LATVIJAS UNIVERSITĀTE

FIZIKAS UN MATEMĀTIKAS FAKULTĀTE

FIZIKAS NODAĻA

GADOLĪNIJS KĀ PARAMAGNĒTISKĀ ZONDE NANO-KRISTĀLISKĀS FĀZES DETEKTĒŠANAI OKSIFLUORĪDU STIKLA KERAMIKĀS

BAKALAURA DARBS

Autors: **Edvīns Ļetko**

Studenta apliecība Nr.: el11003

Darba vadītāji: Dr.Phys. Andris Fedotovs

Mag.Phys. Andris Antuzevičs

RĪGA 2015

ANOTĀCIJA

Bakalaura darba ietvaros tiks izgatavoti oksifluorīda stiklu paraugi ar Gd^{3+} piejaukuma joniem, kuri pie dažādām karsēšanas temperatūrām un ilgumiem tiks kristalizēti stiklu keramikās. Kristaliskās fāzes detektēšanai tiks izmantota elektronu paramagnētiskās rezonanses (EPR) mērījumi šķidrā slāpekļa temperatūrā.

Atslēgas vārdi: EPR, oksifluorīdu stiklu keramikas, Gd^{3+} piejaukums.

ANNOTATION

As a part of this work oxyfluoride glass samples with Gd^{3+} impurities will be made and crystallized into glass ceramics at different heating temperatures and duration. Crystalline phase will be detected by electron paramagnetic resonance (EPR) measurments at liquid nitrogen temperature.

Key words: EPR, oxyfluoride glass ceramics, Gd^{3+} impurity.

SATURS

ANOTĀCIJA 2
ANNOTATION 3
SATURS 4
1. IEVADS 5
2. TEORĒTISKAIS APSKATS 6
2.1.Elektronu magnētiskās rezonanses pamatprincipi 6
2.2.EPR mijiedarbības 7
2.3.Elektronu Zēmana mijiedarbība 8
2.4.EPR spektru sīkstruktūra 9
2.5.EPR spektru hipersīkstruktūra 10
3. LITERATŪRAS APSKATS 11
3.1.EPR pētījumi stiklu keramikās, izmantojot Mn^{2+} jonu 11
3.2.EPR pētījumi stiklu keramikās, izmantojot Gd^{3+} jonu 12
4. METODIKA 14
4.1.Paraugu izgatavošana 14
4.2.EPR mērīšnas metodika 15
4.3.Spektru modelēšana 18
5. REZULTĀTI 19
5.1.Sintezētie paraugi 19
5.2.EPR spektri 19
6. DISKUSIJA 25
6.1.Spektru analīze 25
6.2.Spektru modelēšana 26
SECINĀJUMI 29
NOBEIGUMS 30
LITERATŪRAS SARAKSTS 31
PIELIKUMI 32

1. IEVADS

Gd^{3+} jonu var izmantot kā paramagnētisku zondi punktveida defektu struktūras pētījumiem. Elektronu paramagnētiskā rezonanse (EPR) ir spektroskopijas nozare, kurā šādi joni tiek izmantoti, lai noskaidrotu, kādas mijiedarbības notiek starp piejaukuma jonu un tā tuvāko apkārtni. Tādā veidā ir iespējams noteikt defekta struktūru vielā – spektru līniju skaits un forma nosaka cik un kādas mijiedarbības notiek starp paramagnētisko jonu un blakusesošiem kodoliem. Analizējot šo informāciju, ir iespējams noteikt paramagnētiskā jona kristalizācijas lokāciju un simetriju. Defektu analīze ir aktuāls pētījumu virziens, jo defekti vielā būtiski maina to optiskās īpašības.

Darba mērķis.

Noteikt defekta struktūru Gd^{3+} jonam oksifluorīdu stikla keramikās un pulveros, kuri karsēti pie dažādām temperatūrām.

Darba uzdevumi.

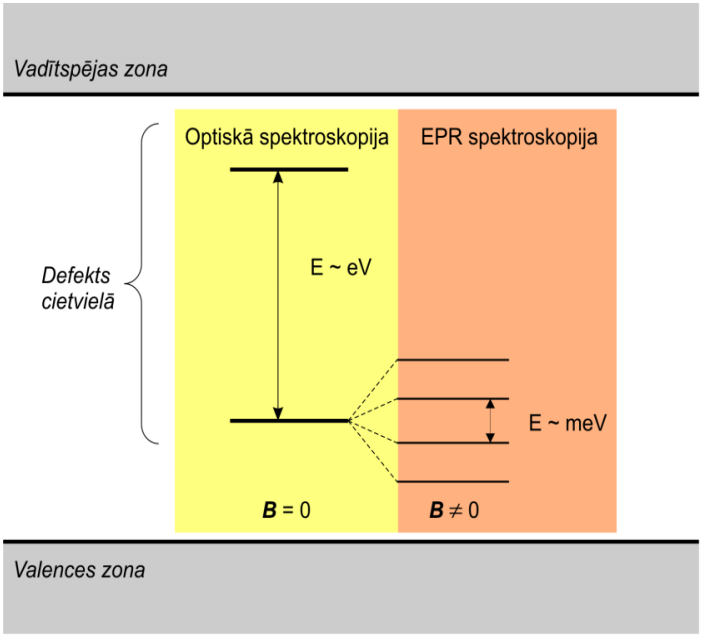
1. Sintezēt oksifluorīda stiklu ar Gd^{3+} piejaukuma joniem;
2. iegūt stikla keramikas, pie dažādām temperatūrām karsējot oksifluorīda stiklu;
3. sintezēt polikristālisku CaF_2:Gd^{3+};
4. izmērīt EPR spektrus Gd^{3+} jonam stikla keramikās un pulveros;
5. modelēt Gd^{3+} spektru ar "EasySpin" programmu;
6. aprēķināt Gd^{3+} jonam raksturīgos parametrus un noteikt defekta struktūru.

2. TEORĒTISKAIS APSKATS

2.1. Elektronu paramagnētiskās rezonanses pamatprincipi.

Elektronu paramagnētiskās rezonanses (EPR) metodi plaši lieto, lai noskaidrotu punktveida defektu – paramagnētisko centru struktūru cietās vielās un šķidrumos. Par paramagnētiskiem centriem sauc atomus vai molekulas vielā, kuriem ir vismaz viens nesapārots elektrons . Šis nesapārotais elektrons nodrošina spinu – magnētisko momentu, kurš var mijiedarboties ar magnētisko lauku. Nesapārotais elektrons, mijiedarbojoties ar magnētisko lauku Zēmana efekta rezultātā, rada spinu līmeņu sašķelšanos. Pārejas starp tiem arī tiek pētītas EPR spektroskopijā.

Citiem vārdiem sakot, elektronu paramagnētiskā rezonanse ir spektroskopijas daļa, kas pēta pārejas starp atomu spinu apakšlīmeņiem. Šīs pārejas ir iespējamas, jo ārējais magnētiskais lauks rada līmeņu sašķelšanos. Šīs pārejas notiek mikroviļņu diapazonā, kuram starojuma enerģija atbilst enerģijas starpībai starp Zēmana apakšlīmeņiem (ar kārtu milielektronvolts). Līdzīgi kā optiskajos spektros EPR ir elektromagnētiskā starojuma absorbcijas spektri. Atšķirība starp optiskiem spektriem un EPR spektriem ir tāda, ka optiskajos spektros elektronu pārejas notiek starp orbitālajiem līmeņiem bez ārējā magnētiskā lauka palīdzības, bet EPR spektros pārejas notiek starp to spina apakšlīmeņiem, kas rodas, ārējā magnētiskajā laukā sašķeloties atoma pamatorbitālajam stāvoklim (skatīt 2.1.att.) [1].



2.1.att. Paramagnētiska centra enerģētiskie līmeņi un EPR pāreju diapazons.

2.2. EPR mijiedarbības.

Magnētiskās rezonanses spektroskopijas metode ir saistīta ar atomu magnētiskajām īpašībām, līdz ar to vispārīgam EPR metodes aprakstam nepieciešams noteikt mijiedarbības, kuras notiek atoma iekšienē:

a) ārējā magnētiskā lauka B mijiedarbība ar elektrona magnētisko momentu (Zēmana efekts);
b) nekompensētā iekšējā lauka E mijiedarbība ar elektrona magnētisko momentu (Štarka efekts);
c) kodolu spinu magnētisko momentu $\boldsymbol{I}$ mijiedarbība ar elektrona magnētisko momentu (hipersīkstruktūras mijiedarbība);
d) ārējā magnētiskā lauka B mijiedarbība ar kodola spina magnētisko momentu (kodolu Zēmana efekts).

EPR spektrus un raksturīgās mijiedarbības ir iespējams aprakstīt matemātiski, izmantojot kvantu mehānikas operatoru – spina-Hamiltoniāni. Šis kvantu mehānikas operators satur citus operatorus, kuros ir informācija par ārējiem magnētiskiem un elektriskiem laukiem, elektronu un kodolu spiniem. Izmantojot šos operatorus, ir iespējams noteikt atoma enerģētiskos līmeņus:

$$H = H_0 + H_{EZ} + H_{FS} + H_{HFS} + H_{NZ} + \cdots \quad (1)$$

H_0 – ietver ar spinu līmeņiem un ārējiem laukiem nesaistītas Hamiltona operatora sastāvdaļas;

$H_{EZ} = \beta S g B$ – elektronu Zēmana mijiedarbība; (2)

$H_{FS} = SDS$ – elektronu sīkstruktūras mijiedarbība Štarka efekta rezultātā; (3)

$H_{HFS} = SAI$ – elektronu – kodolu hipersīkstruktūras mijiedarbība; (4)

$H_{NZ} = \mu_n I g_n B$ – kodolu Zēmana mijiedarbība, (5)

kur g, D, A – atbilstoši g tenzors, sīkstruktūras tenzors un hipersīkstruktūras tenzors, μ_n – kodola Bora magnetos, g_n – kodola Landē faktors [2].

Runājot par EPR spektriem, Landē faktoram g, bieži nepietiek ar brīvā elektrona tuvinājumu, jo ir jāņem papildus spin-orbitālā mijiedarbība:

$$g = 1 + \frac{J\ J+1\ + S\ S+1\ - L\ L+1}{2J\ J+1} \quad (6)$$

g tenzors ir atkarīgs no paramagnētiskā jona simetrijas. Ja simetrija nav kubiska, tad sašķelšanās faktoram piemīt anizotropija, tāpēc EPR spektrs var mainīties, ja mēs rotēsim

paraugu ārējā magnētiskā laukā. Līdz ar to g-faktoru pārraksta, kā jau bija agrāk pieminēts, ar tenzoru – diagonālu matricu, kura raksturo lokālā punkta simetriju:

$$g = \begin{matrix} g_{xx} & g_{xy} & g_{xz} \\ g_{yx} & g_{yy} & g_{yz} \\ g_{zx} & g_{zy} & g_{zz} \end{matrix} \quad (7)$$

Izdala 3 tipa simetrijas:

1) rombiska simetrija (monoklīnā, triklīnā un rombiska simetrija) – savstarpēji perpendikulāri g_x, g_y, g_z, kuru virzieni sakrīt ar kristāliskā lauka asīm,

$$g = \begin{matrix} g_x & 0 & 0 \\ 0 & g_y & 0 \\ 0 & 0 & g_z \end{matrix}; \quad (8)$$

2) aksiālā simetrija (trigonālā, heksagonālā un tetragonālā simetrija) – $g_x = g_y = g_\perp$, $g_z = g_\parallel$;
3) kubiskā simetrija - g - izotrops, $g = g_\perp = g_\parallel$.

