēlā 4.1.b. XRD mērījumi tika veikti visām paraugu sērijām. Rentgenstaru difraktogrammas apstiprināja, ka visiem pētītajiem stikla paraugiem piemīt amorfa struktūra, savukārt, stikla keramikas paraugos redzamie difrakcijas maksimumi atbilst CaF₂ kristāliskai fāzei (PDF ieraksts 00-004-0864). Alumosilikātu fāžu klātbūtne difraktogrammās netika konstatēta.

Izmantojot Šērera formulu (izteiksme (3.2) nodaļā 3.1.4. *Rentgenstaru difrakcija (XRD)*), aprēķināti CaF₂ kristālitu izmēri (diametrs, nm, ± 2 nm) tie apkopoti tabulā 4.1.

Tabula 4.1. 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

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.

4.1.3. Luminiscence stiklā

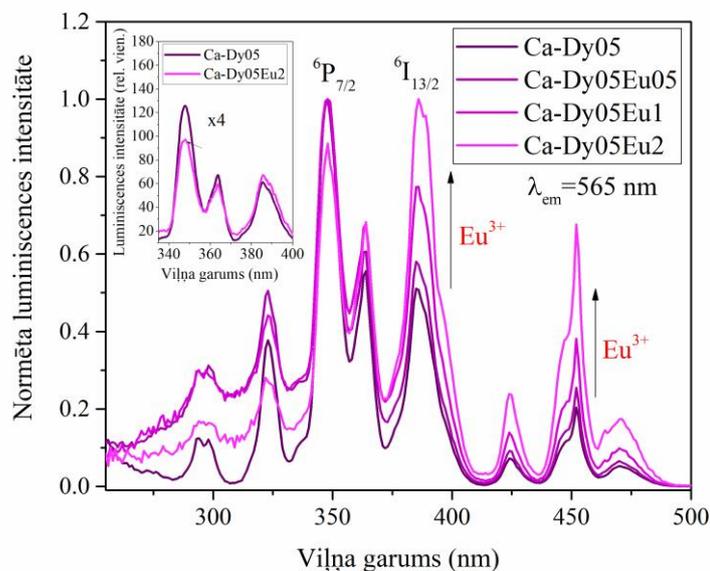
Lai izdarītu secinājumus par to, ar kādiem ierosmes viļņa garumiem iespējams vislabāk ierosināt Dy³⁺ un Eu³⁺ jonu luminiscenci stikla paraugos, tika uzņemti luminiscences ierosmes spektri. **Attēlā 4.2.** parādīti normēti ierosmes spektri stikla paraugiem, kas aktivēti ar Dy³⁺ joniem. Tie uzņemti nevis Dy³⁺ luminiscences joslu maksimumā (575 nm), bet pie 565 nm, lai izvairītos no Eu³⁺ jonu luminiscences joslu ietekmes. **Attēlā 4.2.** redzamās Dy³⁺ jonu ierosmes pārejas un tām atbilstošie ierosmes viļņa garumi parādīti **tabulā 4.2.**

Tabula 4.2. Dy³⁺ jonu ierosmes pārejas (no pamatstāvokļa ⁶H_{15/2}) [58, 59, 82, 89].

Pozīcija (nm)	Elektroniskā pāreja (no ⁶ H _{15/2})
322	⁶ P _{3/2} , ⁴ D _{7/2}
347	⁶ P _{7/2}
364	⁴ P _{3/2} , ⁶ P _{5/2}
385	⁴ I _{13/2}
425	⁴ G _{11/2}
453	⁴ I _{15/2}
470	⁴ F _{9/2}

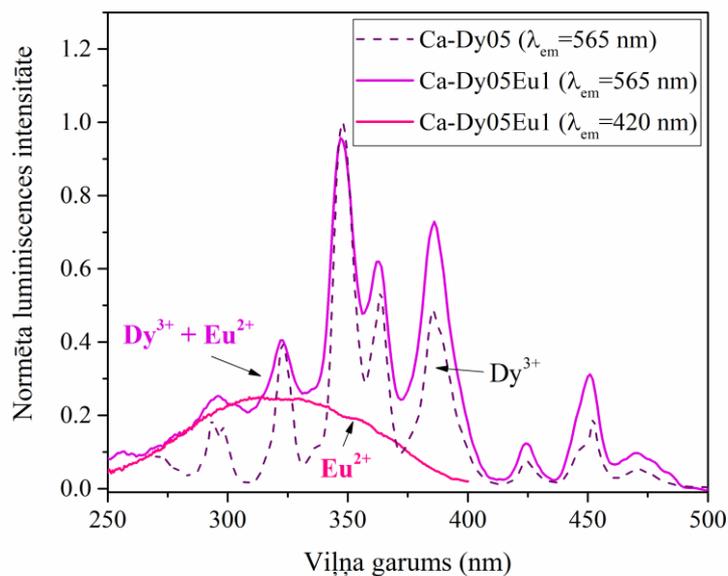
Visintensīvāk Dy³⁺ jonus iespējams ierosināt ar UV ierosmi (347 nm – 350 nm, ⁶H_{15/2} → ⁶P_{7/2}), bet redzamās gaismas diapazonā ar 453 nm (⁶H_{15/2} → ⁴I_{15/2}). Turpmākiem pētījumiem izvēlēti 350 nm un 453 nm ierosmes viļņa garumi.

Attēlā 4.2. redzams, ka Eu³⁺ jonu pievienošana ietekmē Dy³⁺ jonu ierosmes joslu savstarpējo relatīvo intensitāti. Ievietotajā attēlā parādīta Ca-Dy05 un Ca-Dy05Eu2 stikla paraugu salīdzinošā intensitāte (t.i., mērījumi veikti pulverveida paraugiem) 340 nm – 400 nm diapazonā: visizteiktākā ierosmes izmaiņa notiek 350 nm pārejai (⁶H_{15/2} → ⁶P_{7/2}), kur, pievienojot Eu³⁺ jonus, Dy³⁺ jonu ierosmes joslas intensitāte samazinās.



Attēls 4.2. Normēti Dy³⁺ jonu luminiscences ierosmes spektri ar Dy³⁺ un Eu³⁺ aktivētos stikla paraugos ar atšķirīgu Eu³⁺ koncentrāciju ($\lambda_{em}=565$ nm).

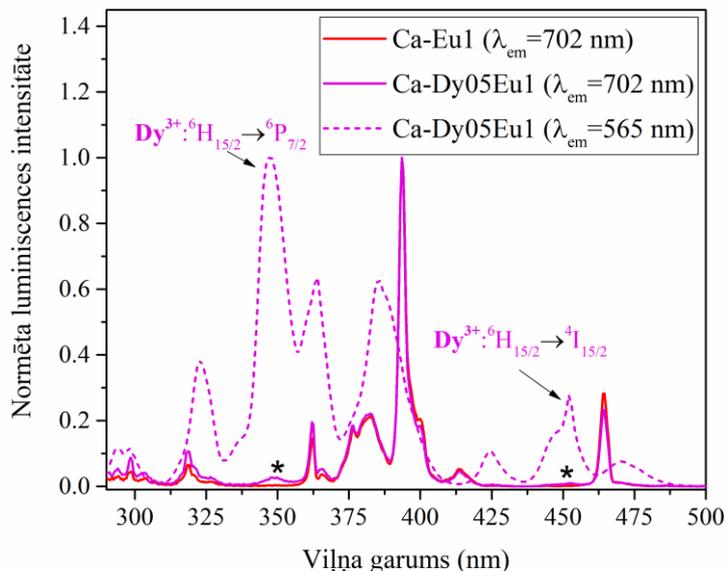
Attēlā 4.2. 240 nm – 370 nm diapazonā redzams pacēlums ar Eu³⁺ joniem aktivētos paraugos, kas saistīts ar Eu²⁺ jonu klātbūtni un ierosināšanu paraugos. **Attēlā 4.3.** parādīts Dy³⁺ un Eu²⁺ jonu ierosmes spektru salīdzinājums normētā veidā.



Attēls 4.3. Dy³⁺ un Eu²⁺ jonu ierosmes spektru salīdzinājums.

Eu³⁺ jonu ierosmes spektri un atbilstošās pārejas parādītas **tabulā 4.3** un **attēlā 4.4**. Intensīvākās Eu³⁺ jonu ierosmes joslas ir pie 393 nm (⁷F₀→⁵L₆) un 464 nm (⁷F₀→⁵D₂).

Attēlā 4.4. redzams, ka diaktivētos paraugos Eu³⁺ ierosmes spektrā parādās ierosmes joslas ap 350 nm un 453 nm (atzīmētas ar *), kas nav novērojamas tikai ar Eu³⁺ joniem aktivētā paraugā – tās atbilst Dy³⁺ jonu ierosmes maksimumiem (attēlā ar raustītu līniju). Dy³⁺ jonu ierosmes joslu klātbūtne Eu³⁺ jonu ierosmes spektrā norāda uz enerģijas pārneši no Dy³⁺ uz Eu³⁺ joniem [57, 59].



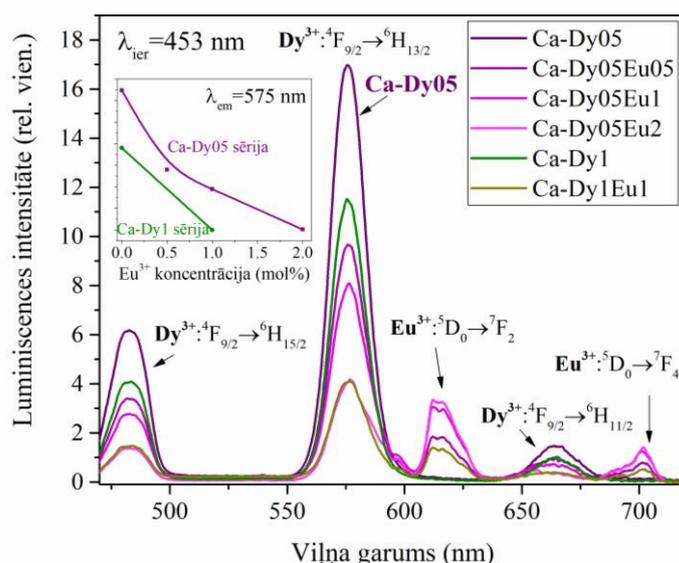
Attēls 4.4. Normēti Eu^{3+} jonu luminiscences ierosmes spektri tikai ar Eu^{3+} un ar $\text{Dy}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ diaktivētos stikla paraugos ($\lambda_{\text{em}}=702$ nm).

Tabula 4.3. Eu^{3+} jonu ierosmes pārejas stikla paraugos [9, 45, 61, 63, 83].

Pozīcija (nm)	Elektroniskā pāreja (no pamatlīmeņa $^7\text{F}_0$)
318	$^5\text{H}_6$
361	$^5\text{D}_4$
376	$^5\text{G}_1, ^5\text{L}_1$
393	$^5\text{L}_6$
414	$^5\text{D}_3$
464	$^5\text{D}_2$
525	$^5\text{D}_1$
533	(no $^7\text{F}_1$) $^5\text{D}_1$

Attēlā 4.5. parādīti stikla paraugu luminiscences spektri ar 453 nm ierosmi (labi ierosina Dy^{3+} jonus) 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.

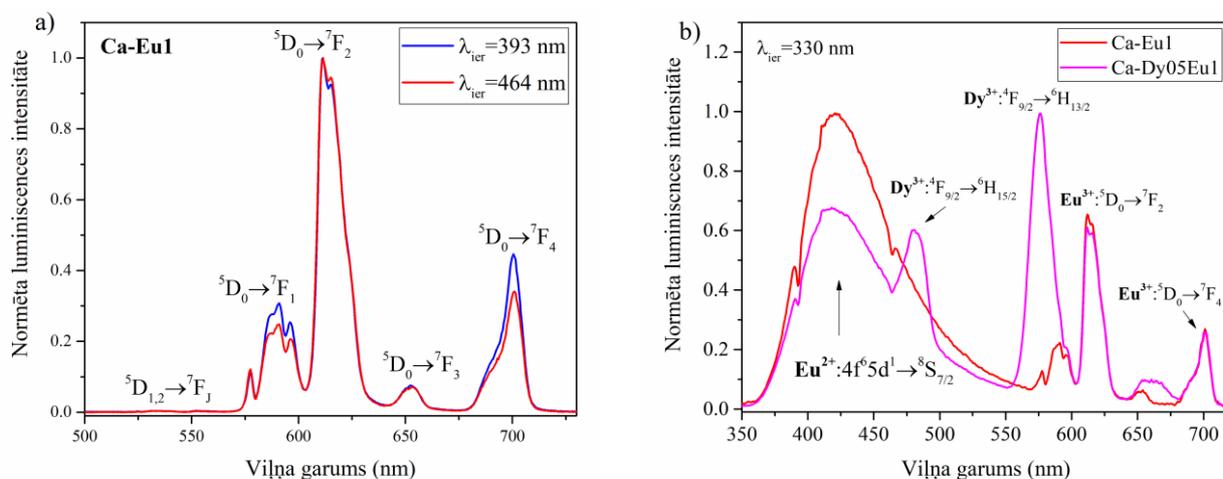
Visos paraugos intensīvākā ir Dy^{3+} jonu emisijas josla ar maksimumu ap 575 nm ($^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{13/2}$). Redzamas arī Dy^{3+} jonu luminiscences joslas pie 480 nm ($^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{15/2}$) un 660 nm ($^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{11/2}$). Diaktivētos paraugos redzama 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.



Attēls 4.5. Ar Dy^{3+} un Eu^{3+} joniem aktivētu stiklu luminiscences spektri ($\lambda_{\text{ier}}=453$ nm). Ievietotajā attēlā: Dy^{3+} jonu maksimālā luminiscences intensitāte ($\lambda_{\text{em}}=575$ nm) atkarībā no RE jonu koncentrācijas.

Attēlā 4.5. 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 (skatīt nodaļu 2.3.4. *Dy³⁺ jonu luminiscences īpašības*) [56, 57, 59, 82, 89]. 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 diaktīvētos paraugos saistīta ar enerģijas pārnēsi no Dy³⁺ uz Eu³⁺ joniem, kura tiks apskatīta vēlāk [59, 82].

Attēlā 4.6.a. parādīti normēti Eu³⁺ jonu luminiscences spektri paraugā Ca-Eu1, ierosinot ar 393 nm un 464 nm, kas efektīvi ierosina Eu³⁺ jonu luminiscenci. Arī diaktīvētos stikla paraugos ar šo ierosmi dominē Eu³⁺ jonu luminiscences joslas, bet Dy³⁺ jonu raksturīgās joslas netiek novērotas. Eu³⁺ jonu luminiscences spektrā stiklā dominē emisijas pāreja pie 612 nm (⁵D₀ → ⁷F₂), kas ir elektriskā dipola (ED) pāreja un ir hipersensitīva pāreja [41, 45]. ⁵D₀ → ⁷F₂ pāreja ir dominējošā materiālos bez inversijas centra, kā tas sagaidāms amorfos stikla paraugos [41, 45, 75, 90, 91].



Attēls 4.6.(a-b). a) normēti parauga Ca-Eu1 luminiscences spektri ar 393 nm un 464 nm ierosmi, b) eiropija jonus saturošu stikla paraugu luminiscence ($\lambda_{ier} = 330$ nm).

Attēlā 4.6.b. 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 [35, 36, 38, 41, 64]. 330 nm ir efektīvākais ierosmes viļņa garums Eu²⁺ jonu ierosināšanai pētāmajos oksifluorīdu stiklos, kā redzams no **attēla 4.3**.

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, kā arī, novērots Eu²⁺ jonu ierosmes spektrs ar maksimumu ap 330 nm. Eu³⁺ ierosmes spektrā novērotas arī Dy³⁺ jonu ierosmes pārejas, kas norāda uz enerģijas pārnēsi no Dy³⁺ uz Eu³⁺ joniem.

Stiklos, atkarībā no ierosmes viļņa garuma, intensīvākā ir Dy³⁺ emisijas pāreja ar maksimumu 575 nm (⁴F_{9/2} → ⁶H_{13/2}) vai Eu³⁺ jonu pāreja pie 612 nm (⁵D₀ → ⁷F₂, ED pāreja), kā tas sagaidāms pozīcijās ar amorfū apkārtni bez inversijas centra.

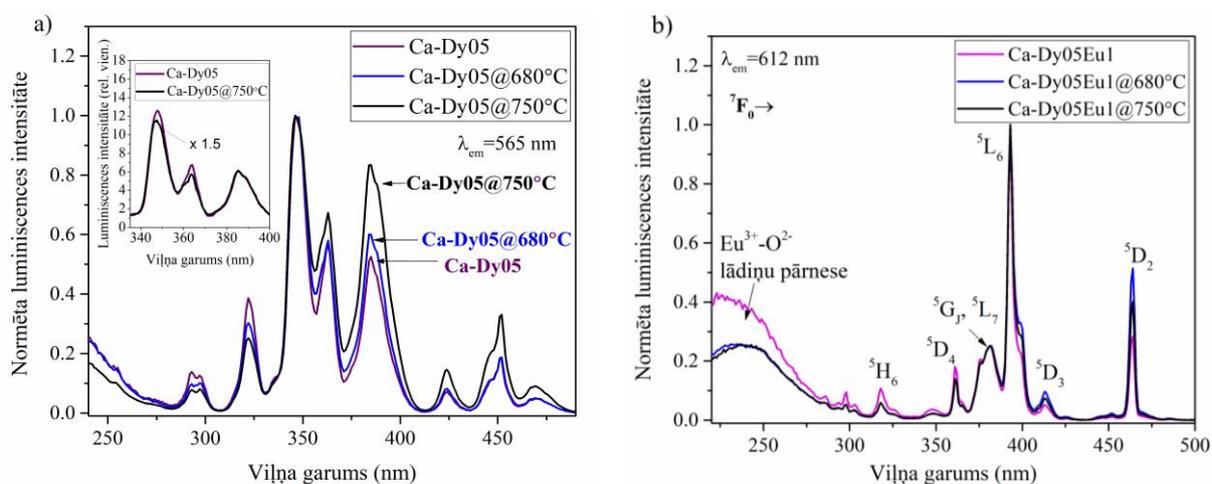
Visintensīvākā Dy³⁺ jonu luminiscence ar 453 nm ierosmi ir stikla paraugā ar 0.5 mol% Dy³⁺ joniem, bet stiklā ar 1 mol% Dy³⁺ un ar Dy³⁺/Eu³⁺ joniem diaktīvētos stikla paraugos tā ir zemāka, kas saistīts ar šķērsrelaksāciju starp Dy³⁺ joniem un enerģijas pārnēsi no Dy³⁺ uz Eu³⁺ joniem. Gan ar Eu³⁺ aktivētos, gan ar Dy³⁺/Eu³⁺ diaktīvētos stiklos novērota Eu²⁺ jonu luminiscences josla (4f⁶5d¹ → ⁸S_{7/2}) ar maksimumu ap 425 nm, kas norāda uz daļēju Eu³⁺ jonu reducēšanos uz Eu²⁺ joniem stikla izgatavošanas laikā.

