



LATVIJAS UNIVERSITĀTE  
FIZIKAS UN MATEMĀTIKAS FAKULTĀTE  
FIZIKAS NODAĻA

**AUGŠPĀRVEIDOTĀ LUMINISCENCE AR CĒRIJU, HOLMIJU UN  
ITERBIJU AKTIVĒTĀ OKSIFLUORĪDU STIKLA KERAMIKĀ**

Maģistra darbs

Autors:

**MĀRTIŅŠ OSIS**

Stud. apl. nr. mo11045

Darba vadītājs:

Dr. phys., LU CFI vadošais pētnieks

ANATOLIJS ŠARAKOVSKIS

Zinātniskais konsultants:

Mg.sc.ing., LU CFI pētniece

GUNA KRIEĶE

RĪGA 2016

## ANOTĀCIJA

Darba gaitā tika iegūti oksifluorīdu stikla paraugi ar dažādu cērija koncentrāciju. Paraugu sastāvs  $17\text{Na}_2\text{O}-7\text{NaF}-8\text{YF}_3-6\text{Al}_2\text{O}_3-58\text{SiO}_2-0,5\text{YbF}_3-0,1\text{Ho}-x\text{CeF}_3$ , ( $x=0-0,8$  mol%).

Izmantojot diferenciāli termiskās analīzes (DTA) datus, noteiktas stikla raksturīgās temperatūras. Balstoties uz DTA datiem stikla paraugi tika izotermiski apstrādāti un iegūtas stikla keramikas. Veicot rentgenstaru difrakcijas analīzi, pētīta paraugu struktūra, un noskaidroti optimālie apstākļi stikla keramikas iegūšanai.

Darba gaitā paraugiem ir izmērīti tradicionālās un augšpārveidotās luminiscences spektri un dzišanas kinētikas.

Balstoties uz eksperimentālajiem datiem, darbā tiek spriests par  $\text{Ce}^{3+}$  ietekmi uz paraugu struktūru un optiskajām īpašībām.

### Atslēgvārdi

Fotoluminiscence, augšpārveidotā luminiscence, retzemju joni, šķērsrelaksācija, stikls, stikla keramika.

## ABSTRACT

In this work oxyfluoride glasses with different  $\text{Ce}^{3+}$  content have been synthesized. The chemical composition of the glasses was  $17\text{Na}_2\text{O}-7\text{NaF}-8\text{YF}_3-6\text{Al}_2\text{O}_3-58\text{SiO}_2-0,5\text{YbF}_3-0,1\text{Ho}-x\text{CeF}_3$ , ( $x=0-0,8$  mol%).

Differential thermal analysis (DTA) have been used to determine characteristic temperatures of the glasses. Based on the DTA data the glass samples have been isothermally annealed and glass ceramics have been obtained. X-ray diffraction analysis have been used to study the structure of the glass ceramics samples and optimal conditions required to obtain glass ceramics have been determined.

Both stationary and time-resolved traditional and up-conversion luminescence of glass and glass ceramics samples has been studied.

Based on the obtained results  $\text{Ce}^{3+}$  effect on the structure and optical properties of the obtained samples is analyzed.

### Keywords

Photoluminescence, up-conversion luminescence, rare-earth ions, cross-relaxation, glass, glass ceramics.

## Satura rādītājs

ANOTĀCIJA .....	2
Atslēgvārdi.....	2
ABSTRACT .....	2
Keywords.....	2
APZĪMĒJU SARAKSTS .....	4
IEVADS .....	6
DARBA MĒRĶI UN ZUDEVUMI.....	7
Darba mērķis .....	7
Darba uzdevumi .....	7
1. TEORĒTISKAIS PĀRSKATS.....	8
1.1. Fotoluminiscence .....	8
1.2. Augšpārveidotā luminiscence .....	9
1.3. ESA un ETU kinētikas .....	11
1.4. Ierosmes jaudas ietekme uz UC luminiscences intensitāti .....	13
1.5. Luminiscences centri .....	14
1.6. Matrica .....	19
2. IZMANTOTĀ APARATŪRA.....	20
2.1. Stiklu sintēze .....	20
2.2. DTA .....	20
2.3. XRD .....	20
2.4. Luminiscences iekārtas.....	20
3. REZULTĀTI UN DISKUSIJA .....	21
3.1. Pētāmie paraugi .....	21
3.2. DTA un XRD mērījumi .....	21
3.3. UC luminiscences spektri .....	24
3.4. UC luminiscences intensitātes jaudas atkarības .....	26
3.8. att. UC luminiscences intensitāte atkarībā no lāzera jaudas .....	27
3.5. UC luminiscences kinētikas .....	27
3.6. Ierosmes spektrs .....	28
3.7. Tiešās ierosmes spektri un kinētikas .....	29
3.8. Iespējamie luminiscences mehānismi .....	33
REZULTĀTU KOPSAVILKUMS .....	34
SECINĀJUMI.....	35
AUTORA IEGULDĪJUMS.....	36
PATEICIBA.....	37
IZMANTOTĀ LITERATŪRA UN AVOTI.....	38
PIELIKUMI .....	46

## APZĪMĒJU SARAKSTS

UC – augšup-pārveidotā

RE – retzemju

IR – infrasarkan

CR - šķērsrelaksācija

$\tau$  – luminiscences dzīves laiks

$t_g$  – svārstību periods redzamajai gaismai

$E_g$  – pamatstāvokļa potenciālā enerģija

$E_e$  – ierosināta stāvokļa potenciālā enerģija

$Q_g$  – konfigurācijas koordināte pamatstāvoklī

$Q_e$  – konfigurācijas koordināte ierosinātajā stāvoklī

$\Delta E_t$  – termiskās dzēšanas aktivācijas enerģija

$T$  – temperatūra

$W_{nr}^n(T)$  – beziztarojuma pārejas varbūtība konkrētā temperatūrā

$W_{nr}^n(T=0)$  – beziztarojuma pārejas varbūtība (pie  $T=0$ )

$\hbar\omega$  – fonona enerģija

$\hbar$  – svītrotā Planka konstante

$h$  – Planka konstante

$\omega$  - cikliskā frekvence

$\nu$  - frekvence,

$k$  – Bolcmaņa konstante

$n$  – fononu skaits

$\Delta E_n$  – beziztarojuma procesā fononu radīta emisijas enerģija

$\Delta E_s$  – Stoksa nobīdes mērs

$E_{ABS}$  – luminiscences procesā absorbēto fononu enerģija

$E_{EMIT}$  – luminiscences procesā emitēto fononu enerģija

ESA – ierosinātā stāvokļa absorbcija

ETU – enerģijas pārdeve

$E_1$  – aktivatora enerģijas pamatlīmenis

$E_2$  – aktivatora pirmais ierosinātais enerģijas līmenis

$E_3$  – aktivatora pirmais ierosinātais enerģijas līmenis

$J_1$  un  $J_2$  – UC procesa laikā aplūkotie joni  
 $N_2(t)$  – apdzīvotība  $E_2$  enerģijas līmenim laika momentā  $t$ ,  
 $N_3(t)$  – apdzīvotība  $E_3$  enerģijas līmenim laika momentā  $t$ ,  
 $N_{02}$  – apdzīvotība  $E_2$  enerģijas līmenim laika momentā  $t=0$   
 $N_{03}$  – apdzīvotība  $E_3$  enerģijas līmenim laika momentā  $t=0$   
 $k_{UC} - E_3 \rightarrow E_1$  starojuma pārejas varbūtība  
 $k_{GR} - E_2 \rightarrow E_1$  starojuma pārejas varbūtība  
 $\tau_{eff}$  – ierosinātā līmeņa efektīvais dzīves laiks  
 $I(t)$  - luminiscences intensitāte laika momentā  $t$  pēc lāzera impulsa.  
 $I$  – UC luminiscences intensitāte  
 $P$  – ierosinošā starojuma jauda  
 $n_t$  – UC luminiscences procesa laikā absorbēto fotonu skaits  
 $N_1$  – apdzīvotība  $E_1$  enerģijas līmenim  
 $N_2$  – apdzīvotība  $E_2$  enerģijas līmenim  
 $N_3$  – apdzīvotība  $E_3$  enerģijas līmenim  
 $a$  – lantanīda atomskaitlis  
 $L$  - orbitālais impulsa kvantu skaitlis  
 $S$  – spina impulsa momenta kvantu skaitlis  
 $J$  – kopējā kustības daudzuma momenta kvantu skaitlis  
 $T_{paraugs}$  – parauga temperatūra DTA mērījumos  
 $T_{reference}$  – references materiāla temperatūra DTA mērījumos  
DTA – diferenciāli termiskā analīze  
XRD – rentgenstaru difrakcija  
CCD – lādiņa saites matrica  
FED – fotoelektronu daudzskārtotājs

## IEVADS

Augšpārveidotā (UC) luminiscence ir nelineārs optisks process, kura rezultātā tiek emitēti gaismas fotoni, kas raksturojas ar mazāku viļņa garumu nekā absorbētā starojuma viļņa garums [1], [2]. Šī iemesla dēļ UC luminiscencei paveras plašas pielietojuma iespējas, kā piemēram, krāsu displejos [3]–[5], infrasarkanā starojuma detektēšanā [6], cietvielu lāzeru sistēmās [7], [8], saules baterijās [9], [10], optiskajos sensoros [11], [12], datu uzglabāšanas tehnoloģijās [13], [14], biomedicīnā [15]–[17], baltās gaismas emitējošo diožu tehnoloģijā [18] u.c.

Kā vieni no plaši pētītajiem UC luminiscences materiāliem ir oksifluorīdu stikla keramikas aktivētas ar retzemju (RE) joniem [7], [19]. Tās raksturojas ar labu mehānisko un ķīmisko stabilitāti, kā arī mazu fononu enerģiju, kas būtiski uzlabo UC luminiscences efektivitāti [20], [21].

UC luminiscences efektivitāti galvenokārt nosaka divi faktori: aktivatori (luminiscences centriem) un matricas struktūrām, kurās aktivatori spēj iebūvēties. Pateicoties tā specifiskajai enerģijas līmeņu struktūrai,  $\text{Ho}^{3+}$  ir viens no perspektīvākajiem UC luminiscences centriem, kura pieļauj enerģijas līmeņu ierosmi infrasarkanā (IR) starojuma iedarbības rezultātā [22], [23].

$\text{Yb}^{3+}$  bieži tiek izmantots kā enerģijas donors  $\text{Ho}^{3+}$  jonam, rezultātā uzlabojot  $\text{Ho}^{3+}$  zaļās un sarkanās UC luminiscences intensitāti. Tas ir saistīts ar  $\text{Yb}^{3+}$  efektīvo starojuma absorbciju 980 nm apkārtnē, ierosinātā līmeņa salīdzinoši lielo dzīves laiku, kā arī augsto enerģijas pārdeves efektivitāti aktivatora joniem [22], [24], [25].

$\text{NaYF}_4$  raksturojas ar īpaši zemu fononu enerģiju, šī iemesla dēļ, tas pēdējos gados ir viens no visaktīvāk pētītajām UC luminiscences matricām [26]–[28].

Nesenie pētījumi liecina, ka  $\text{Ce}^{3+}$  pievienošana  $\text{Ho}^{3+}$  aktivētos materiālos, rada nozīmīgas izmaiņas UC luminiscences spektrā - samazinās zaļās luminiscences joslas intensitātes attiecība pret sarkanās luminiscences joslas intensitātes attiecību, kas paver iespēju to izmantošanu krāsu displeju un pretviltošanas tehnoloģijās [24], [29].

$\text{Ce}^{3+}$  pievienošanas ietekme  $\text{Ho}^{3+}$  saturošos materiālos ir pētīta  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$  nanokristālu [30] un nanovadu [31] struktūrās. Ir veikti arī pētījumi, kuros aplūko  $\text{Ce}^{3+}$  koncentrācijas ietekmi uz oksifluorīda stikla keramiku optiskajiem procesiem, kas satur  $\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ :  $\text{YF}_3$  [32] un  $\text{NaLuF}_4$  [33]. Līdzīgi pētījumi veikti arī  $\text{NaLuF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}/\text{Ce}^{3+}$  nanodaļiņām [23], [24].

Šajā darbā tiks sintezēti un pētīti oksifluorīda stikla keramikas, kas satur  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$  ar dažādu  $\text{Ce}^{3+}$  koncentrāciju materiālā.

Darbs ir unikāls, jo līdz šim nav iegūta un pētīta ar  $\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}/\text{Ce}^{3+}$  joniem aktivēta  $\text{NaYF}_4$  stikla keramika.

## DARBA MĒRĶI UN ZUDEVUMI

### Darba mērķis

Izpētīt ar holmija, iterbija un cērija joniem aktivēta oksifluorīda materiāla UC luminiscences procesus, atkarībā no cērija koncentrācijas.

### Darba uzdevumi

- Veikt literatūras izpēti;
- Sintezēt ar holmiju, iterbiju un cēriju aktivētus  $\text{NaYF}_4$  stikla paraugus ar dažādu cērija koncentrāciju;
- Veikt DTA analīzi;
- No katra parauga iegūt stikla keramikas, stikla paraugus izotermiski karsējot;
- Veikt XRD analīzi;
- Izmērīt UC luminiscences spektrus;
- Izmērīt paraugu ierosmes spektrus;
- Veikt UC luminiscences intensitātes mērījumus atkarībā no ierosmes gaismas jaudas;
- Izmērīt UC luminiscences dzišanas kinētikas;
- Analizēt iegūtos datus un spriest par cērija koncentrācijas ietekmi uz UC luminiscences procesiem ar holmiju, iterbiju un cēriju aktivētā  $\text{NaYF}_4$  stikla keramikā.

# 1. TEORĒTISKAIS PĀRSKATS

## 1.1. Fotoluminiscence

Saskaņā ar E. Videmana un S. Vavilova formulējumu par luminiscenci mēdz dēvēt nelīdzsvarotu starojumu, ko ķermenis rada, pēc enerģijas absorbcijas, kas nav saistīts ar termisko starojumu, kā arī tā pēcspīdēšanas ilgums ( $\tau \geq 10^{-10}$ s) vairākkārt pārsniedz izstarotās gaismas svārstību periodu ( $t_g = 10^{-15}$ s) [34].

Luminiscence var tikt ierosināta ar dažādiem enerģijas absorbcijas veidiem, piemēram, bioloģiskiem un ķīmiskiem procesiem, gaismu, elektroniem, mehānisku iedarbību u.c [35]. Luminiscenci, kura tiek rosināta ar gaismu, mēdz dēvēt par fotoluminiscenci [36].

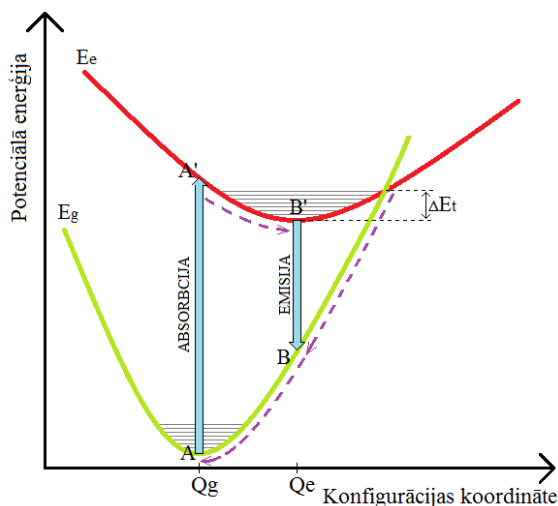
Fotoluminiscences labākai izprašanai var lietot idealizētu konfigurācijas diagrammu (skatīt 1.1. attēlu). Tā attēlo luminiscences centra pamatstāvokļa un ierosinātā stāvokļa enerģiju kā funkciju no vispārinātas koordinātes.

Absorbējot fotonu ar pietiekami lielu enerģiju, elektrons no pamatstāvokļa (zaļā līkne) apgabala  $A$  tiek ierosināts uz augstāk esošo ierosināto līmeni (sarkanā līkne) punktā  $A'$ , no kura beziztarojuma veidā (raustītā bulta) var nokļūt ierosinātā stāvokļa minimuma punktā  $B'$ , no kura tas, emitējot gaismas kvantu, nokļūst pamatstāvokļa punktā  $B$ , no kura tālāk nokļūst atpakaļ pamatstāvokļa minimumā, veicot beziztarojuma pāreju [37]. Šajā diagrammā ir uzskatāmi novērojama Stoksa nobīde, kas izkaidro, ka absorbētā starojuma fotona enerģija ir lielāka nekā emitētā, jeb, fotoluminiscences rezultātā, emitētais starojums raksturojas ar lielāku viļņa garumu nekā absorbētais. Stoksa nobīdes mērs izsakāms ar sakarību [38]:

$$\Delta E_S = E_{ABS} - E_{EMIT}, \quad (1.1.)$$

kur  $E_{ABS}$  ir absorbēto fotonu enerģija, bet  $E_{EMIT}$  ir emitēto fotonu enerģija.

Konfigurācijas diagrammā (skatīt 1.1. attēlu) attēlotās horizontālās līnijas ir atbilstošo enerģijas līmeņu svārstību līmeņi.



1.1. att. Konfigurācijas diagramma [34], [39]

Nozīmīgas lielums (skatīt 1.1.attēlu) ir luminiscences termiskās aktivācijas enerģija  $\Delta E_t$ . Tā ir enerģija, kuru pārvarot, elektrons ļoti iespējams nokļūs pamatstāvoklī beziztarojuma veidā. Rezultātā tiks novērota luminiscences termiskā dzēšana– luminiscences izteikts samazinājums. Šī papildus enerģija visbiežāk ir saistīta tieši ar paša parauga fononu enerģiju [40].