2.3. Elektrona Zēmana mijiedarbība.

EPR pamatideja ir cieši saistīta ar Zēmana efektu. Vispirms pētāmās vielas paraugu ievieto ārējā magnētiskā laukā – paramagnētiskajiem centriem vielā notiek spinu līmeņu sašķelšanās Zēmana efekta dēļ. Tad uz paraugu iedarbojas ar elektromagnētisko starojumu ar frekvenci ν_0 – pievada tam enerģijas kvantus $h\nu_0$, kuri, savukārt, ir spējīgi ierosināt pārejas starp Zēmana apakšlīmeņiem. Brīvam elektronam elektrona-Zēmana mijiedarbību var korekti aprakstīt ar izteiksmi:

$$E = g\beta B m_s \quad (9)$$

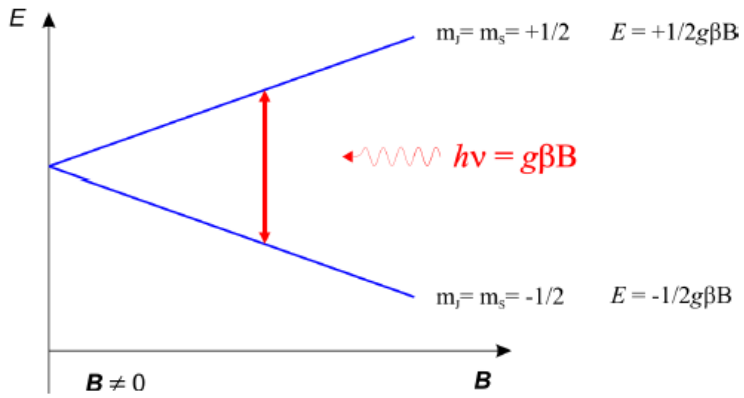
No šīs sakarības izriet, ka, ja diviem līmeņiem sakrīt n un l kvantu skaitļi, bet spini ir pretēji vērsti, tad ārējā magnētiskā laukā radīsies enerģijas starpība ΔE Zēmana efekta dēļ. Brīvam elektronam spina vērtība ir $m_s = \pm\frac{1}{2}$, līdz ar to notiks līmeņu sašķelšana uz diviem apakšlīmeņiem:

$$E_{-\frac{1}{2}} = -\frac{1}{2} g\beta B \quad (10)$$

$$E_{+\frac{1}{2}} = \frac{1}{2} g\beta B \quad (11)$$

Tādējādi, ir redzams, ka enerģijas starpība starp blakus apakšlīmeņiem (skatīt 2.2.att.) ir:

$$\Delta E = g\beta B \tag{12}$$



2.2.att. Enerģijas līmeņu shēma sistēmai ar $S = \frac{1}{2}$ ārējā magnētiskā laukā.

Rezonanses nosacījums ir:

$$h\nu = g\beta B, \tag{13}$$

kur h - Planka konstante, ν - frekvence, g - spektroskopiskas sašķelšanās faktors (Landē faktors), β - Bora magnetons, B - rezonanses magnētiskā lauka indukcija [3].

2.4. EPR spektru sīkstruktūra

Jāņem vērā, ka EPR spektri tiek uzņemti cietiem ķermeņiem, kur paramagnētiskos atomus ietekmē blakus esošās daļiņas, kristāla elektriskais lauks un ciki faktori. Šīs ietekmes rezultātā Štarka efekta dēļ enerģijas līmeņi var papildus sašķelties vai nobīdīties, var izmainīties izvēles likumi, g-faktora vērtība un attālumi starp apakšlīmeņiem var vairs nebūt vienādi.

EPR spektru sīkstruktūru nosaka paraugā ap paramagnētisko centru pastāvošs iekšējais elektriskais lauks, kuru rada pozitīvu un negatīvu lādiņu savstarpējā nekompensēšanās. Ja šī lauka simetrija ir augsta, tad saka, ka elektriskais lauks ir „kubisks". Kubiskajā laukā attālumi starp spinu apakšlīmeņiem paliek vienādi un tiks novērota tikai viena līnija. Nekubiskos laukos magnētiskais lauks sašķel nesakrītošos spinu līmeņus, kas noved pie vairāku līniju parādīšanos EPR spektros [1].

2.5. EPR spektru hipersīkstruktūra

Daudziem paramagnētisko jonu vai to kaimiņu jonu kodoliem ir spins, tiem piemīt impulsa moments un, pateicoties tam, ka šādiem kodoliem piemīt lādiņš, tiem piemīt magnētiskais moments. Nesapārotā elektrona magnētiskā momenta mijiedarbība ar kodola magnētisko momentu izraisa papildus elektrona spinu līmeņu vāju sašķelšanos, kas parādās EPR spektros kā hipersīkstruktūra (HFS).

Magnētisko kodolu klābūtnē, spinu līmeņu sašķelšanās notiek ne tikai ārējā magnētiskajā laukā, bet arī vājos papildlaukos, kurus veido orientēti kodoli. Priekš kodola ar spinu $I = \frac{1}{2}$ ir iespējamas divas orientācijas: ārējā magnētiskā lauka virzienā ($M_r = +\frac{1}{2}$) un pretējā virzienā ($M_r = -\frac{1}{2}$). Abas orientācijas elektrona atrašanās vietā rada papildus magnētisko lauku. Nesapārotais elektrons atradīsies laukā $B + \Delta B_{kod}$ vai $B - \Delta B_{kod}$, līdz ar to izmainīsies arī rezonanses nosacījums:

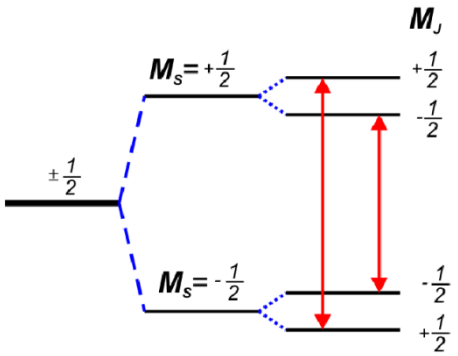
$$h\nu = g\beta(B \pm \Delta B_{kod}) \qquad (14)$$

Spinu līmeņi, kas tika sašķelti ar kristālisku lauku, mijiedarbojoties ar magnētisko kodolu, kura spins ir I, tad, kad nav uzlikts ārējais magnētiskais lauks, sašķelas hipersīkstruktūras līmeņos, kurus raksturo diviem kvantu skaitļiem M_S un M_I (skatīt 2.3.att.). Rezonanses nosacījumu var uzrakstīt:

$$h\nu = g\beta B + \quad AM_I, \qquad (15)$$

kur A – hipersīkstruktūras konstante:

$$A = \frac{g\beta\Delta B}{M_S} \qquad (16)$$



2.3.att. Enerģijas līmeņu shēma sistēmai ar $M_s = \pm \frac{1}{2}$ un $M_I = \pm \frac{1}{2}$.

3. LITERATŪRAS APSKATS

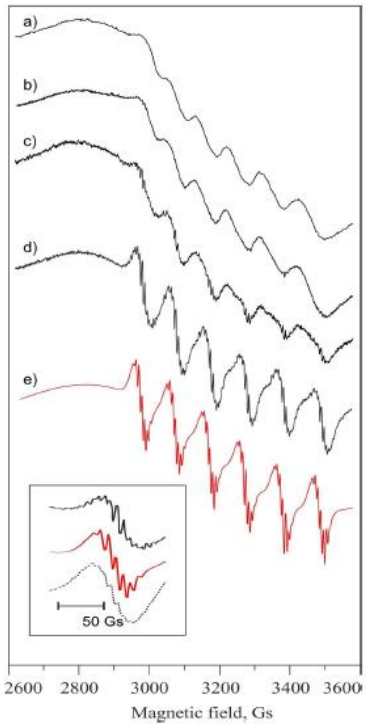
3.1. EPR pētījumi stiklu keramikās, izmantojot Mn^{2+} jonu

Kristaliskā daba vielai nosaka lielu daļu no optiskām īpašībām materiālā, tāpēc ir ļoti svarīgi pētīt kristalizācijas procesus materiālos. Ir publicēti daudzi raksti par to, kā retzemju metāla piemaisījuma joni ietekmē un maina optiskās īpašības materiālos, bet šie pētījumi nedod informāciju par piemaisījuma jona apkārtni un to, kā tas ir lokalizējies materiāla. EPR metode dod informāciju par paramagnētiskās zondes lokālo struktūru un blakus esošiem kaimiņiem.

Kā paramagnētisko zondi bieži izmanto Mn^{2+} jonu.

Darbā [4] ir pētīts kā Mn^{2+} jons iebūvējas CaF_2 satourošās stikla keramikās. Attēlā 3.1. var redzēt, ka stiklā ir izšķiramas 6 līnijas, bet keramikās, kas karsētas virs 750°C izšķirama sīkāka līniju struktūra. Sašķelšanos rada superhipersīkstruktūras mijiedarbība ar blakusesošajiem fluora kodoliem. Līniju skaits liecina par apkārtesošo kodolu skaitu

3.1.attēla ir redzams EPR spektrs Mn^{2+} jonam oksifluorīda stikla keramikās, kas satur CaF_2 a) neapstrādātajā stiklā, termiski apstrādātajos stiklos pie b) 750°C, c) 800°C, d) 850°C, e) teorētiski aprēķinātajā spektrā.

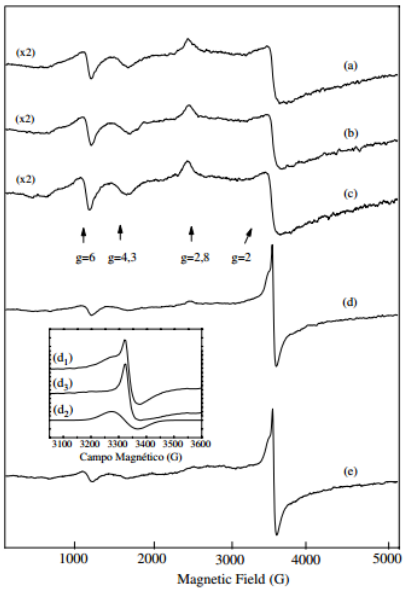


3.1.att. EPR spektrs Mn^{2+} jonam CaF_2 saturošās stikla keramikās.

Tādā veidā oksifluorīda stikla keramikās ar EPR metodi ir iespējams noteikt, ka Mn^{2+} jons kristalizējoties ieņem Ca^{2+} vietu.

3.2. EPR pētījumi stiklu keramikās, izmantojot Gd^{3+} jonu

Attēlā 3.2. no raksta [5] ir attēloti EPR spektri $45.21InF_3$–$18.26ZnF_2$–$14.6BaF_2$–$18.26SrF_2$–1.82GaF2–1.82NaF (IZBSGN) stiklam ar Gd^{3+} piejaukuma jonu. Attēlā ir redzami termiski apstrādātie stikli pie a) istabas temperatūras, b) 300°C, c) 350°C, d) 400°C, e)450°C



3.2.att. EPR spektrs IZBSGN:Gd^{3+} stiklam.

Attēlā ir redzamas labi izteiktas trīs rezonanses ap $g \approx 2{,}0$; 2,8 un 6,0. Rezonanse, kas atbilst $g \approx 2$, ir raksturīga Gd^{3+} jona kubiskā simetrijā. Ir labi redzams, ka karsēšanas temperatūras palielināšana, palielina intenstitāti šajā līnijā. Tas nozīmē, ka arvien vairāk Gd^{3+} kristalizējas ar kubisku simetriju. Rezonanse pie $g \approx 2{,}8$ un $g \approx 6{,}0$ ir skaidrotas ar stiklā esošo kristalisko lauku [6-8].

EPR spektrus paramagnētiskam jonam apraksta, izmantojot spina-Hamiltoniāni (1).

Elektronu Zēmana mijiedarbību aprēķina, izmantojot sakarību (2), kur g tenzors Gd^{3+} jonam ir gandrīz izotropisks, jo tā pamatstāvoklis ir orbitālais S-stāvoklis ar sfērisku viļņa funkciju.