4.1.4. Luminiscence stikla keramikā

Attēlā 4.7.(a-b). parādīti pēc maksimuma normēti a) Dy³⁺ jonu un b) Eu³⁺ jonu ierosmes spektri stikla keramikas paraugos. Redzams, ka stikla un stikla keramikas paraugos relatīvā ierosmes joslu intensitāšu attiecība ir mazliet atšķirīga.

Tikai ar Dy³⁺ aktivētos stikla un stikla keramikas paraugos Dy³⁺ jonus visefektīvāk iespējams ierosināt ar 350 nm starojumu (**attēls 4.7.a**). Ievietotajā attēlā redzams, ka stikla keramikā 350 nm ierosmes joslas intensitāte, salīdzinot ar stiklu, ir samazinājusies mazliet vairāk nekā citu ierosmes joslu intensitāte. Diaktivētos paraugos tika novērota Dy³⁺ ierosmes intensitātes relatīva samazināšanās UV daļā (240 nm – 400 nm), salīdzinot ar stikla paraugu.

Attēlā 4.7.b redzami Eu³⁺ ierosmes spektri diaktivētos Ca-Dy05Eu1 sērijas paraugos. Ierosmes maksimumu pie 394 nm (⁷F₀→⁵L₆) un 464 nm (⁷F₀→⁵D₂) relatīvā attiecība 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 [45].

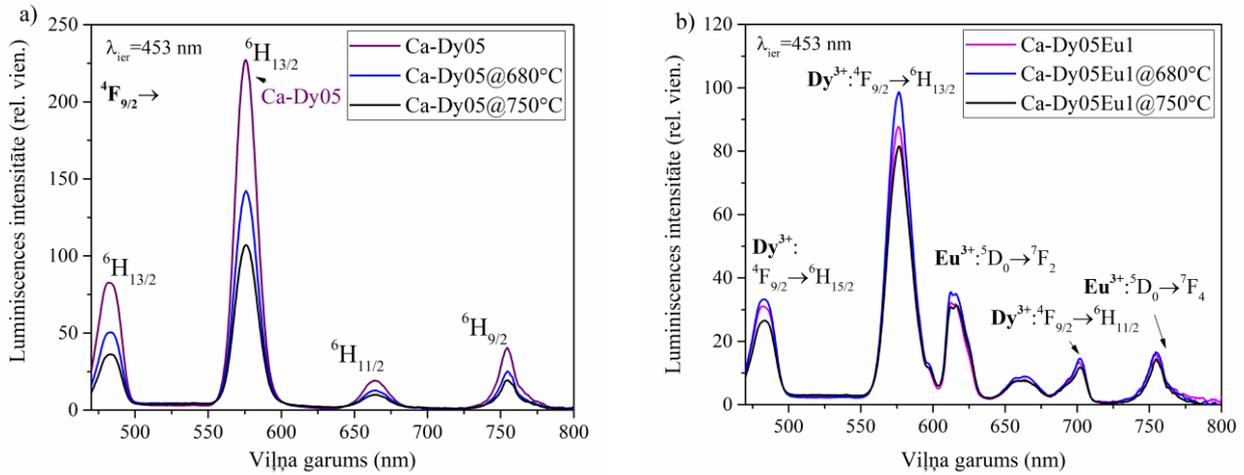


Attēls 4.7(a-b). a) normēti Dy³⁺ jonu luminiscences ierosmes spektri stiklā un stikla keramikā ($\lambda_{em}=565$ nm), b) normēti Eu³⁺ jonu luminiscences ierosmes spektri diaktivētos Ca-Dy05Eu1 sērijas stikla un stikla keramikas paraugos ($\lambda_{em}=612$ nm).

Attēlā 4.8.(a-b). parādīti ar Dy³⁺ un Dy³⁺/Eu³⁺ aktivētu paraugu luminiscences spektri salīdzinošā intensitātē ($\lambda_{ier}=453$ nm). Tikai ar Dy³⁺ joniem aktivētas sērijas stikla keramikas paraugos (**attēls 4.8.a**) vērojama izteikta Dy³⁺ intensitātes samazināšanās, salīdzinot ar stiklu. Intensitātes samazināšanās korelē ar CaF₂ nanokristalītu izmēru (skat. **tabulu 4.1.**) palielināšanos – stikla keramikas paraugos ar lielāka izmēra nanokristalītiem Dy³⁺ luminiscences intensitāte ir zemāka. Diaktivētos paraugos (**attēls 4.8.b.**) Dy³⁺ jonu luminiscences intensitāte stikla keramikā samazinās nedaudz, tāpat arī Eu³⁺ jonu luminiscences intensitāte. Līdzīga aina tika novērota ar 350 nm ierosmi.

Dy³⁺ luminiscences intensitātes atšķirība tikai ar Dy³⁺ joniem un Dy³⁺/Eu³⁺ diaktivētos paraugos varētu būt skaidrojama ar faktu, ka Eu³⁺ (vispārīgā gadījumā – trīsvērtīgu RE jonu) jonu klātbūtne kavē Dy³⁺ jonu klasteru veidošanos un tādējādi samazina Dy³⁺ jonu šķērsrelaksācijas procesu efektivitāti [18]. Diaktivētos stikla keramikas paraugos Dy³⁺ un Eu³⁺ joni konkurē par ieešanu 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⁺.

Ar 393 nm ierosmi diaktivētos paraugos galvenokārt novērota Eu³⁺ jonu luminiscence (612 nm, ⁵D₀ → ⁷F₂), bet Dy³⁺ jonu luminiscences intensitāte ir neliela. Eu³⁺ jonu luminiscences spektra forma (t.i. ⁵D₀ → ⁷F₂ un ⁵D₀ → ⁷F₁ joslu attiecība) stikla keramikā neizmainās, salīdzinot ar stiklu.



Attēls 4.8(a-b). 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).

Kopsavilkums: Stikla keramikā Dy³⁺ un Eu³⁺ 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 Eu³⁺ jonu ierosmes spektros novērotas arī Dy³⁺ jonu ierosmes joslas, kas norāda uz enerģijas pārnesei no Dy³⁺ uz Eu³⁺ joniem.

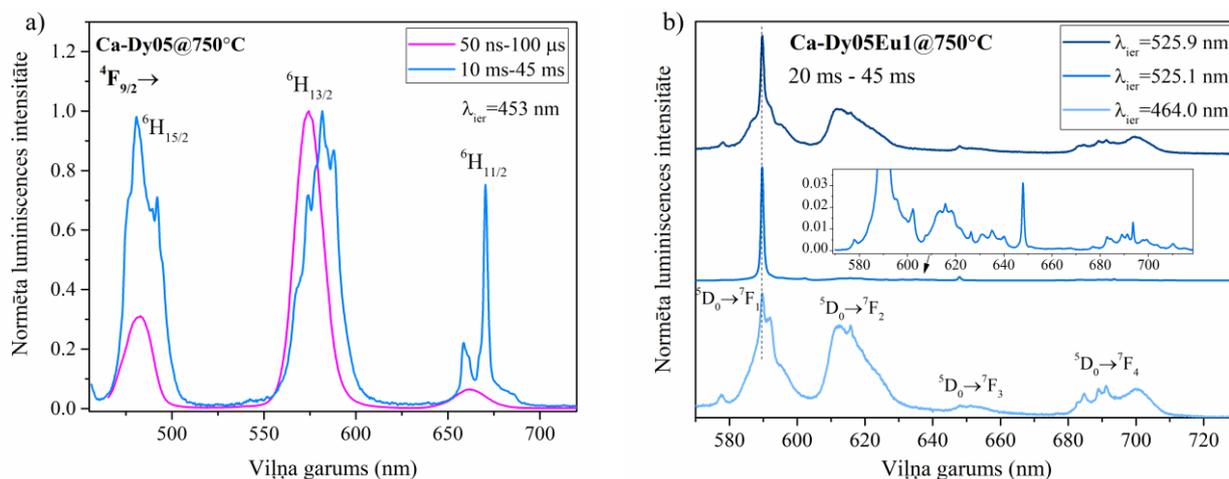
CaF₂ nanokristālitus saturošā stikla keramikā Dy³⁺ un Eu³⁺ jonu luminiscences intensitāte ir mazliet samazinājusies, salīdzinot ar sākotnējiem stikliem, bet luminiscences joslu relatīvā intensitāte stiklā un stikla keramikā ir līdzīga. Laikā integrētos mērījumos luminiscences joslās nav vērojama sašķelšanās kristāliskā lauka ietekmē, tātad, lielākā daļa RE jonu atrodas amorfā stikla apkārtņē nevis kristāliskā apkārtņē CaF₂ nanokristālitos.

4.1.5. Laikā izšķirtie luminiscences spektri

Lai savstarpēji izšķirtu luminiscences signālus, kas saistīti ar atšķirīgu RE jonu apkārtni – amorfu apkārtni vai kristālisku apkārtni (ieejot fluorīdu nanokristālitos) –, tika uzņemti laikā izšķirtie luminiscences spektri, ierosināšanai izmantojot pārskaņojamo 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 daļēji izdalīt luminiscences signālu, kurš nāk no kristāliskas vides, kad luminiscence stiklā jau ir nodzisis. Tika apskatīti sekojoši laika intervāli: 1) īsi pēc ierosināšanas (lāzera impulsa) beigām (50 ns – 100 μs); 2) ilgāku laiku pēc tā (10-20 ms – 45 ms). Papildus, izmantota vietas jutīgā spektroskopija – variējot lāzera ierosmes viļņa garumu, iespējams iegūt RE jonu luminiscenci atšķirīgās apkārtņēs.

Attēlā 4.9.(a-b). parādīti laikā izšķirtie un vietas jutīgie luminiscences spektri 750°C karsētos paraugos: a) laikā izšķirtie Dy³⁺ jonu luminiscences spektri paraugā Ca-Dy05@750°C ($\lambda_{ier}=453$ nm), b) laikā izšķirtie vietas jutīgie Eu³⁺ jonu luminiscences spektri paraugā Ca-Dy05Eu1@750°C.

Attēlā 4.9.a. uzskatāmi redzams, ka Dy³⁺ jonu luminiscences spektri dažādos laika intervālos ir atšķirīgi. Laika intervālā 50 ns – 100 μs pēc lāzera impulsa, spektra joslas ir gludas un atbilst Dy³⁺ jonu luminiscences spektram stiklā [50, 59, 64, 92], bet 10 ms – 45 ms – vērojama joslu sašķelšanās. Dy³⁺ luminiscences spektri laika intervālā 10 ms – 45 ms parāda Dy³⁺ luminiscenci CaF₂ nanokristālitos, kas visspilgtāk atklājas šaurajā luminiscences joslu grupā 650 nm – 680 nm (⁴F_{9/2}→⁶H_{11/2}), un redzams, ka Dy³⁺ luminiscences joslas CaF₂ nanokristālitos ir nobīdītas uz garākiem viļņa garumiem par 2 – 10 nm, salīdzinot ar stiklu. Dy³⁺ jonu luminiscences spektri 10 – 45 ms laika intervālā labi atbilst literatūrā aprakstītajiem Dy³⁺ spektriem CaF₂ monokristālā [18, 93], turklāt [93] minēts, ka spektri atbilst Dy³⁺ joniem kubiskā (O_h) simetrijā. O_h simetrijā lādiņa kompensācija, Dy³⁺ jonam aizvietojojt Ca²⁺ jonu CaF₂ kristālā (nanokristālītā), nenotiek Dy³⁺ jona tuvākajā apkārtņē.



Attēls 4.9.(a-b). Normēti a) laikā izšķirtie Dy³⁺ jonu luminiscences spektri paraugā Ca-Dy05@750°C ($\lambda_{\text{ier}} = 453$ nm), b) laikā izšķirtie vietas jutīgie Eu³⁺ jonu luminiscences spektri paraugā Ca-Dy05Eu1@750°C.

Vietas jutīgajos luminiscences spektros (**attēls 4.9.b**) izteikti šaurā ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ josla pie 590 nm ($\lambda_{\text{ier}} = 525.1$ nm) tiek saistīta ar Eu³⁺ kubisko centru (O_h), uz centrosimetrisku pozīciju norāda arī pārējo luminiscences joslu zemā intensitātē [24, 30, 45, 94]. Aina ar 525.9 nm ierosmi un maksimumu pie 592 nm varētu būt saistīta ar tetragonāliem centriem (Eu³⁺ CaF₂ kristālos tas minēts kā viens no dominējošiem centriem) [24, 30] vai Eu³⁺ jonu klasteriem, kuri arī ir pētīti CaF₂ [30, 94].

Aptuvenā Eu³⁺ jonu koncentrācija CaF₂ kristalītos, kas izveidojušies oksifluorīdu stikla keramikā, ir novērtēta [30]. Publikācijā apskatītās stikla matricas sastāvs praktiski sakrīt ar promocijas darbā apskatīto. Kombinējot XRD un EPR metodes, noteikts, ka stikla keramikā ar pievienotu 1.0 mol% Eu³⁺ koncentrāciju, Eu³⁺ koncentrācija CaF₂ kristāliskajā fāzē ir ap 2.4 ± 0.2 mol%, ar pievienotiem 10.0 mol% – 33.9 ± 3.4 mol% [30]. T.i., pievienojot stikla paraugam 10.0 mol% Eu³⁺ jonu, stikla keramikā apmēram trešā daļa no tiem būs iegājuši CaF₂ nanokristalītos. Promocijas darbā pētītie paraugi ir diaktivēti ar Eu³⁺ un Dy³⁺ (vai Tb³⁺) joniem, starp retzemju joniem pastāv konkurence uz ieiešanu CaF₂ nanokristalītos un abu jonu koncentrāciju CaF₂ nanokristalītos atsevišķi ir sarežģīti novērtēt. Ņemot vērā, ka integrētos luminiscences spektros dominē platās luminiscences joslas stikla apkārtņē, RE jonu koncentrācija CaF₂ nanokristalītos varētu būt neliela (zem 10 mol %).

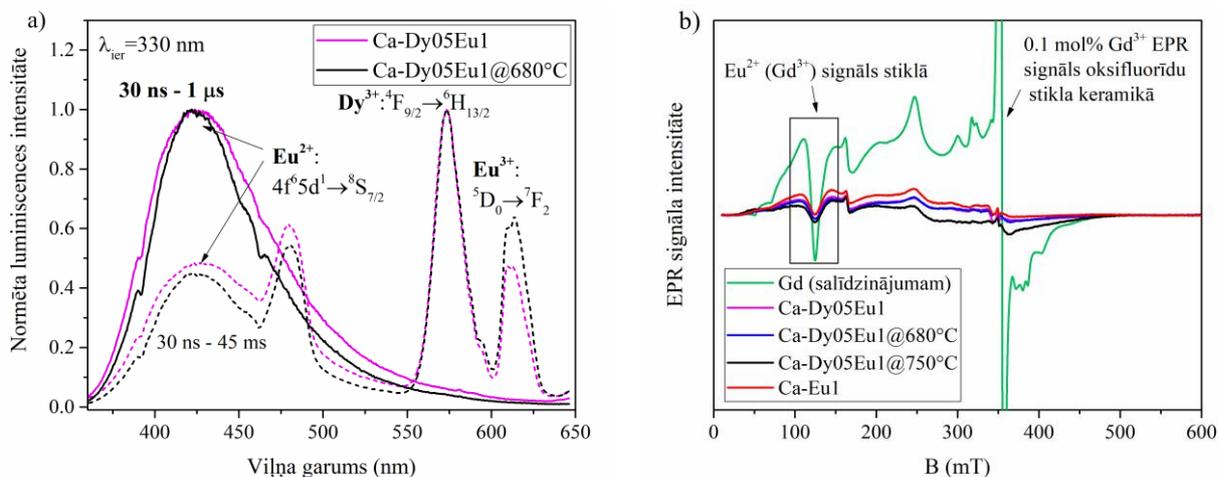
Kopsavilkums: Laikā izšķirtie mērījumi, mērot laika intervālā no 10 vai 20 ms līdz 45 ms pēc lāzera impulsa, apliecina Dy³⁺ un Eu³⁺ jonu daļēju ieiešanu CaF₂ kristalītos, jo šajā laika intervālā mērītos spektros novērojama luminiscences joslu sašķelšanās kristāliskā lauka ietekmē, kā arī, Eu³⁺ joslu ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ un ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ relatīvās attiecības izmaiņas. Izmaiņas novērojamas, jo šajā laika intervālā Dy³⁺ un Eu³⁺ luminiscence stikla apkārtņē ir gandrīz nodzisusi. Vietas jutīgie Eu³⁺ luminiscences spektri minētajā laika intervālā norāda uz vismaz 3 dažādām Eu³⁺ jonu apkārtņēm stikla keramikā, kas veidojas atšķirīgu lādiņa kompensācijas procesu dēļ.

4.1.6. Eu²⁺ jonu luminiscence un elektronu paramagnētiskās rezonanses spektri

Iepriekšējās nodaļās tika apspriesta Eu²⁺ jonu luminiscence stiklā. Tā kā Eu²⁺ joniem no literatūras zināms īss dzīšanas laiks ($\tau < 1$ μ s) [10, 39, 85], tika veikti laikā izšķirtie luminiscences mērījumi, apskatot laika intervālu 30 ns – 1 μ s, salīdzinājumam mērot arī ilgākā laika intervālā (30 ns – 45 ms). Laikā izšķirtie luminiscences spektri Ca-Dy05Eu1 sērijas stikla un stikla keramikas paraugos ar 330 nm ierosmi parādīti **attēlā 4.9.a**. Redzams, ka laika intervālā 30 ns – 1 μ s ir vērojama tikai plata Eu²⁺ jonu luminiscences 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 luminiscences joslām.

Lai noskaidrotu, kādā apkārtņē – stiklā vai nanokristalītos – atrodas Eu²⁺ joni, paraugiem tika veikti arī elektronu paramagnētiskās rezonanses (EPR) mērījumi. Ca-Dy05Eu1 sērijas un Ca-Eu1 parauga EPR spektri parādīti **attēlā 4.9.b**. 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 [95]. 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. Eu^{2+} jonu EPR signāls ir apmēram par kārtu mazāk intensīvs nekā Gd^{3+} jonu signāls, kad paraugam pievienots 0.1 mol% Gd^{3+} jonu. Var secināt, ka promocijas darbā pētītajos paraugos Eu^{2+} jonu koncentrācija ir ļoti neliela.