Beziztarojuma pārejas varbūtība, kas var notikt starp diviem enerģijas līmeņiem apraksta šāda sakarība [41], [42]:

$$W_{nr}^n(T) \sim W_{nr}^n(T=0) \cdot \left(1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}}\right)^{-n}, \quad (1.2.)$$

,kur  $W_{nr}^n(T=0)$ - beziztarojuma pārejas varbūtība (pie  $T=0$ ),  $T$ - temperatūra,  $\hbar\omega$ -fonona enerģija(paraugam),  $\hbar = \frac{h}{2\pi}$  - svītrotā Planka konstante,  $h$  – Planka konstante,  $\omega = 2\pi\nu$  - cikliskā frekvence,  $\nu$ - frekvence,  $k$ - Bolcmaņa konstante,  $n$ - fononu skaits (lai norisinātos pāreja). Beziztarojuma procesā fononu izstarotās emisijas enerģijas lielums izsakāms ar šādu sakarību [41]:

$$\Delta E_n = n \cdot \hbar \cdot \omega. \quad (1.3.)$$

No 1.2. un 1.3. formulām var spriest, ka, lai uzlabotu luminiscences iznākumu, jāsamazina beziztarojuma pārejas varbūtību, ko var panākt divos veidos:

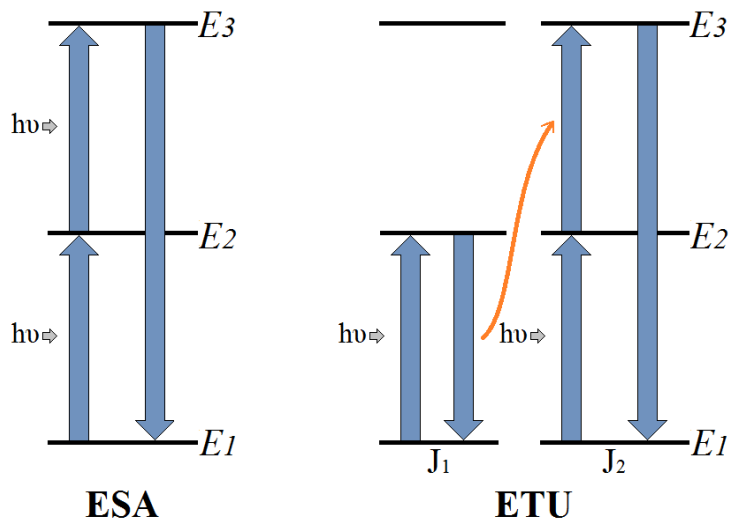
- samazināt temperatūru;
- samazināt fononu enerģiju, izmantojot materiālu ar pēc iespējas mazāku fononu enerģiju.

Šo apvērsumu dēļ visbiežāk pētītās matricas ar zemu fononu enerģiju, kā piemēram, fluorīdi.

## 1.2. Augšuppārveidotā luminiscence

Kā iepriekš minēts, augšuppārveidotā (UC) luminiscence ir anti-Skokska process, kura rezultātā izstarotais starojums raksturojas ar lielāku kvanta enerģiju, nekā absorbētā starojuma kvanta enerģija. [43], [44].

Visbiežāk novērotie augšuppārveidotās luminiscences veidi ir ierosinātā stāvokļa absorbcija (ESA) un enerģijas pārdeve (ETU) [45]. To idealizēti mehānismi ir attēloti 1.2. attēlā. Horizontālās līnijas ir luminiscences centra (aktivatora) enerģijas līmeņi.  $E_1$  atbilst pamatlīmenim,  $E_2$ - pirmajam ierosinātajam līmenim un  $E_3$ - otrajam ierosinātajam līmenim.



1.2. att. ESA un ETU mehānismi [46], [47]

ESA process norisinās viena jona ietvaros (skatīt 1.2. attēlu). Līdzīgi kā tradicionālajā luminiscencē, pirmajā stadijā tiek absorbēts viens fotons, rezultātā elektrons no pamatstāvokļa  $E_1$  tiek ierosināts pirmajā ierosinātajā līmenī  $E_2$ . Tikko elektrons ir nokļuvis  $E_2$  līmenī, jons secīgi absorbē vēl papildus fononu, kā rezultātā elektrons tiek ierosināts vēl augstākā enerģijas līmenī  $E_3$  [45]. Nokļūstot atpakaļ pamatlīmenī, tiek izstarots gaismas kvants, kas raksturojas ar lielāku enerģiju, nekā ierosinošā starojuma kvanta enerģija.

ETU procesa laikā tiek iesaistīti divi tuvu esoši joni (skatīt 1.2. attēlu). Pirmajā stadijā abi joni, absorbējot enerģijas kvantu, no pamatlīmeņa  $E_1$  tiek ierosināti pirmajā ierosinātajā līmenī  $E_2$ . Vēlāk, kāds joniem ( $J_1$ ) atgriežas pamatstāvoklī, izdalot enerģiju. Šī enerģija tiek nodota blakus esošajam jonam  $J_2$ , kurš vēl joprojām atrodas ierosinātajā stāvoklī. Rezultātā elektrons, kā atrodas līmenī  $E_2$ , tiek ierosināts uz vēl augstāk esošo  $E_3$  enerģijas līmeni. Elektronam atgriežoties pamatlīmenī, tiek emitēts starojums, kurš raksturojas ar lielāku enerģiju nekā ierosinošā starojuma enerģija [47].

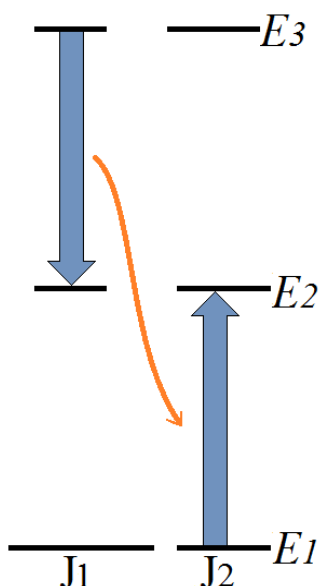
Enerģijas pārdeves procesi var notikt gan starp identiskiem joniem, gan atšķirīgiem joniem.

UC luminiscences gadījumā, kā enerģijas donoru parasti izmanto  $\text{Yb}^{3+}$  [48], [49], kurš, kā ievadā tika minēts, ļoti labi absorbē infrasarkano starojumu, tam ilgi metastabīlo līmeņu dzīves laiki un tas efektīvi enerģiju pārdod uz cietiem joniem.

Pastāv arī citi UC procesi, kā piemēram, šķērsrelaksācija (CR). Šķērsrelaksācijas shēma redzama 1.3. attēlā: viena jona elektrons ir augstāk ierosinātā enerģijas līmenī ( $E_3$ ) nekā otra jons, kurš atrodas pamatstāvoklī  $E_1$ . Pirmajam elektronam nonākot  $E_2$  enerģijas stāvoklī, tas nodod enerģiju otram jonam, kurš tiek ierosināts otrajā enerģijas līmenī  $E_2$ .

Jāpiemin, ka CR parasti uzskata par nevēlamu procesu, jo šī procesa rezultāta samazinās iespējamā izstarotā gaismas kvanta enerģija. ETU un CR procesus iespējams atšķirt aplūkojot

iesaistīto jonu enerģijas stāvokļus: ja procesa beigās kāds no joniem ir augstāk ierosinātā līmenī nekā jebkurš pirms tam iesaistīts jons, tad šis ir ETU process. Ja šis nosacījums neizpildās, tad tas ir CR process [47].

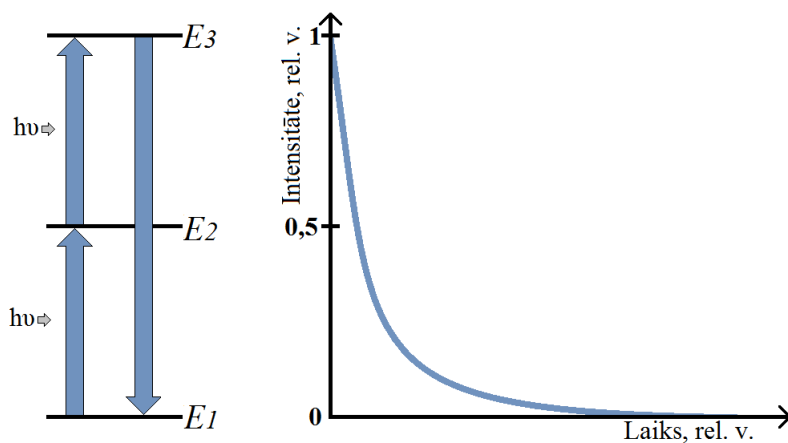


1.3. att. Šķērsrelaksācijas relaksācijas mehānisms [50]

### 1.3. ESA un ETU kinētikas

Visbiežāk novērotos augšuppārveidotās luminiscences mehānismus ESA un ETU var izšķirt, aplūkojot parauga atbildi uz impulsa režīmā vērstu gaismas ierosmi [45]. Tiek aplūkota luminiscences dzišanas kinētika, pēc kuras formas un ilguma var spriest par paraugā notiekošajiem optiskajiem procesiem.

ESA process norisinās ierosmes laikā. Šajā gadījumā tiek novērota luminiscences dzišanas kinētika, kuras maksimālā vērtība ir uzreiz pēc lāzera impulsa (skatīt 1.4. attēlu). Luminiscences dzišanas kinētika ir ar eksponenciālu raksturu.



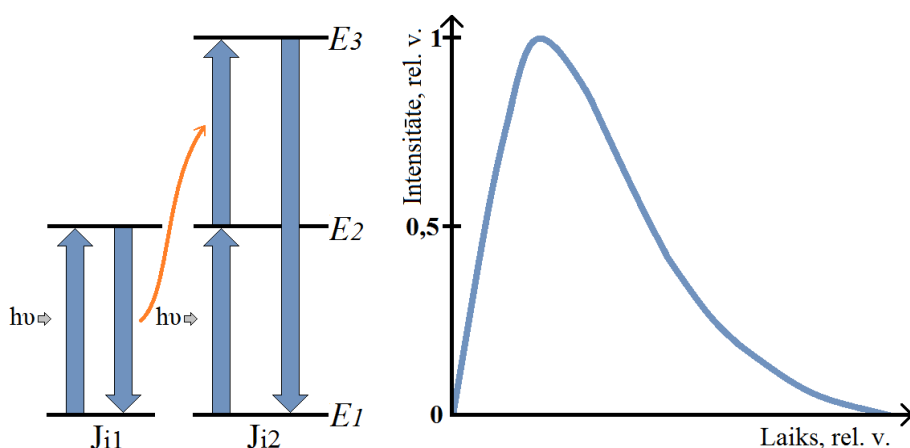
1.4. att. ESA mehānisms un raksturīgā dzišanas kinētika [46], [51]

Matemātiski ESA procesu var aprakstīt, izmantojot pārejas varbūtības starp enerģijas līmeņiem [34]:

$$N_3(t) = N_{03} e^{-k_{UC}t}, \quad (1.4.)$$

kur  $N_3$  – apdzīvotība  $E_3$  enerģijas līmenim laika momentā  $t$ ,  $N_{03}$  – apdzīvotība  $E_3(t)$  enerģijas līmenim laika momentā  $t=0$ ,  $k_{UC} - E_3 \rightarrow E_1$  starojuma pārejas varbūtība.

ETU procesa kinētika (skatīt 1.5. attēlu) būtiski atšķiras no ESA kinētikas – tai ir izteikts pieaugums. Tas ir saistīts ar enerģijas pārdeves mehānismu – sākuma momentā, uzreiz pēc gaismas impulsa, elektroni atrodas  $E_2$  enerģijas līmeņos un enerģijas pārdeve vēl nav paspējusi notikt. Pamazām palielinoties enerģijas pārdeves procesiem, pieaug arī luminiscences intensitāte, sasniedz maksimālo vērtību un eksponenciāli dilst.



1.5. att. ETU mehānisms un raksturīgā dzišanas kinētika[47][51]

ETU procesu ir matemātiski iespējams aprakstīt līdzīgi kā ESA procesu, izmantojot ne tikai notiekošo optisko pāreju varbūtības, bet arī varbūtību enerģijas pārdevei starp iesaistītajiem joniem. To ir iespējams uzrakstīt kā divu eksponenciālu funkciju summu[34]:

$$\begin{cases} N_2(t) = N_{02} e^{-(k_T + k_{GR})t} \\ N_3(t) = \frac{k_T N_{02}}{k_r + k_T - k_{UC}} \left( 1 - e^{-(k_T - k_{UC} + k_{GR})t} \right) e^{-k_{UC}t}, \end{cases} \quad (1.5.)$$

kur  $N_2$  – apdzīvotība  $E_2$  enerģijas līmenim laika momentā  $t$ ,  $N_3(t)$  – apdzīvotība  $E_3$  enerģijas līmenim laika momentā  $t$ ,  $N_{02}$  – apdzīvotība  $E_2$  enerģijas līmenim laika momentā  $t=0$ ,  $k_{UC} - E_3 \rightarrow E_1$  starojuma pārejas varbūtība,  $k_{GR} - E_2 \rightarrow E_1$  starojuma pārejas varbūtība.

Veicot augšupārveidotās luminiscences dzišanas kinētiku mērījums, parasti tiek novērotas komplicētākas līknes, kuras var izskaidrot kā ESA un ETU procesu summāru procesu[52][53].

Gadījumos, kad luminiscence sastāv no vairākiem procesiem, vai ja luminiscences dzišana nav eksponenciāla rakstura, mēdz izmantot sakarību, ar kuru ir iespējams novērtēt konkrētā ierosinātā līmeņa efektīvo dzīves laiku[54]:

$$\tau^{eff} = \frac{\int_0^{\infty} I(t) t dt}{\int_0^{\infty} I(t) dt}, \quad (1.6.)$$

kur  $I(t)$  atbilst intensitātei laika momentā  $t$  pēc lāzera impulsa.

Jāpiemin, ka parasti ETU procesa laikā radušās luminiscences dzīves laiks vairākkārt pārsniedz ESA rezultātā radušās luminiscences dzīves laiku[55][56].

#### 1.4. Ierosmes jaudas ietekme uz UC luminiscences intensitāti

UC luminiscences intensitāte ( $I$ ) ir proporcionāla ierosinošā starojuma jaudai ( $P$ ) kāpinātai pakāpē  $n_i$  (procesa laikā absorbēto fotonu skaits)[57]:

$$I \sim P^{n_i}. \quad (1.7.)$$

Šo sakarību ērti ir izskaidrot ar 1.6. attēlā redzamo shēmu. Tiek pieņemts, ka pamatstāvokļa  $E_1$  apdzīvotība  $N_1$  ir konstanta, kā arī katrs ierosmes impulss raksturojas ar vienādu viļņa garumu un aplūkotie enerģijas līmeņi atbilst gan ESA, gan ETU procesa gaitai[58]. Tā kā

$$P \sim N_2 \quad (1.8.)$$

var spriest, ka arī

$$I \sim N_2. \quad (1.9.)$$

Attiecīgi apdzīvotību trešajā enerģijas līmenī (divu fotonu absorbcija) nosaka sakarība:

$$N_3 \sim N_2 \cdot P. \quad (1.10.)$$

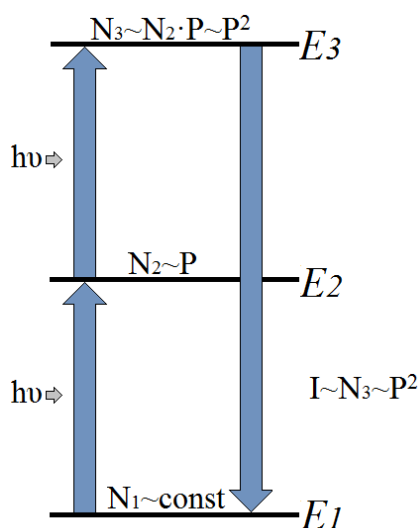
Apvienojot izteiksmes 1.8. un 1.10., iegūst:

$$N_3 \sim P^2 \quad (1.11.)$$

Rezultātā iegūst, ka

$$I \sim P^2 \quad (1.12.)$$

Iegūtā sakarība 1.12. atbilst luminiscences intensitātei, kura notikusi divu fotonu absorbcijas rezultātā. Veicot analogas darbības, var iegūt luminiscences intensitātes atkarību no starojuma jaudas  $n_i$  absorbētiem fotoniem.



1.6. att. UC mehānisms un iesaistīto enerģijas līmeņu [34]

Jāpiemin, ka, šis ir idealizēts modelis un vispārīgā gadījumā UC luminiscences mehānisms ir komplicētāks, rezultātā ne vienmēr eksperimenta rezultātā tiks iegūts vesels skaitlis  $n$ , bet gan daļskaitlis [34].

## 1.5. Luminiscences centri

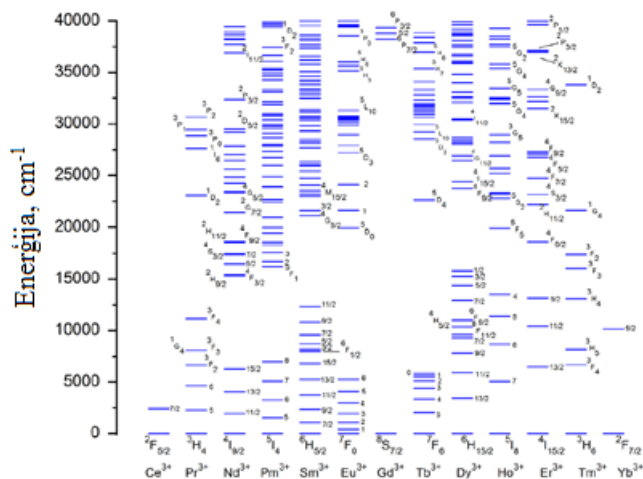
Parasti par aktivatoriem jeb luminiscences centriem tiek izmantoti retzemju(RE) joni [59]–[61]. Par retzemju elementiem dēvē visus 15 lantanīdus (La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) kā arī itriju (Y) un skandiju (Sc) [62].

Lantanīdu joni kristālos parasti iebūvējas kā trīsvērtīgi vai divvērtīgi joni.[63]. Tieši optiski aktīvie trīsvērtīgie joni ( $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Pm}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$ ,  $\text{Ho}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$ ) ir visbiežāk izmantoti kā aktivatori UC procesos[64]. To elektronu konfigurāciju var uzrakstīt kā  $4f^{59-a}5s^25p^6$  ( $a$ – lantanīda atomskaitlis) [65]. To enerģijas līmeņu shēma redzama 1.7. attēlā. Optiskās pārejas norisinās orbitāles 4f ietvaros [63]. Sakarā ar lantanīdu specifisko elektronu izkārtojumu, optiski aktīvie 4f elektroni ir pasargāti no kristāliskā lauka pateicoties 5s un 5p elektroniem [66], kas ir novietoti tālāk no kodola nekā 4f elektroni.