Sīkstruktūras termiem ir tādas pašas simetrijas īpašības kā elektriskam potenciālam kristālā paramagnētiskā jona vietā. Sīkstruktūras termi gadolīnija jonam ar kubisku struktūru tiek aprakstīti šādi:

$$H_{FS} = \frac{b_4}{60}\ O_4^0 + 5O_4^4\ + \frac{b_6}{1260}\ O_6^0 - 21O_6^4\ , \tag{17}$$

kur O_m^l - Stīvensa operatori.

Sīkstruktūras parametrus b_l^m var izteikt viļņu skaitļa vienībās (cm^{-1}), frekvences vienībās (GHz, MHz) un magnētiskā lauka vienībās (T, Gs):

$$b_l^m\ GHz\ = 10^{-3} b_l^m\ MHz\ = 29{,}97925 b_l^m (cm^{-1}) \tag{18}$$

$$b_l^m\ GHz\ = 13{,}996 g b_l^m\ T\ = 13{,}996 \cdot 10^{-4} g b_l^m (Gs) \tag{19}$$

Hipersīkstruktūra gadolīnijam EPR spektros parasti nav novērojama, jo līnijas platums ir lielāks par hipersīkstruktūras sašķelšanos. Hipersīkstruktūras mijiedarbība sašķel katru sīkstruktūras līniju vairākās komponentēs un tiek aprēķināta ar (4) sakarību.

Spin-Hamiltoniāna parametri mainās atkarībā no simetrijas, tāpēc ir jāapskata katru simetriju atsevišķi.

Spina-Hamiltoniānis Gd^{3+} jonam kristālā ar kubisku simetriju izskatās veidā:

$$H_{cubic} = \beta S g B + \frac{1}{60} b_4\ \ O_4^0 + 5O_4^4\ \ + \frac{1}{1260} b_6\ \ O_6^0 - 21O_6^4\ \ + SAI, \tag{20}$$

kur pirmais saskaitāmais atbilst elektronu Zēmana mijiedarbībai, otrais un trešais saskaitamie atbilst sīkstruktūras mijiedarbībai un pēdējais – hipersīkstruktūras mijiedarbībai.

Spin-Hamiltoniāns Gd^{3+} jonam kristālā ar heksagonālu simetriju izskatās veidā:

$$H_{tetra} = \beta S g B + \frac{1}{3} b_2^0 O_2^0 + \frac{1}{60} b_4^0 O_4^0 + \frac{1}{1260} b_6^0 O_6^0 + \frac{1}{1260} b_6^4 O_6^4 + SAI \tag{21}$$

Spina-Hamiltoniāns Gd^{3+} jonam kristālā ar tetragonālu simetriju izskatās veidā:

$$H_{tetra} = \beta S g B + \frac{1}{3} b_2^0 O_2^0 + \frac{1}{60} b_4^0 O_4^0 + \frac{1}{1260} b_6^0 O_6^0 + \frac{1}{60} b_4^4 O_4^4 + \frac{1}{1260} b_6^4 O_6^4 + SAI \tag{22}$$

Spin-Hamiltoniāns Gd^{3+} jonam kristālā ar trigonālu simetriju izskatās veidā:

$$H_{tetra} = \beta S g B + \frac{1}{3} b_2^0 O_2^0 + \frac{1}{60} b_4^0 O_4^0 + \frac{1}{1260} b_6^0 O_6^0 + \frac{1}{3} b_4^3 O_4^3 + \frac{1}{36} b_6^3 O_6^3 + \frac{1}{1260} b_6^4 O_6^4 + SAI \tag{23}$$

Var redzēt, ka, pazeminoties simetrijai, paramagnētiska centra aprakstam ir jaizmanto vairāk parametru [9].

4. METODIKA

4.1. Paraugu sagatovašana

Darbā pētītie paraugi ir stikla keramikas, kas sastāv no SiO_2 (45,86%), Al_2O_3 (20,38%), $CaCO_3$ (8,15%), CaF_2 (25,48%), Gd_2O_3 (0,1%), un pulveri, kas sastāv no CaF_2 (99,9%), Gd_2O_3 (0,1%). Spektru kalibrēšanai tiek izmantots difenilpikrilhidrazils (DPPH) ar precīzi zināmu $g = 2{,}0036$.

Vispirms, lai izveidotu stikla keramikas, nepieciešams pareizi izvēlēties parauga sastāvdaļu masas – es nosvēru 5 g SiO_2 un, zinot procentuālo attiecību starp visām parauga sastāvdaļām, aprēķināju pārējo komponenšu masas:

$$m\ \mathrm{Al_2O_3} = \frac{20{,}38\%}{45{,}86\%} n\ \mathrm{SiO_2}\ M\ \mathrm{Al_2O_3} = \frac{20{,}38\%}{45{,}86\%} \frac{m\ \mathrm{SiO_2}}{M\ \mathrm{SiO_2}} M\ \mathrm{Al_2O_3}$$
$$= \frac{20{,}38\%}{45{,}86\%} \frac{5}{28 + 16 \cdot 2}\ 27 \cdot 2 + 16 \cdot 3 = 3{,}78\ g$$

$$m\ \mathrm{CaCO_3} = \frac{8{,}15\%}{45{,}86\%} n\ \mathrm{SiO_2}\ M\ \mathrm{CaCO_3} = \frac{8{,}15\%}{45{,}86\%} \frac{m\ \mathrm{SiO_2}}{M\ \mathrm{SiO_2}} M\ \mathrm{CaCO_3}$$
$$= \frac{8{,}15\%}{45{,}86\%} \frac{5}{28 + 16 \cdot 2}\ 40 + 12 + 16 \cdot 3 = 1{,}48\ g$$

$$m\ \mathrm{CaF_2} = \frac{25{,}48\%}{45{,}86\%} n\ \mathrm{SiO_2}\ M\ \mathrm{CaF_2} = \frac{25{,}48\%}{45{,}86\%} \frac{m\ \mathrm{SiO_2}}{M\ \mathrm{SiO_2}} M\ \mathrm{CaF_2}$$
$$= \frac{25{,}48\%}{45{,}86\%} \frac{5}{28 + 16 \cdot 2}\ 40 + 19 \cdot 2 = 3{,}61\ g$$

$$m\ \mathrm{Gd_2O_3} = \frac{0{,}1\%}{45{,}86\%} n\ \mathrm{SiO_2}\ M\ \mathrm{Gd_2O_3} = \frac{0{,}1\%}{45{,}86\%} \frac{m\ \mathrm{SiO_2}}{M\ \mathrm{SiO_2}} M\ \mathrm{Gd_2O_3}$$
$$= \frac{0{,}1\%}{45{,}86\%} \frac{5}{28 + 16 \cdot 2}\ 157 \cdot 2 + 16 \cdot 3 = 0{,}07\ g$$

Lai iegūtu keramikas, vispirms, ir nepieciešams izveidot stiklus. Tos izgatavo, karsējot komponenšu maisījumu pie 1450°C. Kad stikli ir iegūti, tos karsē krāsnī vienu stundu pie 600°C, 650°C, 700°C, 750°C, 800°C temperatūrām.

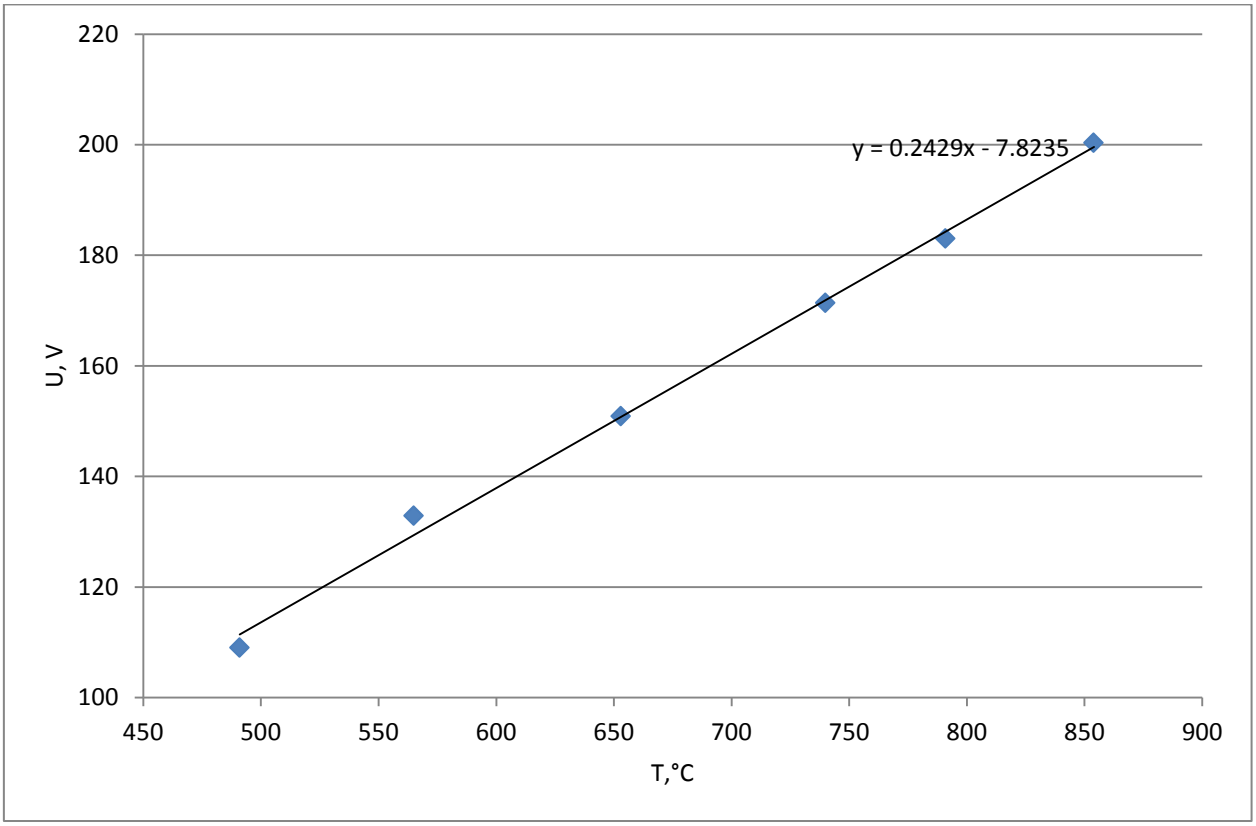
Lai sintezētu CaF_2 pulveri ar 0,1% Gd^{3+}, pirmkārt, bija nepieciešams pareizi izvēlēties paraugu sastāvdaļas – es izvēlējos 5 g CaF_2 un, zinot procentuālo attiecību, aprēķināju nepieciešamo masu Gd_2O_3:

$$m\ \mathrm{Gd_2O_3} = \frac{0{,}1\%}{99{,}9\%} n\ \mathrm{CaF_2}\ M\ \mathrm{Gd_2O_3} = \frac{0{,}1\%}{99{,}9\%} \frac{m\ \mathrm{CaF_2}}{M\ \mathrm{CaF_2}} M\ \mathrm{Gd_2O_3}$$

$$= \frac{0{,}1\%}{99{,}9\%} \frac{5}{40 + 19 \cdot 2}\ 157 \cdot 2 + 16 \cdot 3 = 0{,}02\ g$$

Nākošajā solī komponentes tika samaisītas, izmantojot hloroformu, jo Gd_2O_3 masa bija ļoti maza, lai tas varētu vienmērīgi sakoncentrēties visā paraugā un hloroforms nodrošināja efektīvāku maisīšanu. Maisīšana notika apmēram 15 minūtes, bija nepieciešams, lai viss hloroforms iztvaikotu. Paraugus karsēja krāsnī 5 stundas attiecīgi pie 900°C, 975°C, 1050°C un 1200°C temperatūrām.