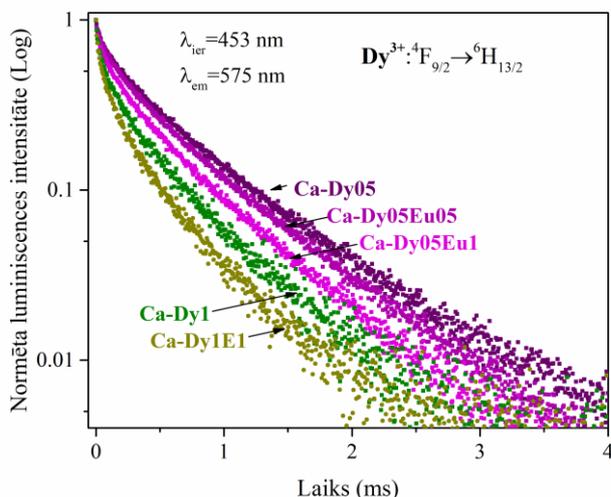
Attēls 4.9.(a-b). a) normēti parauga $\text{Ca-Dy05Eu1@680}^\circ\text{C}$ laikā izšķirtie luminiscences spektri ar 330 nm ierosmi, b) Ca-Dy05Eu1 sērijas un Ca-Eu1 parauga EPR spektri salīdzinājumā ar Gd^{3+} jonu signālu iepriekš pētītā oksifluorīdu stikla keramikā.

Kopsavilkums: Eu^{2+} luminiscences joslu forma $4f^65d^1 \rightarrow 8S_{7/2}$ diaktivētā stiklā un stikla keramikā ir līdzīga, tas neliecina par ievērojamām Eu^{2+} apkārtnes izmaiņām no stikla uz stikla keramiku. Ca-Dy05Eu1 paraugu sērijas EPR spektri apliecina Eu^{2+} jonu klātbūtni paraugos, ar Eu^{2+} jonu koncentrāciju < 0.1 mol%, kā arī, norāda, ka lielākā daļa Eu^{2+} stikla keramikā atrodas amorfā stikla fāzē nevis CaF_2 nanokristalītos.

4.1.7. Luminiscences dzišanas kinētikas un enerģijas pārnese starp Dy^{3+} un Eu^{3+} joniem

Lai pētītu RE jonu savstarpējo mijiedarbību, tika veikti Dy^{3+} jonu luminiscences dzišanas mērījumi stikla paraugos ar 453 nm ns lāzera ierosmi. Mērījumi veikti Dy^{3+} luminiscences joslai $4F_{9/2} \rightarrow 6H_{13/2}$ (575 nm). Iegūtās dzišanas līknes attēlotas puslogaritmiskā skalā attēlā 4.11. Efektīvie dzišanas laiki parādīti tabulā 4.4.

Kā redzams tabulā 4.4., 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 pieaugošai Eu^{3+} jonu koncentrācijai, kas atbilst literatūrā novērotajam [59, 82]. Izmantojot efektīvos dzišanas laikus, aprēķinātā enerģijas pārnese efektivitāte no Dy^{3+} uz Eu^{3+} joniem ir ap 11% Ca-Dy05Eu05 stikla gadījumā un 23% Ca-Dy05Eu1 gadījumā (tabula 4.4.). Enerģijas pārnese efektivitāte paraugā Ca-Dy1Eu1 ir 8%. Salīdzinot stikla paraugus Ca-Dy05 un Ca-Dy1 , redzams ievērojams efektīvā dzišanas laika samazinājums, kas varētu būt saistīts ar Dy^{3+} joniem raksturīgajiem šķērsrelaksācijas procesiem [56, 57, 59, 82, 89].

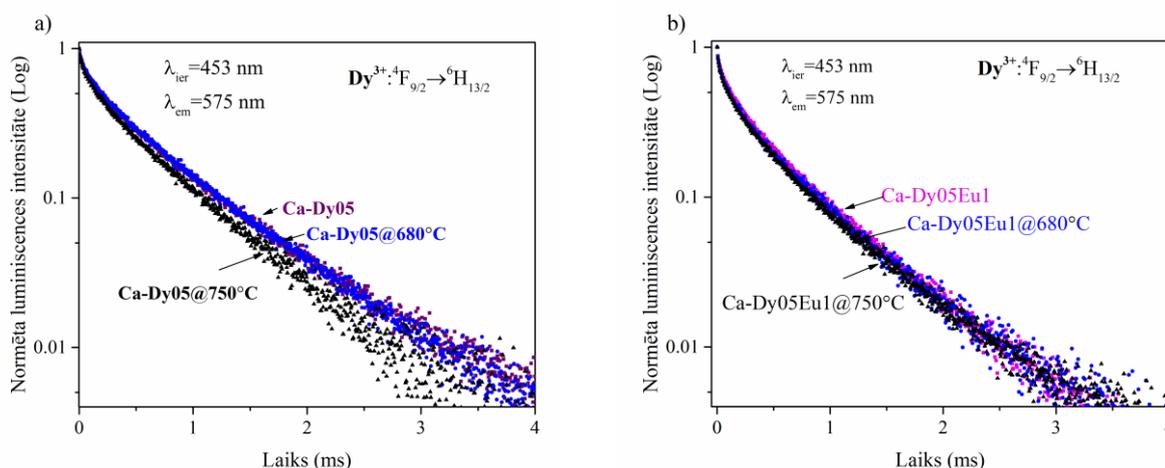


Tabula 4.4. Aprēķinātie Dy³⁺ jonu efektīvie dzišanas laiki un enerģijas pārnese (Dy³⁺→Eu³⁺) efektivitāte.

Paraugs (λ _{ier} =453 nm, λ _{em} =575 nm)	τ (ms) ± 0.01 ms	η (%) ±1
Ca-Dy05	0.74	-
Ca-Dy05Eu05	0.66	11
Ca-Dy05Eu1	0.57	23
Ca-Dy1	0.52	-
Ca-Dy1Eu1	0.48	8

Attēls 4.11. Dy³⁺ jonu luminescences dzišanas kinētikas stikla paraugos (λ_{ier}=453 nm, λ_{em}=575 nm).

Attēlā 4.12.(a-b). parādītas luminescences dzišanas kinētikas stikla un stikla keramikas paraugos Ca-Dy05 un Ca-Dy05Eu1 paraugu sērijā ar 453 nm ierosmi. **Tabulā 4.5.** parādīti aprēķinātie Dy³⁺ jonu dzišanas laiki un enerģijas pārnese (Dy³⁺→Eu³⁺) efektivitāte.



Attēls 4.12(a-b). Luminescences dzišanas kinētikas paraugu sērijās Ca-Dy05 un Ca-Dy05Eu1.

Tabula 4.5. Luminescences dzišanas laiki ar 0.5 % Dy³⁺ aktivētos stikla un stikla keramikas paraugos.

Paraugs (λ _{ier} =453 nm, λ _{em} =575 nm)	τ (ms) ± 0.01 ms	Paraugs (λ _{ier} =453 nm, λ _{em} =575 nm)	τ (ms) ± 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	-

Tabula 4.5. parāda, ka Ca-Dy05Eu1 sērijas paraugos luminescences dzišanas laiks stikla keramikā mazliet pieaug, tomēr kopumā dzišanas līknes ir ļoti līdzīgas (**attēls 4.12.(a-b)**). Savukārt, Ca-Dy05 sērijas stikla keramikas paraugos novērojama luminescences dzišanas paātrināšanās. Tas varētu būt saistīts ar iepriekš apspriestajiem Dy³⁺ jonu šķērsrelaksācijas procesiem. Enerģijas pārnese efektivitāte stikla keramikā Ca-Dy05Eu1@680°C salīdzinājumā ar stikliem nedaudz samazinās, kas varētu norādīt uz to, ka, dominējošie tomēr ir Dy³⁺ šķērsrelaksācijas procesi, vai arī, Dy³⁺ un Eu³⁺ joni

kristalītos neatrodas tuvu, kā arī, jāņem vērā, ka luminiscences dzišanas laika palielināšanos var izraisīt arī RE ieešana vidē ar zemāku fononu enerģiju (fluorīdu nanokristalītos).

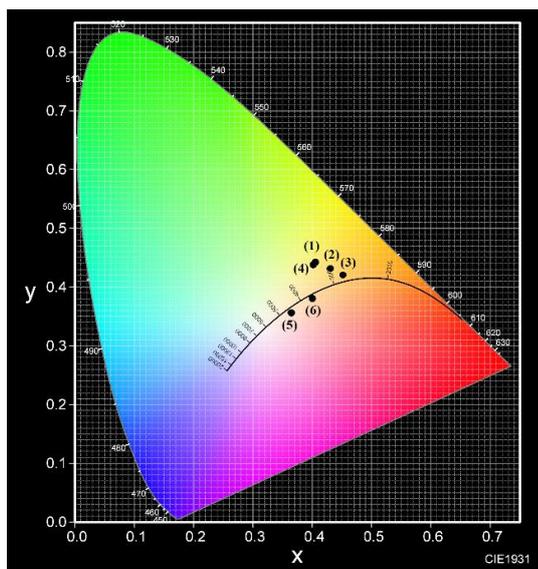
Tika uzņemtas arī Eu^{2+} jonu luminiscences dzišanas kinētikas Ca-Dy05Eu1 paraugu sērijā. Tika iegūti sekojoši Eu^{2+} jonu dzišanas laiki: Ca-Dy05Eu1 – 409 ns, Ca-Dy05Eu1@680°C – 453 ns (mērījumu kļūda ± 20 ns). Eu^{2+} jonu dzišanas laika palielināšanās stikla keramikā varētu būt skaidrojama ar Eu^{2+} jonu daļēju ieešanu fluorīdu nanokristalītos.

Kopsavilkums: Vislētākā Dy^{3+} jonu (emisijas pāreja ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{13/2}$) luminiscences dzišana un ilgākais efektīvais dzišanas laiks ir stikla paraugā ar 0.5 mol% Dy^{3+} (Ca-Dy05, 0.74 ms). Pievienojot Eu^{3+} jonus, Dy^{3+} jonu dzišanas laiks samazinās līdz 0.57 ms, bezizstarojuma enerģijas pārnese uz Eu^{3+} joniem dēļ. Enerģijas pārnese efektivitāte Ca-Dy05Eu1 stiklā sasniedz 23%.

Dy^{3+} jonu dzišanas laiks tikai Dy^{3+} jonus saturošā stikla keramikā saīsinās, salīdzinot ar sākotnējiem stikliem, bet diaktivētā stikla keramikā – nedaudz pieaug. Dzišanas laika saīsināšanās tikai Dy^{3+} joniem aktivētā stikla keramikā saistāma ar efektīvākiem šķērsrelaksācijas procesiem. Enerģijas pārnese efektivitāte stikla keramikā nedaudz samazinās, salīdzinot ar stiklu, kas arī varētu būt saistāms ar efektīviem Dy^{3+} jonu šķērsrelaksācijas procesiem, kuri var traucēt enerģijas pārnese uz Eu^{3+} joniem. Eu^{2+} dzišanas laiks stikla keramikā palielinās, salīdzinot ar stiklu, kas varētu būt skaidrojams ar Eu^{2+} jonu daļēju ieešanu fluorīdu nanokristalītos ar zemāku fononu enerģiju.

4.1.8. Paraugu krāsu koordinātas

Ar $\text{Dy}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ joniem aktivētu paraugu luminiscences CIE krāsu koordinātas parādītas attēlā 4.13. un tabulā 4.6.



Attēls 4.13. Ar $\text{Dy}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ joniem aktivētu paraugu CIE 1931 krāsu koordinātas.

Tabula 4.6. Attēlā 4.13. redzamo CIE krāsu koordinātu punktu atšifrējums.

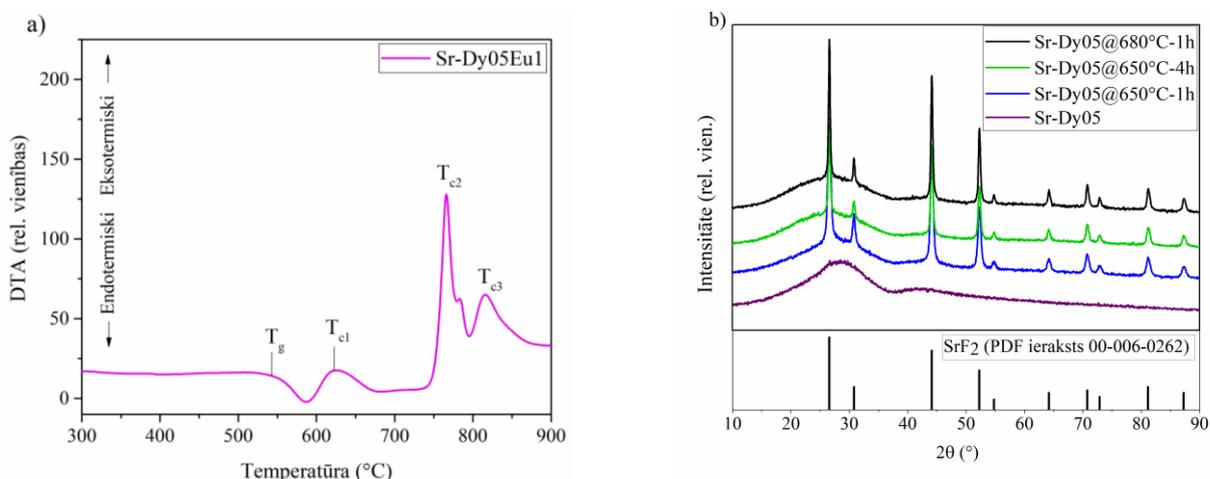
Parauga numurs	Parauga nosaukums	Ierosmes viļņa garums (nm)
1	Ca-Dy05	453
2	Ca-Dy05Eu05	453
3	Ca-Dy05Eu1	453
4	Ca-Dy05	350
5	Ca-Dy05Eu05	350
6	Ca-Dy05Eu1	350

Kopsavilkums: variējot Dy^{3+} un Eu^{3+} jonu koncentrāciju attiecību stiklos, iespējams mainīt CIE 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 nanokristalītus

4.2.1. Diferenciālā termiskā analīze (DTA)

Parauga Sr-Dy05Eu1 DTA līkne parādīta attēlā 4.14.a.



Attēls 4.14.(a-b). a) parauga Sr-Dy05Eu1 DTA līkne, b) Sr-Dy05 paraugu sērijas rentgenifraktogrammas un SrF₂ kristāliskās fāzes difrakcijas maksimumi.

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 nav vēlams.

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

4.2.2. Rentgenstaru difrakcija (XRD)

Paraugu sērijas Sr-Dy05 difraktogrammas un SrF₂ kristāliskās fāzes maksimumi parādīti attēlā 4.14.b. Izmantojot Šērera formulu, izvēlētiem paraugiem aprēķināti SrF₂ nanokristalītu izmēri, kas apkopoti tabulā 4.7.

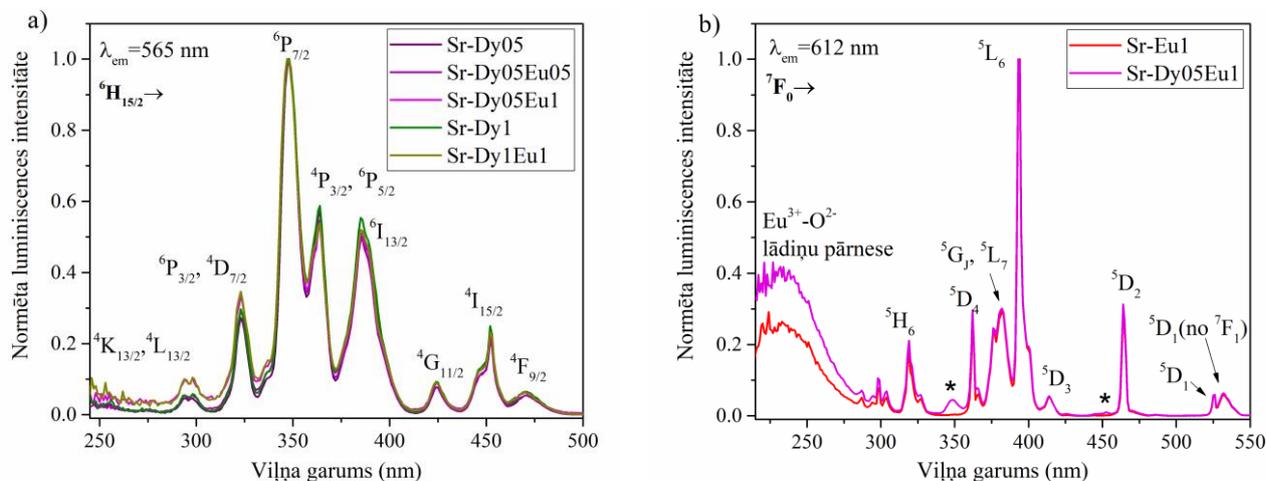
Tabula 4.7. Aprēķinātie SrF₂ kristalītu izmēri (± 2 nm).

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

Kopsavilkums: 650 °C 1 stundu karsētajos paraugos izveidojušies SrF₂ nanokristalīti ar diametru 18-21 nm, 650 °C 4 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

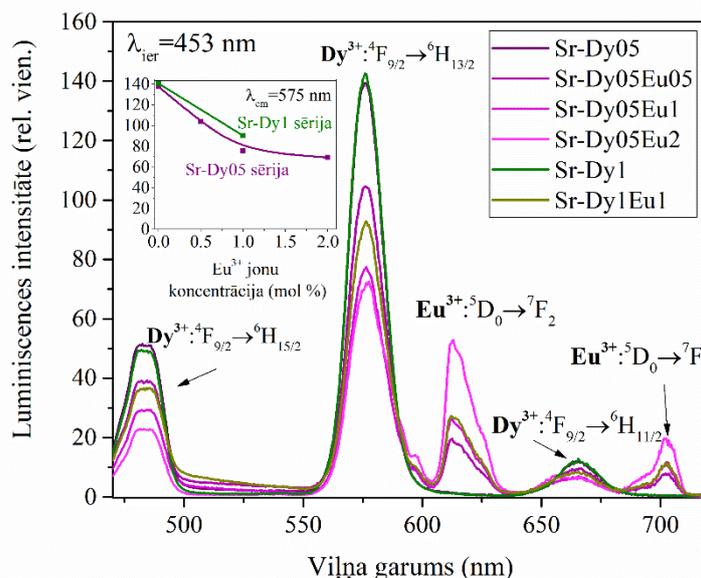
Dy³⁺ jonu ierosmes spektri stikla paraugos parādīti **attēlā 4.15.(a-b)**. Tāpat kā Ca-Dy³⁺/Eu³⁺ paraugu sērijā, arī šajā gadījumā Dy³⁺ jonu ierosmes spektri uzņemti 565 nm emisijai, lai izvairītos no Eu³⁺ jonu luminiscences joslu ietekmes. **Attēlā 4.15.b** parādīti Eu³⁺ jonu ierosmes spektri.