Enerģijas līmeņu apzīmēšanā izmanto termus:

$$^{2S+1}L_J, \quad (1.13.)$$

kur  $L$  ir orbitālais impulsa kvantu skaitlis,  $S$  – spina impulsa momenta kvantu skaitlis un  $J$  – kopējā kustības daudzuma momenta kvantu skaitlis [67].



1.7. att. Trīsvērtīgo lantanīdu enerģijas līmeņu shēma [68]

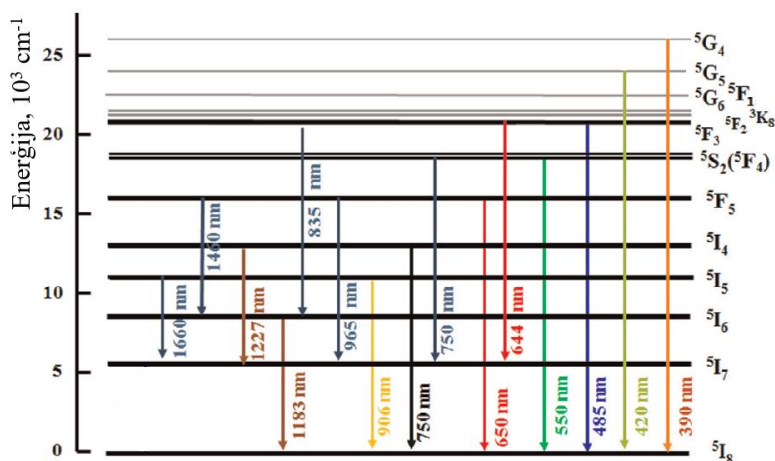
Lai novērotu efektīvu noteiktu UC luminiscenci, nepieciešams izmantot optiski aktīvu jonu, kas raksturojas ar pakāpienveida līmeņu struktūru, kā arī enerģijas līmeņiem nepieciešams liels ierosinātā stāvokļa dzīves laiks. Šīm īpašībām atbilst vairāki retzemju elementi, piemēram,  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$ , kā arī  $\text{Ho}^{3+}$  jons [69][67].

$\text{Ho}^{3+}$  jonam UC luminiscences rezultātā ir iespējams infrasarkano starojumu pārveidot redzamajā, parasti izstarojot sarkanās un zaļās luminiscences joslas [70].

Ho elektronu konfigurācija ir  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6 4f^{11} 5d^0 6s^2$

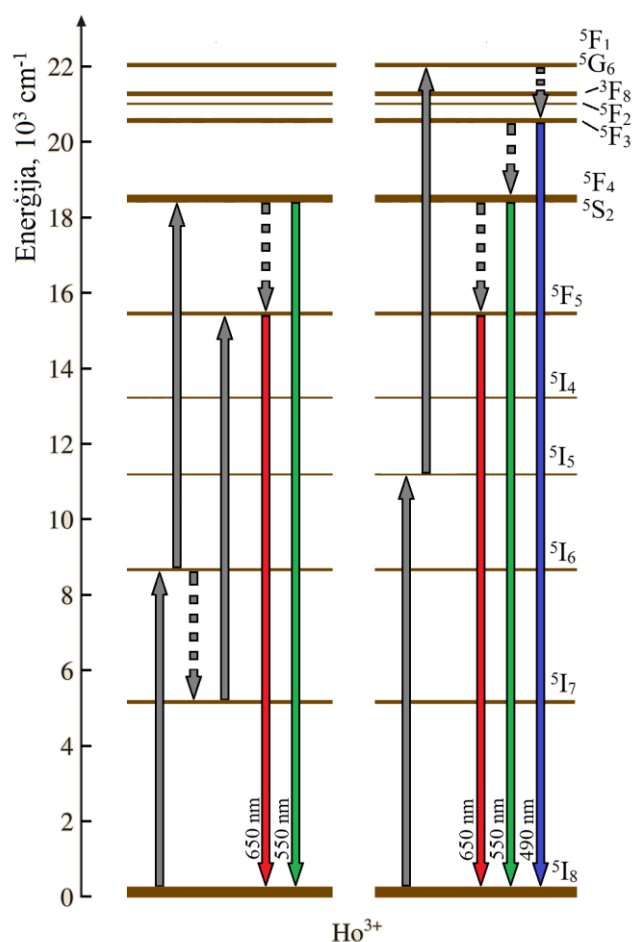
$\text{Ho}^{3+}$  elektronu konfigurācija ir  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6 4f^{10}$

1.8. attēlā redzams  $\text{Ho}^{3+}$  jona iespējamās optiskās pārejas.



1.8. att.  $\text{Ho}^{3+}$  jona iespējamās optiskās pārejas [71]

1.9. attēlā redzami  $\text{Ho}^{3+}$  jonam visbiežāk novērotie UC luminiscences mehānismi. Pelēkās nepārtrauktās bultas apzīmē ierosmi, raustītās bultas atbilst beziztarojuma pārejām, bet krāsainās attiecīgi emisijai.



1.9. att.  $\text{Ho}^{3+}$  jona tipiskie UC luminiscences mehānismi [72]

$\text{Yb}^{3+}$  jons ir viens no plašāk lietotajiem lantanīdiem kā enerģijas donors [73].

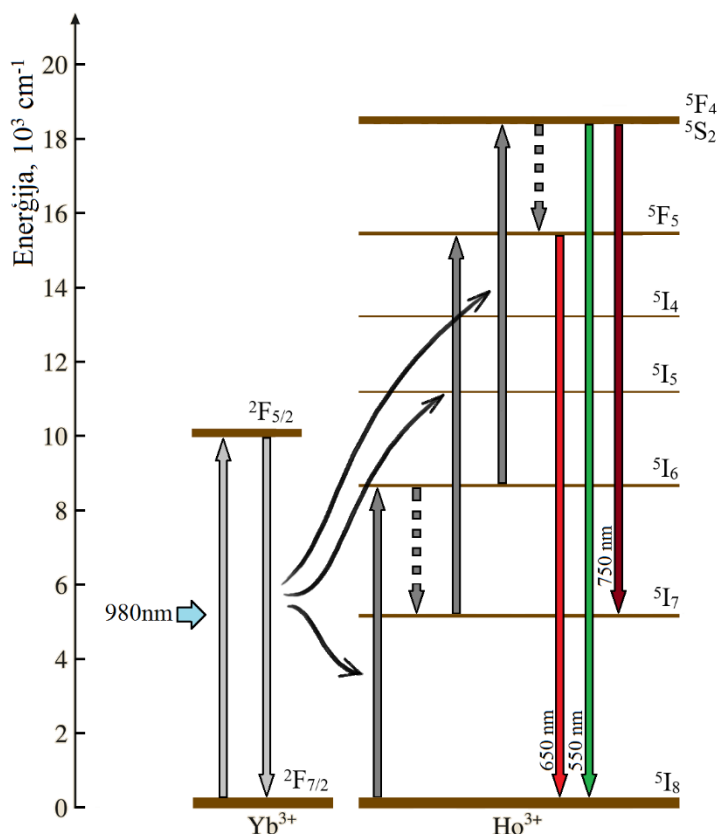
$\text{Yb}^{3+}$  ir ideāls  $\text{Ho}^{3+}$  jona enerģijas donors. Tam ir intensīva un plaša absorbcijas un luminiscences josla starp 900 un 1100 nm, kā rezultātā IR (infrasarkanā) ierosmes gadījumā tas spēj efektīvi pārdod ierosināto enerģiju  $\text{Ho}^{3+}$  jonam, rezultātā uzlabojot tā UC luminiscences intensitāti zaļai un sarkanajai joslai [74]–[76]. Šī UC luminiscences procesa shēmu var redzēt 1.10. attēlā redzamajā enerģijas līmeņu diagrammā. Šajā diagrammā var redzēt, ka  $\text{Yb}^{3+}$  jonu ir iespējams ierosināt ar 980 nm starojumu no  $^2\text{F}_{7/2}$  uz  $^2\text{F}_{5/2}$ .  $\text{Yb}^{3+}$  jonam pārejot uz pamatstāvokli, tas pārdod enerģiju blakus esošajam  $\text{Ho}^{3+}$  jonam, tādā veidā ierosinot (tumši pelēkā bultā) tā  $^5\text{I}_6$  enerģijas līmeni. Tālāk iespējami divi varianti:

1. Notiek beziztarojuma pāreja  $^5\text{I}_6 \rightarrow ^5\text{I}_7$  (pelēkā raustītā bultā) un papildus tiek absorbēts vēl viens fotons, kā rezultātā  $\text{Ho}^{3+}$  jons var tikt ierosināts  $^5\text{F}_5$  enerģijas līmenī, pēcāk izstarojot sarkanu emisiju.
2. Pirms otrā fotona absorbcijas, beziztarojuma pāreja  $^5\text{I}_6 \rightarrow ^5\text{I}_7$  nerealizējas, kā rezultātā  $\text{Ho}^{3+}$  jons tiek ierosināts  $^5\text{F}_4$  ( $^5\text{F}_4$ ,  $^5\text{S}_2$ ) enerģijas līmenī, no kura vēlāk var tikt izstarots gan 550 nm, gan 750 nm starojums. Ir iespējama arī beziztarojuma

pāreja ( $^5F_4$ ,  $^5S_2$ ) $\rightarrow$  $^5F_5$ , kā rezultātā no  $^5F_5$  enerģijas līmeņa, kā 1. variantā, var tikt izstarota sarkanā luminiscence.

Yb elektronu konfigurācija ir  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6 4f^{14} 5d^0 6s^2$

Yb<sup>3+</sup> elektronu konfigurācija ir  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6 4f^{13}$



1.10. att. Ar Ho<sup>3+</sup> un Yb<sup>3+</sup> joniem aktivēta materiāla iespējamie UC luminiscences procesi [25], [77]

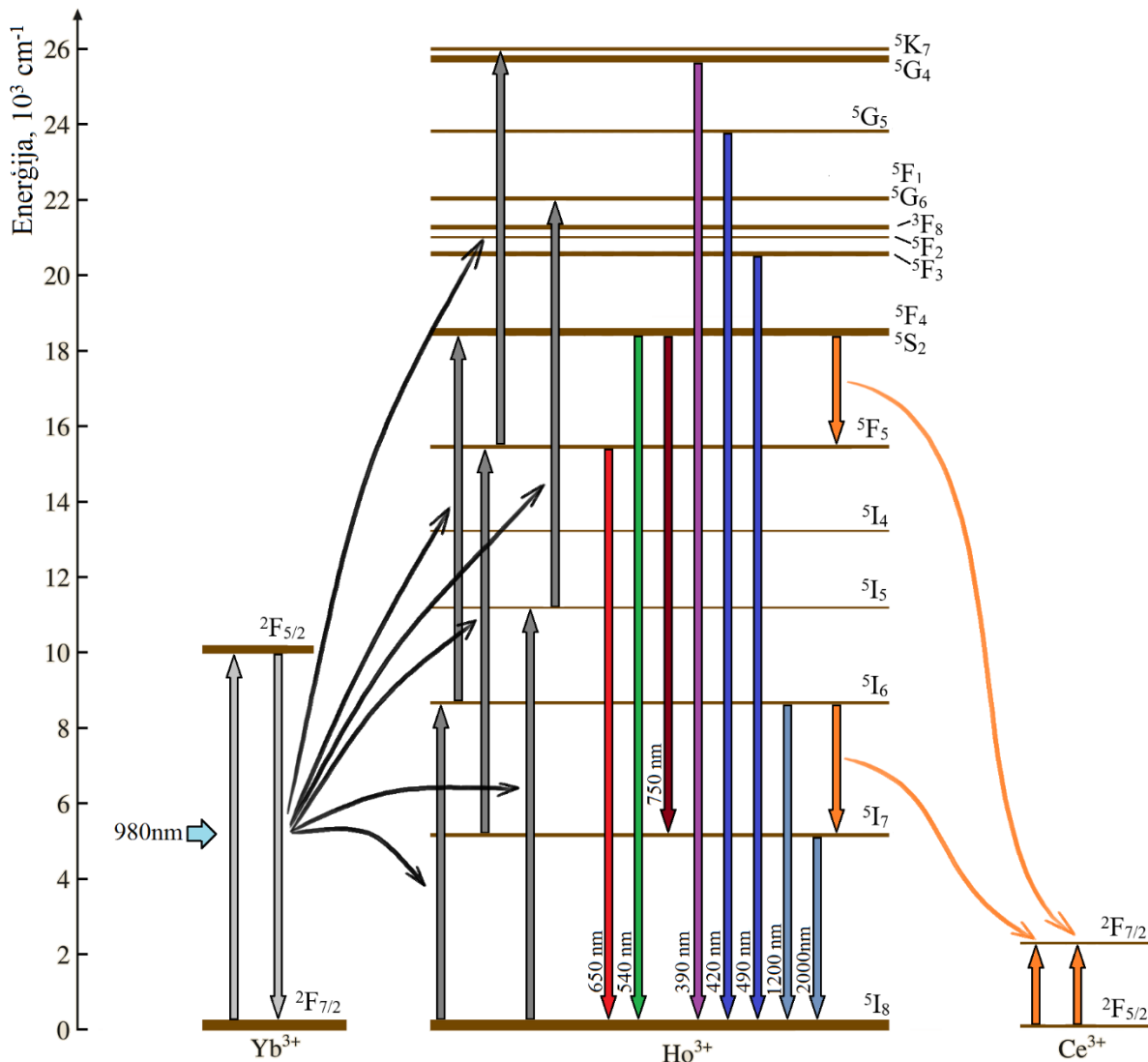
Nesenos pētījumos novērota interesanta parādība - pievienojot dažādās koncentrācijās Ce<sup>3+</sup> jonus holmija saturošiem materiāliem, ir iespējams mainīt Ho<sup>3+</sup> luminiscences zaļās un sarkanās joslas intensitāšu attiecības, proti, palielināt sarkanās un samazināt zaļās UC luminiscences joslas intensitātes. Šo procesu skaidro ar šķērsrelaksācijas procesu starp Ce<sup>3+</sup> un Ho<sup>3+</sup> joniem [33]. Šī procesa norises shēmu uzskatāmi var aplūkot 1.11. attēlā, kurā redzams, ka Ce<sup>3+</sup> jona enerģijas līmeņu starpība ir salīdzināma lieluma ar Ho<sup>3+</sup> jona enerģētiskajiem attālumiem starp  $^5F_4/^5S_2$  un  $^5F_5$ , un starp  $^5I_6$  un  $^5I_7$  enerģijas līmeņiem. Ce<sup>3+</sup> klātbūtne šādā sistēmā veicina enerģijas nodošanu no Ho<sup>3+</sup> jona uz Ce<sup>3+</sup>. Šī procesa rezultātā Ho<sup>3+</sup> jonam ir iespēja pāriet no ierosinātā enerģijas stāvokļa  $^5I_6$  uz  $^5I_7$  vai arī no  $^5F_4$  ( $^5S_2$ ) uz  $^5F_5$  ierosināto enerģijas stāvokli. Kā rezultātā, 2 fotonu absorbcijas gadījumā, tiek veicināta  $^5F_5$  enerģijas līmeņa apdzīvotība, kas noved pie sarkanās luminiscences joslas intensitātes palielināšanās.

Pateicoties tam, ka ar Ce<sup>3+</sup> jona koncentrācijas maiņu iespējams panākt vēlamu luminiscences viļņa garumu ar Yb<sub>3+</sub>/Ho<sub>3+</sub>/Ce<sub>3+</sub> aktivētos materiālos, šādus materiālus var

izmantojot krāsu displeju izveidē, pretviltošanas tehnoloģijās un lāzeru tehnoloģijās [24], [32], [78].

Ce elektronu konfigurācija ir  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6 4f^1 5d^1 6s^2$

$Ce^{3+}$  elektronu konfigurācija ir  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6 4f^1$



1.11. att. Energijas līmeņu diagramma ar  $Ho^{3+}/Yb^{3+}/Ce^{3+}$  joniem aktivētam materiālam ar iespējamiem UC luminiscences mehānismiem [31], [32], [78]

## 1.6. Matrica

Matricai, kurā iebūvējas luminiscences centru joni, ir būtiska ietekme uz UC luminiscences kvantu iznākumu [79], [80]. Tai jāraksturojas ar mazu fononu enerģiju, lai mazinātu termisko beziztarojuma varbūtību, kā arī tās aizstājēj jonam jābūt salīdzināma izmēra ar aktivatora jonu izmēru, tas nodrošina pamatvielas joniem efektīvu aizvietošanu [81], [82].

Jodīdi, bromīdi un hlorīdi salīdzinājumā ar fluorīdiem un oksīdiem raksturojas ar īpaši zemām fononu enerģijām (skatīt 1.1. tabulu), kas liecina par mazu beziztarojuma pārejas varbūtību, un tādejādi samazinot beziztarojuma zudumus. Tomēr šie materiāli ir higroskopiski, kas būtiski apgrūtina to uzglabāšanu un pielietojumu ieviešanu dažādās tehnoloģijās [83]. Oksīdiem piemīt salīdzinoši liela fononu enerģija ( $600\text{ cm}^{-1}$ ), bet tie raksturojas ar labu ķīmisko stabilitāti un videi labvēlīgām īpašībām [49]. Toties fluorīdi raksturojas ar salīdzinoši mazu fononu enerģiju, bet tiem piemīt vāja ķīmiskā un mehāniskā stabilitāte [84].

Oksifluorīdu stikla keramikas apvieno oksīdu un fluorīdu labās īpašības - mazu fononu enerģiju no fluorīdiem un augsto ķīmisko un mehānisko stabilitāti no oksīdiem. Oksifluorīdos kristalizējas fluorīdi, kas raksturojas ar mazu fononu enerģiju un labām optiskām īpašībām un ir ieslēgti inertā vidē (oksīdā), tos pasargājot no ārējās vides iedarbības [85], [86].