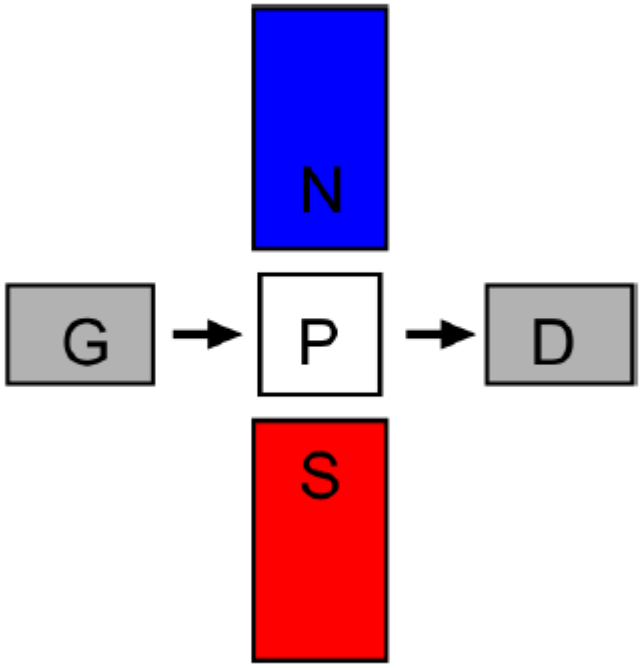
Tā kā krāsnī nebija iespējas mērīt temperatūru tiešā veidā, tika izmantots termopāris. Darba izstrādes laikā paraugu karsēšanas krāsnij tika uzņemta graduācijas līkne, kas ir redzama 4.1.attēlā.



4.1.att. Sprieguma atkarība no temperatūras krāsnij, kas izmantota paraugu karsēšanai.

4.2. EPR mērīšanas medotika

Vienkārša EPR eksperimenta shēma ir attēlota 4.2. attēlā, kura sastāv no četrām pamatdaļām. EPR iekārtai jābūt elektromagnētam ar poliem, kuri attēlā ir redzami kā N un S. Šis elektromagnēts rada spēcīgu magnētisko lauku, kas sašķel spinu apakšlīmeņus mūsu paraugā (apzīmēts ar P). Uz paraugu tiek koncentrēts mikroviļņu diapazona starojums, kas ierosina pārejas starp Zēmana apakšlīmeņiem. Ar D attēlā apzīmēts ir detektors, kas mēra paraugam cauri izgājušā starojuma intensitāti. Tādā veidā uzņem EPR spektru – intensitāti, ko saņem detektors, atkarībā no magnētiskā lauka indukcijas.

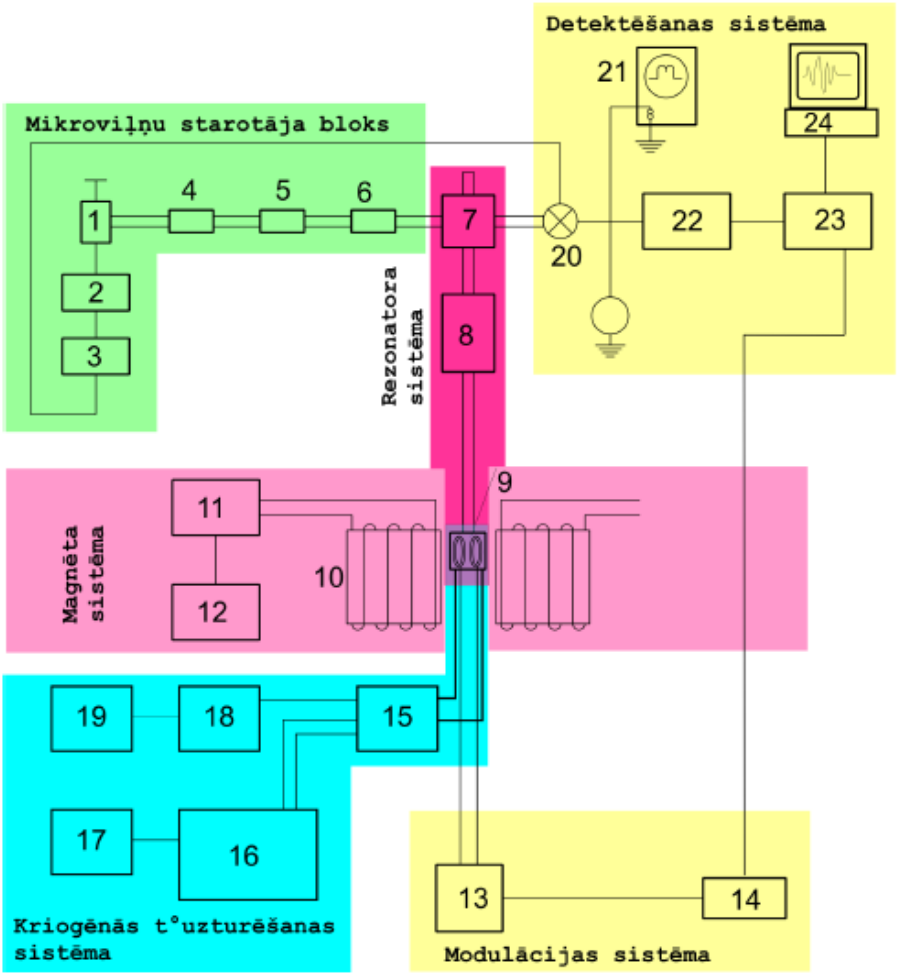


4.2.att. Vienkārša EPR eksperimenta shēma

Iekārtas ar tādām shēmām praktiski nerealizē, jo strādājot ar tādu EPR iekārtu mēs saskartos ar sliktu jutību – varētu detektēt defektus koncenctrācijā no $10^{20}\ cm^{-3}$. Līdz ar to ir nepieciešams modificēt iekārtu, lai varētu strādāt ar salīdzinoši mazāku paramagnētisko centru koncentrāciju. Standarta EPR blokshēma ir redzama 4.3. attēlā.

Šāda iekārta sastāv no 24 sastāvdaļām, kuras ir secīgi numurētas attēlā. Attēlotājā shēmā 1 ir klistrons, kurš atrodas mikroviļņu starotāja blokā un pēc būtības ir elektronlampa, kura ģenerē mikroviļņu diapazona starojumu; 2 – klistrona barošanas bloks, kurš baro elektronlampu; 3 – automātiska frekvences regulēšanas sistēma, ar kuras palīdzību ir viegli uzstādīt nepieciešamās frekvences vērtības; 4 – ventilis; 5 – viļņmērs; 6 – vājinātājs; 7 –

cirkulators, kurš sadala starojumu pa vairākiem kanāliem; 8 – viļņvada un rezonatora sistēma (klistronam ir stingri monohromatiska gaisma, tāpēc nav nepieciešami monohromatori, bet ir vajadzīgi viļņvadi un rezonators, kurā ievieto paraugu); 9 – rezonators ar spolēm, kuras ir nepieciešams magnētiskā lauka modulēšanai; 10 – elektromagnēts; 11 – magnēta barošanas bloks; 12 – magnētiskā lauka skanēšanas bloks; 13 – pastiprinātājs; 14 – augstfrekvenču ģenerators; 15 – kvarca caurulīšu sistēma; 16 – termoregulators; 17 – djuārs; 18 – temperatūras devējs; 19 – temperatūras indikators; 20 – kristālisks detektors; 21 – oscilogrāfs; 22 – signāla pastiprinātājs; 23 – signāla detektors; 24 – spektra reģistrēšanas iekārta.



4.3.att. Standarta EPR blokshēma

Paraugs tiek ievietots rezonatorā, kurā krīt mikroviļņu diapazona starojums no ģeneratora. Rezultātā veidojas elektromagnētiskie stāvviļņi. Var izvēlēties tādu attālumu no ģeneratora līdz rezonatoram, ka stāvvilnim $E_\nu = 0$ un B_ν – maksimālais. Pie tam ģenerators un elektromagnēts ir novietoti tā, lai elektromagnēta magnētiskā lauka indukcijas vektors būtu perpendikulāra B_ν, kas efektīvāk ierosina pārejas atomā.

Ir jāatzīmē, ka EPR spektroskopijā reģistrē absorbcijas līnijas pirmos atvasinājumus, nevis vienkārši absorbciju, jo sarežģītos spektros struktūra ir daudz labāk redzama [10]. To panāk ar magnētiskā lauka modulēšanu rezonatorā. Rezonanses nosacījumam atbilst nulles līnijas krustpunkts un līnijas platums nosakāms starp atvasinājuma līknes pārliekuma punktiem. Līniju skaits spektrā vienāds ar atvasinājuma līknes maksimumiem vai minimumiem.

Mērījumi veikti $77\,K$ temperatūrā, lai panāktu zemākā spina apakšlīmeņa lielāku apdzīvotību. Šādu temperatūru nodrošināja šķidrā slāpekļa vārīšanās djuārā, kurā bija ievietos paraugs.

Darbā tiek izmantots RE-06 sērijas EPR spektrometrs. Klistrona frekvence ir $9{,}10 \pm 0{,}10\,GHz$ un magnētiskais lauks elektromagnētam mainās robežās no 0 līdz $0{,}7\,T$.

4.3. Spektru modelēšana

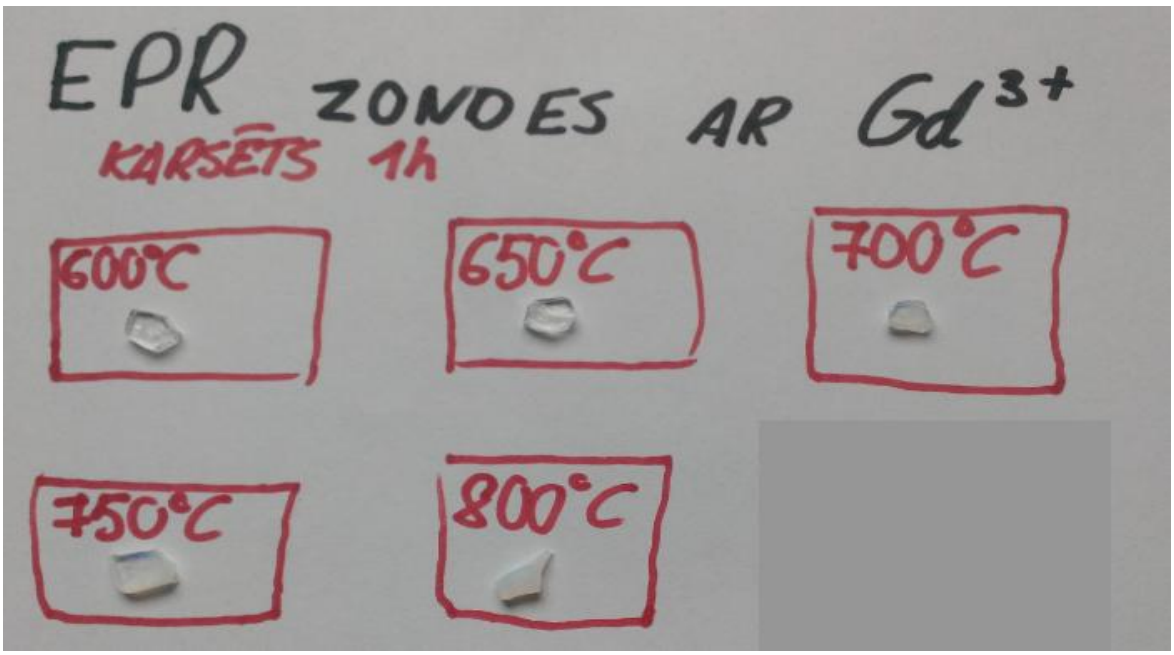
Lai iegūtu lietderīgu informāciju no EPR spektra, ir nepieciešams spektru modelēt. Modelējot spektru, mēs varam uzzināt spektru raksturojošus parametrus. Šajā darbā spektrs tika modelēts ar programmu „EasySpin" [11], kas ir Matlab bāzēta programma un specializēta tieši EPR spektru modelēšanai.