Attēls 4.15(a-b). a) Dy³⁺ jonu ierosmes spektri stikla paraugos ($\lambda_{em}=565$ nm), b) Eu³⁺ jonu ierosmes spektri ar Eu³⁺ aktivētā paraugā Sr-Eu1 un diaktivētā paraugā Sr-Dy05Eu1 ($\lambda_{em}=612$ nm).

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 (**attēls 4.3**). Eu³⁺ jonu ierosmes spektrs (**attēls 4.15.b**) līdzinās spektram paraugu sērijā Ca-Dy³⁺/Eu³⁺, intensīvākā ierosme ar 393 nm ($^7F_0 \rightarrow ^5L_6$) un 464 nm ($^7F_0 \rightarrow ^5D_2$). Arī šeit diaktivētos paraugos parādās papildu ierosmes joslas ap 350 nm un 453 nm, kas norāda uz enerģijas pārnesei no Dy³⁺ uz Eu³⁺ joniem [59].

Attēlā 4.16. parādīti stikla paraugu luminiscences spektri salīdzinošā intensitātē. 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 [59, 82]. Ar 350 nm ierosmi tika novērota līdzīga aina.



Attēls 4.16. Ar Dy³⁺ un Eu³⁺ joniem aktivētu stiklu luminiscences spektri ($\lambda_{ier}=453$ nm). Ievietotajā attēlā: Dy³⁺ jonu maksimālā intensitāte ($\lambda_{em}=575$ nm) atkarībā no RE jonu koncentrācijas.

Eu³⁺ jonu luminiscences spektri ar 393 nm un 464 nm ierosmi līdzinās Eu³⁺ spektriem Ca-Dy³⁺/Eu³⁺ sērijas stiklos (**attēls 4.6.a**) – visintensīvākā ir hipersensitīvā ED Eu³⁺ jonu pāreja (⁵D₀ → ⁷F₂) pie 612 nm, kā tas raksturīgi apkārtņē bez inversijas centra [41, 90, 45, 75, 91].

Ar 330 nm ierosmi papildus novērota zemas intensitātes Eu²⁺ luminiscences josla 4f⁶5d¹ → ⁸S_{7/2}, bet tās relatīvā intensitāte pret Eu³⁺ joniem ir daudz zemāka nekā Ca-Dy³⁺/Eu³⁺ sērijā (**attēls 4.6.b.**), kur Eu²⁺ luminiscences intensitāte ar 330 nm ierosmi sasniedza vai pat pārsniedza Eu³⁺ jonu luminiscences intensitāti pie 612 nm (⁵D₀ → ⁷F₂).

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.

Stiklos, atkarībā no ierosmes viļņa garuma, intensīvākā ir Dy³⁺ emisijas pāreja ar maksimumu 575 nm (⁴F_{9/2} → ⁶H_{13/2}) vai Eu³⁺ jonu pāreja pie 612 nm (⁵D₀ → ⁷F₂, ED pāreja), kā tas sagaidāms pozīcijās ar amorfu apkārtņi bez inversijas centra.

Ar 0.5 mol% un 1.0 mol% Dy³⁺ joniem aktivētos paraugos ar 453 nm ierosmi Dy³⁺ jonu luminiscences intensitāte ir līdzīga, bet ar Dy³⁺/Eu³⁺ joniem diaktivētos paraugos tā samazinās enerģijas pārnese no Dy³⁺ uz Eu³⁺ joniem dēļ. Stiklos novērota plata Eu²⁺ jonu luminiscences josla (4f⁶5d¹ → ⁸S_{7/2}) ar maksimumu ap 435 nm.

4.2.4. Luminiscence stikla keramikā

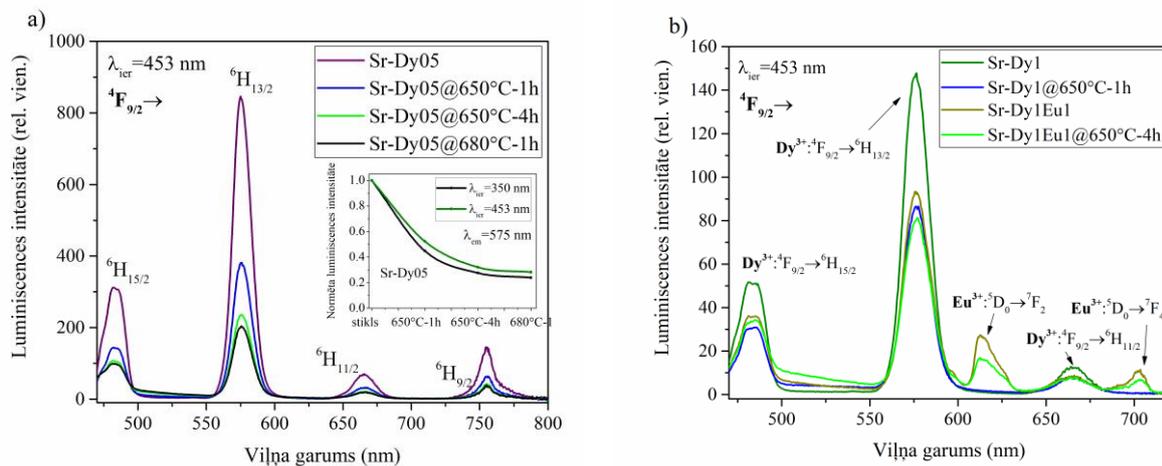
Normēti Dy³⁺ jonu ierosmes spektri sākotnējā stiklā un stikla keramikā ir ļoti līdzīgi, tādēļ nav parādīti. Diaktivētos stikla keramikas paraugos Eu³⁺ jonu ierosmes spektrā redzami arī Dy³⁺ jonu ierosmes maksimumi ap 350 nm un 453 nm, kas norāda uz enerģijas pārnesei no Dy³⁺ uz Eu³⁺ joniem [59, 82]. Tāpat, redzams, ka Eu³⁺ ierosmes joslu 393 nm (⁷F₀ → ⁵L₆) un 464 nm (⁷F₀ → ⁵D₂) intensitāte paraugos ir atšķirīga, tas norāda uz atšķirīgu Eu³⁺ jonu apkārtņi pētītajos paraugos. Visos Sr-Dy05Eu1 sērijas paraugos novēro arī Eu-O lādiņu pārnesei josla UV daļā, kas norāda uz Eu³⁺ un O²⁻ saitēm.

Attēlā 4.17.(a-b) parādīti ar 0.5 Dy³⁺ joniem (a) un Dy³⁺/Eu³⁺ diaktivētu (b) stiklu un stikla keramikas luminiscences spektri ar 453 nm ierosmi salīdzinošā intensitātē.

Ar 0.5 mol% Dy³⁺ joniem (**attēls 4.17.a**) aktivētos stikla keramikas paraugos Dy³⁺ jonu luminiscences intensitāte nozīmīgi samazinājusies. **Attēla 4.17.a** ievietotajā attēlā parādīta Dy³⁺ jonu intensitātes (575 nm, ⁴F_{9/2} → ⁶H_{13/2}) atkarība no karsēšanas temperatūras un ilguma ar 453 nm un 350 nm ierosmi. Dy³⁺ jonu luminiscences intensitātes samazināšanās stikla keramikā korelē ar SrF₂ nanokristalītu diametru (skat. **tabulu 4.7.**) – tam pieaugot, 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 (**attēls 4.17.b**) 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 nanokristalītos, kavē Dy³⁺ klasteru veidošanos un palielina vidējo attālumu starp Dy³⁺ joniem, neļaujot notikt efektīviem šķērsrelaksācijas procesiem starp Dy³⁺ joniem [18].

Tika novērots, ka paraugu sērijā Sr-Dy05Eu1 Dy³⁺ un Eu³⁺ jonu luminiscences relatīvā attiecība stiklā un stikla keramikā ir atšķirīga – stikla keramikā Eu³⁺ jonu luminiscences intensitāte samazinājusies stiprāk nekā Dy³⁺ jonu luminiscence. Tas daļēji skaidrojams ar reducēšanos no Eu³⁺ uz Eu²⁺ joniem termiskās apstrādes ietekmē [35, 36, 40, 64], kas var samazināt Eu³⁺ jonu skaitu paraugos un sekojoši – arī to luminiscences ieguldījumu.



Attēls 4.17. Luminescences 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).

Eu³⁺ jonu luminescences spektros paraugu sērijā Sr-Dy05Eu1 ar 393 nm ierosmi nav novērojama ⁵D₀→⁷F₁ (592 nm) un ⁵D₀→⁷F₂ (612 nm) joslu intensitāšu attiecības izmaiņa, tātad nav notikusi efektīva Eu³⁺ jonu ieiešana SrF₂ nanokristalītos centrosimetriskā Sr²⁺ pozīcijā (tādā gadījumā, dominētu ⁵D₀→⁷F₁ luminescences pāreja) [41, 90, 45, 75, 91]. ⁵D₀→⁷F₄ luminescences joslā vērojams plecs ap 690 nm, kas norāda uz nelielu kristāliskā lauka sašķelšanos.

Kopsavilkums: Dy³⁺ jonu ierosmes spektri stikla un stikla keramikas paraugos ir līdzīgi, kas norāda uz līdzīgu Dy³⁺ jonu apkārtni šajos paraugos.

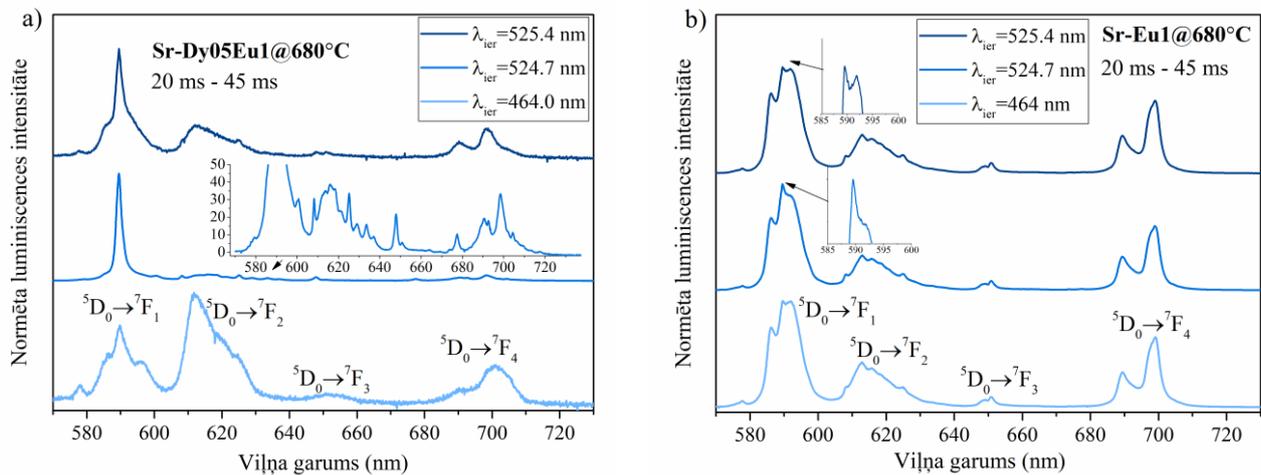
Eu³⁺ jonu ierosmes joslu ⁷F₀→⁵L₆ un ⁷F₀→⁵D₂ attiecība dažāda sastāva pētītajās stikla keramikās atšķiras, kas norāda uz atšķirīgām Eu³⁺ jonu apkārtņēm paraugos. Diaktivētos stiklos un stikla keramikā Eu³⁺ jonu ierosmes spektros novērotas arī Dy³⁺ jonu ierosmes joslas, kas norāda uz enerģijas pārnesi no Dy³⁺ uz Eu³⁺ joniem.

SrF₂ nanokristalītus saturošā stikla keramikā tikai ar Dy³⁺ joniem, to luminescences intensitāte ir samazinājusies, salīdzinot ar sākotnējiem stikliem, kas liecina par efektīviem šķērsrelaksācijas procesiem starp Dy³⁺ joniem. Diaktivētos stikla un stikla keramikas paraugos Dy³⁺ un Eu³⁺ jonu luminescences joslu relatīvā attiecība ir savstarpēji atšķirīga, tas daļēji varētu būt skaidrojams ar Eu³⁺ jonu reducēšanos uz Eu²⁺ joniem sākotnējo stiklu termiskās apstrādes ietekmē. Laikā integrētos mērījumos nav novērota luminescences joslu sašķelšanās kristāliskā lauka ietekmē, tātad, lielākā daļa RE jonu atrodas amorfā stikla apkārtņē nevis SrF₂ nanokristalītos.

4.2.5. Laikā izšķirtie luminescences spektri

Paraugā Sr-Dy05@680°C laikā izšķirtos luminescences spektros ($\lambda_{ier}=453$ nm), mērot laika intervālā 10 ms – 45 ms pēc ierosinošā lāzera impulsa, vērojama Dy³⁺ jonu luminescences joslu sašķelšanās kristāliskā lauka ietekmē, kuru spektrālās pozīcijas ir līdzīgas kā Ca-Dy³⁺/Eu³⁺ sērijas paraugos (skat. attēlu 4.9.a), tomēr Sr-Dy³⁺/Eu³⁺ pētītajos paraugos sašķelšanās mazāk izteikta. Tas varētu būt saistīts ar atšķirīgu fluorīdu kristalītu izmēru – Ca-Dy05@750°C tas bija lielāks (68 nm) nekā šeit (37 nm). Mazāka izmēra fluorīdu nanokristalītos var ieiet mazāka daļa Dy³⁺ jonu.

Attēlā 4.18.(a-b). redzami vietas jutīgie laikā izšķirtie Eu³⁺ jonu luminescences spektri ar dažādiem ierosmes viļņa garumiem, mērot laika intervālā 20 ms – 45 ms pēc lāzera impulsa. Diaktivētā stikla keramikas paraugā Sr-Dy05Eu1@680°C-1h (attēls 4.18.a) redzama līdzīga aina kā iepriekšējā paraugu sērijā (attēlā 4.9.b) – ir vairāki atšķirīgi Eu³⁺ jonu luminescences spektri, tomēr, ar 524.7 nm ierosmi (vidū) ⁵D₀→⁷F₁ pāreja pie 590 nm nav tik intensīva kā bija attēlā 4.9.b., tātad, centru sadalījums ir nedaudz atšķirīgs.



Attēls 4.18.(a-b). Eu^{3+} jonu laikā izšķirtie luminiscences spektri stikla keramikas paraugos laika intervālā 20 ms – 45 ms ar vairākiem ierosmes viļņa garumiem: a) Sr-Dy05Eu1@680°C, b) Sr-Eu1@680°C.

Stikla keramikas paraugā, kurš satur tikai Eu^{3+} jonus (**attēls 4.18.b**), 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 plata 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. **attēlu 4.16**). Šādi Eu^{3+} centra spektri SrF_2 novēroti arī citos pētījumos [75, 81, 96], taču, nav šajās publikācijās identificēti.

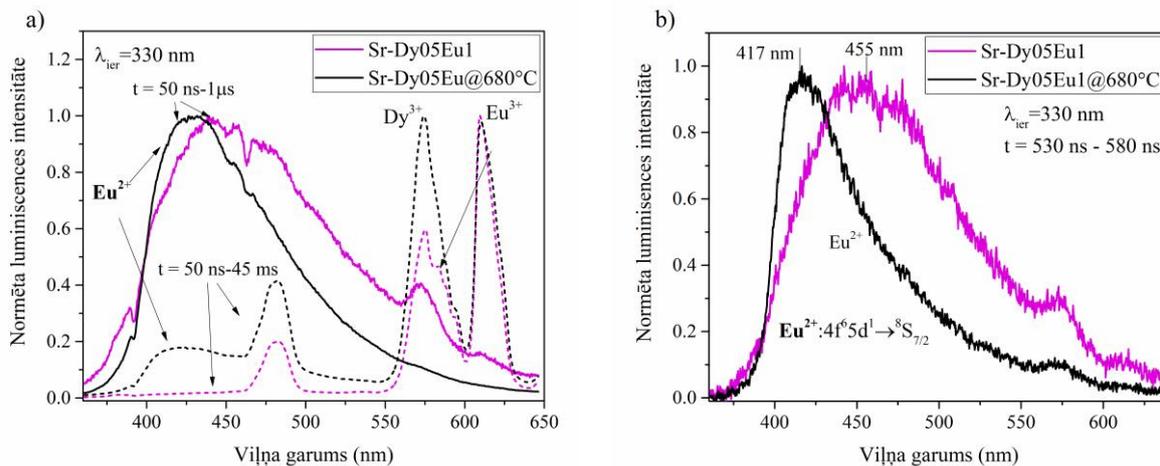
Kopsavilkums: Laikā izšķirtie luminiscences mērījumi, mērot laika intervālā no 10 vai 20 ms līdz 45 ms pēc lāzera impulsa, apliecina Dy^{3+} jonu daļēju ieiešanu SrF_2 nanokristalītos, jo vērojama Dy^{3+} luminiscences joslu sašķelšanās kristāliskā lauka ietekmē. Vietas jutīgie Eu^{3+} luminiscences spektri 20 ms līdz 45 ms laika intervālā norāda uz vismaz 3 dažādām Eu^{3+} jonu apkārtņēm 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

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 (**attēls 4.19.(a-b)**). Stikla keramikā Eu^{2+} jonu relatīvā luminiscences intensitāte pret Eu^{3+} luminiscenci ir pieaugusi, tas norāda uz eiropija jonu reducēšanos stikla keramikas izgatavošanas laikā. **Attēlā 4.19.(a-b)** 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; **attēls 4.19.b**).

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).

Eu^{2+} 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 [41], izmantojot EPR metodi, tika secināts, ka stikla keramikā lielākā daļa Eu^{2+} jonu ir iegājuši SrF_2 nanokristalītos, kamēr stikla paraugos Eu^{2+} jonu EPR signāls netika detektēts. Arī izvēlētiem pētāmās sērijas Sr-Dy³⁺/Eu³⁺ paraugiem tika veikti EPR mērījumi, taču netika detektēts skaidri izšķirams Eu^{2+} jonu EPR signāls stiklā vai fluorīdu fāzē, visticamāk tādēļ, ka Eu^{2+} jonu koncentrācija bija pārāk maza.



Attēls 4.19.(a-b). Normēti laikā izšķirti luminiscences spektri Sr-Dy05Eu1 paraugu sērijā ar 330 nm ierosmi laikā intervālos a) 50 ns – 1 μs un 50 ns – 45 ms, un b) 530 ns – 580 ns.