Pateicoties to labajām UC luminiscences īpašībām, ar RE aktivēti oksifluorīdi tiek plaši un aktīvi pētīti [80], [87].

1.1. tabula

Dažādu materiālu vidējās fononu enerģijas [88]

Materiāls	Fononu enerģija, $\text{cm}^{-1}$
Jodīdi	~144
Bromīdi	~172
Hlorīdi	~260
Fluorīdi	~355
Oksīdi	~600

Ir noskaidrots, ka  $\text{NaYF}_4$  ir viena no efektīvākajām UC luminiscences matricām, kurā iebūvējas retzemju (RE) jons [89], [90]. Tas raksturojas vidēji ar  $360\text{cm}^{-1}$  lielu fononu enerģiju [88].

$\text{NaYF}_4$  iespējamas divas kristāliskās struktūras- zemtemperatūras heksagonālā ( $\beta$ ) un augstemperatūras kubiskā ( $\alpha$ ) [91]. Jāpiemin, ka UC luminiscences efektivitāte  $\beta$ - $\text{NaYF}_4$  ir vairakkārt efektīvāka nekā  $\alpha$ - $\text{NaYF}_4$  [92].

$\beta$ - $\text{NaYF}_4$  nevar izaudzēt kā monokristālu, rezultātā nav iespējams dabūt caurspīdīgu kristālu, kas samazina šī materiālu pielietojuma iespējas. Toties ir iespējams iegūt stikla keramikas, kas satur  $\beta$ - $\text{NaYF}_4$  nanokristālus, kas raksturojas ar labu caurspīdību un labām UC luminiscences īpašībām. [93], [94]

## **2. IZMANTOTĀ APARATŪRA**

### **2.1. Stiklu sintēze**

Stikla paraugu iegūšanai tika izmantota CARBOLITE HTF 18/8 elektriskā krāsns (maksimālā darba temperatūra 1800°).

### **2.2.DTA**

Ar diferenciāli termiskās analīzes (DTA) ir noteikti stikla paraugu raksturīgās temperatūras. Lai veiktu mērījumus stikla paraugs tika saberzts pulverī. Par references materiālu tika izmantots Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Mērīju veikšanai tika izmantota Bahr-Thermoanalyse GmbH DTA/DSC 703 iekārta.

### **2.3. XRD**

Materiāla kristāliskās struktūras analīze tika veikta izmantojot rentgendifrakcijas analīzi (XRD). XRD mērījumi veikti ar iekārtu XPert Pro MPD (Cu anods, darba režīms – 45kv 40mA)

### **2.4. Luminiscences iekārtas**

Lai ierosinātu luminiscenci tika izmantots pārskaņojamais lāzers Ekspla NT342/3UV (viļņa garums 210-2300 nm, impulsa garums 4ns) un Thorlabs lāzera diode 980 nm (1000mW).

Luminiscences spektri tika mērīti izmantojot monohromatoru/spektrometru Andor SR-303i-B un CCD kameru Andor DU-401-BV.

Luminiscences dzišanas kinētikas tika mērītas ar monohromatoru/spektrometru Andor SR-303i-B un fotoelektronu daudzkārstāju (FED) kombinācijā ar osciloskopu Tektronix (TDS684A)

Ierosmes spektru uzņemšanā tika izmantota ksenona lampa HAMATSU L2175 150W kombinācijā ar monohromatoru MDP 12 ( difrakcijas režģis 1200 sv/mm).

Jaudas mērījumos tika izmantots Thorlabs PM300E jaudas mērītājs.

### 3. REZULTĀTI UN DISKUSIJA

#### 3.1. Pētāmie paraugi

Darba gaitā tika iegūti oksifluorīdu stikla paraugi ar dažādu cērija koncentrāciju. Paraugu sastāvs  $17\text{Na}_2\text{O}-7\text{NaF}-8\text{YF}_3-6\text{Al}_2\text{O}_3-58\text{SiO}_2-0,5\text{YbF}_3-0,1\text{Ho}-x\text{CeF}_3$ , ( $x=\{0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8\}$ ) (skaitļi norādīti mol%). Stikli iegūti izejvielu maisījumu (skatīt 3.1. tabulu) 30 minūtes karsējot  $1500^\circ\text{C}$  un izlejot nerūsējošā tērauda formā.

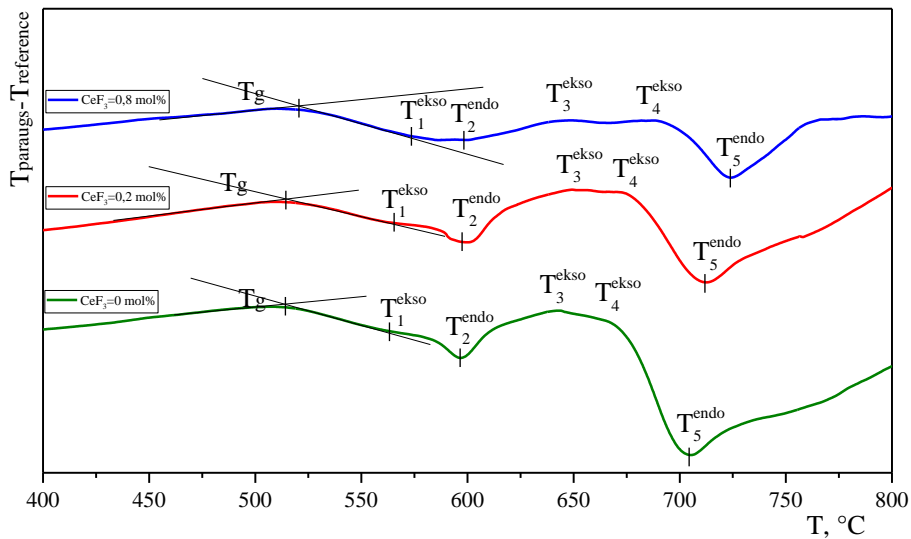
Vēlāk stikls tika sadalīts vairākos paraugos, kuri tika termiski apstrādāti un iegūtas stikla keramikas. Karsēšana veikta 2h dažādās temperatūrās: 500, 550, 600, 650, 700,  $750^\circ\text{C}$ .

3.1. tabula  
Izejvielu daudzumi un tīrība

Reaģents	Tīrība, %	$\text{CeF}_3=0\text{mol}\%$	$\text{CeF}_3=0,2\text{mol}\%$	$\text{CeF}_3=0,4\text{mol}\%$	$\text{CeF}_3=0,6\text{mol}\%$	$\text{CeF}_3=0,8\text{mol}\%$
		Masa, g $\pm 0,001\text{g}$				
$\text{Na}_2\text{CO}_3$	> 99,95	1,923	1,913	1,903	1,893	1,883
NaF	99,99	0,314	0,312	0,31	0,309	0,307
$\text{YF}_3$	99,999	1,246	1,239	1,233	1,226	1,22
$\text{Al}_2\text{O}_3$	>99	0,653	0,649	0,646	0,643	0,639
$\text{SiO}_2$	99,5	3,719	3,699	3,68	3,661	3,642
$\text{YbF}_3$	99,999	0,123	0,122	0,121	0,121	0,12
$\text{HoF}_3$	99,99	0,024	0,024	0,023	0,023	0,023
$\text{CeF}_3$	99,9	0	0,042	0,083	0,124	0,165
	Kopējā masa, g	8	8	8	8	8

#### 3.2. DTA un XRD mērījumi

Paraugiem  $\text{Ce}=\{0; 0,2; 0,8\}\text{mol}\%$  tika veikta DTA analīze. Pēc iegūtajām DTA līknēm (skatīt 3.1. attēlu) var spriest, ka paraugu stiklošanās temperatūra  $T_g$  ir  $520^\circ\text{C}$  grādu apgabalā. Var novērot, ka mainot  $\text{Ce}^{3+}$  koncentrāciju, stiklošanās temperatūra  $T_g$  būtiski nemainās, kas liecina, ka visu paraugu pamatstruktūra ir līdzīga. DTA līknēs var izšķirt trīs eksotermiskus efektus temperatūru apgabalos  $T_1^{ekso}$ ,  $T_3^{ekso}$ ,  $T_4^{ekso}$ , kā arī divus endotermiskus efektus  $T_2^{endo}$  un  $T_5^{endo}$  temperatūrās.



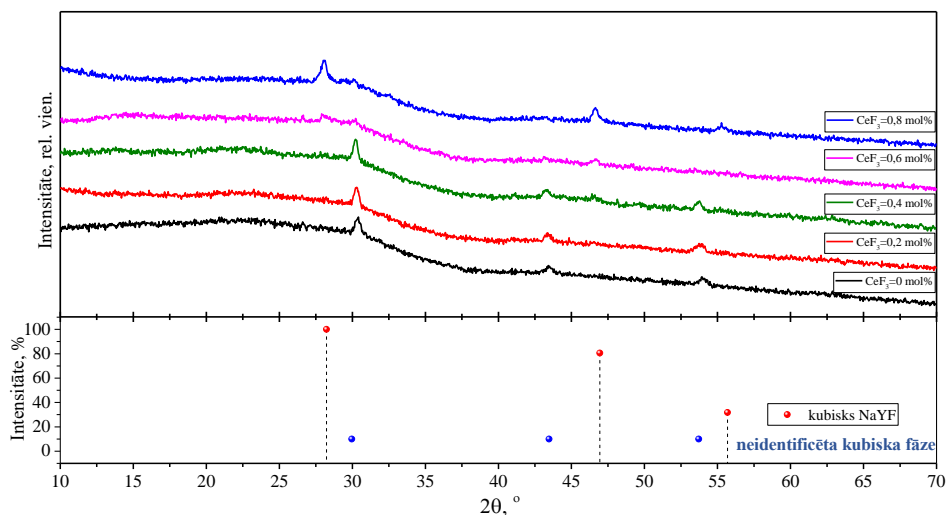
3.1. att. DTA analīze

$T_1^{ekso}$  apgalā vērojams maz izteikts eksotermisks process, kas saistīts ar kristalizācijas procesu. To iespējams raksturot ar XRD mērījumiem. Aplūkojot 3.2. attēlu, var redzēt, ka neizkarsētie paraugi nav amorfī – tajos novēro kristālisko fāzi, kas pie maksimālās cērija koncentrācijas ( $CeF_3=0,8$  mol%) atbilst kubiskam ( $\alpha$ )  $NaYF_4$  (references kods 01-077-2042), un attiecīgi pie mazākām koncentrācijām novērojams neidentificējams kubisks savienojums, kuru pēc Thoma (*R. E. Thoma*) pētījumiem [91] var iegūt  $NaF-YF_3$  kausējuma straujas dzesēšanas rezultātā. Šis kristāliskās fāzes darbojas kā kristalizācijas dīgļi un to augšana DTA rada eksotermisku efektu  $T_1^{ekso}$  apgalā, kas arī apstiprinās 3.3. attēlā redzamajos XRD mērījumos, kuros redzams, ka 550-600°C apgalā vērojams intensitātes pieaugums difrakcijas pīķiem, kas atbilst kristāliskai struktūrai, kas ir sākotnēji izveidojusies paraugā.

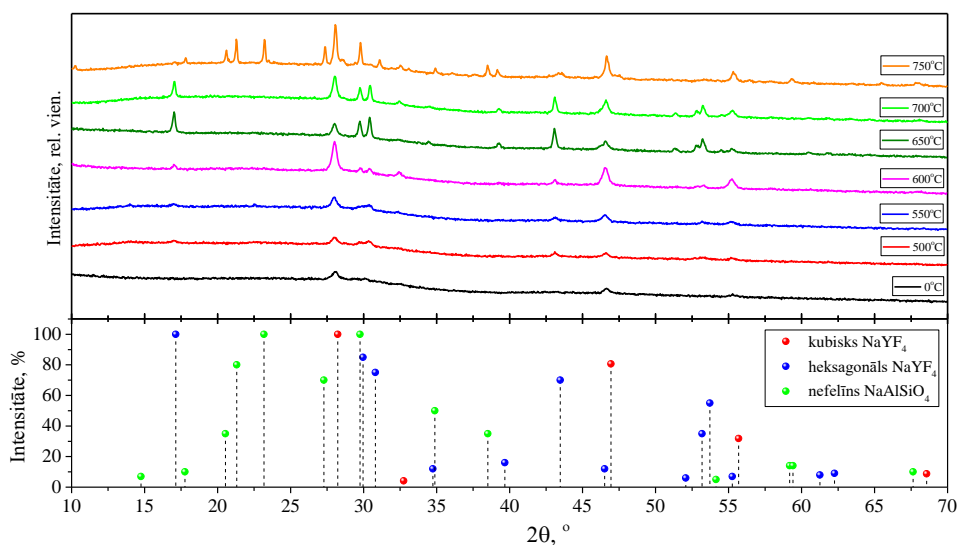
DTA līkņu  $T_2^{endo}$  apgalā vērojams endotermisks efekts, kam seko izteikts eksotermisks process  $T_3^{ekso}$  apgalā. Aplūkojot 3.3. attēlu, var redzēt, ka paraugu karsējot 600°C, tiek novērota tikai kubiskā struktūra, bet jau pie 650°C karsēšanas ir samazinājusies intensitāte kubiskās fāzes atbilstošajiem pīķiem un ir izveidojusies jauna kristāliskā struktūra, kas atbilst heksagonālajam ( $\beta$ )  $NaYF_4$  (references kods 00-028-1192). Tas liek domāt, ka  $T_2^{endo}$  apgalā novērotais endotermiskais efekts ir saistīts ar fāžu pāreju no kubiskas uz heksagonālu struktūru un tam sekojošais eksotermiskais process, kas norisinās  $T_3^{ekso}$  apgalā ir saistīts ar  $\beta$ - $NaYF_4$  kristalizēšanos

DTA līknē vērojams vēl viens eksotermisks efekts  $T_4^{ekso}$ , kas daļēji pārklājās ar  $T_3^{ekso}$  efektu un endotermisku efektu, kas novērojams  $T_5^{endo}$  (720°C) apgalā. Aplūkojot 3.3. attēlu, redzams, ka, paraugu izkarsējot 700°C, ir novērojami  $\beta$ - $NaYF_4$  atbilstošie pīķi, bet 750°C tie vairs nav novērojami, un redzams, ka  $\alpha$ - $NaYF_4$  atbilstošo difrakcijas pīķu intensitāte ir

pieaugusi, kā arī ir izveidojies jauns savienojums - nefelīns  $\text{NaAlSiO}_4$  (references kods 00-035-0424). Šie novērojumi liek secināt, ka  $T_5^{endo}$  apgalbā esošais endotermiskais process saistīts ar  $\text{NaYF}_4$  fāžu pāreju no  $\beta$  uz  $\alpha$ , kā arī tas, ka eksotermiskais process  $T_4^{ekso}$  ir saistīts ar stikla matricas kristalizāciju.



3.2. att. XRD analīze neizkarsētiem paraugiem

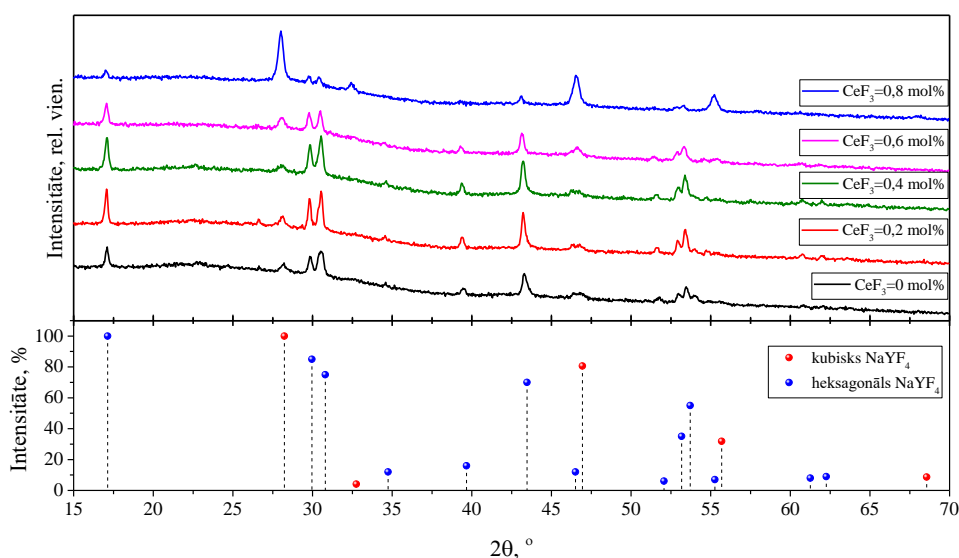


3.3. att. XRD analīze  $\text{CeF}_3=0,8$  mol% paraugam izkarsētam 2h dažādās temperatūrās

Iepriekšējie pētījumi liecina, ka optimāli apstākļi  $\text{NaYF}_4: \text{RE}^{3+}$  saturošu oksifluorīdu stiklu keramiku izveidē ir atbilstošo stikla paraugu 2h izotermiska karsēšana  $600^\circ\text{C}$  temperatūrā[94]. Šie apstākļi nodrošina pietiekoši mazu kristalītu veidošanos, lai neradītu gaismas izkliedi, rezultātā iegūstot caurspīdīgus materiālus.