EasySpin programmā tika uzdoti tikai Zēmana un sīkstruktūras mijiedarbības locekļi, jo pārējie locekļi spektru kopumā neietekmēja. Spektra konstruēšanai ar šo programmu tiek uzdoti vairāki parametri. Pirmkārt, tas ir sistēmas spins, kurš modelēšanā netika mainīts, jo Gd^{3+} ir $4f^7$ ārējās čaulas elektronu konfigurācija, kura nosaka sistēmas spina vērtību $7/2$, tāpēc programmā tas tika definēts kā konstants lielums. Otrais parametrs, kurš tika izmantots spektra konstruēšanai, bija spektroskopiskās sašķelšanas faktors g. Trešais parametrs bija līnijas platums. Spektra sīkstruktūras modelēšanai tika izmantoti B_4 un B_6 parametri. Papildus tika uzdoti eksperimentā izmantotā mikrviļņu starojuma frekvence un magnētiskā lauka intervāls, kurā novēroja spektru. Programmas kodu spektra modelēšanai skatīt pielikumā 1.

5. REZULTĀTI

5.1. Sintezētie paraugi

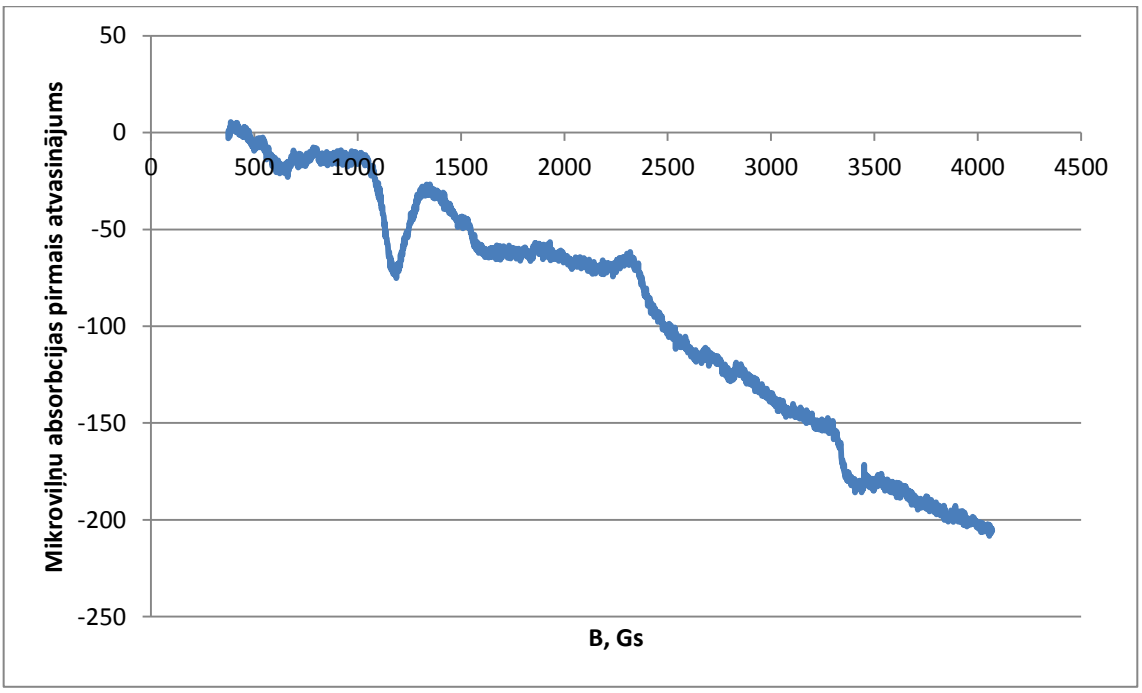
Iegūtās stikla keramikas, kas karsētas pie dažādām tempeartūram, var redzēt 5.1. attēlā. Attēlā ir labi redzams, ka, palielinot karsēšanas temperatūru, paraugs kļūst arvien necaurspīdīgāks, kas varētu būt skaidrojams ar to, ka pie augstākām temperatūrām Gd^{3+} jonam ir lielāka varbūtība lokalizēties CaF_2 struktūrā.



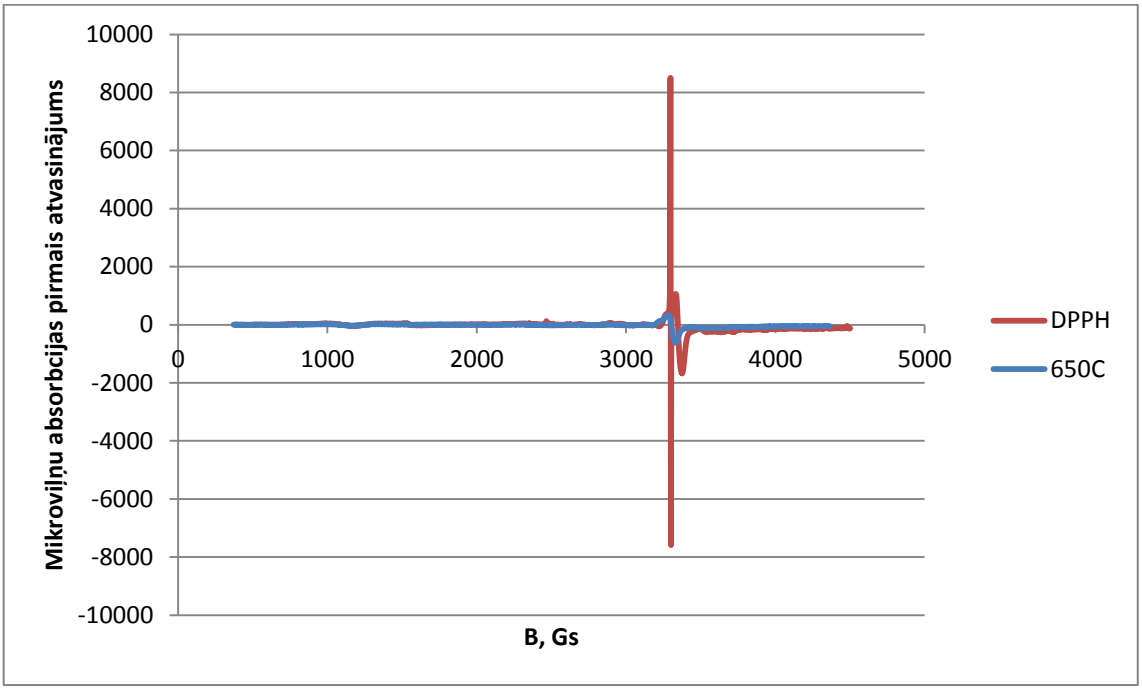
5.1.att. Stikla keramikas, kas karsētas pie 600°C, 650°C, 700°C, 750°C un 800°C

5.2. EPR spektri

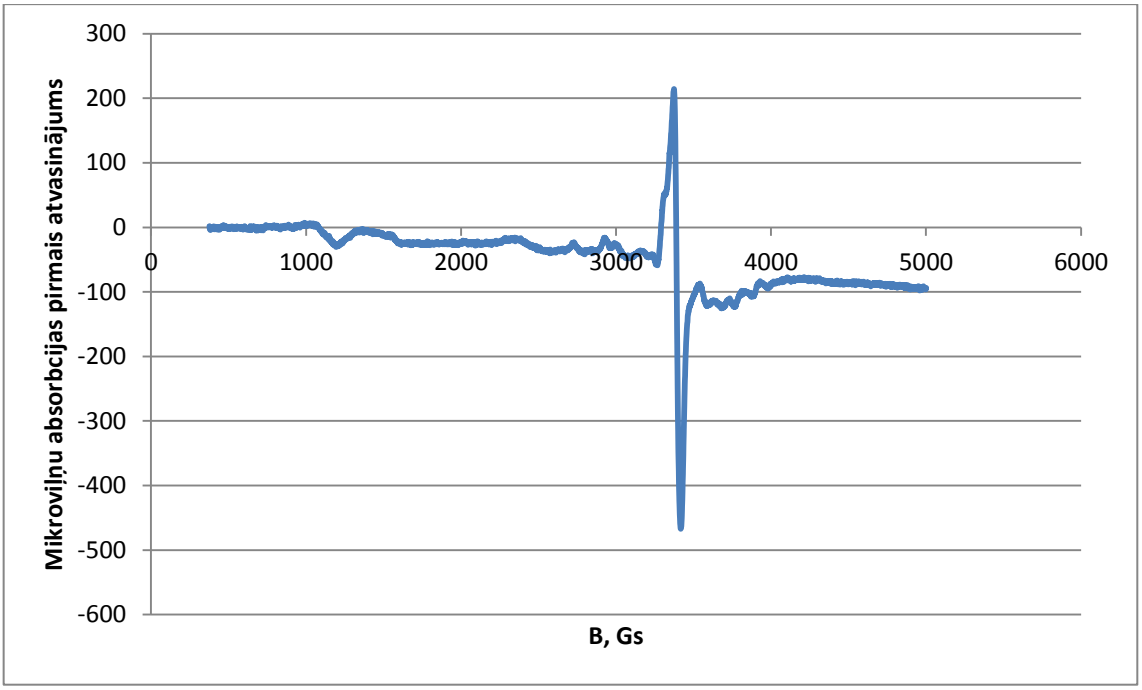
Eksperimentā tika uzņemti EPR spektri stikla keramikām, kuras bija karsētas pie 600°C (skatīt 5.2.att.), 650°C (skatīt 5.3.att.), 700°C (skatīt 5.4.att.), 750°C (skatīt 5.5.att.) un 800°C (skatīt 5.6.att.). Spektrs var būt nobīdīts dažādu eksperimentālu iemeslu dēļ, tāpēc kalibrācijai izmanto DPPH – vielu, kurai ir precīzi zināma $g = 2{,}0036$ [12]. Katram paraugam spektrs tika mērīts vairākas reizes, spektri tika summēti un iegūta vidējā līkne. 4.3. attēlā pievienots arī DPPH EPR spektrs



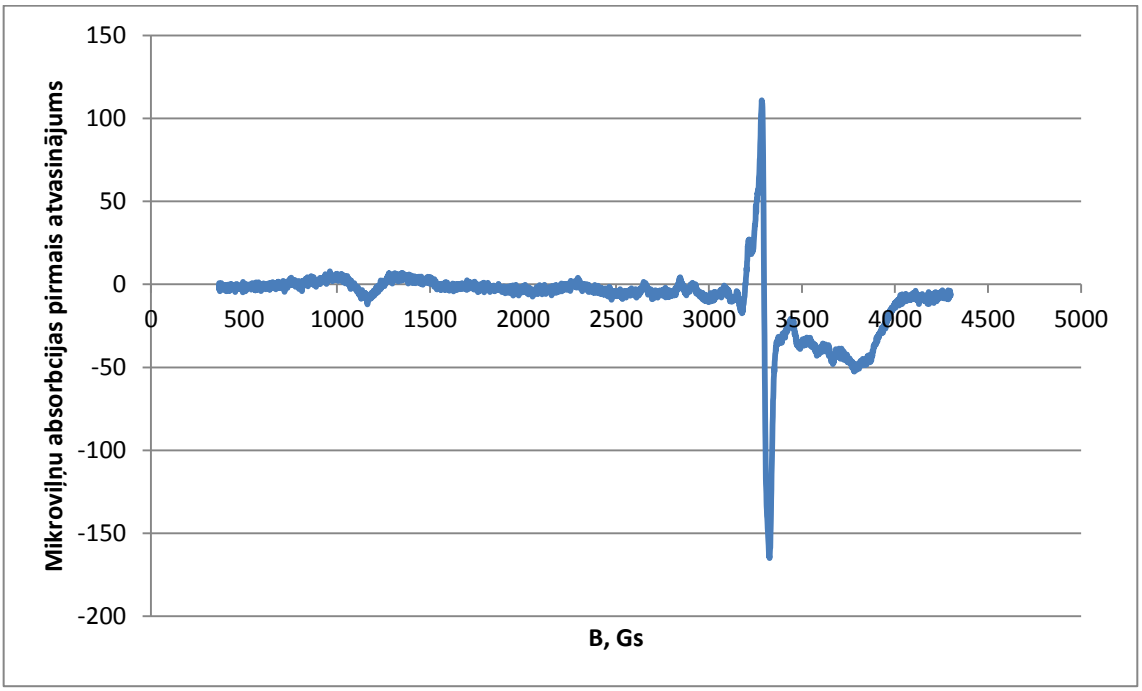
5.2.att. EPR spektrs stikla keramikai ar Gd^{3+}, kas karsēta pie 600°C