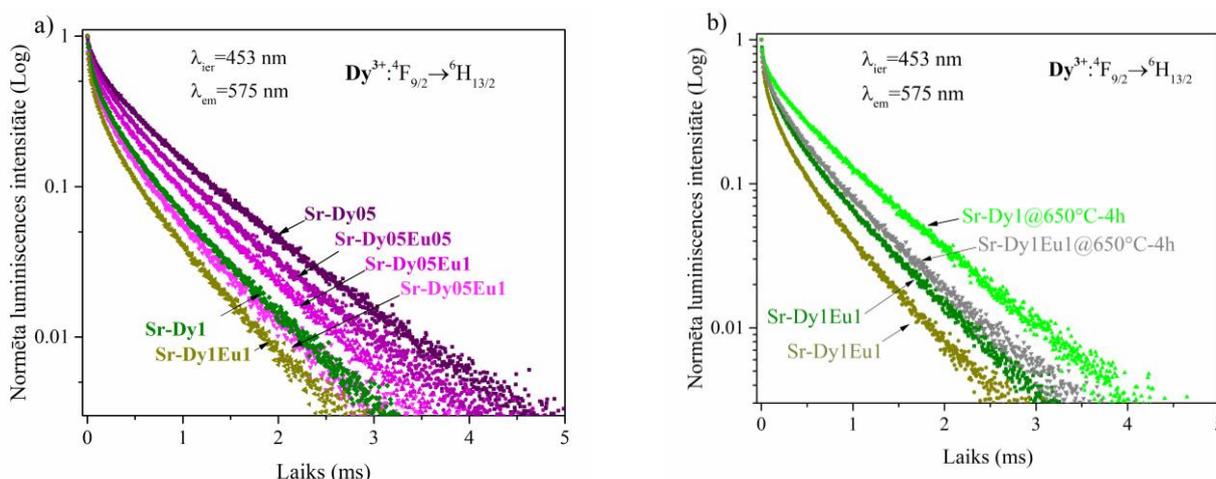
Kopsavilkums: Ar 330 nm ierosmi stikla keramikas paraugos novērojams Eu^{2+} jonu luminiscences ($4f^65d^1 \rightarrow ^8S_{7/2}$) relatīvās intensitātes pieaugums, salīdzinot ar sākotnējiem stikliem, kā arī, stikla keramikā josla nobīdīta uz īsākiem viļņa garumiem. Tas norāda uz daļēju Eu^{3+} jonu reducēšanos uz Eu^{2+} joniem sākotnējo stiklu termiskās apstrādes ietekmē un uz Eu^{2+} jonu apkārtnes izmaiņu stikla keramikā, daļai Eu^{2+} jonu ieejot SrF_2 nanokristalītos.

4.2.7. Luminiscences dzišanas kinētikas stikla un stikla keramikas paraugos un enerģijas pārnese starp Dy^{3+} un Eu^{3+} joniem

Ar Dy^{3+} joniem aktivētu stikla paraugu luminiscences dzišanas līknes pārejai $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{13/2}$ (575 nm) parādītas **attēlā 4.20.a**. Luminiscences dzišanas kinētiku līknēm ir neeksponenciāls raksturs, īpaši paraugos ar augstāku Dy^{3+} jonu koncentrāciju (1 mol% Dy^{3+}). Aprēķinātie efektīvie luminiscences dzišanas laiki parādīti **tabulā 4.8**.

Tāpat kā $\text{Ca-Dy}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ paraugu sērijā, arī šeit, pievienojot paraugiem Eu^{3+} jonus, Dy^{3+} jonu dzišanas laiki samazinās. Enerģijas pārnese efektivitāte aprēķināta 10.5-28.9%, paraugā ar 1 mol% Dy^{3+} un Eu^{3+} joniem – 9.6 %.

Luminiscences dzišanas kinētika stikla un stikla keramikas paraugos parādīta **attēlā 4.20.(a-b)**. Aprēķinātie dzišanas laiki un enerģijas pārnese efektivitāte apkopota **tabulā 4.9**.



Attēls 4.20.(a-b). Dy^{3+} jonu luminiscences dzišanas kinētikas ($\lambda_{\text{ier}}=453$ nm, $\lambda_{\text{em}}=575$ nm) a) stikla paraugos, b) stiklā un stikla keramikā (Sr-D1 un Sr-Dy1Eu1 sērijas paraugos).

Tabula 4.8. Aprēķinātie Dy³⁺ jonu dzišanas laiki un enerģijas pārnese (Dy³⁺→Eu³⁺) efektivitāte.

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-Dy05Eu1	0.62	19
Sr-Dy05Eu2	0.54	29
Sr-Dy1	0.52	-
Sr-Dy1Eu1	0.47	10

Tabula 4.9. Aprēķinātie efektīvie 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

No **tabulas 4.9.** 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 – 4 stundas karsētā stikla keramikā luminiscences dzišana kļuvusi 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.

Tabula 4.10. Aprēķinātie Eu²⁺ jonu efektīvie dzišanas laiki.

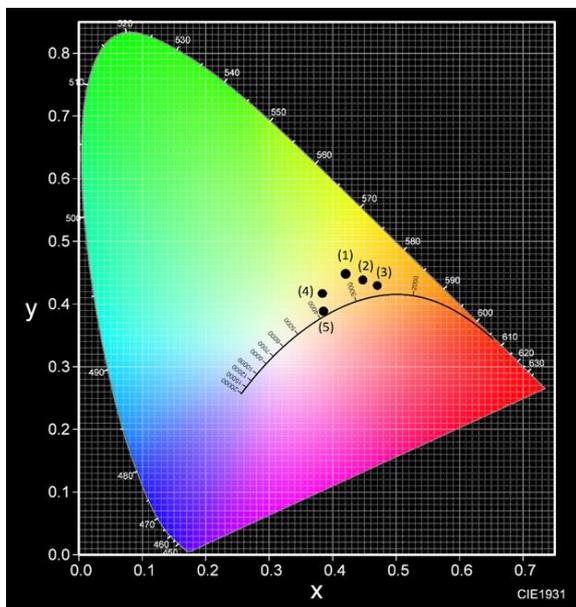
Paraugs ($\lambda_{ier}=330$ nm, $\lambda_{em}=425$ nm)	τ (ns) \pm 40 ns	Paraugs ($\lambda_{ier}=330$ nm, $\lambda_{em}=425$ nm)	τ (ns) \pm 20 ns
Sr-Eu1	488	Sr-Dy05Eu1	367
Sr-Eu1@680°C	626	Sr-Dy05Eu1@680°C	418

Eu²⁺ luminiscences dzišanas laiki stiklā un stikla keramikā 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 koncentrēšanas dzēšanas procesi starp Eu²⁺ joniem. Eu²⁺ jonu luminiscences dzišanas laiki parādīti **tabulā 4.10.**

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 efektivitāte 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 apmēram 350-650 ns diapazonā, stikla keramikā tie kļūst garāki, kas varētu būt skaidrojams ar Eu²⁺ jonu daļēju ieiešanu fluorīdu nanokristalītos ar zemāku fononu enerģiju.

4.2.8. Paraugu krāsu koordinātas

Ar Dy^{3+}/Eu^{3+} joniem aktivētu paraugu luminiscences CIE krāsu koordinātas parādītas **attēlā 4.21.** un **tabulā 4.11.** Redzams, ka, pievienojot vairāk Eu^{3+} jonu, ar 484 nm ierosmi paraugu CIE krāsu koordinātas nobīdās uz sarkano daļu, bet diaktīvētās stikla keramikās ar UV ierosmi parādās arī zilā spektrālā komponente (pamatā, Eu^{2+} jonu luminiscences dēļ, kā arī, stikla keramikā samazinājusies Eu^{3+} jonu relatīvā intensitāte pret Dy^{3+} jonu intensitāti), virzot CIE krāsu koordinātas baltās gaismas virzienā (baltā gaisma – koordinātas (0.33, 0.33)).



Tabula 4.11. Attēlā 4.21. 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

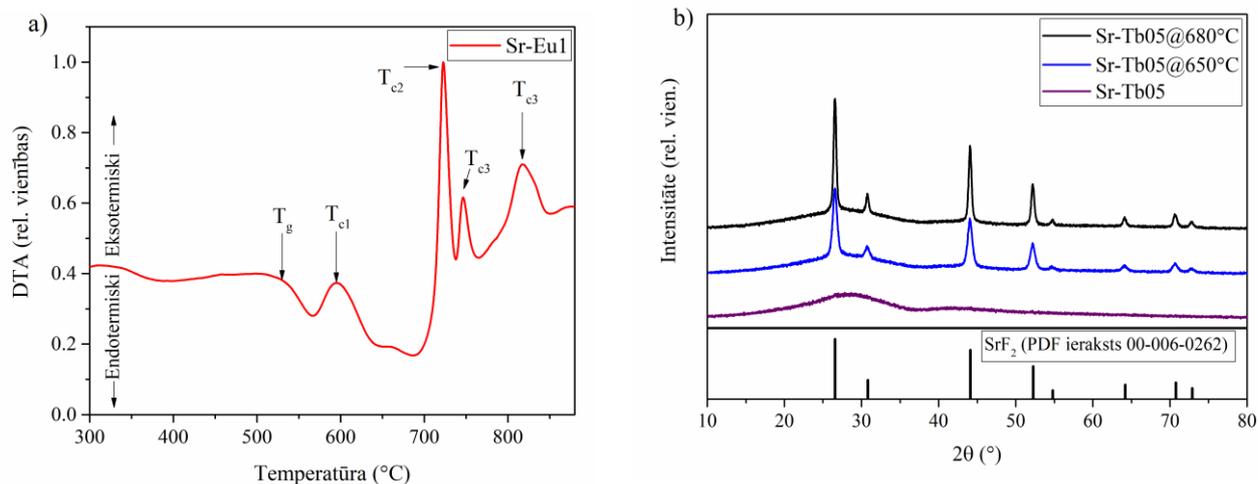
Attēls 4.21. Ar Dy^{3+}/Eu^{3+} joniem aktivētu paraugu CIE 1931 krāsu koordinātas.

Kopsavilkums: variējot Dy^{3+} un Eu^{3+} jonu attiecību stiklos un stiklu termiskās apstrādes apstākļus, iespējams mainīt paraugu luminiscences CIE krāsu koordinātas, tuvinot tās baltai gaismai. Krāsas pielāgošanu nodrošina Eu^{2+} jonu luminiscences relatīvais pieaugums un Eu^{3+} jonu luminiscences relatīvās intensitātes samazināšanās spektra sarkanajā daļā stikla keramikā, salīdzinot ar sākotnējiem stikliem.

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

4.3.1. Diferenciālā termiskā analīze (DTA)

Attēlā 4.22.a. parādīta DTA līkne stikla paraugam ar 1 mol% Eu^{3+} joniem (Sr-Eu1). Eksotermiskais maksimums pie 595 ± 5 °C ir saistīts ar SrF_2 nanokristālu veidošanos materiālā. Temperatūrās virs 700 °C vērojama alumosilikātu kristālisko struktūru veidošanās.



Attēls 4.22.(a-b). a) parauga Sr-Eu1 DTA līkne un raksturīgās temperatūras, b) ar Tb³⁺ joniem (0.5 mol%) aktivētu paraugu difraktogrammas un SrF₂ kristāliskās fāzes difrakcijas maksimumi.

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)

Visiem pētītajiem paraugiem veikti XRD mērījumi. Paraugu sērijas Sr-Tb05 difraktogrammas parādītas **attēlā 4.22.b**. Izmantojot Šērera formulu, tika veikts fluorīdu kristalītu izmēru (diametru) novērtējums stikla keramikas paraugos. Aprēķinātie kristalītu izmēri (± 2 nm) apkopoti **tabulā 4.12**.

Tabula 4.12. Aprēķinātie SrF₂ kristalītu izmēri (± 2 nm).

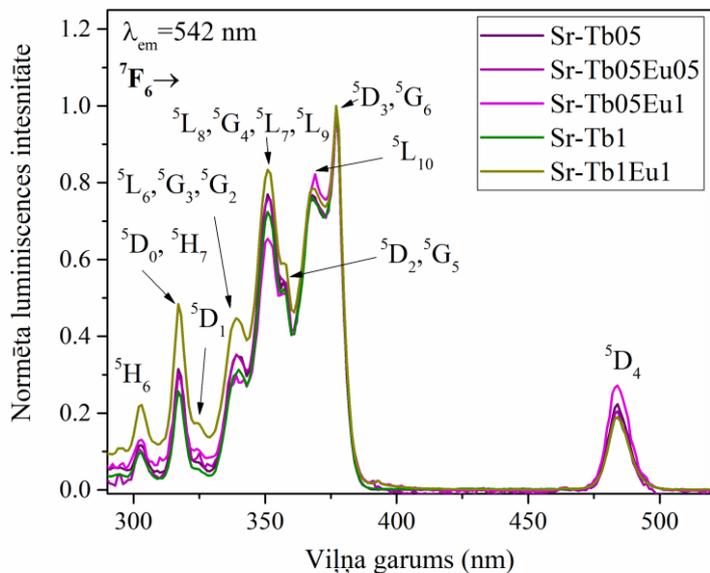
	stikls	650 °C	680 °C
Sr-Tb05		17	27
Sr-Tb05Eu05	*	29	36
Sr-Tb05Eu1	*	22	26
Sr-Tb1		24	36
Sr-Tb1Eu1		15	26

Dažos ar Tb³⁺ un Eu³⁺ joniem aktivētos stikla paraugos (Sr-Tb05Eu05 un Sr-Tb05Eu1, atzīmēti ar *) jau novērojama neliela izmēra SrF₂ nanokristalītu klātbūtne. Paraugā Sr-Tb05Eu1 to klātbūtne ir nenozīmīga, jo tie ir ļoti maza izmēra, bet Sr-Tb05Eu05 paraugā ir izveidojušies nedaudz lielāki fluorīdu nanokristalīti, tomēr to izmērs ir pārāk neliels, lai veiktu korektus kristalītu izmēra aprēķinus, izmantojot Šērera formulu. Neliela izmēra kristalītu veidošanās stiklā varētu būt skaidrojama ar sastāva īpatnībām un parauga sagatavošanas un izliešanas procesu.

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

Tb³⁺ jonu ierosmes spektri uzņemti luminiscences joslai pie 542 nm, kura atbilst luminiscences pārejai ⁵D₄→⁷F₅. Pēc maksimuma normēti ierosmes spektri parādīti **attēlā 4.23**. Atbilstošās ierosmes pārejas parādītas **tabulā 4.13**.



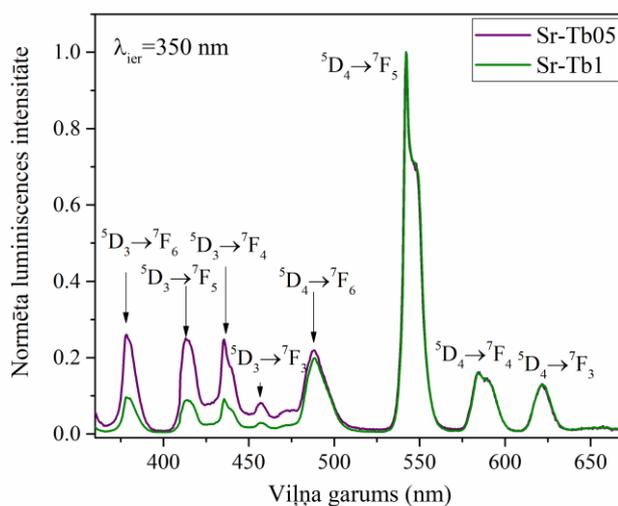
Attēls 4.23. Normēti Tb^{3+} jonu luminiscences ierosmes spektri ar Tb^{3+} un Tb^{3+}/Eu^{3+} aktivētos stikla paraugos ($\lambda_{em} = 542$ nm).

Tabula 4.13. Tb^{3+} jonu ierosmes pārejas stikla paraugos (no pamatstāvokļa 7F_6) [62].

Pozīcija (nm)	Elektroniskā pāreja
302	5H_6
317 nm	$^5D_0, ^5H_7$
324 nm	5D_1
339 nm	$^5L_6, ^5G_3, ^5G_2$
351 nm	$^5L_8, ^5G_4, ^5L_7, ^5L_9$
358 nm	$^5D_2, ^5G_5$
368 nm	$^5L_{10}$
377 nm	$^5D_3, ^5G_6$
484 nm	5D_4

No attēla 4.23. 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. Tb^{3+} jonu ierosmes spektrā (attēls 4.23.) redzamas vairākas ierosmes pārejas 300-380 nm diapazonā, kā arī pārejas spektra zilā daļā pie 484 nm ($^7F_6 \rightarrow ^5D_4$). Lai gan intensīvākā ir ierosmes pāreja $^7F_6 \rightarrow ^5D_3$ pie 377 nm, tomēr, ņemot vērā Tb^{3+} un Eu^{3+} enerģijas līmeņu izvietojumu (tiks apspriests turpmāk) un pētījumos izmantotā nanosekunžu lāzera tehnisko specifiku, turpmākiem pētījumiem Tb^{3+} jonu ierosināšanai tika izvēlēti ierosmes viļņa garumi 350 nm un 484 nm, attiecīgi, no pamatstāvokļa 7F_6 uz ierosinātiem stāvokļiem $^5L_8, ^5G_4, ^5L_7, ^5L_9$ un 5D_4 [62].

Eu^{3+} jonu ierosmes spektri stiklā ir ļoti līdzīgi iepriekš apskatītajiem Eu^{3+} ierosmes spektriem attēlos 4.4, 4.7b., 4.15b. – dominē ierosmes pāreja $^7F_0 \rightarrow ^5L_6$ (393 nm).

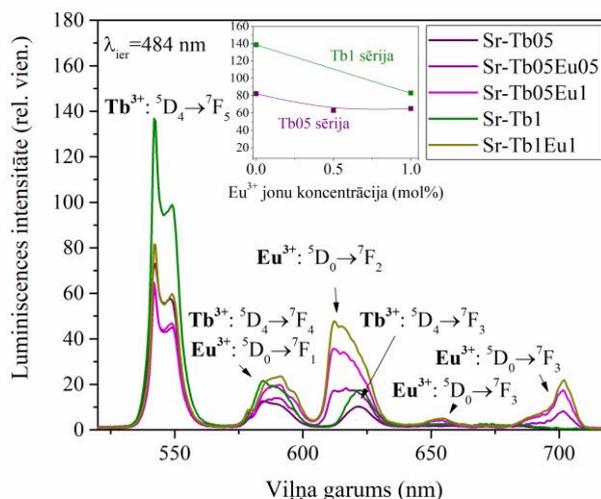


Attēls 4.24. Normēti Tb^{3+} jonu luminiscences spektri ar Tb^{3+} joniem aktivētos stikla paraugos ($\lambda_{ier} = 350$ nm).

Tb^{3+} jonus saturošos stiklos ar 350 nm ierosmi (attēls 4.24.), 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 $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$, 542 nm), bet UV un zilajā spektrālajā diapazonā (360 nm – 480 nm) paraugā ar augstāku Tb^{3+} jonu koncentrāciju (1 mol%) luminiscences joslu $^5D_3 \rightarrow ^7F_{3,4,5,6}$ relatīvā intensitāte zemāka nekā paraugā ar zemāku Tb^{3+} jonu koncentrāciju (0.5 mol%). $^5D_3 \rightarrow ^7F_J$ luminiscences joslu intensitātes samazināšanās ir saistīta ar šķērsrelaksācijas (*cross-relaxation*) procesiem starp enerģijas līmeņiem $^5D_3 \rightarrow ^5D_4$ un $^7F_6 \rightarrow ^7F_{0,1}$, kas norisinās jau pie samērā nelielas Tb^{3+} koncentrācijas (skatīt nodaļu 2.3.5. *Tb³⁺ jonu luminiscences īpašības*) [6, 52].

Attēlā 4.25. parādīti Tb^{3+} un Eu^{3+} jonu luminiscences spektri salīdzinošā intensitātē (ievietotajā attēlā: Tb^{3+} jonu maksimālā intensitāte ($\lambda_{em}=542$ nm) atkarībā no pievienotās Eu^{3+} jonu koncentrācijas). 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. Pievienojot Eu^{3+} jonus, Tb^{3+} jonu maksimālā intensitāte samazinās. Tb^{3+} jonu luminiscences intensitātes samazināšanos, pievienojot Eu^{3+} jonus, saista ar enerģijas pārnesei no Tb^{3+} uz Eu^{3+} joniem [9, 10, 90].



Attēls 4.25. Stikla paraugu luminiscences spektri ($\lambda_{ier}=484$ nm) salīdzināmā intensitātē. Ievietotajā attēlā: Tb^{3+} jonu maksimālā luminiscences intensitāte ($\lambda_{em}=542$ nm) atkarībā no pievienotās Eu^{3+} jonu koncentrācijas (0-1 mol%).

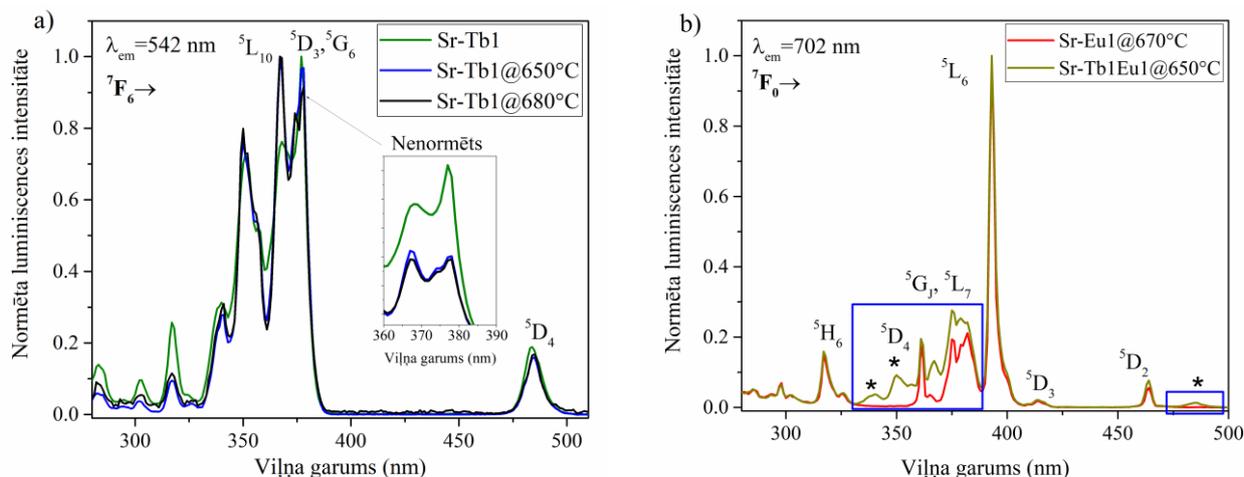
Eu^{3+} jonu luminiscences spektri ar Eu^{3+} raksturīgajiem ierosmes viļņa garumiem – 394 nm un 464 nm bija līdzīgi kā iepriekšējās paraugu sērijās (**attēls 4.6.a**), taču luminiscences joslu $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ (592 nm) un $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (612 nm) relatīvā attiecība nedaudz atšķiras, atkarībā no ierosmes viļņa garuma. Ierosmes pāreja $^7F_0 \rightarrow ^5D_2$ (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 [41], 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 [45].

Kopsavilkums: Pētītajos Tb^{3+} un Tb^{3+}/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. 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

Attēlā 4.26.a. parādīts Tb^{3+} jonu ierosmes spektrs Sr-Tb05 paraugu sērijā. Redzams, ka ierosmes maksimumu (367 nm, 377 nm) relatīvā attiecība ir mainījies, kas norāda uz Tb^{3+} jonu apkārtnes izmaiņu stikla keramikā. Diaktivētos stikla keramikas paraugos 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 nanokristālos ir bijusi mazāk efektīva.

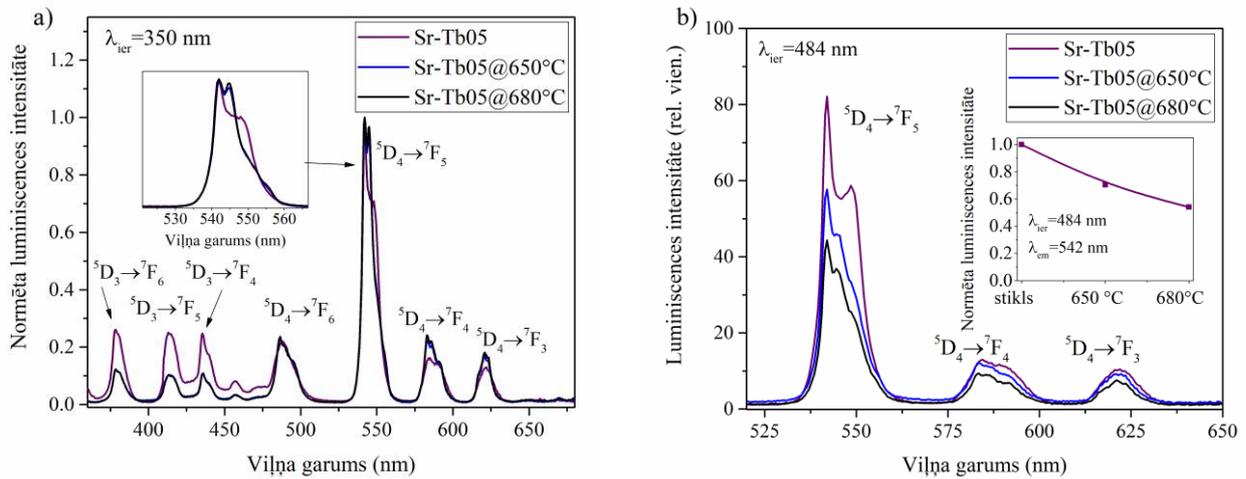


Attēls 4.26. (a-b). a) normēti Tb³⁺ jonu luminescences ierosmes spektri stiklā un stikla keramikā ar 1 mol% Tb³⁺ joniem, b) normēti Eu³⁺ jonu ierosmes spektri ar Eu³⁺ un Eu³⁺/Tb³⁺ joniem aktivētos stikla keramikas paraugos ($\lambda_{em}=702$ nm).

Diaktivētu paraugu Eu³⁺ jonu ierosmes spektros gan 612 nm, gan 702 nm emisijas joslai (**attēls 4.26.b.**) redzams pacēlums 335 nm – 385 nm diapazonā (izcelts, atzīmēts ar *), kas nav redzams paraugos tikai ar Eu³⁺ joniem. Šajos spektrālajos apgabalos novērotās ierosmes joslas sakrīt ar Tb³⁺ jonu ierosmes spektra joslām, kas liecina par enerģijas pārnesei no Tb³⁺ uz Eu³⁺ joniem, gan diaktivētos stiklos, gan stikla keramikā (**attēls 4.26.b.**) [46, 63, 81, 83].

Ar Tb³⁺ joniem (0.5 mol%) aktivētu stikla un stikla keramikas paraugu luminescences spektri ar 350 nm ierosmi parādīti **attēlā 4.27.a.** Stikla paraugā novērojama relatīvi intensīva luminescence spektra zilajā daļā (elektroniskās pārejas $^5D_3 \rightarrow ^7F_{3,4,5,6}$), bet stikla keramikas paraugos to intensitāte ir mazāka. Tas saistīts ar jau iepriekš aprakstīto šķērsrelaksāciju – koncentrācijas dzēšanu. Sagaidāms, ka Tb³⁺ joni daļēji iegājuši SrF₂ nanokristālos, un tur starp tiem ir mazāki attālumi nekā amorfā stikla apkārtņē – var teikt, ka zināmos apgabalos lokāli ir pieaugusi Tb³⁺ jonu koncentrācija (jonu skaits uz tilpuma vienību). **Attēlā 4.27.a.** stikla keramikas apgabalos redzama sīkākas struktūras parādīšanās spektrā, salīdzinot ar stiklu (skatīt ievietotajā attēlā), kas saistīta ar Tb³⁺ jonu luminescences joslu šķelšanos kristāliskā lauka ietekmē SrF₂ nanokristālos [74, 79, 81]. Arī tas kalpo par pierādījumu daļējai Tb³⁺ jonu ieiešanai SrF₂ nanokristālos.

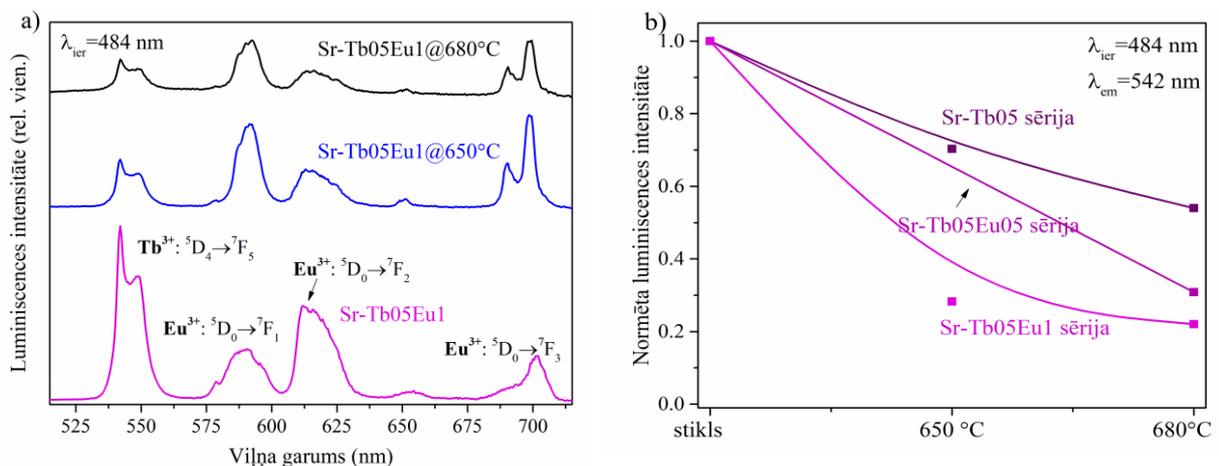
Salīdzinoši luminescences spektri (**attēls 4.27.b.**) parāda, ka stikla keramikā luminescences intensitāte ($\lambda_{ier}=484$ nm) samazinās, salīdzinājumā ar stiklu. Tas galvenokārt varētu būt saistīts ar koncentrācijas dzēšanu. Paraugā ar 1 mol% Tb³⁺ 680 °C karsētas stikla keramikas luminescences intensitāte ir nedaudz augstāka nekā 650 °C grādos karsētā. Tas varētu būt skaidrojams ar atšķirīgu ieiešanas efektivitāti fluorīdu nanokristālos, kas noved pie atšķirīgas koncentrācijas dzēšanas un fononu ietekmes uz Tb³⁺ starojuma pāreju varbūtību, un, atšķirīgu nanokristālu izmēru.



Attēls 4.27.(a-b). a) normēti ar 0.5 mol% Tb³⁺ joniem aktivētu stikla un stikla keramikas paraugu luminescences spektri ($\lambda_{ier}=350$ nm), b) ar Tb³⁺ joniem aktivētu stikla un stikla keramikas paraugu luminescences spektri salīdzinošā intensitātē ($\lambda_{ier}=484$ nm).

Luminescences spektri Sr-Tb05Eu1 sērijas paraugos ar 484 nm ierosmi salīdzinošā intensitātē parādīti **attēlā 4.28.a**. Redzams, ka stiklā dominē Tb³⁺ luminiscence pie 542 nm (${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$), bet attiecīgajā stikla keramikā – Eu³⁺ jonu luminiscence pie 592 nm (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$). Paraugu sērijā Sr-Tb1Eu1 tika novērota tāda pati aina. Eu³⁺ jonu emisijas pāreja (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$) ir hipersensitīva un dominē apkārtne bez inversijas centra, t.sk, stiklā, bet centrosimetriskā vidē, kāda ir Sr²⁺ pozīcija SrF₂ kristāliskā fāzē, tā ir aizliegta. Savukārt magnētiskā dipola pāreja pie 592 nm (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$) ir samērā maz atkarīga no apkārtnes un šī luminiscences josla centrosimetriskā simetrijā ir visintensīvākā [41, 45, 84].

Tb³⁺ jonu luminiscences intensitātes ($\lambda_{em}=542$ nm, $\lambda_{ier}=484$ nm) atkarība no paraugu apstrādes temperatūras parādīta **attēlā 4.28.b**. (normēta pēc Tb³⁺ jonu maksimālās intensitātes attiecīgajos stikla paraugos).



Attēls 4.28.(a-b). a) Sr-Tb05Eu1 paraugu sērijas luminescences spektri salīdzinošā intensitātē ($\lambda_{ier}=484$ nm), b) Tb³⁺ jonu luminiscences atkarība no paraugu apstrādes temperatūras paraugu sērijās ar 0.5 mol% Tb³⁺.

Redzams (**attēls 4.28.b**), ka stikla keramikas paraugos, kuros ir pievienoti Eu³⁺ joni, 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⁺. Sagaidāms, ka enerģijas pārnese no Tb³⁺ uz Eu³⁺ joniem stikla keramikā notiek efektīvāk nekā stiklā, jo starp Tb³⁺ un Eu³⁺ joniem, kuri iebūvējušies SrF₂ nanokristālos, ir mazāki attālumi nekā stiklā, kur joni izvietoti nesakārtotā vidē [63, 79, 85].

Arī ar 393 nm ierosmi diaktivētos un tikai ar Eu^{3+} joniem aktivētos stikla keramikas paraugos intensīvākā bija ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ luminiscences josla.

Kopsavilkums: SrF_2 nanokristalītus 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 nanokristalītos. Eu^{3+} jonu ierosmes spektrā novērotas Tb^{3+} jonu ierosmes joslas, kas norāda uz enerģijas pārneši no Tb^{3+} uz Eu^{3+} joniem.

Stikla keramikā ar 350 nm ierosmi Tb^{3+} jonu luminiscences joslu ${}^5\text{D}_3 \rightarrow {}^7\text{F}_{3,4,5,6}$ relatīvā intensitāte 360 nm – 480 nm diapazonā ir samazinājies 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 pārneši no Tb^{3+} uz Eu^{3+} joniem stikla keramikā. Eu^{3+} jonu luminiscences spektrā stikla keramikā dominē MD ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ luminiscences josla, norādot uz efektīvu Eu^{3+} jonu ieešanu 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. Laikā izšķirti luminiscences spektri 30 ns – 1 μs laika intervālā diaktivētos stikla un stikla keramikas paraugos parādīja platu Eu^{2+} jonu luminiscences joslu 370 nm – 650 nm diapazonā ar maksimālo intensitāti ap 440 nm. Stikla keramikā joslas maksimums ir nedaudz nobīdīts uz īsāku viļņu garumu pusi, salīdzinot ar stikliem. Literatūrā ziņots, ka Eu^{2+} jonu luminiscences maksimums $\text{SrF}_2:\text{Eu}^{2+}$ ar UV ierosmi ir ap 418 nm – 420 nm [39, 41].

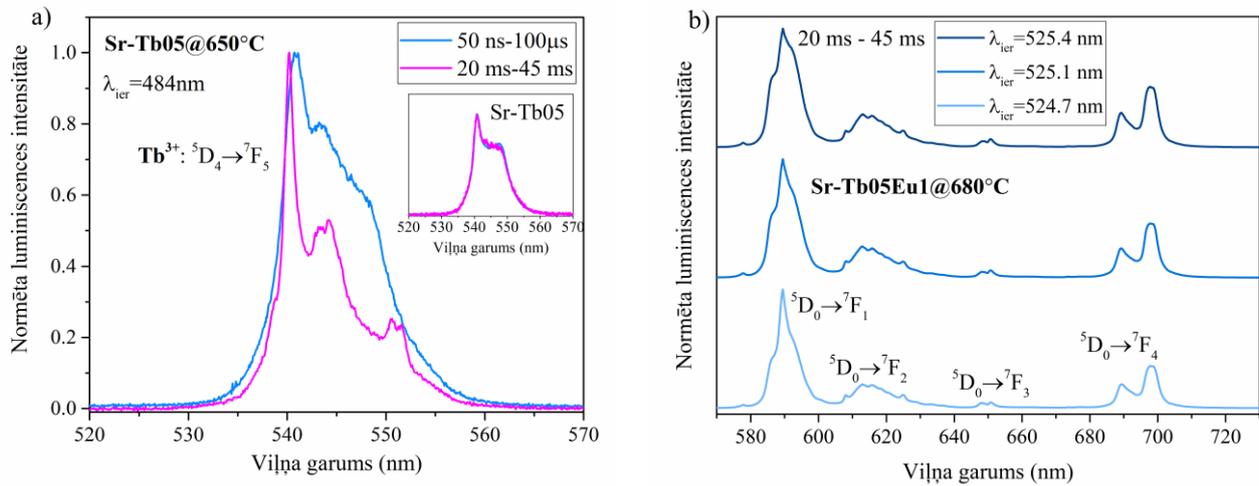
Eu^{2+} EPR signāls detektēts tikai ar eiropija joniem aktivētos SrF_2 saturošos Sr-Eu1 sērijas stikla keramikas paraugos (sākotnējā stiklā Sr-Eu1 EPR signāls netika detektēts) [41]. [41] tika secināts, ka 650°C karsētā stikla keramikā Eu^{2+} EPR signāls atbilst signālam SrF_2 fāzē (nevis amorfā stikla fāzē), iespējams, vairumam Eu^{2+} jonu atrodoties uz nanokristalītu virsmas [41]. Promocijas darbā pētītajos diaktivētajos paraugos EPR signālu nedetektē, domājams, pārāk mazas Eu^{2+} jonu koncentrācijas dēļ.

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 [41] 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

Attēlā 4.29.a parādīti laikā izšķirtie spektri stikla keramikas paraugā Sr-Tb05@650°C ($\lambda_{\text{ier}} = 484 \text{ nm}$). Redzams, ka stikla keramikā īsi pēc ierosināšanas Tb^{3+} luminiscences josla ir gandrīz gluda, bet laika intervālā 20 ms – 45 ms pēc ierosināšanas, kad tiek detektēts signāls no Tb^{3+} joniem, kas atrodas SrF_2 nanokristalītos, tā ir sašķelta vairākās komponentēs. Līdzīga aina arī Sr-Tb1@650C paraugā un diaktivētos stikla keramikas paraugos (taču, diaktivētos paraugos sašķelšanās ir mazāk izteikta).

Attēlā 4.29.b redzami Eu^{3+} laikā izšķirtie vietas jutīgie spektri ar vairākiem ierosmes viļņa garumiem. Atšķirībā no Ca-Dy³⁺/Eu³⁺ paraugu sērijas, kur bija vērojami vairāki ļoti atšķirīgi Eu^{3+} centri, šeit ir viens dominējošs centrs, kas SrF_2 fāzē novērots arī literatūrā [75, 81, 96]. Ierosinošie viļņa garumi tika izvēlēti no ierosmes spektriem – stikla keramikā tika novērota ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_1$ ierosmes joslas (stiklā maksimums 525.6 nm) sašķelšanās 2 komponentēs – 524.7 nm un 525.4 nm.



Attēls 4.29(a-b). a) laikā izšķirtie Tb³⁺ luminiscences spektri stikla keramikas paraugā Sr-Tb05@650°C ($\lambda_{ier} = 484$ nm). Ievietotajos attēlos laikā izšķirtie spektri sākotnējos stiklos. b) Eu³⁺ jonu laikā izšķirtie luminiscences spektri stikla keramikā Sr-Tb05Eu1@680°C laika intervālā 20 ms – 45 ms ar vairākiem ierosmes viļņa garumiem.

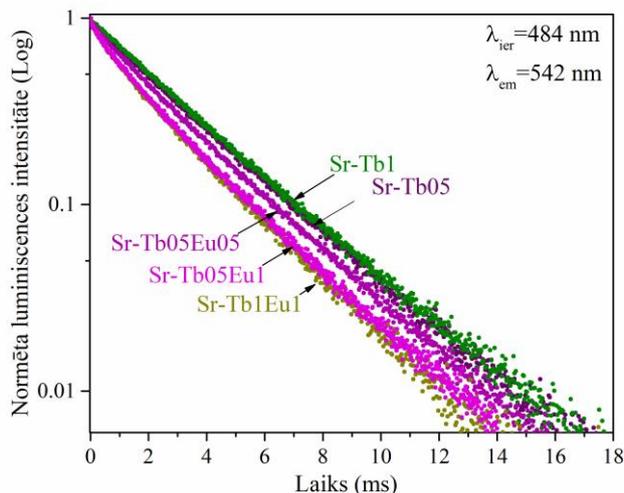
Kopsavilkums: Laikā izšķirtie mērījumi, mērot laika intervālā no 20 ms – 45 ms pēc lāzera impulsa, apliecina Tb³⁺ un Eu³⁺ jonu daļēju ieiešanu SrF₂ nanokristālos stikla keramikas paraugos, jo šajā laika intervālā mērītos luminiscences spektrus novērojama Tb³⁺ jonu luminiscences joslu sašķelšanās kristāliskā lauka ietekmē (ar 484 nm ierosmi) un Eu³⁺ jonu luminiscences joslu ⁵D₀→⁷F₁ (MD pāreja) un ⁵D₀→⁷F₂ (hipersensitīva ED pāreja) relatīvās attiecības izmaiņas ar 464 nm ierosmi. Vietas jutīgie Eu³⁺ luminiscences spektri 20 ms līdz 45 ms laika intervālā norāda uz vismaz 3 dažādām Eu³⁺ jonu apkārtņēm ar Eu³⁺ un Tb³⁺/Eu³⁺ diaktivētā stikla keramikā, kas veidojas atšķirīgu lādiņa kompensācijas procesu dēļ.

4.3.7 Luminiscences dzišanas kinētikas stiklos un stikla keramikā un enerģijas pārnese starp Tb³⁺ un Eu³⁺ joniem

Lai izpētītu retzemju jonu mijiedarbību, tika veikti arī Tb³⁺, Eu³⁺, Eu²⁺ jonu luminiscences dzišanas kinētiku mērījumu stikla un stikla keramikas paraugos.

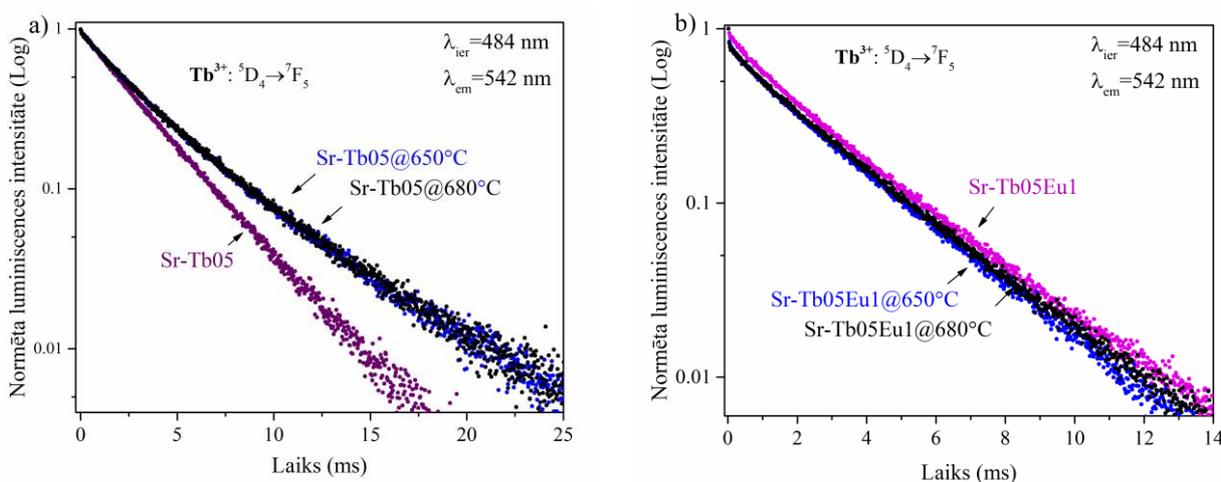
Tb³⁺ jonu luminiscences dzišanas kinētikas līknes paraugos ar un bez Eu³⁺ jonu klātbūtnes stikla paraugos (ar 484 nm ierosmi) parādītas **attēlā 4.30**. Kinētika uzņemta Tb³⁺ jonu luminiscences pārejai ⁵D₄→⁷F₅ ($\lambda_{em} = 542$ nm). Aprēķinātie Tb³⁺ jonu efektīvie luminiscences dzišanas laiki parādīti **tabulā 4.14**.

Tabulā 4.14. redzams, ka Tb³⁺ jonu dzišanas laiks, pievienojot Eu³⁺ jonus, samazinās no 3.13 ms (Sr-Tb05) līdz 2.63 ms (Sr-Tb05Eu1), kas saistīts ar enerģijas pārnesei no Tb³⁺ uz Eu³⁺ joniem [63, 74, 83, 90]. Enerģijas pārnesei efektivitāte pieaug, palielinoties Eu³⁺ koncentrācijai. Paraugā Sr-Tb1Eu1 enerģijas pārnesei efektivitāte ir augstāka nekā paraugos ar 0.5 mol% Tb³⁺. Minēts, ka polikristāliskā SrF₂ [11] enerģijas pārnese no Tb³⁺ uz Eu³⁺ notiek elektrisko dipola kvadrupola-kvadrupola mijiedarbības dēļ (*skat. nodaļu 2.1.3.*).



Attēls 4.30. Normētas Tb^{3+} jonu luminiscences dzišanas kinētikas līknes ar Tb^{3+} un Tb^{3+}/Eu^{3+} joniem aktivētos stiklos ($\lambda_{ier}=484$ nm, $\lambda_{em}=542$ nm).

Ar 0.5 mol% Tb^{3+} joniem aktivētu stikla un stikla keramikas paraugu luminiscences dzišanas kinētikas līknes parādītas **attēlā 4.31.a** 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 [63, 84].



Attēls 4.31.(a-b). a) normētas Sr-Tb05 paraugu sērijas luminiscences dzišanas kinētikas līknes ($\lambda_{ier}=484$ nm, $\lambda_{em}=542$ nm), b) normētas Sr-Tb05Eu1 paraugu sērijas luminiscences dzišanas kinētikas līknes ($\lambda_{ier}=484$ nm, $\lambda_{em}=542$ nm).

Attēlā 4.31.b. parādīta Tb^{3+} jonu luminiscences dzišana diaktivētos Sr-Tb05Eu1 sērijas 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 pārnēsi 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 **tabulā 4.15**.

Tabulā 4.15. redzams, ka tikai ar 0.5 mol% Tb^{3+} aktivētos stikla keramikas paraugos (Sr-Tb05 sērija) efektīvais dzišanas laiks pieaug līdz ~4.3 ms (sākotnējā stiklā – 3.13 ms). Diaktivētos stikla keramikas paraugos luminiscences dzišanas laiki ir līdzīgi kā stikla paraugos.

Tabula 4.14. Aprēķinātie Tb^{3+} jonu dzišanas laiki (τ) un enerģijas pārnese ($Tb^{3+} \rightarrow Eu^{3+}$) efektivitāte (η).

Paraugs ($\lambda_{ier}=484$ nm, $\lambda_{em}=542$ nm)	τ (ms) ± 0.02 ms	η (%)
Sr-Tb05	3.13	-
Sr-Tb05Eu05	2.96	5.4 ± 1.3
Sr-Tb05Eu1	2.63	15.8 ± 0.6
Sr-Tb1	3.19	-
Sr-Tb1Eu1	2.61	18.2 ± 1.1

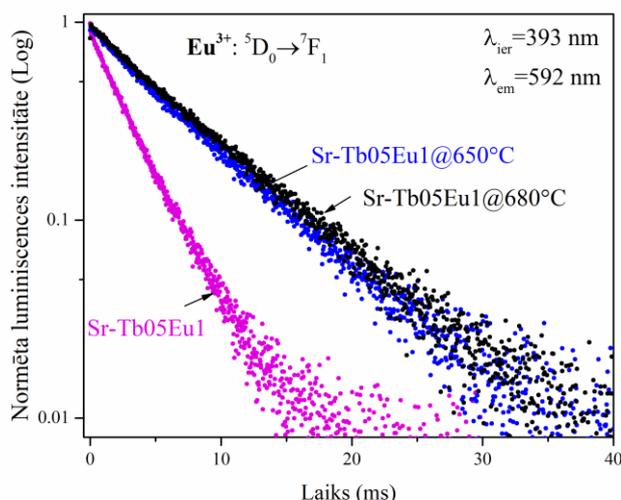
Tabula 4.15. Aprēķinātie Tb³⁺ jonu dzišanas laiki (τ) un enerģijas pārneses (Tb³⁺→Eu³⁺) efektivitāte (η) ar 0.5 % Tb³⁺ aktivētos paraugos.

Paraugs (λ _{ier} =484 nm, λ _{em} =542 nm)	τ (ms) ± 0.02 ms	Paraugs (λ _{ier} =484 nm, λ _{em} =542 nm)	τ (ms) ± 0.02 ms	η (%)
Sr-Tb05	3.13	Sr-Tb05Eu05	2.96	5.4 ± 1.3
Sr-Tb05@650°C	4.28	Sr-Tb05Eu05@650°C	2.81	34.4 ± 0.8
Sr-Tb05@680°C	4.31	Sr-Tb05Eu05@680°C	2.93	32.0 ± 0.8
		Sr-Tb05Eu1	2.63	15.8 ± 0.6
		Sr-Tb05Eu1@650°C	2.53	40.7 ± 0.5
		Sr-Tb05Eu1@680°C	2.62	39.2 ± 0.5

Stikla paraugā Sr-Tb05Eu05 aprēķinātā enerģijas pārneses 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.

Paraugu sērijās Sr-Tb1 un Sr-Tb1Eu1 līdzīgi novērojumi.

Luminiscences dzišanas mērījumi Eu³⁺ jonu pārejai ⁵D₀→⁷F₁ (**attēls 4.32.**) atklāja, ka stikla keramikas paraugos ar 393 nm ierosmi Eu³⁺ jonu dzišana 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 Eu³⁺ jonu apkārtnes izmaiņu stikla keramikā, t.i. daļēju iebūvēšanos kristāliskā vidē, kur ir zemāka fononu enerģija.



Attēls 4.32. Eu³⁺ jonu luminiscences dzišanas kinētikas līknes Sr-Tb05Eu1 paraugu sērijā (λ_{ier}=393 nm, λ_{em}=592 nm).

Eu²⁺ jonu luminiscences dzišanas laiks paraugā Sr-Tb05Eu1@680°C (λ_{ier}=330 nm) ir 670 ns, tātad, apmēram par 4 decimālajām kārtām īsāks, nekā Eu³⁺ jonu luminiscences dzišanas laiks attiecīgajā paraugā.

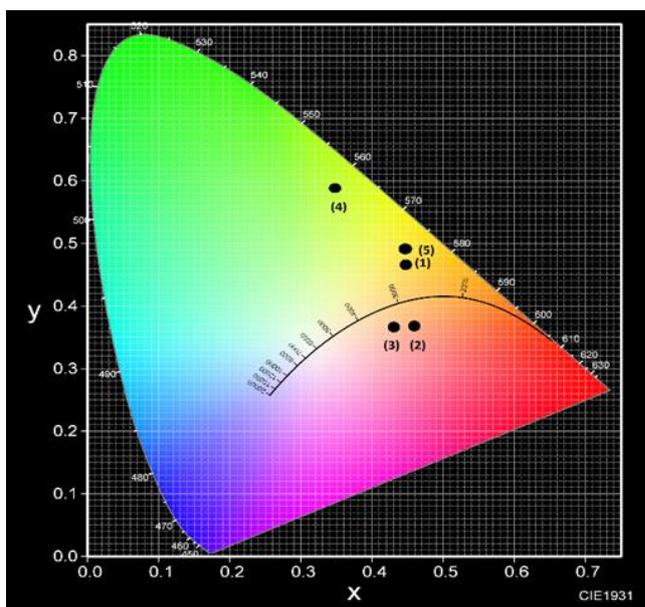
Kopsavilkums: Diaktivētos stikla paraugos, pieaugot Eu³⁺ jonu koncentrācijai, Tb³⁺ jonu luminiscences joslas ⁵D₄→⁷F₅ efektīvais dzišanas laiks ar 484 nm ierosmi samazinās enerģijas pārneses uz Eu³⁺ joniem dēļ. Stikla keramikas paraugos, kas satur tikai Tb³⁺ jonus, ar 484 nm ierosmi Tb³⁺ jonu (⁵D₄→⁷F₅) dzišanas laiks ievērojami pieaug, salīdzinot ar sākotnējiem stikliem, kas norāda uz efektīvu Tb³⁺ jonu ieiešanu SrF₂ nanokristalītos. Diaktivētā stikla keramikā Tb³⁺ jonu dzišanas laiki stiklā un stikla keramikā ir līdzīgi, kas liecina par enerģijas pārnesi no Tb³⁺ uz Eu³⁺ joniem, tādējādi saīsinoties Tb³⁺ jonu dzišanas laikam, salīdzinājumā ar tikai Tb³⁺ jonus saturošu stikla keramiku, kā arī, par mazāk efektīvu Tb³⁺ jonu ieiešanu SrF₂ nanokristalītos.

Stikla keramikā enerģijas pārnese efektīvāte 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 SrF₂ nanokristālos – vidē ar zemāku fononu enerģiju.

4.3.8. Paraugu krāsu koordinātas

Ar Tb^{3+}/Eu^{3+} aktivētu stikla un stikla keramikas paraugu CIE 1931 krāsu koordinātas parādītas CIE krāsu diagrammā attēlā 4.33., tabulā 4.16. norādīti attiecīgie paraugi un ierosmes viļņa garumi.

No attēla 4.33. 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.



Attēls 4.33. Ar Tb^{3+}/Eu^{3+} joniem aktivētu paraugu CIE 1931 krāsu koordinātas.

Tabula 4.16. Attēlā 4.32. 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.

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 saīsināšanās, 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, 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 apkārtņē. 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 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 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 aizvienojot Ca^{2+} 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 kritums, 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 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, par ko liecina izteiktāka luminiscences joslu sašķelšanās kristāliskā laukā (stikla keramikā), 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 pārneses 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 pielietojumam 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 attiecību, gan palielināt Eu^{2+} jonu luminiscenci spektra zilajā-zaļajā diapazonā.

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 pārneses 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 nanokristālus, novērojams enerģijas pārneses efektivitātes pieaugums, salīdzinot ar stikliem, kas ir skaidrojams ar Tb^{3+} un Eu^{3+} jonu daļēju iebūvēšanos SrF_2 nanokristālos 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.

LITERATŪRA

- [1] Dramicanin, M., Luminescence Thermometry. Methods, Materials, and Applications, Woodhead Publishing, 2018
- [2] Vij, D. R., Handbook of Applied Solid State Spectroscopy, Springer, 2006
- [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, 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., Journal of Applied Physics, 102(9) (2007) 093506. <https://doi.org/10.1063/1.2802289>
- [6] Ronda, C. R., Luminescence: from theory to applications, John Wiley & Sons, 2007
- [7] Hänninen, P., Härmä, H., Lanthanide Luminescence. Photophysical, Analytical and Biological Aspects, Springer, 2013. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-21023-5>
- [8] Kitai, A.H., Solid State Luminescence. Theory, materials and devices, Springer, 1993. <https://doi.org/10.1007/978-94-011-1522-3>
- [9] Pawlik, N., Szpikowska-Sroka, B., Goryczka, T., Pisarska, J., Pisarski, W. A., Materials, 14(4) (2021) 754. <https://doi.org/10.3390/ma14040754>
- [10] Ma, Y., Fei, M., Zhang, W., Teng, L., Hu, F., Wei, R., Guo, H, Journal of Luminescence, 219 (2020) 116966. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2019.116966>
- [11] Shelby, J. E., Introduction to glass science and technology, Royal Society of Chemistry, 2005. <https://doi.org/10.1039/9781847551160-FP005>
- [12] Rao, K. J., Structural chemistry of glasses, Elsevier, 2002. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-043958-7.X5017-1>
- [13] Fedorov, P.P., Luginina, A. A., Popov, A. I., Journal of Fluorine Chemistry 172 (2015) 22-50. <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2015.01.009>
- [14] Li, P., Xu, X., Zhao, J., Awasthi, P., Qiao, X., Du, J., X, Fan, Qian, G.,. Journal of Rare Earths, 40(2), (2022) 169-192. <https://doi.org/10.1016/j.jre.2021.09.014>
- [15] Bocker, C., Wiemert, J., Rüssel, C., Journal of the European Ceramic Society, 33(10) (2013) 1737-1745. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2013.02.008>
- [16] Liu, X., Zhou, J., Zhou, S., Yue, Y., Qiu, J., Progress in Materials Science, 97 (2018) 38-96. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2018.02.006>
- [17] Chen, D., Xiang, W., Liang, X., Zhong, J., Yu, H., Ding, M., Lu, H, Ji, Z., Journal of the European Ceramic Society, 35(3) (2015) 859-869. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2014.10.002>
- [18] Gao, X., Fang, G., Wang, Y., Zhu, Z., You, Z., Li, J., Sun, J., Tu, C., Journal of Alloys and Compounds, 856 (2021) 158083. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.158083>
- [19] Khenata, R., Daoudi, B., Sahnoun, M., Baltache, H., Rérat, M., Reshak, A. H., Bouhafs B., Abid H., Driz, M., The European Physical Journal B-Condensed Matter and Complex Systems, 47 (2005) 63-70. <https://doi.org/10.1140/epjb/e2005-00301-6>
- [20] Chuklina, N., Mysovsky, A., Radiation Measurements, 128 (2019) 106135. <https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2019.106135>
- [21] Bougradja, F., Diaf, M., Fartas, R., Boubekri, H., Khiari, S., Optical Materials, 108 (2020) 110143. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2020.110143>

- [22] Gao, X., Zou, Y., Zheng, L., Wang, Y., Zhu, Z., You, Z., Li, J., Sun, J., Lakshminarayana, G., Tu, C., *Journal of Alloys and Compounds*, 907 (2022) 164513.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.164513>
- [23] Antuzevics, A., Kemere, M., Kriekē, G., *Journal of Alloys and Compounds*, 762 (2018) 500-507.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.05.283>
- [24] Wells, J. P. R., Reeves, R. J., *Physical Review B*, 64(3) (2001) 035102.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.64.035102>
- [25] Hamers, R. J., Wietfeldt, J. R., & Wright, J. C., *The Journal of Chemical Physics*, 77(2) (1982) 683-692 <https://doi.org/10.1063/1.443882>
- [26] de Mesquita, B. R., Rezende, M. V. D. S., dos Santos, M. A. C., *Journal of Luminescence*, 238 (2021) 118297. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2021.118297>
- [27] Rabiner, N., *Physical Review*, 132(1) (1963) 224 <https://doi.org/10.1103/PhysRev.132.224>
- [28] Jouart, J. P., Bouffard, M., Klein, G., Mary, G., *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)
- [29] Antuzevics, A., Kemere, M., Ignatans, R., *Journal of Non-Crystalline Solids*, 449 (2016) 29-33.
<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2016.07.015>
- [30] Antuzevics, A., Kriekē, G., Pavlovskā, E., Rogulis, U., *Journal of Non-Crystalline Solids*, 522 (2019) 119548. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2019.119548>
- [31] Jamison, S. P., Reeves, R. J., *Physical Review B*, 67(11) (2003) 115110.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.67.115110>
- [32] Leśniak, K., *The Journal of Chemical Physics*, 94(5) (1991) 3919-3927.
<https://doi.org/10.1063/1.460668>
- [33] Wen-Chen, Z., Hui-Ning, D., Shao-Yi, W., Sheng, T., *Physica B: Condensed Matter*, 344(1-4) (2004) 103-107. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2003.09.246>
- [34] Van Der Voort, D., Dirksen, G. J., Blasse, G., *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)
- [35] Lin, Z., Zeng, H., Yang, Y., Liang, X., Chen, G., Sun, L., *Journal of the American Ceramic Society*, 93(10) (2010) 3095-3098. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2010.04067.x>
- [36] Zhu, C., Wu, D., Zhang, Y., Zhang, M., Yue, Y., *Journal of Alloys and Compounds*, 632 (2015) 291-295. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.01.207>
- [37] Itoh, M., Sakurai, T., Yamakami, T., Fu, J., *Journal of luminescence*, 112(1-4) (2005) 161-165.
<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2004.09.017>
- [38] Fu, J., Parker, J. M., Flower, P. S., Brown, R. M., *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)
- [39] Wang, C., Chen, X., Luo, X., Zhao, J., Qiao, X., Liu, Y., Fan, X., Qian, G., Zhang, X., Han, G., *RSC advances*, 8(60) (2018) 34536-34542. <https://doi.org/10.1039/C8RA06843G>
- [40] Malchukova, E., Boizot, B., *Materials Research Bulletin*, 45(9) (2010) 1299-1303.
<https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2010.04.027>
- [41] Antuzevics, A., Kemere, M., Kriekē, G., Ignatans, R., *Optical Materials*, 72, (2017). 749-755.
<https://doi.org/10.1016/j.optmat.2017.07.024>
- [42] 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>
- [43] Kim, P., Anderko, A., Navrotsky, A., Riman, R. E., *Minerals*, 8(3) (2018) 106.
<https://doi.org/10.3390/min8030106>

- [44] Huang, C., *Rare Earth Coordination Chemistry: Fundamentals and Applications*, Wiley, 2010. <https://doi.org/10.1002/9780470824870>
- [45] Binnemans, K., *Coordination Chemistry Reviews*, 295 (2015) 1-45. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2015.02.015>
- [46] Fangfang, H. U., Zhangmei, Z. H. A. O., Fengfeng, C. H. I., Xiantao, W., Min, Y. I. N., *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)
- [47] Wang, Q., Liao, M., Lin, Q., Xiong, M., Mu, Z., Wu, F., *Journal of Alloys and Compounds*, 850 (2021) 156744. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.156744>
- [48] Pawlik, N., Szpikowska-Sroka, B., Sołtys, M., Pisarski, W. A., *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)
- [49] Gupta, I., Singh, S., Bhagwan, S., Singh, D., *Ceramics international*, 47(14) (2021) 19282-19303. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.03.308>
- [50] Rajesh, D., Brahmachary, K., Ratnakaram, Y. C., Kiran, N., Baker, A. P., Wang, G. G., *Journal of alloys and compounds*, 646 (2015) 1096-1103. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.05.138>
- [51] Yu, C., Yang, Z., Huang, A., Chai, Z., Qiu, J., Song, Z., Zhou, D., *Journal of Non-Crystalline Solids*, 457 (2017) 1-8. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2016.11.025>
- [52] Kalusniak, S., Castellano-Hernández, E., Yalçinoğlu, H., Tanaka, H., Kränkel, C., *Applied Physics B*, 128(2) (2022) 33. <https://doi.org/10.1007/s00340-022-07759-1>
- [53] 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>
- [54] Tanner, P. A., Duan, C. K., *Coordination Chemistry Reviews*, 254(23-24) (2010) 3026-3029. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2010.05.009>
- [55] Babu, P., Jang, K. H., Rao, C. S., Shi, L., Jayasankar, C. K., Lavín, V., Seo, H. J., *Optics express*, 19(3) (2011) 1836-1841. <https://doi.org/10.1364/OE.19.001836>
- [56] Cavalli, E., *Optical Materials: X*, 1 (2019) 100014. <https://doi.org/10.1016/j.omx.2019.100014>
- [57] Meza-Rocha, A. N., Camarillo, I., Lozada-Morales, R., Caldiño, U. *Journal of Luminescence*, 183 (2017) 341-347. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2016.11.068>
- [58] Tian, Y., Chen, B., Tian, B., Hua, R., Sun, J., Cheng, L., Zhong, H., Li, X., Zhang, J., Zheng, Y., Huang, L., Meng, Q., *Journal of alloys and compounds*, 509(20) (2011) 6096-6101. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.03.034>
- [59] Kemere, M., Rogulis, U., Sperga, J., *Journal of Alloys and Compounds*, 735 (2018) 1253-1261. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.11.077>
- [60] Kesavulu, C. R., Kim, H. J., Lee, S. W., Kaewkhao, J., Chanthima, N., Tariwong, Y., *Journal of Alloys and Compounds*, 726 (2017) 1062-1071. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.08.091>
- [61] Ma, Y., Peng, X., Fei, M., Zhang, W., Teng, L., Hu, F., Wei, R., Guo, H., *Journal of Alloys and Compounds*, 846 (2020) 156435 <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.156435>
- [62] Terra, I. A., Borrero-González, L. J., Almeida, J. M., Hernandez, A. C., Nunes, L. A. *Química Nova*, 43 (2020) 188-193. <https://doi.org/10.21577/0100-4042.20170465>
- [63] Li, X., Peng, Y., Wei, X., Yuan, S., Zhu, Y., Chen, D., *Journal of Luminescence*, 210 (2019) 182-188. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2019.01.061>
- [64] Kemere, M., Sperga, J., Rogulis, U., Kriek, G., Grube, J., *Journal of Luminescence*, 181 (2017) 25-30. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2016.08.062>
- [65] Galca, A. C., Preda, N., Secu, C. E., Luculescu, C. R., Secu, M., *Optical Materials*, 34(8) (2012) 1493-1496. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2012.03.015>

- [66] Xusheng, Q., Qun, L., Xianping, F., Minquan, W., *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)
- [67] Secu, M., Secu, C. E., Polosan, S., Aldica, G., Ghica, C., *Journal of Non-Crystalline Solids*, 355(37-42) (2009) 1869-1872. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2009.04.062>
- [68] Ye, R., Cui, Z., Hua, Y., Deng, D., Zhao, S., Li, C., Xu, S., *Journal of non-crystalline solids*, 357(11-13) (2011) 2282-2285. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2010.11.071>
- [69] Bu, Y. Y., Wang, Y. M., Yan, X. H., *Applied Physics A*, 123 (2017) 1-8. <https://doi.org/10.1007/s00339-017-0949-7>
- [70] Lakshminarayana, G., Yang, R., Mao, M., Qiu, J., Kityk, I. V., *Journal of Non-Crystalline Solids*, 355(52-54) (2009) 2668-2673. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2009.08.029>
- [71] Yang, Y., Zhou, Z., Mei, B., Li, W., Zhang, Y., Liu, X., *Journal of the European Ceramic Society*, 41(15) (2021) 7835-7844. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2021.08.042>
- [72] Sun, X. Y., Gu, M., Huang, S. M., Jin, X. J., Liu, X. L., Liu, B., Ni, C. *Journal of Luminescence*, 129(8) (2009) 773-777. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2009.02.017>
- [73] Sun, X. Y., Huang, S. M., *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>
- [74] Ritter, B., Haida, P., Fink, F., Krahl, T., Gawlitza, K., Rurack, K., Scholz, G., Kemnitz, E., *Dalton Transactions*, 46(9) (2017) 2925-2936. <https://doi.org/10.1039/C6DT04711D>
- [75] Wang, X., Chen, J., Li, J., Guo, H., *Journal of non-crystalline solids*, 357(11-13) (2011) 2290-2293. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2010.11.068>
- [76] Dharmiah, P., Viswanath, C. D., Basavapoornima, C., Krishnaiah, K. V., Jayasankar, C. K., Hong, S. J., *Materials Research Bulletin*, 83 (2016) 507-514. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2016.06.044>
- [77] Walas, M., Lisowska, M., Lewandowski, T., Becerro, A. I., Łapiński, M., Synak, A., Sadowski, W., Kościelska, B., *Journal of Alloys and Compounds*, 806 (2019) 1410-1418. [10.1016/j.jallcom.2019.07.017](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.07.017)
- [78] Zheng, C., Sun, Z., Li, W., Yang, Y., Mei, B., *Materials Chemistry and Physics*, 273 (2021) 125141. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2021.125141>
- [79] Luo, Q., Qiao, X., Fan, X., Zhang, X., *Journal of non-crystalline solids*, 356(50-51) (2010) 2875-2879. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2019.03.040>
- [80] Qiao, X., Fan, X., Xue, Z., Xu, X., Luo, Q., *Journal of luminescence*, 131(10) (2011) 2036-2041. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2011.05.012>
- [81] Klonkowski, A. M., Wiczek, W., Ryl, J., Szczodrowski, K., Wileńska, D., *Journal of Alloys and Compounds*, 724 (2017) 649-658. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.07.055>
- [82] An, J., Zhang, S., Liu, R., Hu, G., Zhang, Z., Qiu, Y., Zhou, Y., Zeng, F., Su, Z., *Journal of Rare Earths*, 39(1) (2021) 26-32. <https://doi.org/10.1016/j.jre.2020.01.013>
- [83] Yan, Y., Tan, Y., Li, D., Luan, F., Guo, D., *Journal of Luminescence*, 211 (2019) 209-217. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2019.03.040>
- [84] Szpikowska-Sroka, B., Pawlik, N., Goryczka, T., Pietrasik, E., Bańczyk, M., Pisarski, W. A. *Ceramics International*, 43(11) (2017) 8424-8432. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.03.192>
- [85] Fu, H., Qiao, X., Cui, S., Luo, Q., Qian, J., Fan, X., Zhang, X. *Materials Letters* 71 (2012) 15-17. [10.1016/j.matlet.2011.12.004](https://doi.org/10.1016/j.matlet.2011.12.004)
- [86] Stoll, S., Schweiger, A., *Journal of magnetic resonance*, 178(1) (2006) 42-55. <https://doi.org/10.1016/j.jmr.2005.08.013>

- [87] 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>
- [88] Fairchild, M. D., Color appearance models, Wiley, 2005
- [89] Babu, P., Jang, K. H., Kim, E. S., Shi, L., Vijaya, R., Lavin, V., Jayasankar, C. K., Seo, H. J., Journal of non-crystalline solids, 356(4-5) (2010) 236-243. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2009.11.010>
- [90] Wang, R., Zhou, D., Qiu, J., Yang, Y., Wang, C., Journal of Alloys and Compounds, 629 (2015) 310-314. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.12.233>
- [91] Heise, M., Scholz, G., Krahl, T., Kemnitz, E., Solid State Sciences, 91 (2019) 113-118. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2019.03.014>
- [92] Cai, J. L., Li, R. Y., Zhao, C. J., Tie, S. L., Wan, X., Shen, J. Y., Optical Materials, 34(7) (2012) 1112-1115. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2012.01.013>
- [93] Nara, H., Schlesinger, M., 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)
- [94] Olsen, L. R., Wright, A. O., Wright, J. C., Physical Review B, 53(21) (1996) 14135. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.53.14135>
- [95] Antuzevics, A., EPR in glass ceramics. In Experimental Methods in the Physical Sciences (Vol. 50, pp. 161-190), Academic Press, 2019. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814024-6.00008-X>
- [96] Yagoub, M. Y. A., Swart, H. C., Coetsee, E., Journal of Alloys and Compounds, 858 (2021) 157741. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.157741>

AUTORA PUBLICITĀTE

Publikācijas par darba tēmu

1. Kemere, M., Rogulis, U., Sperga, J., "Luminescence and energy transfer in Dy³⁺/Eu³⁺ 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., Kriekē, 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. (SNIP: 1.048, citēts 49 reizes) <http://dx.doi.org/10.1016/j.jlumin.2016.08.062>
3. Antuzevics, A., Kemere M., Kriekē 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 (SNIP: 1.009, citēts 19 reizes) <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2017.07.024>

Citas publikācijas, kas saistītas ar RE aktivatoriem fluorīdu nanodaļiņās

1. Fedotovs, A., Antuzevics, A., Rogulis, U., Kemere, M., & Ignatans, R., Electron paramagnetic resonance and magnetic circular dichroism of Gd³⁺ ions in oxyfluoride glass-ceramics containing CaF₂ 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 SrF₂ and BaF₂ 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., Kriekē, G., Multisite formation in gadolinium doped SrF₂ 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>

Citas publikācijas

1. Di Marzio, A., Avotins, A., Kemere, M., Šķērstiņa, R., Di Marzio, G. (2023, January). Fluorescence in European Owls. In *Annales Zoologici Fennici* (Vol. 60, No. 1, pp. 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. (SNIP: <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., Kriekē, 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.2022.112859>
6. Saršūns, K., Kemere, M., Karziņins, A., Klimenkovs, I., Berzins, A., Sarakovskis, A., Reķis, 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., Kriekē, 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. Inkraite, 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., Alpyssova, 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 Виктор, Ваганов Виталий, Лисицына Людмила, Карипбаев Жакып, Кемере Мелдра, Тулегенова Аида Тулегенкызы, Цзюй Янян. “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>

Apbalvojumi

Autoru kolektīva* pētījumam “Jauni materiāli pielietošanai infrasarkanā starojuma pārveidotājos un baltās gaismas avotos” piešķirta LZA balva par Nozīmīgākajiem sasniegumiem lietišķajā zinātnē 2017. gadā.

*Pētījuma autori: LZA akadēmiķis Dr.habil.phys. Uldis Rogulis, Dr.habil.phys. Māris Sprinģis, Dr.phys. Anatolijs Šarakovskis, Dr.phys. Jurgis Grūbe, Dr.phys. Andris Fedotovs, Dr.phys. Edgars Elsts, Dr. phys. Guna Kriekē, Dr.phys. Andris Antuzevičs, Mg.phys. Meldra Ķemere (Latvijas Universitātes Cietvielu fizikas institūts)

DALĪBA KONFERENCĒS

Vietējās konferences (par promocijas darba tēmu)

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 (mutisks referāts)
3. Ķemere, M., Rogulis, U., **“Enerģijas pārnese pētījumi ar retzemju joniem ko-aktivētos CaF₂ un SrF₂ nanokristāļus saturošos stiklos un stikla keramikās”**, LU CFI 34. zinātniskā konference, 2018. gada 20. februāris, LU CFI, Rīga (mutisks 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 (mutisks referāts)
5. Ķemere, M., Rogulis, U., **“Retzemju jonu luminiscences 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 (mutisks referāts)
6. Ķemere, M., Rogulis, U., **“Tb³⁺ un Eu³⁺ luminescence un enerģijas pārnese SrF₂ nanokristāļus saturošā oksifluorīdu stikla keramikā”**, LU CFI 36. zinātniskā konference, 2020. gada 11. februāris, LU CFI, Rīga (mutisks referāts)

Starptautiskās konferences (par promocija darba tēmu)

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 (mutisks 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)

PATEICĪBAS

Izsaku pateicību darba vadītājam Dr. habil. 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 Mg. 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.