Paraugiem ar dažādu cērija koncentrāciju, kas izkarsēti  $600^\circ\text{C}$ , tika veikta XRD analīze (skatīt 3.4. attēlu). Var redzēt, ka viesiem paraugiem izņemot paraugu ar lielāko cērija daudzumu ( $\text{CeF}_3=0,8$  mol%) ir redzami lielas intensitātes  $\beta\text{-NaYF}_4$  atbilstošie pīķi. Attiecīgi

$CeF_3=0,8$  mol% paraugam var novēro lielas intensitātes  $\alpha$ - $NaYF_4$  pīķus, bet heksagonālās fāzes pīķu intensitāte ir vāji izteikta. Bet kā iepriekš tika novērots (3.3 attēlā) paraugam  $CeF_3=0,8$  kristālisko fāžu pāreja  $\alpha - \beta$  notiek starp  $600^\circ C$  un  $650^\circ C$ . Tas liek domāt, ka palielinot cērija koncentrāciju, fāžu pārejas temperatūra ir nobīdīta - tā notiek augstākā temperatūrā. Tas arī apstiprinās DTA analīzē (3.1. attēls), kur redzams, ka cērija koncentrācijas palielināšana materiālā izmaina paraugu termiskās īpašības – palielinās materiāla kristalizācijas un fāžu pāreju temperatūras. Tas ir saistīts ar to, ka  $Ce^{3+}$  iebūvējas  $NaYF_4$  kristālrežģī, rezultātā ir izveidojies  $NaCeF_4$ , kuram fāžu pāreja notiek augstākās temperatūrās ( $726^\circ C$ ) nekā  $NaYF_4$ , kuram fāžu pāreja norisinās aptuveni  $691^\circ C$ . Šie novērojumi liek domāt, ka paraugiem ar mazām cērija koncentrācijām optiskos procesus galvenokārt noteiks  $\beta$ - $NaYF_4$ , bet pie lielām cērija koncentrācijām  $\alpha$ - $NaYF_4$ .

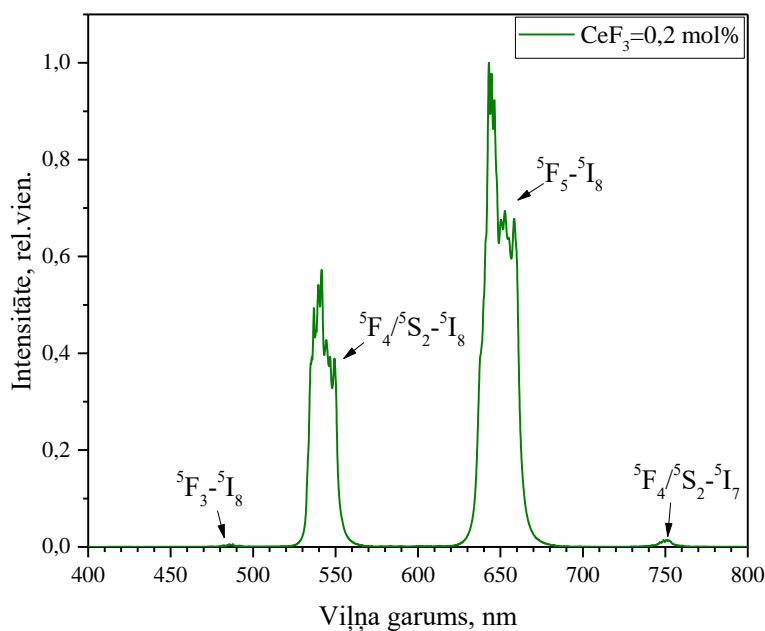


3.4. att. XRD analīze stikla keramikas paraugiem ar dažādu cērija koncentrāciju, kas izkarsēti 2h  $600^\circ C$

Turpmāk darbā, tiks aplūkoti stikla keramikas paraugi ar dažādu cērija koncentrāciju ( $CeF_3 = \{0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; \}$ ), kas iegūti 2h izotermiski izkarsējot to atbilstošos stiklus.

### 3.3. UC luminiscences spektri

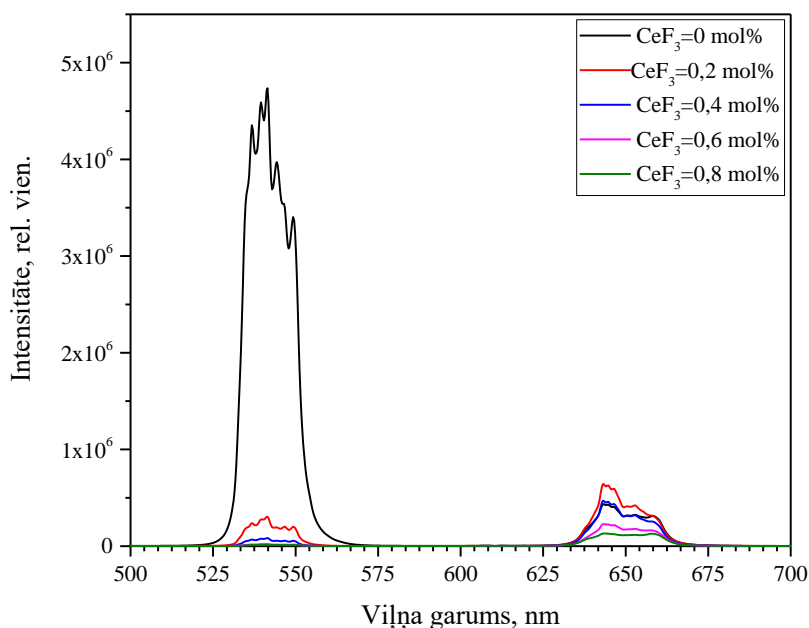
Veicot UC luminiscences spektru mērījumus, paraugi tika ierosināti ar  $975$  nm lāzera starojumu. 3.5. attēlā redzams parauga  $CeF_3=0,2$  mol% UC luminiscences spektrs gaismas redzamajā daļā. Šajā spektrā vērojamas 4 luminiscences joslas  $490$ ,  $540$ ,  $650$  un  $750$  nm apgabalos, kuras rada  $Ho^{3+}$  jona enerģijas līmeņu  $^5F_3-^5I_8$ ,  $^5F_4/^5S_2-^5I_8$ ,  $^5F_5-^5I_8$  un  $^5F_4/^5S_2-^5I_7$  pārejas.



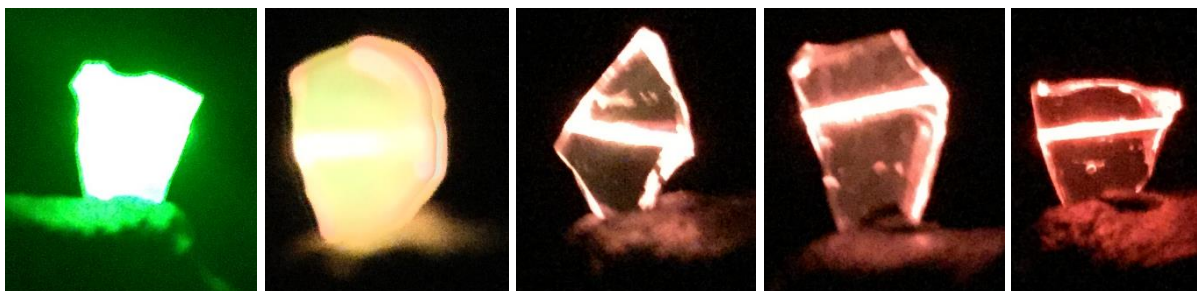
3.5. att. Parauga  $\text{CeF}_3=0,2 \text{ mol\%}$  UC luminiscences spektrs gaismas redzamajā daļā

3.6. attēlā redzams UC luminiscences zaļās un sarkanās joslas intensitātes atkarība no cērija koncentrācijas. Var redzēt, ka pievienojot cēriju, zaļās luminiscences intensitāte būtiski samazinās un, palielinot tā koncentrāciju paraugā, tā turpina ievērojami kristies, līdz pie maksimālās cērija koncentrācijas paraugā  $\text{CeF}_3=0,8 \text{ mol\%}$  zaļās luminiscences josla praktiski nav novērojama. Sarkanās luminiscences joslas intensitātei arī vērojama intensitātes samazināšanās, pieaugot cērija koncentrācijai, bet tā nav tik izteikta kā zaļajai luminiscencei, un pie maksimālās cērija koncentrācijas vēl ir novērojama. Luminiscences joslu intensitāšu samainīšanos, balstoties uz teorētiskā pamatojuma izklāstu, iespējas skaidrot ar šķērsrelaksācijas procesiem starp  $\text{Ho}^{+3}$  un  $\text{Ce}^{3+}$  procesiem, kas turpmāk darbā tiks padziļinātāk aplūkots.

3.7. attēlā redzams, ka paraugs, kurā nav pievienots cērijs, luminiscē izteikti zaļā krāsā. Pie mazas cērija koncentrācijās ( $\text{CeF}_3=0,2 \text{ mol\%}$ ), iegūstama dzeltenīga luminiscences krāsa. Palielinot cērija koncentrāciju, ir iegūts paraugs, kas luminiscē izteikti sarkanā krāsā.



3.6. att. UC luminiscences zaļās un sarkanās joslas intensitāšu atkarība no cērija koncentrācijas

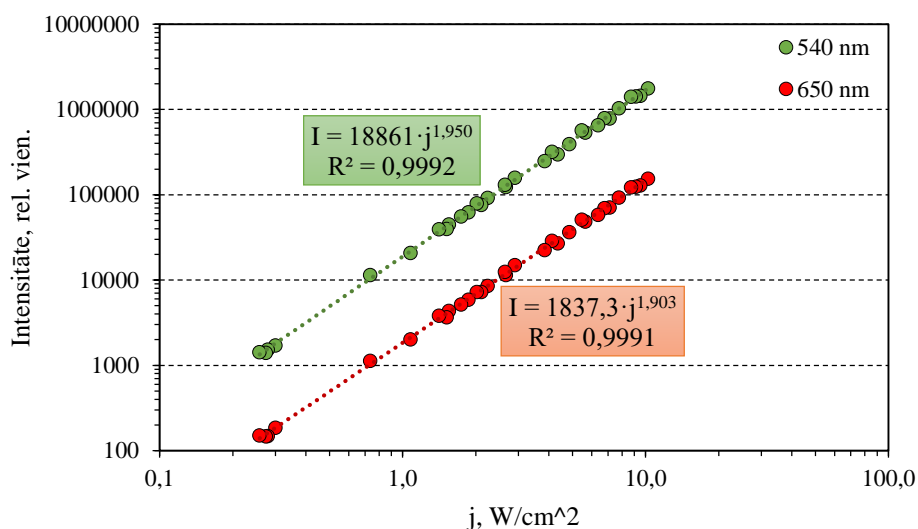


3.7. att. UC luminiscences fotogrāfijas paraugiem ar cērija koncentrācijām  $\text{CeF}_3 = \{0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8\}$  mol%

### 3.4. UC luminiscences intensitātes jaudas atkarības

3.8. attēlā redzama UC luminiscences intensitātes atkarība no lāzera jaudas zaļajai un sarkanajai luminiscencei. Zaļās luminiscences gadījumā pakāpes rādītājs sanāk  $1,950 \pm 0,010$ , bet sarkanajai –  $1,903 \pm 0,010$ . Kļūdas noteiktas izmantojot programmas OriginPro2016 datu apstrādes funkciju Analysis → Linear Fit. Var secināt, ka gan zaļā, gan sarkanā luminiscence rodas divu fotonu absorbcijas rezultātā.

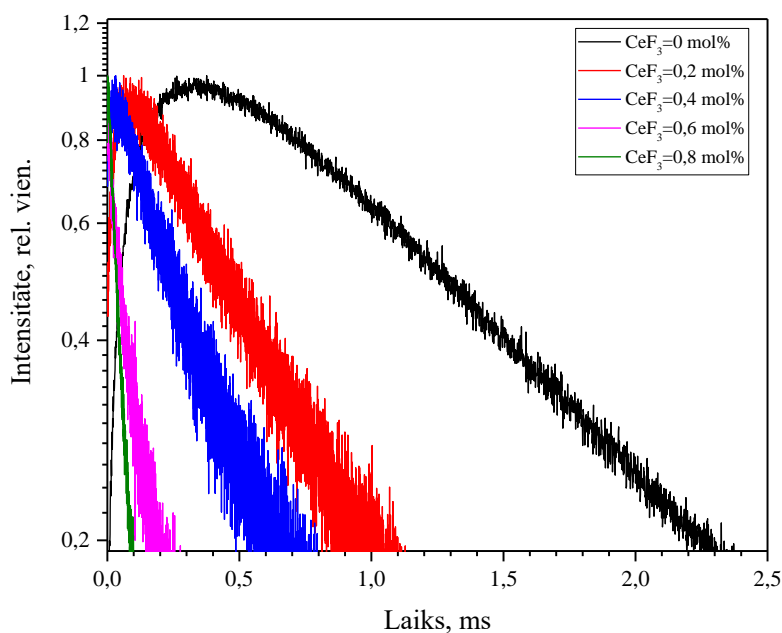
Tiesa, aplūkojot 3.5. attēlu redzams, ka UC luminiscencē novērojam arī 490nm josla, kura var rasties gan 2 –fotonu, gan 3 – fotonu procesā (skatīt 1.11. attēlu). Fakts, ka 490 nm luminiscences intensitāte nav izteikta norāda uz ierosmes procesa zemo efektivitāti, kas būtu raksturīgs gan 2 fotonu (nesakrīt  $\text{Yb}^{3+}$  ( $^2\text{F}_{5/2} - ^2\text{F}_{7/2}$ ) ar  $\text{Ho}^{3+}$  ( $^5\text{I}_8 - ^5\text{I}_5$ ) enerģijas), gan trīs fotonu (iesaistīti vairāki fotoni) procesiem. Diemžēl 490nm luminiscences mazā intensitāte neļauj mērīt atkarību no lāzera jaudas, lai noskaidrotu vai procesā tiek iesaistīti 2 vai 3 fotoni.



3.8. att. UC luminiscences intensitāte atkarībā no lāzera jaudas

### 3.5. UC luminiscences kinētikas

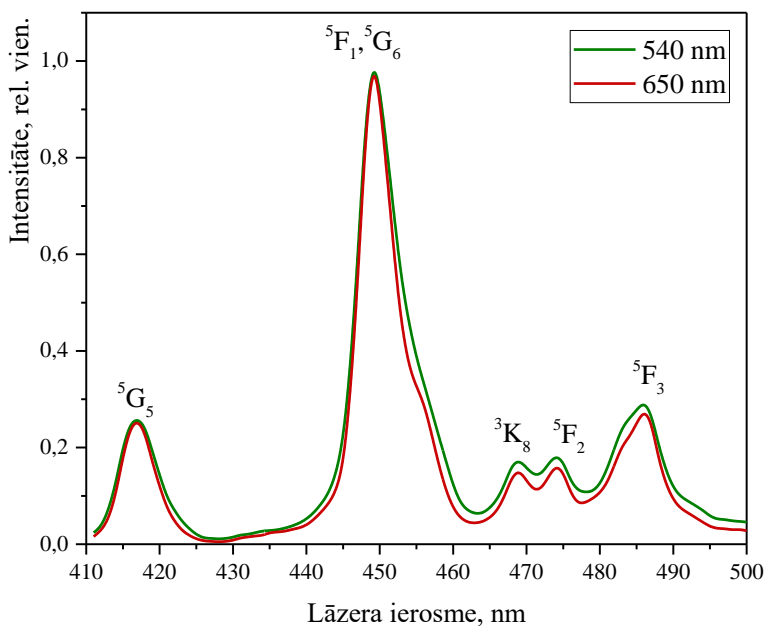
Paraugiem tika veikti UC luminiscences dzišanas kinētiku mērījumi. 3.9. attēlā redzamas, ka  $^5F_4/^5S_2$  līmeņu dzišanas kinētikas pie mazām cērija koncentrācijām ir ar izteiktu pieaugumu, kas saistāms ar efektīvu enerģijas pārdevi starp  $Yb^{3+}$  un  $Ho^{3+}$  joniem. Palielinoties cērija koncentrācijai, kinētikas pieauguma maksimums pārbīdās uz kreiso pusi un pie lielām koncentrācijām vairs nav novērojams. Rezultātā kinētikas kļūst ātrākas, kas liecina, ka enerģijas pārdeve starp joniem kļūst neefektīvāka. Tas ir saistāms ar luminiscencē iesaistīto enerģijas līmeņu dzīves laiku samazināšanos, kas skaidrojams ar šķērsrelaksācijas procesu starp holmija un cērija joniem.



3.9. att. UC luminiscences kinētikas  $^5F_4/^5S_2$  enerģijas līmenim

### 3.6. Ierosmes spektrs

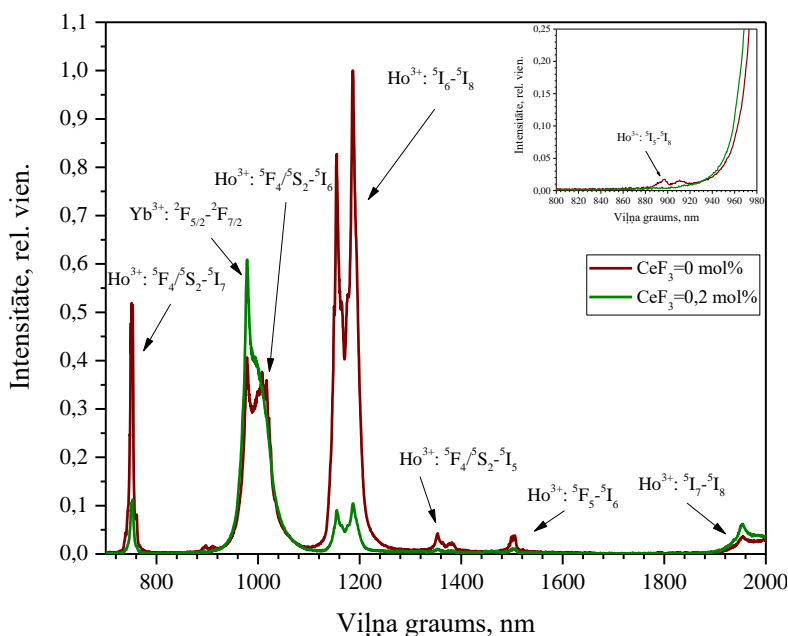
Paraugam ar cērija koncentrāciju  $CeF_3=0,4$  mol% tika iegūti vairāki luminiscences spektri (skatīt 1. pielikumu), mainot ierosinošā starojuma viļņa garumu robežās no 410 nm līdz 500 nm. Var novērot, ka paraugam ir divas izteiktas luminiscences joslas zaļā (550 nm) un sarkanā (640 nm) spektra daļā. Šo joslu ierosmes spektri ir redzami 3.11. attēlā, kurā ir attēlota attiecīgā materiāla luminiscences intensitāte atkarībā no ierosmes viļņa garuma. Var redzēt, ka parauga zaļo un sarkano luminiscenci efektīvi var ierosināt ar 417, 449, 469, 474 un 486nm lāzera starojumu, kas pēc enerģijas vērtībām atbilst  $Ho^{3+}$  jona enerģijas līmeņiem  $^5G_5$ ,  $^5F_1$ ,  $^3K_8$ ,  $^5F_2$  un  $^5F_3$ .