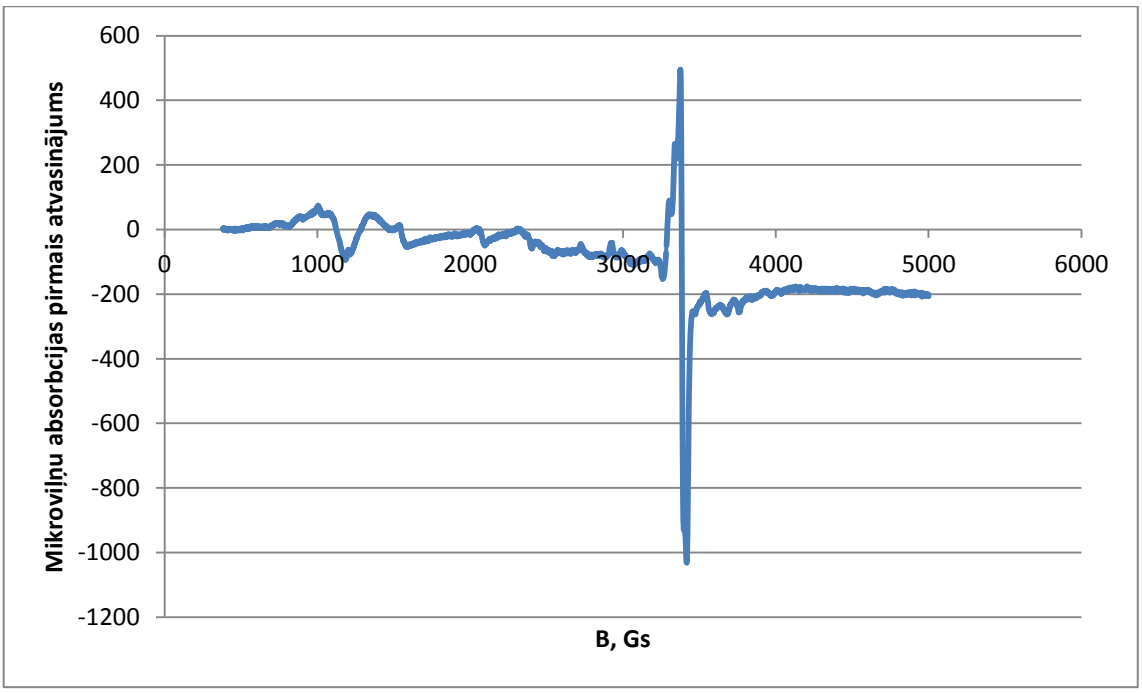
5.3.att. EPR spektrs stikla keramikai ar Gd^{3+}, kas karsēta pie 650°C



5.4.att. EPR spektrs stikla keramikai ar Gd^{3+}, kas karsēta pie 700°C

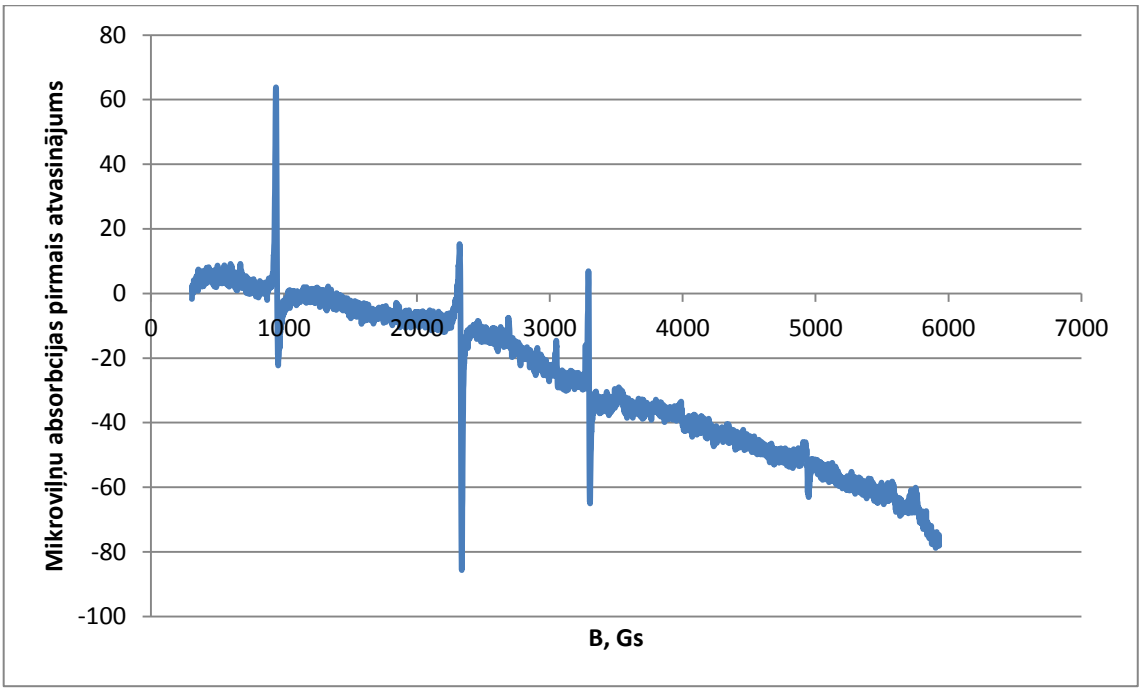


5.5.att. EPR spektrs stikla keramikai ar Gd^{3+}, kas karsēta pie 750°C

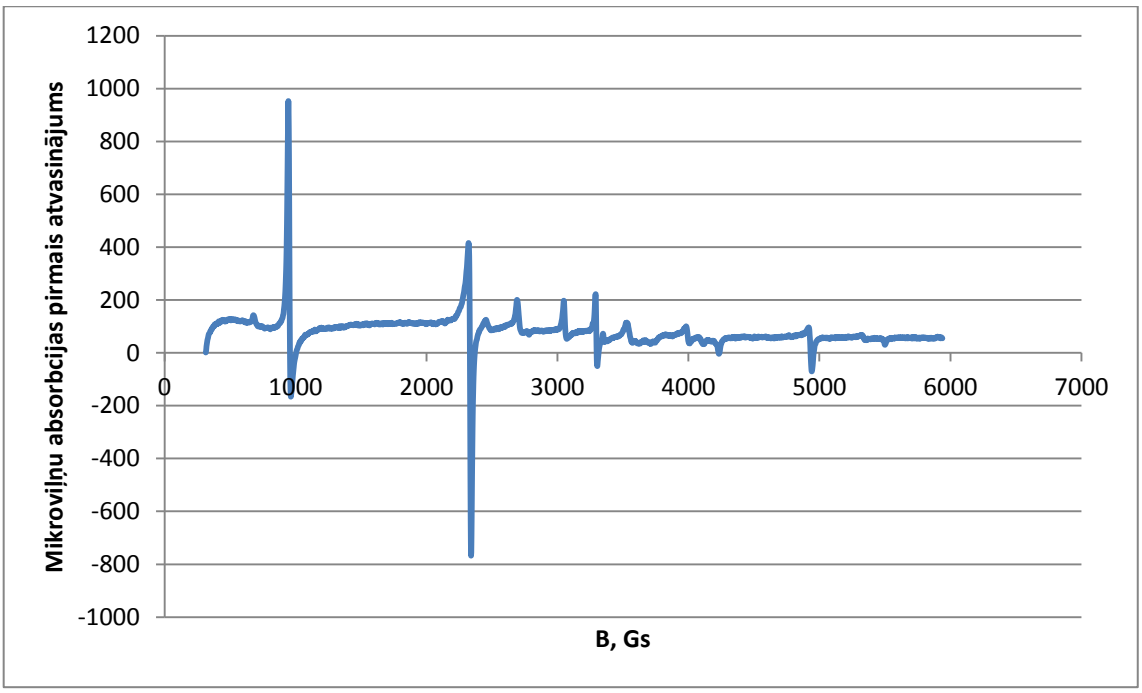


5.6.att. EPR spektrs stikla keramikai ar Gd^{3+}, kas karsēta pie 800°C

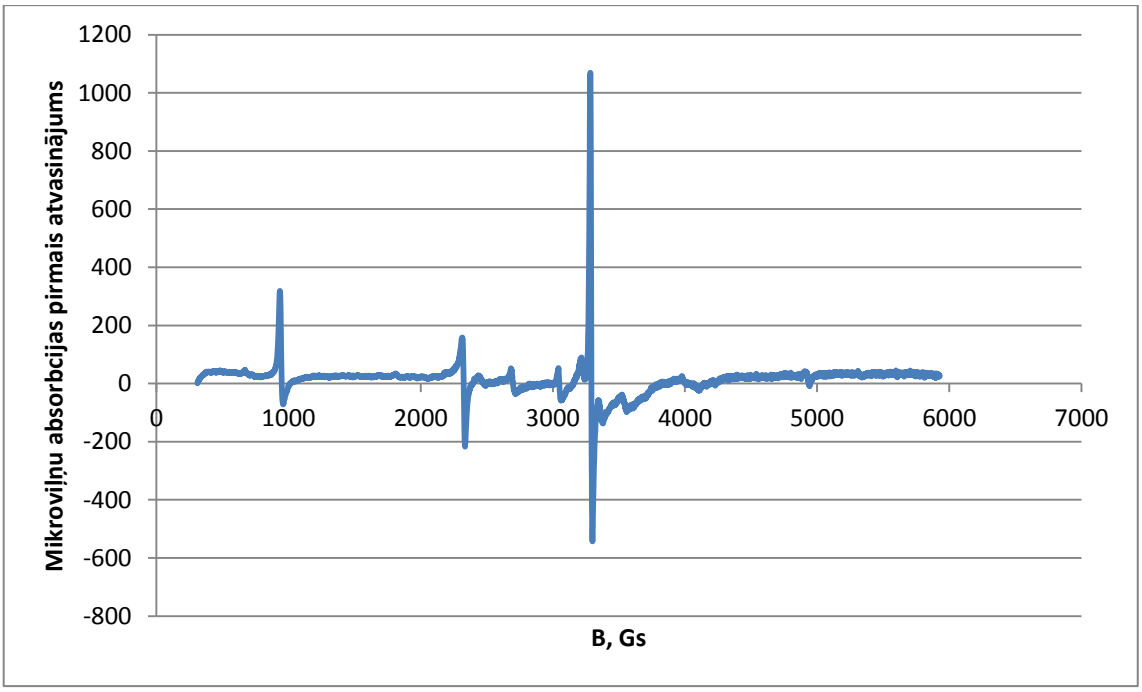
EPR spektri tika mērīti CaF_2:Gd^{3+} pulveriem, kuri karsēti pie 900°C (skatīt 5.7.att.), 975°C (skatīt 5.8.att.), 1050°C (skatīt 5.9.att.) un 1200°C (skatīt 5.10.att.).



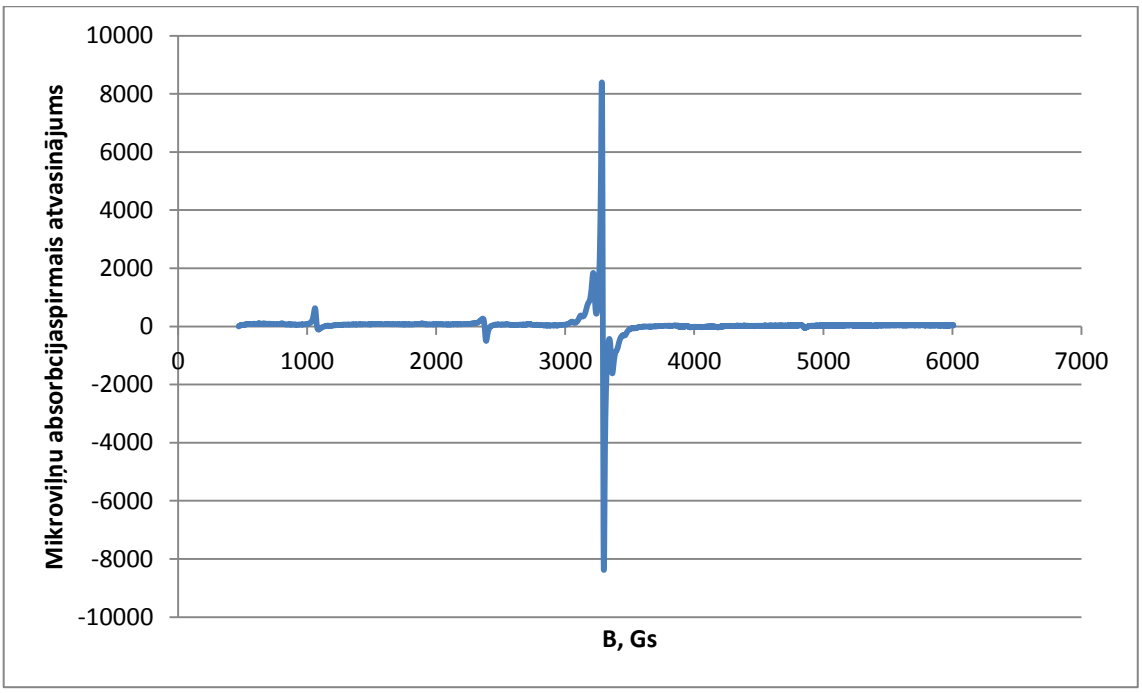
5.7.att. EPR spektrs CaF_2 pulverim ar Gd^{3+}, kas karsēts pie 900°C



5.8.att. EPR spektrs CaF_2 pulverim ar Gd^{3+}, kas karsēts pie 975°C



5.9.att. EPR spektrs CaF_2 pulverim ar Gd^{3+}, kas karsēts pie 1050°C



5.10.att. EPR spektrs CaF_2 pulverim ar Gd^{3+}, kas karsēts pie 1200°C

6. DISKUSIJA

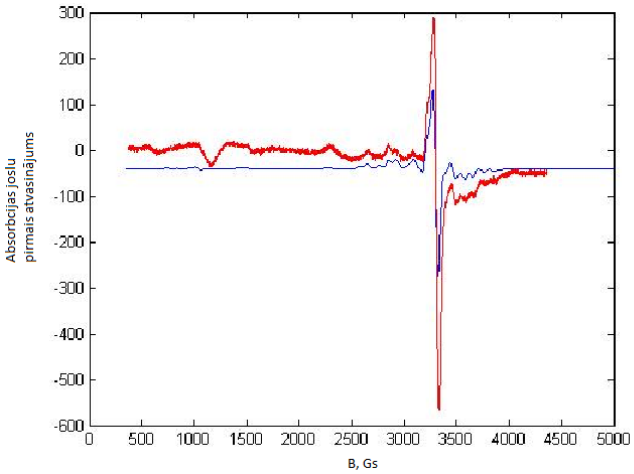
6.1. Spektru analīze

Visos stikla keramiku spektros (izņemot tam, kurš bija karsēts pie 600°C) ir novērojama liela rezonanse pie $B \approx 3300\ Gs$. No sakarības (13) izriet, ka šo spektru absorbcijas rezonanse notiek pie $g \approx 2$, kas ir raksturīgs Gd^{3+} jonam kubiskā struktūrā. Var secināt, ka pie 600°C Gd^{3+} vēl nesāk kristalizēties paraugā un visu paraugu var uzskatīt par stiklu. Pie 650°C jau tiek novērota raksturīga rezonanse, no kurienes tiek secināts, ka 650°C ir aptuvenā robeža, pie kuras notiek kristalizācijas process mūsu stikla keramikās ar Gd^{3+} piejaukuma jonu. Tā kā paraugu, kas karsēts pie 600°C, mēs varam uzskatīt par nekristālisko stiklu, to var izmantot salīdzināšanai ar citiem paraugiem, lai secinātu, kuras līnijas ir raksturīgas stikla dabai, kuras – Gd^{3+} kristaliskai fāzei. Visos paraugos (tai skaitā arī paraugam, karsētam pie 600°C) ir novērotas līnijas pie $\approx 1200\ Gs$ un $\approx 2300\ Gs$, no kurienes var secināt, ka šīs līnijas ir raksturīgas tiklam. Pie augstākām karsēšanas temperatūrām parādās raksturīgā rezonanses līnija kā arī papildus sīkstruktūras mijiedarbības līnijas. Pie 650°C un 700°C regionā $g \approx 2$ ir novērojama viena izteikta absorbcijas līnija. Pie 750°C apgabalā $g \approx 2$ tiek novērotas divas līnijas, pie 800°C – 3 līnijas. Tas mums ļauj secināt, ka Gd^{3+} piejaukumu joniem ir lielāka tendence kristalizēties pie augstākām stiklu keramiku karsēšanas temperatūrām.

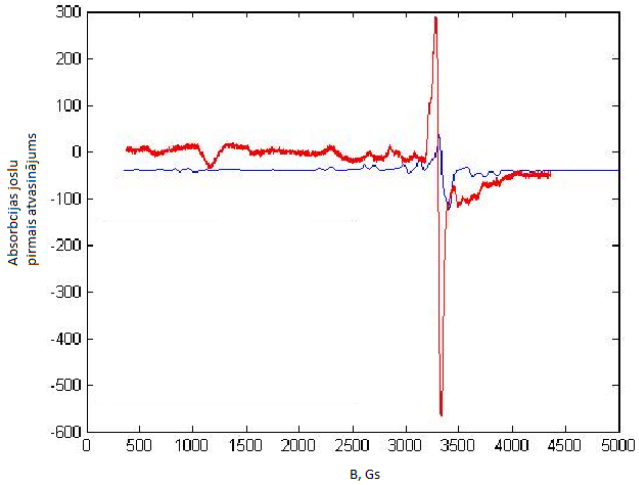
Pulveros ir redzamas 3 labi izteiktas līnijas attiecīgi pie aptuveni $1000\ Gs, 2300\ Gs$ un $3300\ Gs$. Pulverī, kas bija karsēts pie 900°C, ir labi redzams, ka līniju intensitāte attiecībā pret troksni ir salīdzinoši neliela, kas noved pie domas, ka Gd^{3+} joni nav pilnībā iebūvējušies CaF_2 struktūrā. Palielinot karsēšanas temperatūru, atbilstoši palielinās līniju intensitāte, kas ļauj mums secināt, ka notiek Gd^{3+} kristalizācija. Pie 975°C karsētam pulverim ir redzams, ka līnijas intensitāte, kas atbilst aptuveni $3300\ Gs$ magnētiskam laukam, ir mazāka par pārējo divu līniju intensitātēm. Jau bija pieminēts, ka šī līnija ir raksturīga kubiskai struktūrai, līdz ar to var droši secināt, ka pie šīs temperatūras karsētā pulverī kubiskā struktūra nav dominējošā, izteiktākas ir divas pārējās līnijas, kuras atbilst trigonālai un tetragonālai struktūrai [14]. Pie 1050°C novērojama otrāda situācija – līnija, kura atbilst kubiskai struktūrai, ir daudz intensīvāka par pārējām. Tas nozīmē, ka lielākā daļa no Gd^{3+} jonu kristalizēsies kubiskajā struktūrā, tomēr pastāvēs arī trigonālā un tetragonālā struktūra. Pulverim, kas karsēts pie 1200°C, kubiskai struktūrai atbilstošā līnija ir ievērojami intensīvāka par pārējām līnijām, turklāt parādās vēl viena līnija blakus, kura arī ir raksturīga kubiskai struktūrai. Šis fakts liecina, ka pie 1200°C karsētam pulverim Gd^{3+} kristalizējas kubiskajā struktūrā.

6.2. Spektru modelēšana

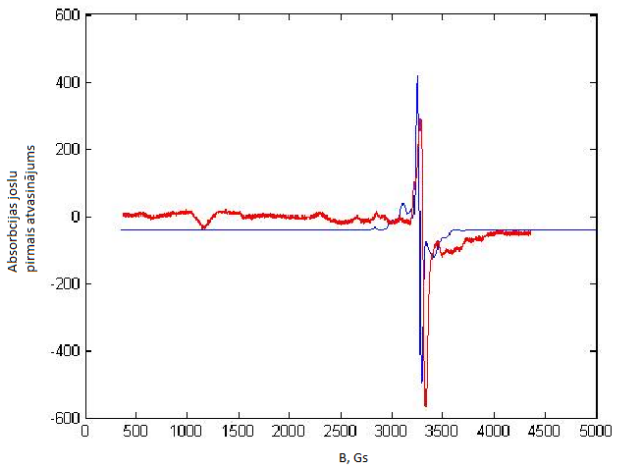
Modelējot EPR spektrus ar EasySpin programmu, tika iegūti sīkstruktūras parametri B_4^4 un B_4^0. Salīdzinājumam ir uzzīmēti spektri ar optimālām parametru vērtībām (skatīt 6.1.att.), ar lielākām vērtībām (skatīt 6.2.att.) un mazākām vērtībām (skatīt 6.3.att.). Jāatzīmē, ka modelējot ar B_4^4 un B_4^0 parametriem, vajadzēja ievērot, lai parametru attiecība būtu 5, jo tas nodrošina kubisku struktūru.