3.11. att. Zaļās un sarkanās luminiscences ierosmes spektri paraugam ar cērija koncentrāciju  $CeF_3=0,4$ mol%,

### 3.7. Tiešās ierosmes spektri un kinētikas

Paraugi tika ierosināti tiešajā ierosmē, izmantojot 537 nm lāzera starojumu, tādā veidā ierosinot holmija  $^5F_4/^5S_2$  enerģijas līmeņus. 3.12. attēlā redzamajā spektrā vērojamas vairākas luminiscences joslas. Luminiscences joslu attiecīgās enerģijas līmeņu pārejas ir apkopotas 3.2. tabulā.



3.12. att. Tiešās ierosmes spektri paraugiem ar cērija koncentrācijām  $CeF_3=0$  mol% un  $0,2$  mol%

3.2. tabula

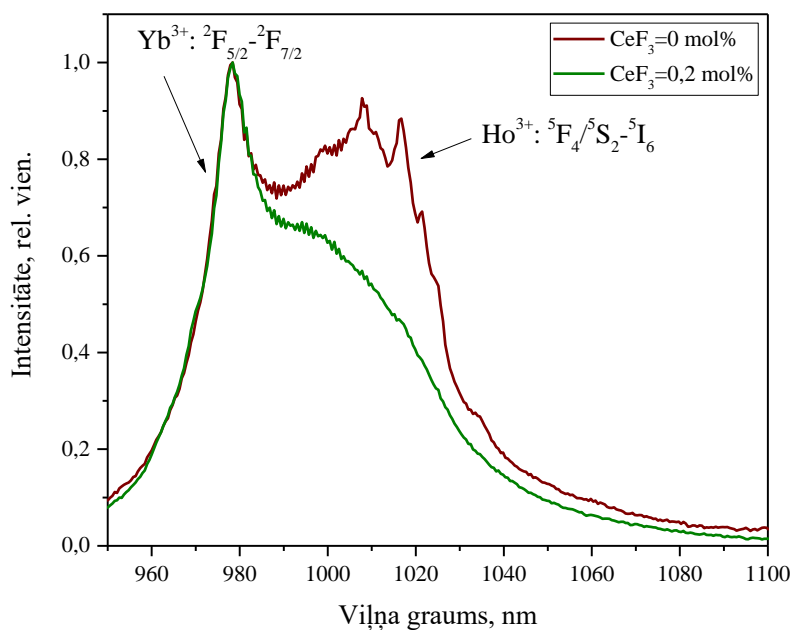
Luminiscences joslu enerģijas līmeņu pārejas

Luminiscences josla, nm	Jons	Enerģijas līmeņu pārejas
750	$Ho^{3+}$	$^5F_4/^5S_2-^5I_7$
900	$Ho^{3+}$	$^5I_5-^5I_8$
~1000	$Yb^{3+}$	$^2F_{5/2}-^2F_{7/2}$
1007/1016	$Ho^{3+}$	$^5F_4/^5S_2-^5I_6$
1170	$Ho^{3+}$	$^5I_6-^5I_8$
1353/1380	$Ho^{3+}$	$^5F_4/^5S_2-^5I_5$
1500	$Ho^{3+}$	$^5F_5-^5I_6$
~2000	$Ho^{3+}$	$^5I_7-^5I_8$

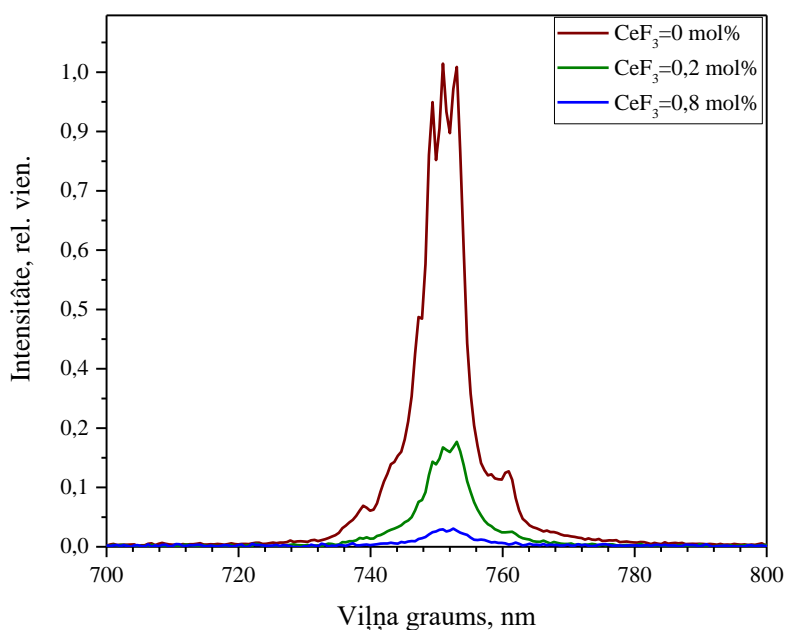
3.13. attēlā ir redzams, ka paraugam, kuram nav pievienoti cērija joni, izšķiramas gan  $\text{Yb}^{3+}$  ( ${}^5\text{F}_{5/2}$ - ${}^2\text{F}_{7/2}$ ), gan  $\text{Ho}^{3+}$  atbilstošās luminiscences joslas, kuras atbilst enerģētiskajām pārejām  ${}^5\text{F}_4/{}^5\text{S}_2$ - ${}^5\text{I}_6$ . Pievienojot cēriju, nav redzama holmija luminiscence ( ${}^5\text{F}_4/{}^5\text{S}_2$ - ${}^5\text{I}_6$ ), kas saistāms ar šo līmeņu apdzīvotības samazināšanos, bet novēro iterbija jonam atbilstošo luminiscences joslu, un, palielinoties cērija koncentrācijai, tās intensitāte pieaug. Šīs sakarības liek domāt, ka, cērija pievienošana paraugā veicina enerģijas pārdevi no  $\text{Ho}^{3+}$  jona uz  $\text{Yb}^{3+}$  jonu.

3.14. attēlā redzama 750 nm luminiscences joslas intensitātes samazināšanās, palielinoties cērija koncentrācijai. 3.12. attēlā ir vērojama arī 1353/1380 nm, un 1500 nm luminiscences joslu intensitāšu samazināšanās, kā arī tas, ka cērija saturošos paraugos nav redzama 900 nm luminiscences josla. Šie novērojumi liek domāt, ka, palielinot cērija koncentrāciju paraugā, norisinās efektīva līmeņa tukšošanās beziztarojuma ceļā (samazinās enerģijas līmeņu dzīves laiki), kas ir skaidrojams ar šķērsrelaksācijas procesu starp  $\text{Ho}^{3+}$  un  $\text{Ce}^{3+}$  joniem.

Palielinot cērija koncentrāciju paraugos, samazinās augšējo līmeņu apdzīvotība, notiek beziztarojuma pārejas uz zemāk esošajiem enerģijas līmeņiem, rezultātā palielinās varbūtība apdzīvot tādus līmeņus ( ${}^5\text{I}_5$ ,  ${}^5\text{I}_6$ ), no kuriem var notikt efektīva enerģijas pārdeve iterbija jonam, uzlabojot enerģijas pārdevi starp  $\text{Ho}^{3+}$  un  $\text{Yb}^{3+}$  joniem.



3.13. att. Tiešās ierosmes spektri 1000 nm apgabalā paraugiem ar cērija koncentrācijām  $\text{CeF}_3=\{0; 0,2\}$  mol%

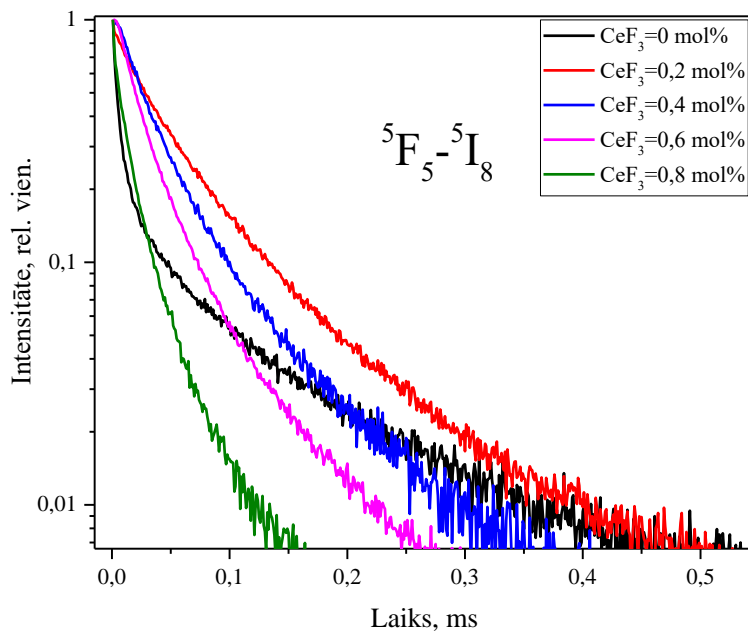


3.14. att. Tiešās ierosmes spektri 750 nm apgalā paraugiem ar cērija koncentrācijām  $CeF_3 = \{0; 0,2; 0,8\}$  mol%

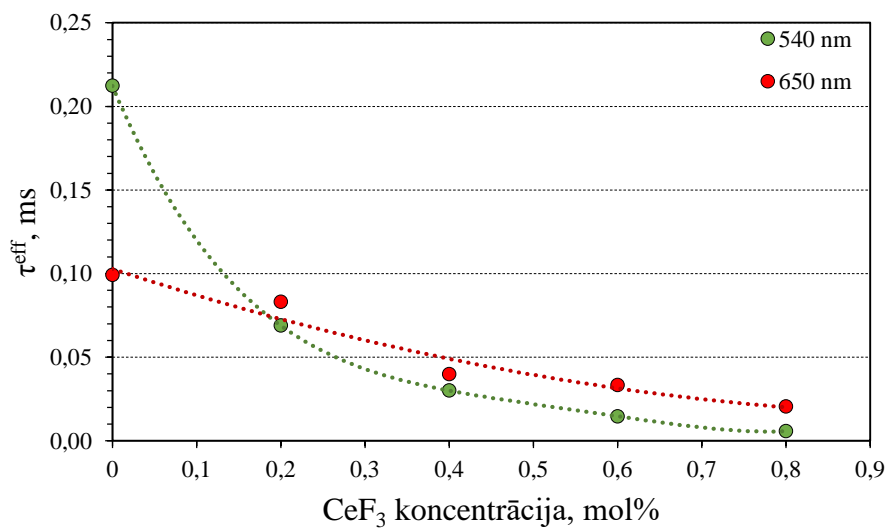
Tika mērītas holmija jona zaļās (pāreja  ${}^5F_4/{}^5S_2 - {}^5I_8$ ) un sarkanās (pāreja  ${}^5F_5 - {}^5I_8$ ) luminiscences joslas dzišanas kinētikas, ierosinot holmija  ${}^5F_4/{}^5S_2$  enerģijas līmeni. Šo mērījumu veikšanai netika izmantots 537 nm, bet gan 449 nm lāzera starojums, lai iegūtais lāzera starojums nepārklātos ar interesējošo 540 nm luminiscences joslas signālu. 449nm ierosme tika izmantota, balstoties uz pirms tam noteikto Ho ierosmes spektru (3.11 attēls), kurā redzams, ka  ${}^5F_4/{}^5S_2$  enerģijas līmeni efektīvi var ierosināt ar 449 nm starojumu.

Var redzēt, ka paraugam bez cērija sarkanās luminiscences dzišanas kinētika sastāv no ātrās un lēnās komponentes (skatīt 3.15. attēlu). Tas labi saskan ar 3.4. attēlā redzamajiem XRD mērījumiem, kuros var redzēt, ka paraugam bez cērija klātbūtnes difrakcijas pīķi ir paplati, kas nozīmē, ka kristāliskā komponente nav tik izteikta, rezultātā daudz holmija joni atrodas stiklā. Šī iemesla dēļ, paraugam bez cērija vērojama gan ātra, gan lēna komponente.

Izmantojot iegūtās sarkanās un zaļās luminiscences dzišanas kinētikas datus, pēc 1.6. izteiksmes, tika noteikti  $Ho^{3+}$  jona enerģijas līmeņu  ${}^5F_4/{}^5S_2$  un  ${}^5F_5$  efektīvie dzīves laiki. 3.16. attēlā redzams, ka pieaugt cērija koncentrācijai, gan  ${}^5F_4/{}^5S_2$ , gan  ${}^5F_5$  enerģijas līmeņa dzīves laiki samazinās. Šie rezultāti sakrīt ar iepriekš minēto, ka palielinot cērija koncentrāciju paraugos, samazinās augšējo līmeņu dzīves laiki, kā rezultātā notiek beziztarojuma pārejas uz zemāk esošajiem enerģijas līmeņiem, no kuriem var norisināties enerģijas pārdeve iterbija jonam.



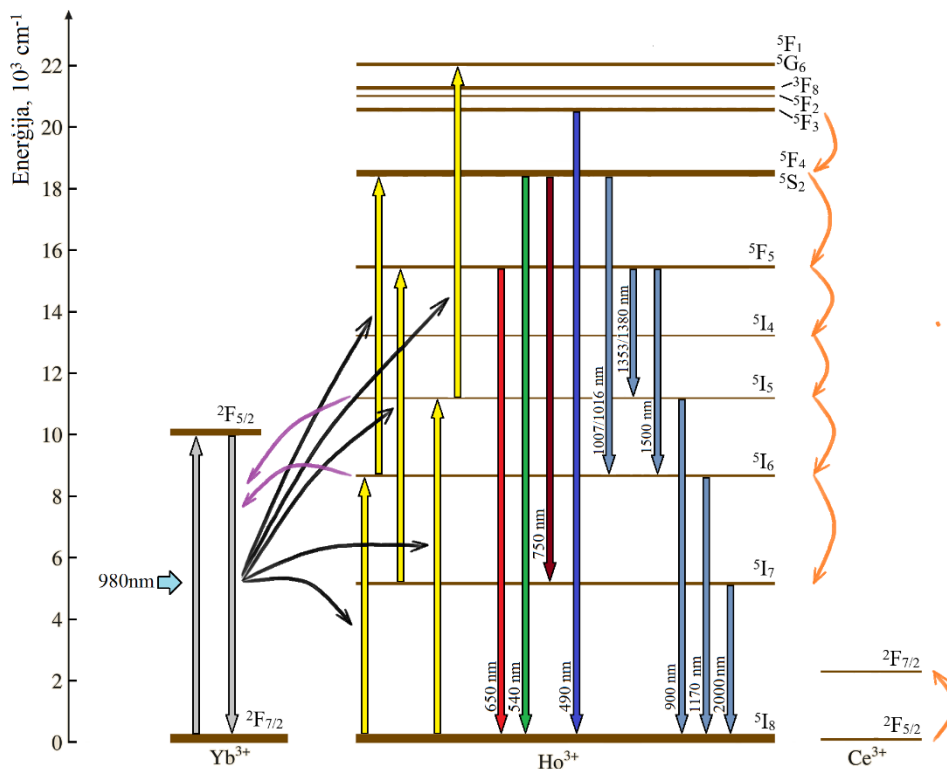
3.15. att. Sarkanās luminiscences dzišanas kinētikas, paraugus ierosinot ar 449 nm lāzera starojumu



3.17. att. Energijas līmeņu  ${}^5F_4/{}^5S_2$  un  ${}^5F_5$  efektīvie dzīves laiki atkarībā no cērija koncentrācijas, 449 nm ierosme

### 3.8. Iespējamie luminiscences mehānismi

3.18. attēlā redzami iespējami UC luminiscences mehānismi. Ar melnajā bultām ir apzīmēti enerģijas pārveides procesi, kuru rezultātā  $\text{Ho}^{3+}$  jons tiek ierosināts, saņemot enerģiju no iterbija. Oranžās bultas ataino šķērsrelaksācijas procesus, starp cērija un holmija joniem. Violetās bultas rāda iespējamo enerģijas pārveides procesus no holmija uz iterbija jonu.



3.18. att. Iespējamie luminiscences mehānismi

## REZULTĀTU KOPSAVILKUMS

Šajā darbā pirmo reizi iegūtas caurspīdīgas ar  $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Ce}^{3+}$  aktivēta  $\text{NaYF}_4$  stikla keramika.

Balstoties uz DTA un XRD datiem, noteikts, ka iegūtie stikli nav amorfi, tajos ir izveidojušies kubiskas struktūras kristalizācijas dīgli, kuru augšana novērojam 550-600°C diapazonā. Tie veicina strauju un homogēnu stikla keramiku kristalizāciju. 650°C temperatūrā notiek kristāliskās struktūras fāžu maiņa no kubiskas struktūras uz heksagonālu  $\text{NaYF}_4$  un sākot ar šīs temperatūras apgabalu līdz 700°C, norisinās  $\beta\text{-NaYF}_4$  struktūras kristalizēšanās. 700°C temperatūras rajonā notiek  $\text{NaYF}_4$  kristāliskās struktūras fāžu pāreja no heksagonālas uz kubisku. Aptuveni 670°C notiek stikla matricas kristalizēšanās.

Paraugiem ar dažādu cērija koncentrāciju ir izmērīti UC luminiscences spektri. Ierosinot paraugu ar 980 nm lāzera starojumu, novēro raksturīgās  $\text{Ho}^{3+}$  luminiscences joslas: 540nm ( $^5\text{F}_4/^5\text{S}_2-^5\text{I}_8$ ), 650 nm ( $^5\text{F}_5-^5\text{I}_8$ ), 750 nm ( $^5\text{F}_4/^5\text{S}_2-^5\text{I}_7$ ), kā arī vājas intensitātes luminiscences josla 490 nm ( $^5\text{F}_3-^5\text{I}_8$ ).

Palielinot  $\text{Ce}^{3+}$  koncentrāciju, izmainās sarkanās un zaļās luminiscences joslu intensitāšu attiecība: sarkanās joslas intensitāte relatīvi palielinās, taču kopējā luminiscences intensitāte samazinās.

Tika veikta UC luminiscences intensitātes jaudas atkarības mērījumi zaļajai un sarkanajai luminiscencei. Palielinoties  $\text{Ce}^{3+}$  koncentrācijai luminiscences dzišanas kinētikas kļūst ātrākas gan pieauguma, gan dzišanas daļā.

Pētījumā iegūti ierosmes spektri gan zaļajai, gan sarkanajai luminiscencei.

Tika veikti tiešās ierosmes mērījumi. Luminiscences spektros tiek novērotas vairākas  $\text{Ho}^{3+}$  jonam atbilstošās luminiscences joslas: 750 nm ( $^5\text{F}_4/^5\text{S}_2-^5\text{I}_7$ ), 900 nm ( $^5\text{I}_5-^5\text{I}_8$ ), 1007/1016 nm ( $^5\text{F}_4/^5\text{S}_2-^5\text{I}_6$ ), 1170 nm ( $^5\text{I}_6-^5\text{I}_8$ ), 1353/1380 nm ( $^5\text{F}_4/^5\text{S}_2-^5\text{I}_5$ ), 1500 nm ( $^5\text{F}_5-^5\text{I}_6$ ), 2000 nm ( $^5\text{I}_7-^5\text{I}_8$ ), kā arī  $\text{Yb}^{3+}$  luminiscences josla 1000 nm ( $^2\text{F}_{5/2}-^2\text{F}_{7/2}$ ). Palielinot  $\text{Ce}^{3+}$  koncentrāciju, samazinās luminiscences joslu 750nm, 1353/1380nm, 1500nm intensitāte, bet  $\text{Yb}^{3+}$  atbilstošā 1000nm luminiscence relatīvi palielinās. 900 nm un 1007/1016 nm luminiscences joslas tiek novērotas tikai paraugam bez  $\text{Ce}^{3+}$  piejaukumiem.

Izmantojot luminiscences dzišanas kinētikas mērījumus, tika noteikti enerģijas līmeņu  $^5\text{F}_4/^5\text{S}_2$  un  $^5\text{F}_5$  efektīvie dzīves laiki.

## SECINĀJUMI

- $Ce^{3+}$  koncentrācijas palielināšanās izmaina stikla termiskās īpašības – palielinās to raksturīgās temperatūras, kas saistītas ar  $Ce^{3+}$  jona iebūvēšanos  $NaYF_4$  kristālrežģī.
- Palielinoties cērija koncentrācijai, novērojamas luminiscences joslu relatīvās intensitātes izmaiņas, kas saistāmas ar šķērsrelaksācijas procesiem starp  $Ho^{3+}$  un  $Ce^{3+}$  joniem. Šajos paraugos  $Ce^{3+}$  jonu koncentrācijas palielināšanās veicina enerģijas pārneši no  $Ho^{3+}$  joniem uz  $Yb^{3+}$ , kas saistāma ar apdzīvotības palielināšanos holmija enerģijas līmeņos  $^5I_5$  un  $^5I_6$ .
- Ņemot vērā zaļās un sarkanās luminiscences intensitātes atkarību no ierosinātā starojuma jaudas, noteikts, ka šīs luminiscences joslas rodas 2 fotonu absorbcijas rezultātā.
- Luminiscences kinētika, kas ierosināta ar 449 nm lāzera starojumu paraugam bez cērija, sastāv no divām komponentēm - ātrās un lēnās. Tas norāda, ka  $Ho^{3+}$  joni šajā materiālā atrodas divās vidēs ar atšķirīgu fononu enerģiju. Var secināt, ka daļa no  $Ho^{3+}$  joniem atrodas kristāliskā vidē ( $\beta$ - $NaYF_4$  nanokristālos) un daļa stikla matricā.
- Luminiscences intensitātes samazinājums paraugos ar lielu  $Ce^{3+}$  koncentrāciju saistāms ne tikai ar šķērsrelaksācija procesiem, kas samazina  $Ho^{3+}$  enerģijas līmeņu apdzīvotību, bet arī ar jaunas kristāliskās fāzes klātbūtni ( $\alpha$ - $NaYF_4$ ) kurā augšupārveidotās luminiscences efektivitāte ir mazāka.

## AUTORA IEGULDĪJUMS

Autors ir veicis:

- stikla un stikla un stikla keramiku sintēzi;
- luminiscences spektru un kinētiku mērījumus;
- DTA mērījumus;
- datu apstrādi.

XRD mērījumus veica Guna Krieķe.

## **PATEICIBA**

Autors vēlas pateikties savam darba vadītājam Anatolijam Šarakovskim un zinātniskajai konsultantei Gunai Kriekšie. Autors vēlas pateikties arī ģimenei, par snigto atbalstu.

## IZMANTOTĀ LITERATŪRA UN AVOTI

- [1] M.-K. Tsang, G. Bai, and J. Hao, "Stimuli responsive upconversion luminescence nanomaterials and films for various applications," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 44, no. 6, pp. 1585–1607, 2015.
- [2] D. H. Kim and J. U. Kang, "Review : Upconversion microscopy for biological applications," *Microsc. Sci. Technol. Appl. Educ.*, pp. 571–582, 2010.
- [3] E. Downing, L. Hesselink, J. Ralston, and R. Macfarlane, "A Three-Color, Solid State, Three-Dimensional Display," *Science (80-. )*, vol. 273, no. 6, p. 1185, 1996.
- [4] J. Yang, Z. Yang, Y. Wang, J. Qiu, and Z. Song, "Upconversion luminescence enhancement of SiO<sub>2</sub>:Yb<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup> inverse opal photonic crystal by gold nanoparticles," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 437, pp. 53–57, 2016.
- [5] X. Li, Y. Yu, and Z. Zheng, "A temperature dependent investigation of upconversion emission in Er<sup>3+</sup>:PLZT transparent ceramic," *Ceram. Int.*, vol. 42, no. 1, Part A, pp. 490–494, 2016.
- [6] H. N. Luitel, R. Chand, and T. Watari, "CaMoO<sub>4</sub>:RE<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup>, M<sup>+</sup> phosphor with controlled morphology and color tunable upconversion," *Displays*, vol. 42, pp. 1–8, 2016.
- [7] J. Huang, Y. Huang, T. Wu, Y. Huang, and P. Zhang, "High efficiency white luminescence in Tm<sup>3+</sup>/Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> tri-doped oxyfluoride glass ceramic microsphere pumped by 976 nm laser," *J. Lumin.*, vol. 157, pp. 215–219, 2014.
- [8] H. Chen, B. Yang, Y. Sun, M. Zhang, Y. Sui, Z. Zhang, and W. Cao, "Investigation on upconversion photoluminescence of Bi<sub>3</sub>TiNbO<sub>9</sub>:Er<sup>3+</sup>:Yb<sup>3+</sup> thin films," *J. Lumin.*, vol. 131, no. 12, pp. 2574–2578, 2011.
- [9] J. Mendez-Ramos, P. Acosta-Mora, J. C. Ruiz-Morales, M. Sierra, A. Redondas, E. Ruggiero, L. Salassa, M. E. Borges, and P. Esparza, "Rare-earth doped colour tuneable up-conversion ZBLAN phosphor for enhancing photocatalysis," *Opt. Mater. (Amst.)*, vol. 41, pp. 98–103, 2015.
- [10] H. Lian, Z. Hou, M. Shang, D. Geng, Y. Zhang, and J. Lin, "Rare earth ions doped phosphors for improving efficiencies of solar cells," *Energy*, vol. 57, pp. 270–283, 2013.
- [11] F. Vetrone, R. Naccache, A. Zamarron, A. J. De La Fuente, F. Sanz-Rodriguez, L. M. Maestro, E. M. Rodriguez, D. Jaque, J. G. Sole, and J. A. Capobianco, "Temperature sensing using fluorescent nanothermometers," *ACS Nano*, vol. 4, no. 6, pp. 3254–3258,

- 2010.
- [12] G. Jiang, S. Zhou, X. Wei, Y. Chen, C. Duan, M. Yin, B. Yang, and W. Cao, "794 Nm Excited Core–Shell Upconversion Nanoparticles for Optical Temperature Sensing," *RSC Adv.*, vol. 6, no. 14, pp. 11795–11801, 2016.
- [13] A. Shyichuk, S. S. Câmara, A. N. Carneiro Neto, I. T. Weber, L. a. O. Nunes, S. Lis, R. L. Longo, and O. L. Malta, "Energy transfer upconversion dynamics in YVO<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>,Er<sup>3+</sup>," *J. Lumin.*, vol. (submitted, pp. 560–570, 2015.
- [14] Y. Hu, S. Qiu, Y. Gao, and J. Qiu, "Crystallization and spectroscopic properties in Er<sup>3+</sup> doped oxyfluorogermanate glass ceramics containing Na," *Opt. Mater. (Amst.)*, vol. 45, pp. 82–86, 2015.
- [15] Y. Hu, B. Wu, Q. Jin, X. Wang, Y. Li, Y. Sun, J. Huo, and X. Zhao, "Facile synthesis of 5nm NaYF<sub>4</sub>:yb/er nanoparticles for targeted upconversion imaging of cancer cells," *Talanta*, 2016.
- [16] Y.-C. Chan, C.-W. Chen, M.-H. Chan, Y.-C. Chang, W.-M. Chang, L.-H. Chi, H.-M. Yu, Y.-F. Lin, D. P. Tsai, R.-S. Liu, and M. Hsiao, "MMP2-sensing up-conversion nanoparticle for fluorescence biosensing in head and neck cancer cells," *Biosens. Bioelectron.*, vol. 80, pp. 131–139, 2016.
- [17] F. Xu, L. Ding, W. Tao, X. Yang, H. Qian, and R. Yao, "Mesoporous-silica-coated upconversion nanoparticles loaded with vitamin B12 for near-infrared-light mediated photodynamic therapy," *Mater. Lett.*, vol. 167, pp. 205–208, 2016.
- [18] Y. W. Seo, B. K. Moon, B. C. Choi, J. H. Jeong, H. Choi, and J. H. Kim, "Synthesis and up-conversion luminescence properties of Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> co-doped Sr<sub>2</sub>CeO<sub>4</sub> phosphors," *Ceram. Int.*, vol. 41, no. 10, pp. 14332–14339, 2015.
- [19] M. Secu and C. E. Secu, "Up-conversion luminescence of Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> co-doped LiYF<sub>4</sub> nanocrystals in sol–gel derived oxyfluoride glass-ceramics," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 426, pp. 78–82, 2015.
- [20] J. QIU, Q. JIAO, D. ZHOU, and Z. YANG, "Recent progress on upconversion luminescence enhancement in rare-earth doped transparent glass-ceramics," *J. Rare Earths*, vol. 34, no. 4, pp. 341–367, 2016.
- [21] S. Ye, B. Zhu, J. Chen, J. Luo, and J. R. Qiu, "Infrared quantum cutting in Tb<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup> codoped transparent glass ceramics containing Ca F<sub>2</sub> nanocrystals," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 92, no. 14, pp. 2011–2014, 2008.
- [22] A. Pandey, V. Kumar, R. E. Kroon, and H. C. Swart, "Temperature induced upconversion behaviour of Ho<sup>3+</sup>-Yb<sup>3+</sup> codoped yttrium oxide films prepared by pulsed laser deposition," *J. Alloys Compd.*, 2016.

- [23] W. Zhu, S. Zhao, Z. Liang, Y. Yang, J. Zhang, and Z. Xu, "The color tuning and mechanism of upconversion emission from green to red in NaLuF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>/Ho<sup>3+</sup> nanocrystals by codoping with Ce<sup>3+</sup>," *J. Alloys Compd.*, vol. 659, pp. 146–151, 2016.
- [24] W. Gao, J. Dong, J. Liu, and X. Yan, "Enhancement of red upconversion emission of cubic phase NaLuF<sub>4</sub>: Yb<sup>3+</sup>/Ho<sup>3+</sup>/Ce<sup>3+</sup> nanocrystals," *Mater. Res. Bull.*, 2016.
- [25] Z. Liu, G. Jiang, R. Wang, C. Chai, L. Zheng, Z. Zhang, B. Yang, and W. Cao, "Temperature and concentration effects on upconversion photoluminescence properties of Ho<sup>3+</sup> and Yb<sup>3+</sup> codoped 0.67Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>–0.33PbTiO<sub>3</sub> multifunctional ceramics," *Ceram. Int.*, 2016.
- [26] J. F. Suyver, J. Grimm, K. W. Krämer, and H. U. Güdel, "Highly efficient near-infrared to visible up-conversion process in NaYF<sub>4</sub>:Er<sup>3+</sup>,Yb<sup>3+</sup>," *J. Lumin.*, vol. 114, no. 1, pp. 53–59, 2005.
- [27] T. Yang, Y. Sun, Q. Liu, W. Feng, P. Yang, and F. Li, "Cubic sub-20 nm NaLuF<sub>4</sub>-based upconversion nanophosphors for high-contrast bioimaging in different animal species," *Biomaterials*, vol. 33, no. 14, pp. 3733–3742, 2012.
- [28] Y. Ma, P. Qiu, D. Xu, J. Lin, Y. Tang, F. Wang, X. He, Z. Zhou, N. Sun, X. Zhang, Y. Zhou, and D. Sun, "Controllable synthesis and upconversion luminescence of NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup> nanocrystals," *Ceram. Int.*, vol. 41, pp. S713–S718, 2015.
- [29] W. Gao, J. Dong, J. Liu, and X. Yan, "Effective tuning of the ratio of red to green emission of Ho<sup>3+</sup> ions in single LiLuF<sub>4</sub> microparticle via codoping Ce<sup>3+</sup> ions," *J. Alloys Compd.*, vol. 679, pp. 1–8, 2016.
- [30] G. Chen, H. Liu, G. Somesfalean, H. Liang, and Z. Zhang, "Upconversion emission tuning from green to red in Yb<sup>3+</sup>/Ho<sup>3+</sup>-codoped NaYF<sub>4</sub> nanocrystals by tridoping with Ce<sup>3+</sup> ions," *Nanotechnology*, vol. 20, no. 38, p. 385704, 2009.
- [31] G. Wang, Q. Peng, and Y. Li, "Luminescence tuning of upconversion nanocrystals," *Chem. - A Eur. J.*, vol. 16, no. 16, pp. 4923–4931, 2010.
- [32] F. Yang, G. Chen, Z. You, and C. Tu, "Tunable green-red luminescence in Ho<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup>/Ce<sup>3+</sup>: YF<sub>3</sub> nanocrystals embedded transparent glass ceramics," *Mater. Lett.*, vol. 64, no. 7, pp. 824–826, 2010.
- [33] D. Chen, Z. Wan, Y. Zhou, P. Huang, and Z. Ji, "Ce<sup>3+</sup> dopants-induced spectral conversion from green to red in the Yb/Ho: NaLuF<sub>4</sub> self-crystallized nano-glass-ceramics," *J. Alloys Compd.*, vol. 654, pp. 151–156, 2016.
- [34] M. S. J. Grūbe, A. Šarakovskis, "Cietvielu luminiscence," *LU kursa Fizi5011 Lab. darba apraksts*, 2005.
- [35] O. Students, *Optika. izdevniecība Zvaigzne*, 1971.

- [36] V. Marghussian, "Optical properties of nano-glass ceramics," in *Nano-Glass Ceramics: Processing, Properties and Applications*, Elsevier, 2015, p. 72.
- [37] D. R. Vij and N. Singh, "Luminescence and Related Properties of II-VI Semiconductors." Nova, pp. 14–15, 1998.
- [38] J. G. Sole, L. E. Bausa, and D. Jaque, "An Introduction to the Optical Spectroscopy," Wiley, 2005, pp. 22–24.
- [39] S. Shionoya, "Photoluminescence," in *Luminescence of Solids*, D. R. Vij, Ed. Springer Science+Business Media New York, 1998, pp. 108–109.
- [40] A. Siliņš, "Defektu spektroskopiskās īpašības nekristāliskās vielās," in *LU kursa Fizi3191 lekciju kospekts*, pp. 1–4.
- [41] J. Méndez-Ramos, V. K. Tikhomirov, V. D. Rodríguez, and D. Furniss, "Infrared tuneable up-conversion phosphor based on Er<sup>3+</sup>-doped nano-glass-ceramics," *J. Alloys Compd.*, vol. 440, no. 1–2, pp. 328–332, 2007.
- [42] B. Henderson and G. F. Imbusch, "Optical Spectroscopy of Inorganic Solids," Oxford: Oxford University Press, 1989.
- [43] T. Wei, Z. Dong, C. Z. Zhao, Y. J. Ma, T. B. Zhang, Y. F. Xie, Q. J. Zhou, and Z. P. Li, "Up-conversion luminescence and temperature sensing properties in Er-doped ferroelectric Sr<sub>2</sub>Bi<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>18</sub>," *Ceram. Int.*, vol. 42, no. 4, pp. 5537–5545, 2016.
- [44] F. Auzel, "Upconversion and Anti-Stokes Processes with f and d Ions in Solids," *Chem. Rev.*, vol. 104, no. 1, pp. 139–173, 2004.
- [45] B. Di Bartolo and J. Collins, "Luminescence Spectroscopy," in *Handbook of Applied Solid State Spectroscopy*, D. R. Vij, Ed. Springer, 2006, pp. 548–549.
- [46] V. P. Gribkovskii, "Characteristics of Luminescence," in *Luminescence of Solids*, D. R. Vij, Ed. Springer Science+Business Media New York, 1998, pp. 9–10.
- [47] J. F. Suijver, "Upconversion Phosphors," in *Luminescence: From Theory to Applications*, C. Ronda, Ed. Wiley-VCH, 2008, pp. 133–139.
- [48] M. Lin, Y. Zhao, S. Wang, M. Liu, Z. Duan, Y. Chen, F. Li, F. Xu, and T. Lu, "Recent advances in synthesis and surface modification of lanthanide-doped upconversion nanoparticles for biomedical applications," *Biotechnol. Adv.*, vol. 30, no. 6, pp. 1551–1561, 2012.
- [49] J. Zhang and Z. Zhai, "Investigation on the upconversion luminescence of Sr<sub>3</sub>AlO<sub>4</sub>F:Yb<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup>, Ho<sup>3+</sup> phosphors," vol. 50, pp. 18–22, 2015.
- [50] A. Gnach and A. Bednarkiewicz, "Lanthanide-doped up-converting nanoparticles: Merits and challenges," *Nano Today*, vol. 7, no. 6, pp. 532–563, 2012.
- [51] J. F. Suijver, "Upconversion Phosphors," in *Luminescence: From Theory to*

- Applications*, C. Ronda, Ed. Wiley-VCH, 2008, pp. 143–146.
- [52] F. H. Jagosich, L. V. G. Tarelho, L. Gomes, and I. M. Ranieri, “Investigation of the up-conversion processes in  $\text{Er}^{3+}:\text{LiYF}_4$  crystals,” *Exacta*, vol. 4, pp. 129–134, 2006.
- [53] A. Sarakovskis, J. Grube, A. Mishnev, and M. Springis, “Up-conversion processes in  $\text{NaLaF}_4:\text{Er}^{3+}$ ,” *Opt. Mater. (Amst)*, vol. 31, no. 10, pp. 1517–1524, 2009.
- [54] A. de Pablos-Martín, A. Durán, and M. J. Pascual, “Nanocrystallisation in oxyfluoride systems: mechanisms of crystallisation and photonic properties,” *Int. Mater. Rev.*, vol. 57, no. 3, pp. 165–186, 2012.
- [55] F. Auzel, “Multiphonon processes, cross-relaxation and up-conversion in ion-activated solids, exemplified by minilaser materials,” in *Radiationless Processes*, D. Baldassare and V. Goldberg, Eds. Springer US, 1980, pp. 213–286.
- [56] R. Scheps, “Upconversion laser processes,” *Prog. Quantum Electron.*, vol. 20, no. 4, pp. 271–358, 1996.
- [57] M.-F. Joubert, “Photon avalanche upconversion in rare earth laser materials,” *Opt. Mater. (Amst)*, vol. 11, no. 2–3, pp. 181–203, 1999.
- [58] M. Pollnau, D. Gamelin, S. Lüthi, H. Güdel, and M. Hehlen, “Power dependence of upconversion luminescence in lanthanide and transition-metal-ion systems,” *Phys. Rev. B*, vol. 61, no. 5, pp. 3337–3346, 2000.
- [59] H. Chen, Y. Lang, D. Zhao, C. He, and W. Qin, “Enhanced high-order upconversion luminescence of hexagonal phase  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Tm}^{3+}$  crystals coated with homogeneous shell,” *J. Fluor. Chem.*, vol. 174, pp. 70–74, 2015.
- [60] F. Zeng, G. Ren, X. Qiu, and Q. Yang, “Effect of different  $\text{Er}^{3+}$  compounds doping on microstructure and photoluminescent properties of oxyfluoride glass ceramics,” *Phys. B Condens. Matter*, vol. 403, no. 13–16, pp. 2417–2422, 2008.
- [61] A. Sarakovskis, G. Kriekė, G. Doke, J. Grube, L. Grinberga, and M. Springis, “Comprehensive study on different crystal field environments in highly efficient  $\text{NaLaF}_4:\text{Er}^{3+}$  upconversion phosphor,” *Opt. Mater. (Amst)*, vol. 39, pp. 90–96, 2015.
- [62] K. Pyrzynska, A. Kubiak, and I. Wysocka, “Application of solid phase extraction procedures for rare earth elements determination in environmental samples,” *Talanta*, vol. 154, pp. 15–22, 2016.
- [63] J. G. Sole, L. E. Bausa, and D. Jaque, “Applications: Rare Earth and Transition Metal Ions, and Color Centers,” in *An Introduction to the Optical Spectroscopy*, Wiley, 2005, pp. 199–205.
- [64] V. Marghussian, *Nano-Glass Ceramics: Processing, Properties and Applications*. Elsevier, 2015.

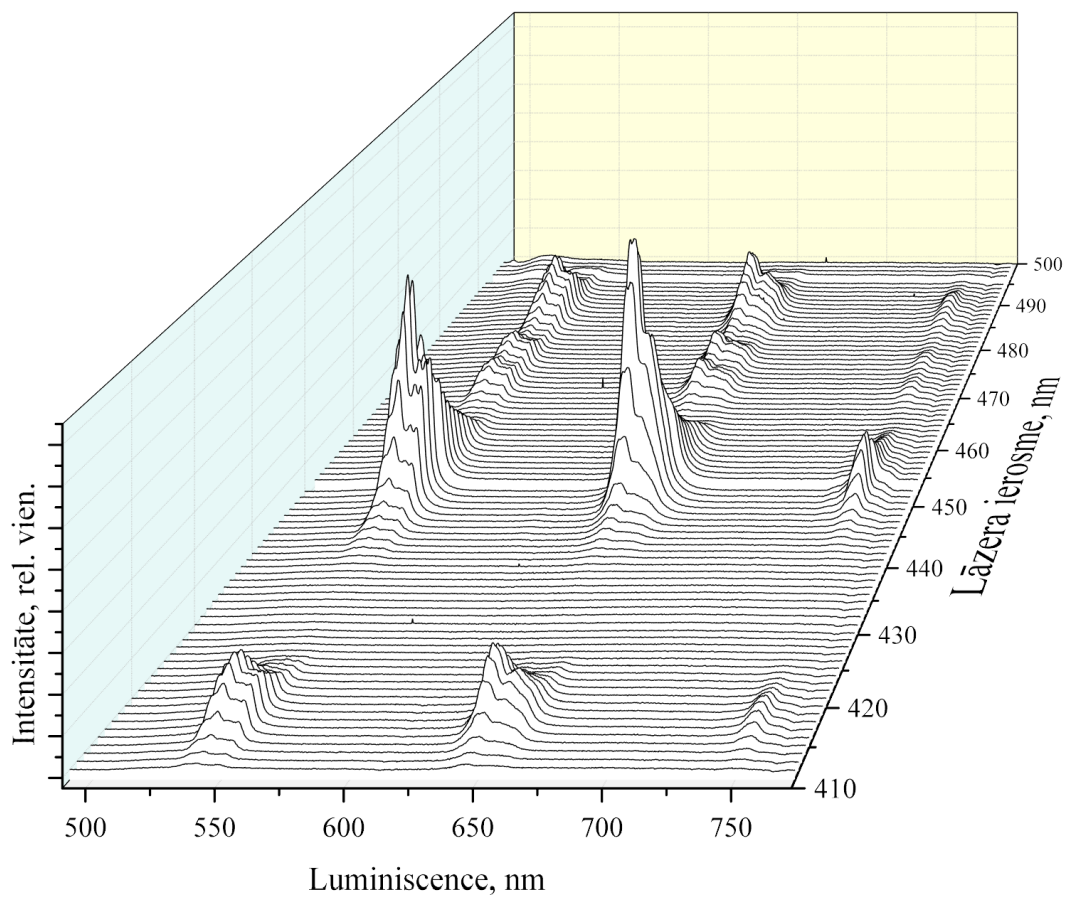
- [65] S. Shionoya, "Photoluminescence," in *Luminescence of Solids*, D. R. Vij, Ed. Springer Science+Business Media New York, 1998, pp. 120–129.
- [66] B. Di Bartolo and J. Collins, "Luminescence Spectroscopy," in *Handbook of Applied Solid State Spectroscopy*, D. R. Vij, Ed. Springer, 2006, p. 528.
- [67] F. Wang and X. Liu, "Recent advances in the chemistry of lanthanide-doped upconversion nanocrystals," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 38, no. 4, pp. 976–989, 2009.
- [68] C. G. Ma, M. G. Brik, D. X. Liu, B. Feng, Y. Tian, and A. Suchocki, "Energy level schemes of fN electronic configurations for the di-, tri-, and tetravalent lanthanides and actinides in a free state," *J. Lumin.*, vol. 170, pp. 369–374, 2015.
- [69] L. LI, C. GUO, H. JIAO, T. LI, and J. Jung-Hyun, "Green up-conversion luminescence in Yb<sup>3+</sup>-Pr<sup>3+</sup> co-doped BaRE<sub>2</sub>ZnO<sub>5</sub> (RE=Y, Gd)," *J. Rare Earths*, vol. 31, no. 12, pp. 1137–1140, 2013.
- [70] M. Zhang, H. Wen, H. Yu, F. Ai, H. Shao, X. Pan, M. Tang, J. Yu, L. Gai, and Y. Liu, "Study on upconversion luminescence and thermal properties of Ho<sub>3+</sub>/Yb<sub>3+</sub> co-doped La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> glasses," *J. Alloys Compd.*, 2016.
- [71] A. A. Lyapin, P. A. Ryabochkina, A. N. Chabushkin, S. N. Ushakov, and P. P. Fedorov, "Investigation of the mechanisms of upconversion luminescence in Ho<sup>3+</sup> doped CaF<sub>2</sub> crystals and ceramics upon excitation of 5I<sub>7</sub> level," *J. Lumin.*, vol. 167, pp. 120–125, 2015.
- [72] D. C. Rodriguez Burbano, R. Naccache, and J. A. Capobianco, *Near-IR Triggered Photon Upconversion*, 1st ed., vol. 47. Elsevier B.V., 2015.
- [73] S. Gonzalez-Perez, F. Lahoz, J. M. Ceceres, V. Lavin, I. da Silva, J. Gonzalez-Platas, and I. R. Martin, "Energy transfer in Pr<sup>3+</sup>-Yb<sup>3+</sup> codoped oxyfluoride glass ceramics," *Opt. Mater. (Amst.)*, vol. 29, no. 10, pp. 1231–1235, 2007.
- [74] X. Wei, Y. Li, X. Cheng, Y. Chen, and M. Yin, "Strong dependence of upconversion luminescence on doping concentration in holmium and ytterbium co-doped Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> phosphor," *J. Rare Earths*, vol. 29, no. 6, pp. 536–539, 2011.
- [75] X. Qiao, X. Fan, Y. Pan, A. Lotnyk, and L. Kienle, "Microstructure and luminescence of Yb<sup>3+</sup>-doped fluorosilicate glass ceramics," *Mater. Res. Bull.*, vol. 47, no. 1, pp. 29–34, 2012.
- [76] L. Peng, B. Liu, and T. Han, "Preparation and upconversion luminescence of monodisperse Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Ho<sup>3+</sup>,Yb<sup>3+</sup> nanocrystals," *J. Rare Earths*, vol. 31, no. 7, pp. 650–654, 2013.
- [77] J. Zmojda, M. Kochanowicz, P. Miluski, J. Dorosz, J. Pisarska, W. A. Pisarski, and D. Dorosz, "Investigation of upconversion luminescence in antimony–germanate double-

- clad two cores optical fiber co-doped with  $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$  and  $\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$  ions,” *J. Lumin.*, vol. 170, Part, pp. 795–800, 2016.
- [78] Y. Li, L. Yang, Y. Li, S. Yu, P. Yang, and F. Jiang, “Influence of  $\text{Ce}^{3+}$  and  $\text{Gd}^{3+}$  co-doping on the structure and upconversion emission in hexagonal  $\text{Ho}^{3+}$  doped  $\text{NaYbF}_4$  phosphors,” *Ceram. Int.*, vol. 39, no. 2, pp. 1183–1188, 2013.
- [79] Z. Feng, H. Xia, C. Wang, Z. Zhang, D. Jiang, J. Zhang, S. He, Q. Tang, Q. Sheng, X. Gu, Y. Zhang, B. Chen, and H. Jiang, “1.8  $\mu\text{m}$  luminescent properties and energy transfer of  $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$  co-doped  $\alpha\text{-NaYF}_4$  single crystals,” *J. Alloys Compd.*, vol. 680, pp. 26–30, 2016.
- [80] X. Qiao, X. Fan, M. Wang, and X. Zhang, “Spectroscopic properties of  $\text{Er}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$  co-doped glass ceramics containing  $\text{BaF}_2$  nanocrystals,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 354, no. 28, pp. 3273–3277, 2008.
- [81] a Sarakovskis, M. Voss, G. Doke, J. Grube, and M. Springis, “Novel synthesis of up-conversion phosphor based on rare-earth doped  $\text{NaLaF}_4$ ,” *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, vol. 23, p. 012003, 2011.
- [82] J. Tang, J. Gou, G. Li, H. He, Y. Li, and C. Li, “Tunable upconversion luminescence from the phosphors of  $\text{Yb}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$  and  $\text{Ho}^{3+}$  tri-doped  $\text{Re}_2\text{TeO}_6$  ( $\text{Re} = \text{La}, \text{Gd}, \text{and Lu}$ ),” *J. Alloys Compd.*, vol. 672, pp. 1–6, 2016.
- [83] H. U. Güdel and M. Pollnau, “Near-infrared to visible photon upconversion processes in lanthanide doped chloride, bromide and iodide lattices,” *J. Alloys Compd.*, vol. 303–304, pp. 307–315, 2000.
- [84] E. Ma, Z. J. Hu, Y. S. Wang, and F. Bao, “Influence of structural evolution on fluorescence properties of transparent glass ceramics containing  $\text{LaF}_3$  nanocrystals,” *J. Lumin.*, vol. 118, no. 2, pp. 131–138, 2006.
- [85] J. Wang, X. Qiao, X. Fan, and M. Wang, “Up-conversion and near-infrared emission of  $\text{Er}^{3+}$  doped transparent glass ceramics containing  $\text{LaF}_3$  nanocrystals,” *Phys. B Condens. Matter*, vol. 353, no. 3–4, pp. 242–247, 2004.
- [86] X. Qiao, X. Fan, M. Wang, and X. Zhang, “Up-conversion luminescence and near infrared luminescence of  $\text{Er}^{3+}$  in transparent oxyfluoride glass-ceramics,” *Opt. Mater. (Amst.)*, vol. 27, no. 3, pp. 597–603, 2004.
- [87] C. E. Secu, M. Secu, C. Ghica, and L. Mihut, “Rare-earth doped sol-gel derived oxyfluoride glass-ceramics: Structural and optical characterization,” *Opt. Mater. (Amst.)*, vol. 33, no. 11, pp. 1770–1774, 2011.
- [88] A. Shalay, B. S. Richards, and M. A. Green, “Luminescent layers for enhanced silicon solar cell performance: Up-conversion,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 91, no. 9,

- pp. 829–842, 2007.
- [89] A. C. Yanes, A. Santana-Alonso, J. Méndez-Ramos, J. Del-Castillo, and V. D. Rodríguez, “Yb<sup>3+</sup>-Er<sup>3+</sup> co-doped sol-gel transparent nano-glass-ceramics containing NaYF<sub>4</sub> nanocrystals for tuneable up-conversion phosphors,” *J. Alloys Compd.*, vol. 480, no. 2, pp. 706–710, 2009.
- [90] A. de Pablos-Martin, J. Méndez-Ramos, J. Del-Castillo, A. Duran, V. D. Rodríguez, and M. J. Pascual, “Crystallization and up-conversion luminescence properties of Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup>-doped NaYF<sub>4</sub>-based nano-glass-ceramics,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 35, no. 6, pp. 1831–1840, 2015.
- [91] R. E. Thoma, G. M. Hebert, H. Insley, and C. F. Weaver, “Phase equilibria in the system sodium fluoride-yttrium fluoride,” *Inorg. Chem.*, vol. 2, no. 5, pp. 1005–1012, 1963.
- [92] M. Haase and H. Schafer, “Upconverting nanoparticles,” *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 50, no. 26, pp. 5808–5829, 2011.
- [93] S. He, H. Xia, Q. Tang, Q. Sheng, C. Wang, Z. Feng, D. Jiang, X. Gu, and J. Zhang, “Efficient upconversion luminescence in Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> co-doped cubic NaYF<sub>4</sub> single crystals by vertical Bridgman method with KF flux,” *Chinese J. Phys.*, pp. 1–7, 2016.
- [94] A. Sarakovskis and G. Krieke, “Upconversion luminescence in erbium doped transparent oxyfluoride glass ceramics containing hexagonal NaYF<sub>4</sub> nanocrystals,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 35, no. 13, pp. 3665–3671, 2015.

# PIELIKUMI

1.Pielikums  
Luminiscences spektru sērija paraugam ar cērija koncentrāciju  $Ce=0.4$  mol%,  
to ierosinot ar 410-500 Å starojumu



Maģistra darbs „ Augšpārveidotā luminiscence ar cēriju, holmiju un iterbiju aktivētā oksifluorīdu stikla  
keramikā”  
izstrādāts LU Cietvielu fizikas institūtā.

Ar savu parakstu apliecinu, ka pētījums veikts patstāvīgi, izmantoti tikai tajā norādītie informācijas avoti  
un iesniegtā darba elektroniskā kopija atbilst izdrukai.

Autors: Mārtiņš Osis

\_\_\_\_\_  
/paraksts/

Rekomendēju darbu aizstāvēšanai

Vadītājs: Dr. Phys. Anatolijs Šarakovskis

\_\_\_\_\_  
/paraksts/

Recenzents: Dr. Habil. Phys. Jānis Spīgulis

\_\_\_\_\_  
/paraksts/

Darbs iesniegts Fizikas nodaļā \_\_\_\_ . \_\_\_\_ . 2016.

Studiju metodiķe: Dzintra Holsta

\_\_\_\_\_  
/paraksts/

Darbs aizstāvēts maģistra gala pārbaudījumu komisijas sēdē

\_\_\_\_ . \_\_\_\_ . 2016. protokols Nr. \_\_\_\_\_ , vērtējums \_\_\_\_\_

Komisijas sekretārs: \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_  
/paraksts/