6.1.att. EPR spektrs ar $\boldsymbol{B_4^4 = 11,55\ MHz}$ un $\boldsymbol{B_4^0 = 2,31\ MHz}$ (sarkanā līkne – eksperementālais 750°C oksifluorīdu stikla keramikas spektrs, zilā līkne – teorētiski uzmodelētais spektrs)



6.2.att. EPR spektrs ar $\boldsymbol{B_4^4 = 18\ MHz}$ un $\boldsymbol{B_4^0 = 3,6\ MHz}$ (sarkanā līkne – eksperementālais 750°C oksifluorīdu stikla keramikas spektrs, zilā līkne – teorētiski uzmodelētais spektrs)



6.3.att. EPR spektrs ar $\boldsymbol{B_4^4 = 5\ MHz}$ un $\boldsymbol{B_4^0 = 1\ MHz}$ (sarkanā līkne – eksperementālais 750°C oksifluorīdu stikla keramikas spektrs, zilā līkne – teorētiski uzmodelētais spektrs)

Literatūrā dotās vērtības ir cm^{-1} mērvienībās, līdz ar to optimālās vērtības ir jaizsaka apgrieztajos centimetros, lai tās varētu salīdzināt ar teorētiskiem datiem. Izmantojot sakarību (18):

$$b_4 = 12 \cdot B_4^4 = 12 \cdot 11{,}55 = 138{,}6\ MHz = 138{,}6 \cdot \frac{10^{-3}}{29{,}97925} = 0{,}00462\ cm^{-1}$$

Kļūda bija novērtēta, izmantojot lielākas un mazākas parametru vērtības kā iespējamās gala vērtības no attēliem 6.2. un 6.3. Vispirms tika aprēķināta b_4 vērtība lielākām vērtībām:

$$b_{4,maksimālais} = 12 \cdot B^4_{4,maksimālais} = 12 \cdot 18 = 216\ MHz = 216 \cdot \frac{10^{-3}}{29{,}97925} = 0{,}00720\ cm^{-1}$$

Pēc tam aprēķinam b_4 mazākām vērtībām:

$$b_{4,minimālais} = 12 \cdot B^4_{4\,minimalais} = 12 \cdot 5 = 60\ MHz = 60 \cdot \frac{10^{-3}}{29{,}97925} = 0{,}00200\ cm^{-1}$$

Maksimālās novirzes no optimālās vērtības:

$$\Delta_{maksimālais} = |b_{4,maksimālais} - b_4| = |0{,}00720 - 0{,}00462| = 0{,}00258\ cm^{-1}$$

$$\Delta_{minimālais} = b_{4,minimālais} - b_4 = 0{,}00200 - 0{,}00462 = 0{,}00262\ cm^{-1}$$

Novērtētā kļūda b_4 parametram:

$$\Delta b_4 = \frac{\Delta_{maksimālais} + \Delta_{minimālais}}{2} = 0{,}00260\ cm^{-1}$$

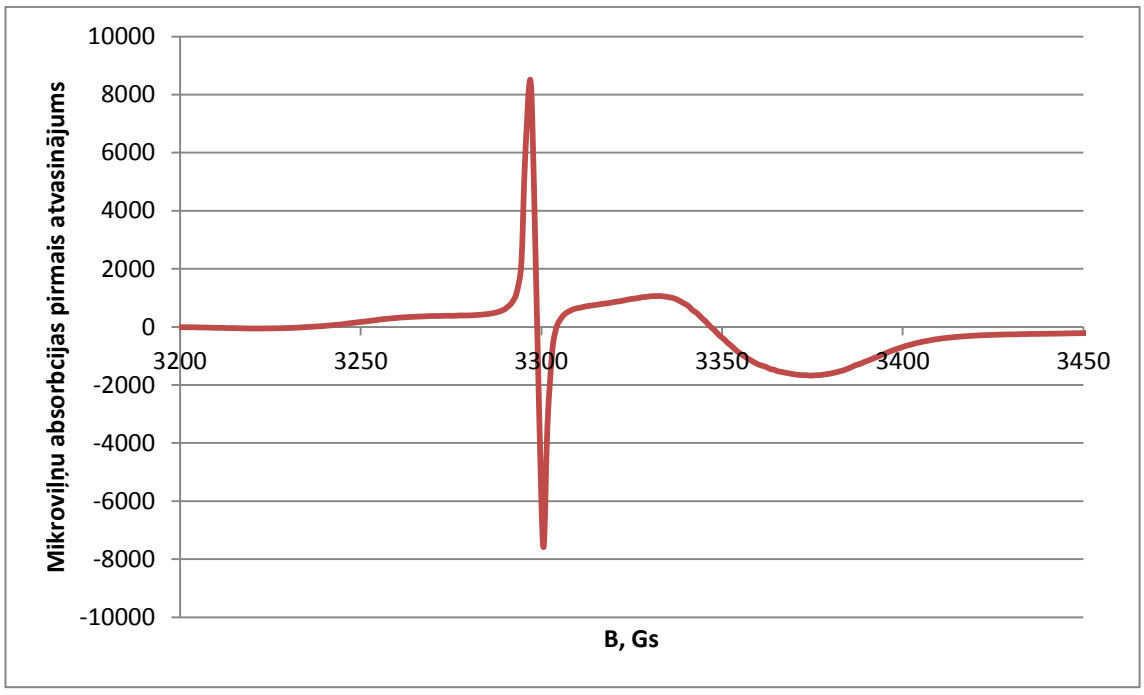
Sašķelšanas faktoru g aprēķina, izmantojot DPPH zināmo g vērtību un sakarību (13). Tā kā mērījumi bija veikti pie vienas un tās pašas frekvences, kreisās puses sakarībā (13) DPPH vielai un Gd^{3+} jonam ir vienādas, tāpēc var pielīdzināt arī labās puses:

$$g_{Gd^{3+}}\beta B_{Gd^{3+}} = g_{DPPH}\beta B_{DPPH},$$

no kurienes izsaka $g_{Gd^{3+}}$:

$$g_{Gd^{3+}} = \frac{g_{DPPH}B_{DPPH}}{B_{Gd^{3+}}} = \frac{2{,}0036 \cdot 3299}{3346} = 1{,}9755$$

Rezonanšu magnētiskā lauka vērtības noteiktas no kalibrējošā mērījuma, kas redzams attēlā 6.4.



6.4.att. Kalibrējošais mērījums: $B_{DPPH} = 3299\ Gs, B_{Gd^{3+}} = 3346\ Gs$

Grāmatā [12] tika atrastas teorētiskās parametru vērtības CaF_2:Gd^{3+} kubiskai struktai. Parametri ir redzami 6.5.tabulā.

b_4, cm^{-1}	g
$0{,}00466 \pm 0{,}00003$	$1{,}9918 \pm 0{,}0010$

6.5.tab. b_4 un g teorētiskās vērtības CaF_2:Gd^{3+} kubiskai struktūrai

SECINĀJUMI

Bakalaura darba ietvaros tika veiksmīgi sintezēti oksifluorīda stikli ar Gd^{3+} piejaukuma joniem, iegūti stikla keramikas un pulveri pie dažādām karsēšanas temperatūrām. Sintezētiem paraugiem tika izmērīti EPR spektri. Salīdzinot iegūtos spektrus ar teorētiski uzmodelētiem, tika noteikti raksturīgie Gd^{3+} jona kristalizācijas parametri.

EPR spektros ir redzama izteikta tendence Gd^{3+} jonam kristalizēties kubiskajā simetrijā gan pulveros, gan stikla keramikās, palielinot karsēšanas temperatūru. Tika noteikta temperatūras apakšējā robeža, pie kuras notiek kristalizācijas process stikla keramikās – 650°C. Pulveros Gd^{3+} jona kristalizācijas simetrija bija ne tikai kubiska, bet arī trigonālā un tetragonālā.

NOBEIGUMS

Darba mērķus ir izdevies sasniegt. b_4 iegūtā vērtība iekļaujas kļūdu robežās, bet g vērtība – nē. Nesakritība ar teorētiskiem datiem ir skaidrota ar to, ka grāmatā dotā g vērtība ir monokristāliskam CaF_2 ar Gd^{3+} jona piejaukumu, bet eksperimentāli iegūtais g bija stiklam, kurš sastāvēja arī no citām komponentēm. Pētījumus šajā virzienā ir iespējams pilnveidot, izmantojot spektra modelēšanā vairākas mijiedarbības, piemēram, hipersīkstruktūras un superhipersīkstruktūras mijiedarbības. Iespējams, ka tā būs pētījuma turpmākā attīstība.

Pateicības:

Dr.Phys. Andrim Fedotovam: par darba vadīšanu;

Mag.Phys. Andrim Antuzevičam: par palīdzību spektru uzņemšanā un apstrādē.

LITERATŪRAS SARAKSTS

[1] U.Rogulis, A.Fedotovs, **„Elektronu paramagnētiskā rezonanse (EPR)”**, laboratorijas darba apraksts, LU kurss Fizi5011, 2005, 2-4, 12-14

[2] U.Rogulis, A.Fedotovs, **„Magnētisms, EPR metode”**, LU kurss Fizi7009, lekcija 6.1., 6

[3] J.A.Weil, J.R.Bolton, **„Electron paramagnetic resonance. Elementary Theory and Practical Applications. Second edition”**, 2007, 21

[4] A.Fedotovs, Dz.Berzins, A.Sarakovskis, U.Rogulis, G.Doke, **„EPR studies of the oxyfluoride glass ceramics using Mn^{2+} as a paramagnetic probe”**, Material Science and Engineering, vol. 15, 2010, 2-4

[5] R.W.A.Franco, J.F.Lima, C.J.Magon, J.P.Donoso, Y.Messadeq, **„Magnetic resonance study of the crystallization behavior of InF_3-based glasses doped with Cu^{2+}, Mn^{2+} and Gd^{3+}”**, J. Non-Cryst. Solids, vol. 352, 2006, 3419-3420

[6] A.Murali, R.P.Sreekanth, J.L.Rao, **„Allowed and forbidden hyperfine structure of Mn^{2+} ions in sodium tetraborate glasses – an EPR and optical study”**, Physica B, vol. 358, 2005, 19

[7] C.Legein, J.Y.Buzare, G.Silly, G.Jacoboni, **„The local field distribution of Gd^{3+} in transition metal fluoride glasses investigated by electron paramagnetic resonance”**, J.Phys.: Condens. Matter, vol. 8, 1996, 4339

[8] C.M.Brodbeck, L.E.Iton, **„The EPR spectra of Gd^{3+} and Eu^{2+} in glassy systems”**, J. Chem. Phys., vol. 83, 1985, 4285

[9] H.A.Buckmaster, Y.H.Shing, **„A Survey of the EPR Spectra of Gd^{3+} in Single Crystals”**, Phys. Stat. Sol., 12, 325, 1972, 330-345

[10] А.С.Марфунин, **“Спектроскопия,люминесценция и радиоцеонные центры в минералах”**, Недра, 1975, 76-86

[11] S.Stoll, A.Schweiger, **„EasySpin, a comprehensive software package for spectral simulation and analysis in EPR”**, Journal Magnetic Resonance, vol. 178(1), 2006, 42-55

[12] С.А.Альтшулер, Б.М.Козырев, **“Электронный парамагнитный резонанс соединений элементов промежуточных групп”**, Наука, 1972, 483

PIELIKUMI

Pielikums 1. Programmas kods spektra modelēšanai

```
”
% Gd3+ spektra aprēķins
%---------------------------------------------------------------------
clear, clf
Sys.S = 3.5;
Sys.g = 1.977
Sys.lwpp = 1; % Gaussian FWHM, mT

%Sīkstruktūra, MHz
Sys.B4 = [18 0 0 0 3.6 0 0 0 0];
%Sys.B6 = [0 0 -0.03882 0 0 0 0.00185 0 0 0 0 0 0];

Exp.mwFreq = 9.05; % GHz
Exp.Range = [35 500]; % mT
Plot.Threshold = 1

pepper (Sys, Exp);
[x,y] = pepper (sys, Exp);
Spektrs (:,1) = x.’*10;
Spektrs (:,2) = (y.’);
expdata = load(‘650C_Gd_02.dat’);
plot (x*10, y-40, ‘b’, expdata (:,1), expdata (:,2)*2, ‘r’);
”
```

Bakalaura darbs „Gadolīnijs kā paramagnētiskā zonde nano-kristāliskās fāzes detektēšanai oksifluorīdu stikla keramikās” izstrādāt LU fizikas un matemātikas fakultātē

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

Autors: _____ Edvīns Ļetko

Rekomendēju darba aizstāvēšanai

Vadītājs: Dr.Phys. Andris Fedotovs _____

Vadītājs: Mag.Phys. Andris Antuzevičs _____

Recenzents: Dr.Phys. Ivars Driķis _____

Darbs iesniegts Fizikas nodaļā __.__.2015.

Dekāna pilnvarotā persona: metodiķe Dzintra Holsta _____

Darbs aizstāvēts bakalaura gala pārbaudījumu komisijas sēdē

__.__.2015. protokols _____

Komisijas sekretārs: