

LATVIJAS UNVERSITĀTE
FIZIKAS UN MATEMĀTIKAS FAKULTĀTE
FIZIKAS NODAĻA

**PUNKTVEIDA DEFEKTU ĪPAŠĪBAS BĀRIJA ITRIJA FLUORĪDA
KRISTĀLĀ**

Maģistra darbs

Autors: Ludmila Rodionova

Studenta apliecības Nr. Ij09047

Darba vadītāji: Prof. Uldis Rogulis

Msc. Phys. Andris Antuzevičs

RĪGA 2016

ANOTĀCIJA

Darba ietvaros veikti punktveida defektu pētījumi BaY_2F_8 kristālā, izmantojot elektronu paramagnētiskās rezonanses (EPR) un optiskās spektroskopijas metodes.

Ar optisko metožu palīdzību iegūti luminiscences spektri un noteikts, ka paraugs satur erbija, disprozija un praziodīma aktivatorus.

Līdz šim BaY_2F_8 nav plaši pētīts ar magnētiskās rezonanses spektroskopijas metodēm un šajā darbā ir iegūts jauns rezultāts. Paraugam veiktajos EPR spektru leņķisko atkarību mērījumos istabas (295 K) un šķidrā slāpekļa (77 K) temperatūrās redzams liels līniju skaits plašā intervālā, kas liecina par gadolīnija jonu klātbūtni kristālā.

Atslēgas vārdi: EPR, BaY_2F_8 , XRL, fotoluminiscence, TSL

ANNOTATION

In this work point defects are studied in BaY_2F_8 crystal with electron paramagnetic resonance (EPR) and optical spectroscopy methods.

From the observed luminescence spectra it was determined that the sample contains Erbium, Dysprosium and Praseodimium impurities.

Until now, BaY_2F_8 has not been investigated thoroughly with magnetic resonance spectroscopy methods and the results obtained here are new. EPR spectra angular dependences measured at room (295 K) and liquid nitrogen (77 K) temperatures consist of many lines in wide magnetic field range indicating the presence of Gadolinium impurities in the sample.

Key words: EPR, BaY_2F_8 , XRL, photoluminescence, TSL

SATURS

Anotācija.....	2
Annotation	3
Apzīmējumu saraksts.....	5
1. Ievads	6
2. Literatūras apskats.....	7
2.1. BaY ₂ F ₈ struktūra, īpašības un pielietojumi	7
2.2. Punktveida defekti BaY ₂ F ₈	8
2.3. Luminiscējošie centri BaY ₂ F ₈	8
2.4. Paramagnētiskie centri BaY ₂ F ₈	9
3. Teorētiskais pamatojums.....	12
3.1. Luminiscences veidi	12
3.2. Rekombinatīvā luminiscence	13
3.3. Termostimulētā luminiscence	14
3.4. Rentgenfluorescence	15
3.5. Elektronu paramagnētiskā rezonanse.....	16
3.6. Zēmana efekts	16
3.7. Sīkstruktūras mijiedarbība	17
4. Darba metodika	18
4.1. Paraugš.....	18
4.2. EPR eksperiments	18
4.3. Optisko īpašību pētījumu metodika	19
4.4. Rentgenluminiscences un termostimulētās luminiscences mērījumi.....	20
4.5. Parauga sastāva analīze.....	21
5. Rezultāti un diskusija	22
5.1. EPR spektri	22
5.2. Rentgenfluorescences spektri	26
5.3. Rentgenluminiscences spektri.....	27
5.4. Fotoluminiscences spektri.....	29
5.5. TSL spektri	32
6. Secinājumi.....	37
7. Nobeigums	38
Literatūras saraksts	39

APZĪMĒJUMU SARAKSTS

Saīsinājumi

EPR	elektronu paramagnētiskā rezonanse	electron paramagnetic resonance
BaY ₂ F ₈	bārija itrija fluorīds	barium yttrium fluoride
XRL	rentgenluminiscence	x-ray luminescence
TSL	termostimulētā luminiscence	thermo-stimulated luminescence
XRF	rentgenfluorescence	x-ray fluorescence
ZFS	sašķelšanās bez ārēja lauka	zero field splitting

Apzīmējumi

g	Landē faktors
S	efektīvais spins
E	enerģija
B	magnētiskais lauks

1. IEVADS

BaY_2F_8 ir monoklīnas struktūras kristāls, kam, pateicoties savām īpašībām, ir labs potenciāls pielietojumam optiskās ierīcēs. Līdz ar to, šis kristāls ir īpaši interesants kā pamatmateriāls luminiscējošiem retzemju piejaukuma joniem. Šajā darbā ar dažādām metodēm tiks pētītas punktveida defektu optiskās īpašības un struktūra BaY_2F_8 monokristālā.

Darba mērķis

Punktveida defektu pētījumi BaY_2F_8 kristālā.

Darba uzdevumi

1. Literatūras pārskats par BaY_2F_8 .
2. Kristāla optisko īpašību mērījumi.
3. Kristāla sastāva un piejaukumu analīze.
4. Magnētisko rezonанšu spektru mērījumi un to apstrāde.

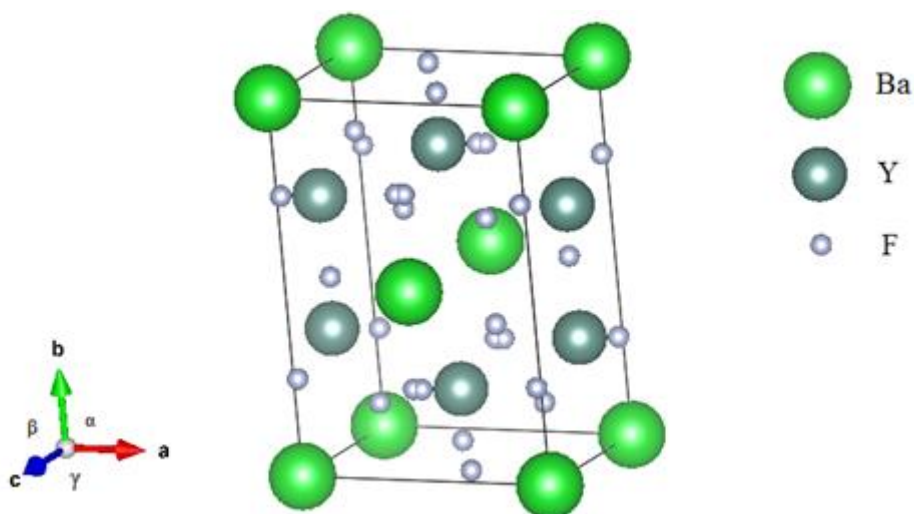
Darba struktūra

Literatūras apskatā ir aprakstīta BaY_2F_8 struktūra, īpašības un līdzšinējie pētījumi. Teorētiskajā pamatojumā ir izklāstīti elektronu paramagnētiskās rezonances, rentgenfluorescences un luminiscences teorijas pamati. Metodikas sadaļā aprakstītas eksperimentu metodes, kas izmantotas spektru iegūšanai. Rezultātu un diskusijas sadaļā apkopoti eksperimentālie spektri, to analīze un salīdzinājums ar literatūras datiem. Secinājumos ir kopsavilkums par iegūtajiem rezultātiem.

2. LITERATŪRAS APSKATS

2.1. BaY₂F₈ struktūra, īpašības un pielietojumi

Bārija itrija fluorīds (BaY₂F₈) ir monoklīnas simetrijas kristāls (skat. 2.1. att). Katrā BaY₂F₈ kristāla molekulā ir divas primitīvas šūnas ar telpas grupas simetriju C_{2h}^3 . Kristāla elementu lādiņstāvokļi ir Ba²⁺, Y³⁺, F⁻. Y³⁺ jonam apkārt izvietoti astoņi F⁻ anjoni, veidojot C₂ punkta simetriju. BaY₂F₈ ir biaksiāls kristāls ar galveno kristalogrāfisko asi b, kas ir perpendikulāra a un c asīm. Kristāls ir īpaši interesants ar retzemju aktivatoriem. [1-5]



2.1.att. BaY₂F₈ kristāla struktūra

2.1.tabula

BaY₂F₈ struktūra un īpašības [6-7]

Struktūra	Monoklīna
Telpas grupa	$C_{2h}^3 - C2/m$
Šūnas parametri, Å	a = 6,972; b = 10,505; c = 4,260 $\gamma = 99,45^\circ; \alpha = \beta = 90^\circ$
Kušanas temperatūra, °C	≈ 960
Blīvums, g/cm ⁻³	4,97
Cietība (Moha skala)	4 - 5
Optiskās caurspīdības diapazons, μm	0,125 - 12
Efektīvā fononu enerģija, cm ⁻¹	350

Fluorīdu kristāliem piemīt virkne īpašību, pateicoties kurām tie ir ļoti piemēroti lāzeru iekārtās:

- zema fononu enerģija netiešā veidā noved pie augstākas emisijas efektivitātes;
- caurspīdība plašā infrasarkanajā viļņu diapazonā;
- laba siltumvadītspēja;
- materiāla cietība atļauj to pulēt un uzklāt kā optisko pārklājumu;
- kristāls nav higroskopiskas dabas, kas paildzina dzīveslaiku un paaugstina efektivitāti [6-7]

BaY₂F₈ kristāls, kā pamatmateriāls (host-material) trīsvērtīgiem retzemju joniem, ir perspektīvs materiāls vakuum-ultravioletajiem (VUV) scintilatoriem, cietvielu lāzeriem infrasarkanajā (IS) un VUV diapazonos, efektīvs luminofors plazmas displeja paneļiem [8], optiskiem pastiprinātājiem, bioloģiskiem marķieriem [9]. BaY₂F₈ pārklājumus var pielietot saules bateriju efektivitātes paaugstināšanai - reto zemju aktivatori šajā materiālā kalpo kā IS starojuma augšup-pārveidotāji. [4]

2.2. Punktveida defekti BaY₂F₈

Visvarbūtīgākie defekti fluorīdos, ir F-tipa defekti (F, F⁻ vai F_A centri) un modificētie V_k centri. [5]

Trīsvērtīgie retzemju joni parasti iebūvējas BaY₂F₈ kristālā substitūcijas veidā Y³⁺ vietās, kurās ir ļoti zema simetrija. [1] Augstas piejaukumu koncentrācijas gadījumā nevar izslēgt varbūtību, ka piejaukumu joni iebūvēsies Ba²⁺ vietās. [10]

Retzemju jonu rādusiu vērtības ir tuvas Y³⁺ jona rādusam (1,015 Å), tādēļ, iebūvējoties Y³⁺ vietās režģa kropļojumi ir ļoti nelieli. [10]

Retzemju joniem iebūvējoties kristāla režģī, to apkārtnē ir astoņi fluorīda anjoni un īsākais attālums, kas tos atdala, ir 3,705 Å. [4]

2.3. Luminiscējošie centri BaY₂F₈

Ir atrodami vairāki literatūras avoti, kuros veikti luminiscences mērījumi BaY₂F₈ kristālam, kas aktivēts ar dažādiem reto zemju joniem. Šo eksperimentu pētījumu rezultātā ir noteiktas pārejas starp luminiscējošo centru enerģijas līmeņiem. Veikti arī pētījumi par aktivatoru koncentrācijas ietekmi uz spektra rezultātiem.

Pētījumā [8] ir veikta fotoluminiscences un radioluminiscences spektru uzņemšana BaY₂F₈ kristālam ar augstu Yb³⁺ piemaisījuma jonu koncentrāciju (10 %). Tika iegūtas labi izteiktas luminiscences joslas 200 – 800 nm apgabalā un noteikts, ka lielākā daļa no joslām atbilst Yb³⁺ un Er³⁺ joniem. Tika novērots, ka, apstarojot kristālu ar γ -stariem, Er³⁺ luminiscences centru skaits ir palielinājies. Tāpat dotajā eksperimentā novērots, ka ne visi enerģijas līmeņi tika ierosināti vienādi, kas varētu norādīt uz izolētiem Er³⁺ joniem un citiem, kas veido pārus ar Yb³⁺. Šajā pašā eksperimentā veikti mērījumi kristālam ar zemu Yb³⁺ jonu koncentrāciju (0.5 %), kur fotoluminiscence bija mazāk intensīva.

Darbā [10] pētīta ar Er³⁺ joniem aktivēta BaY₂F₈ luminiscences atkarība no temperatūras. Ierosinot BaY₂F₈:Er³⁺ (2.0 %) ar 375 nm istabas temperatūrā un 12 K temperatūrā, iegūti emisijas spektri. Dotie spektri saturēja astoņas skaidri izteiktas joslas ar vairākiem pīķiem 410 – 1521 nm apgabalā. Atbilstoši enerģētisko līmeņu diagrammai noteiktas pārejas, kurām atbilst šīs joslas. Salīdzinot iegūtos emisijas spektrus istabas temperatūrā un zemā temperatūrā, novēroja, ka josla pie 522 nm pazūd zemā temperatūrā, bet istabas temperatūrā dažas joslas nobīdās īsāku viļņa garumu virzienā. Smalkāk apskatīta josla pie 1521 nm (⁴I_{13/2} → ⁴I_{15/2} pāreja), kur novērojamas piecas šauras līnijas 1524 – 1554 nm apgabalā, kuras, palielinot temperatūru, kļuva platākas un nobīdījās uz augstāku enerģētisko līmeņu apgabalu (īsāku viļņa garumu virzienā). Šis process izskaidrots ar to, ka ierosināta ⁴I_{13/2} stāvokļa multiplēti sadalās septiņos $\{(2J+1)/2\}$ Štarka līmeņos erbijā jonam (Er³⁺) C₂ kristāliskā lauka simetrijā un, palielinoties temperatūrai, dotā enerģētiskā līmeņa Štarka līmeņi kļūst termiski apdzīvoti.

Pētījumā [5] tika salīdzināti BaY₂F₈ kristāli ar Er³⁺ un Tm³⁺ piejaukumiem. Iegūti rentgenluminiscences spektri, kuros ir saskatāmas joslas, kas raksturīgas 4f-4f pārejām retzemju joniem. Paraugam ar Er³⁺ piejaukumu novērotas joslas no 390 līdz 690 nm ar intensīvāko joslu pie 542 nm, kas atbilst ⁴S_{3/2} → ⁴I_{15/2} pārejai. Paraugam ar Tm³⁺ piejaukumu joslas novērotas no 250 līdz 890 nm ar intensīvāko joslu pie 456 nm, kas atbilst ³P₀ → ³F₄ pārejai. Dotajā eksperimentā tika salīdzinātas arī dažādas šo piejaukumu koncentrācijas un noteikts, ka Tm³⁺ signāls dotā eksperimenta ietvaros nav atkarīgs no koncentrācijas.

2.4. Paramagnētiskie centri BaY₂F₈

Līdz šim ar magnētiskās rezonanses spektroskopijas metodēm BaY₂F₈ kristālā detalizēti pētīti tikai Yb³⁺ piejaukumi.

Brīvam Yb^{3+} jonam ir $4f^{13}$ elektronu ārējās čaulas konfigurācija. Atbilstoši Hunda likumiem šādu konfigurāciju var aprakstīt ar efektīvo spinu $S = 1/2$. Efektīvais spina Hamiltoniānis Yb^{3+} monomēram satur tikai Zēmana mijiedarbības locekli, kas apraksta spina sašķelšanos apakšlīmeņos ārēja magnētiska lauka klātbūtnē. Kvantitatīvi sašķelšanās stiprumu raksturo Landē faktors g .

Liela piejaukumu koncentrācija kristālā var novest pie saliktu defektu centru – piejaukumu jonu pāru un to klasteru veidošanās. EPR metode ir ļoti jutīga gadījumos, kad šiem defektu centriem ir paramagnētiska daba.

Minētajā eksperimentā [8] Yb piejaukumu koncentrācija BaY_2F_8 kristālā ir augsta, tāpēc tika sagaidīta Yb pāru un klāsteru klātbūtne paraugā. Spina Hamiltoniānis Yb pāriem ir sekojošs $\hat{H}_p = \hat{H}_{EZ}^A + \hat{H}_{EZ}^B + \hat{H}_{ZFS}$, kur \hat{H}_{EZ}^A un \hat{H}_{EZ}^B ir Zēmana mijiedarbības abiem pāra joniem, \hat{H}_{ZFS} ir sīkstruktūras mijiedarbība, ko kvantitatīvi raksturo ar D parametru. Eksperimenta laikā reģistrēja EPR spektru leņķiskās atkarības dažādās temperatūrās (3,6 - 35,4 K diapazonā). Iegūtais EPR spektrs sastāv no vairākām līnijām 250-450 mT diapazonā, kas pārklājas savā starpā. Palielinot temperatūru, EPR spektrs strauji pavājinās un pie apmēram 50 K gandrīz nav saskatāms, kas skaidrojams ar spina-režģa relaksācijas laiku samazināšanos.

Tika novērota liela rezonanses līniju novirze, mainot kristāla orientāciju ārējā magnētiskā laukā. Iegūtām rezonanses joslām ir aksiāla simetrija ap kristalogrāfisko b -asi, kas ļauj tās sadalīt divās grupās: joslas, kas atbilst atsevišķiem Yb^{3+} joniem un joslas, kas atbilst Yb^{3+} pāriem. Spektru parametrizēšanas rezultātā noteiktie parametri ir apkopoti tabulā 2.2.

2.2. tabula

Spina Hamiltoniāna parametri novērotiem paramagnētiskiem centriem $\text{BaY}_2\text{F}_8:10\%$ Yb^{3+} kristālā

	Parametrs	Iegūtā vērtība
Yb^{3+} monomēri	g_{\parallel}	4,91
	g_{\perp}	5,09
Yb^{3+} - Yb^{3+} pāri	g_{\parallel}	2,216
	g_{\perp}	2,241
	$D_1 (10^{-4} \text{ cm}^{-1})$	235,14
	$D_2 (10^{-4} \text{ cm}^{-1})$	229,92

No noteiktajiem D_1 un D_2 parametriem, tika izrēķināts attālums starp joniem $R = 3,59 \text{ \AA}$, kas veido pāru centrus. Analizējot BaY_2F_8 kristāla struktūru, tika noteikts, ka Yb^{3+} joni aizvieto tos jonus, kuri izvietojušies kristalogrāfiskās b ass virzienā un attālums starp Y^{3+} joniem ir vistuvākais aprēķinātajam attālumam, kas atdala Yb^{3+} jonus pāri.

3. TEORĒTISKAIS PAMATOJUMS

3.1. Luminiscences veidi

Luminiscence ir auksts starojums, kas nav saistīts ar ķermeņa vai vielas sildīšanu un tā pēcspīdēšanas laiks ievērojami pārsniedz gaismas svārstību periodu. Luminiscences starojums rodas, gaismas kvantam iedarbojoties uz vielas atomu un ierosinot vienu vai vairākus elektronus uz augstākiem enerģijas līmeņiem. Luminiscences spektrālais sastāvs parāda dažādu vielu iekšējo struktūru un uzbūvi, kas palīdz vielu izpētei.

Izšķir vairākus luminiscences veidus:

- fotoluminiscence – tiek ierosināta ar gaismas palīdzību;
- rentgenluminiscence – tiek ierosināta ar rentgenstariem;
- radioluminiscence – rodas, iedarbojoties ar α , β – stariem vai γ -starojumu;
- katodluminiscence – tiek ierosināta ar kustīgiem elektroniem;
- triboluminiscence – mehāniskas iedarbības rezultātā;
- elektroluminiscence – izsauc ar elektriskā lauka palīdzību;
- hemiluminiscence – rodas ķīmisko reakciju rezultātā.

Visus luminiscences veidus var iedalīt divās grupās atkarībā no raksturīgā izspīdēšanas laika τ_r – fluorescence ($\tau_r < 10^{-8}$ s) un fosforescence ($\tau_r > 10^{-8}$ s). [11-12]

Luminiscences pamatā ir mehānisms, kad ierosinātie kristāla joni atgriežas pamatstāvoklī bezizstarošanas vai izstarošanas veidā. Pāreja ar izstarošanu novērojama kā kristāla spīdēšana un tiek reģistrēta luminiscences spektrā kā luminiscences josla. Ierosinot kristālu ar rentgenstariem, elektroniem, protoniem u.c., notiek sarežģītāki procesi, piemēram, jonizācija, elektronu vai caurumu saķeršana, jonu nobīdes utt., taču beigās visi joni atgriežas pie tā paša izstarošanas līmeņa. Luminiscences joslas novietojums spektrā nav atkarīgs no ierosināšanas veida, bet definēts ar attālumu starp enerģētiskiem līmeņiem. Spektrā var nebūt visas izspīdēšanas joslas un dažas joslas var parādīties, izmantojot citu ierosināšanas veidu.

Enerģētisko līmeņu shēmā var būt vairāki līmeņi, kuros iespējama izspīdēšana un pārejas no katra šāda līmeņa var notikt ne tikai uz pamatlīmeni, bet arī uz starplīmeņiem. Pamatstāvoklis arī var būt sašķelts vairākos apakšlīmeņos, kā rezultātā pārejas no katra izspīdēšanas līmeņa notiks uz pamatstāvokļa apakšlīmeņiem. Šo procesu rezultātā var novērot sarežģītus luminiscences spektrus, kas sastāv no vairākām joslām – šāda veida spektri ir raksturīgi lantanīdu un aktinīdu elementiem.

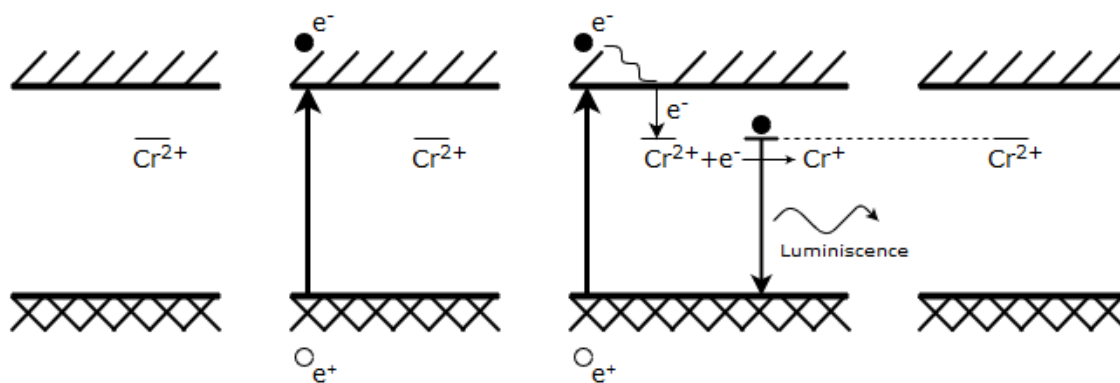
Gadījumos, kad kristāls satur divus vai vairākus aktivatorus (piejaukuma joni, kas atbilstīgi par izspīdēšanu), luminiscences spektros var novērot dažādas izmaiņas. Šādos gadījumos dažkārt var novērot, ka:

- viena jona spektrālīnijas intensitāte ir palielinājusies uz cita jona rēķina;
- joslu intensitāte no noteiktiem līmeņiem var pārdalīties;
- jons, kas dotajā kristālā neizspīd pie dotās koncentrācijas, sāk luminiscēt cita jona klātbūtnē;
- dažkārt var novērot viena jona pastiprinātu luminiscenci pilnībā dzēšot cita jona izspīdēšanu. [13]

3.2. Rekombinatīvā luminiscence

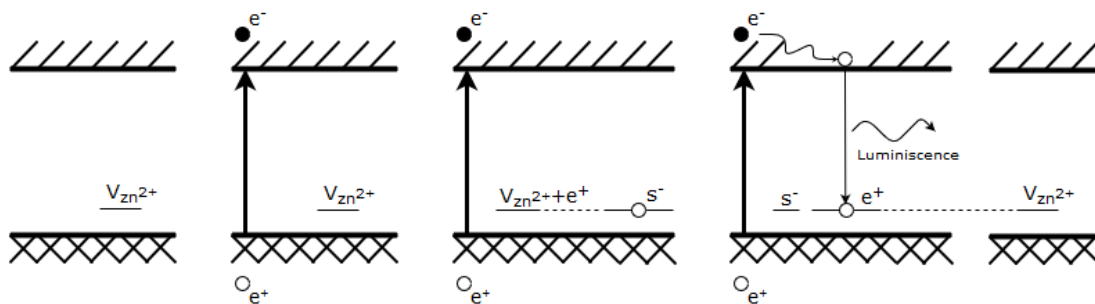
Rekombinatīvo luminiscenci atkarībā no notiekošo procesu rakstura var iedalīt divos veidos – ar donora vai akceptora mehānismu. Zinot notiekošā procesa raksturu, var izsekot notikumu secību, kas noved pie luminiscences (skat. 3.1. un 3.2. att.).

Donora defekta shēmā (skat. 3.1. att.) parādīts, kā defekts saķer brīvo elektronu, izveidojot elektrona ķērājcentru, un brīdī, kad šis elektrons tiek atdots caurumam, valentajā zonā elektrona un cauruma rekombinācijas rezultātā var novērot luminiscenci.



3.1. att. Luminiscences mehānisma shēma ar elektrona ķērājcentru [13]

Akceptora defekta shēmā (skat. 3.2. att.) parādīts, kā defekts saķer brīvo caurumu, izveidojot cauruma ķērājcentru, luminiscenci var novērot, kad šis lokalizētais caurums rekombinē ar elektronu vadītspējas zonā.



3.2. att. **Luminiscences mehānisma shēma ar cauruma ķērājcentru [13]**

Tāpat luminiscencei ir rekombinatīvs raksturs un tā notiek nevis pāreju rezultātā starp līmeņiem, bet gan “zona - defekta līmenis” un “defekta līmenis - zona”. Piejaukumu klātbūtne atdala pāreju starp zonām ar aktivatora līmeņiem, kas ir elektronu “pieturvieta”. Elektrons aktivatora līmeni uzlādē (veidojot elektrona centru) un izlādē luminiscences rezultātā.

Šāda ķērājcentra izveidošanos var fiksēt ar EPR metodi, savukārt luminiscence tiek fiksēta tā sabrukšanas rezultātā.

Rekombinatīvā luminiscence ir iespējama arī tad, ja tajā piedalās abi – gan elektronu ķērājcentrā saķerts elektrons, gan arī caurumu ķērājcentrā saķerts caurums. [13]

3.3. Termostimulētā luminiscence

Ierosinot kristālu ar jonizācijas starpniecību, parādās brīvie elektroni un caurumi, kas pārvietojas valentajā un vadītspējas zonās, pārnesot ierosināšanas enerģiju. Pārvietošanās laikā tie var tikt saķerti ar donoru vai akceptoru līmeņiem jeb lamatām, uzkrājot tur ierosināšanas enerģiju. Elektroni vai caurumi šādās lamatā var atrasties ļoti ilgu laiku, taču sildīšanas rezultātā pie noteiktām temperatūrām elektroni (caurumi) tiks nodoti vadītspējas (valentajā) zonā. Tāpat lamatas tiks atbrīvotas un notiks brīvu elektronu vadītspējas zonā (brīvu caurumu valentajā zonā) parādīšanās. Šim luminiscences veidam ir rekombinatīvs raksturs.

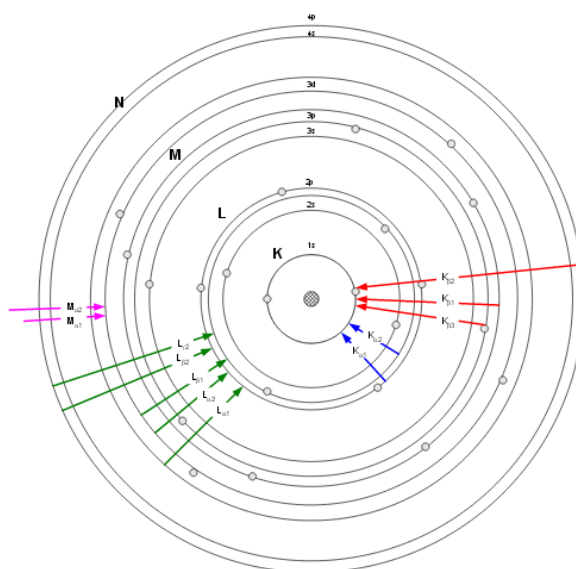
Katram termoizspīdēšanas pīķim iegūst termoluminiscences spektru, kas ļauj identificēt jonu aktivatoru, rekombinācijas pāreju vai elektrona-cauruma centra izspīdēšanu. Gadījumā, kad spīdēšanas centrs ir kāds no reto zemju aktivatoriem, raksturīgais spektrs ļauj viennozīmīgi noteikt šo jonu. Savukārt, ja izspīdēšana izskatās kā bezstuktūras josla, tas nozīmē, ka paraugs satur vairākus aktivatorus.

Tāpat šajā metodē sildīšana neierosina luminiscenci tiešā veidā, bet gan nosaka aktivācijas enerģiju, kas atbrīvo elektronus (caurumus) no ķērājcentriem un šie elektroni (caurumi) ierosina luminiscenci. [13]

3.4. Rentgenfluorescence

Atomiem absorbējot augstas enerģijas fotonus (rentgenstarus vai gamma starus), iekšējās čaulas elektroni tiek izsisti no atoma. Tā rezultātā, atoms nonāk ierosinātā stāvoklī un tam ir vakance iekšējā čaulā. Ārējās čaulas elektrons “iekrīt” vakances vietā un abu stāvokļu enerģētiskās starpības rezultātā tiek izstaroti fotoni. Tā kā katram elementam ir unikāls enerģijas līmeņu komplekts, tad katrs izstaro noteiktā veidā veidojot raksturīgo rentgenfluorescences (XRF) spektru. Veicot analīzi XRF spektrālīnijām, var noteikt atbilstošo elementu koncentrācijas.

Raksturīgie rentgenstari tiek izstaroti no elementiem, kad to elektroni veic enerģijas līmeņu pārejas. Ja notiek elektrona pāreja no līmeņa ar enerģiju E_i uz kādu no E_j , tad izstarotajiem rentgenstariem enerģija ir $E_x = E_i - E_j$. Tā kā katrs elements satur unikālu enerģijas līmeņu “komplektu”, tad XRF metode ir piemērota, lai identificētu, kādus piejaukumus satur pētāmā viela.



3.3. att. Atoma skice ar atomāriem līmeņiem. Līnijas parāda pārejas, kad elektrons no ārējās čaulas iekrīt iekšējā. [14]

3.3. attēlā redzama atoma uzmetums, parādot dažādus enerģētiskos līmeņus K, L, M, N... Katram no šiem līmeņiem ir papildu apakščaulas. Raksturīgie rentgenstari parādās no pārejām starp šīm čaulām. [15]

XRF pāreju izvēles likumi ir: $\Delta n \geq 1; \Delta l = \pm 1; \Delta j = 0, \pm 1$, kur kvantu skaitļi tiek piemēroti elektroniem, kas aizpilda vakanci. [16]

3.5. Elektronu paramagnētiskā rezonanse

Elektronu paramagnētisko rezonansi (EPR) izmanto punktveida defektu struktūras noteikšanai cietās vielās. EPR spektri sniedz informāciju par defekta spina vērtību un tā mijiedarbību ar apkārtesošajiem kodoliem un vielas kristālisko lauku.

Viena no iespējām, kā iegūt informāciju par vielu, ir absorbcijas spektri. Absorbcijas spektru iegūst, salīdzinot cauri vielai izgājušās frekvences pavājinājumu ar sākotnējo elektromagnētiskās radiācijas kūli. EPR eksperimentos mēra absorbciju mikroviļņu starojumam, kas oscilē ar aptuveni 10 GHz frekvenci. Starojumam ar šādu frekvenci var aprēķināt fotona enerģiju $E = h \cdot \nu$, kas ir pietiekoša, lai mijiedarbotos ar elektrona spinu.

Katram elektronam piemīt iekšējs magnētiskā dipola moments, kas rodas no tā spina. Lielākajā daļā sistēmu elektroni atrodas pāros, lai kopējais magnētiskais moments būtu nulle, bet, lai vielu varētu pētīt ar EPR spektroskopiju, tai jāsaturs vienu vai vairākus nesapārotus elektronus.

Elektromagnēta magnētiskā lauka ietekmē, spina apakšlīmeņi tiek sašķelti un šo apakšlīmeņu enerģētiskā starpība ir vienāda ar mikroviļņu avota starojuma enerģiju. Tātad rezonanses nosacījums ir vienādojums (3.1.), kur g ir Landē faktors jeb spektroskopiskās sasāļšanās faktors, β – Bora magnetons, B – magnētiskā lauka stiprums.

$$E = h\nu = g\beta B \quad (3.1)$$

Kristālam ar mazu paramagnētisku centru koncentrāciju EPR spektrs sniedz maksimālu informācijas daudzumu. Šāds spektrs sastāv no daudzām līnijām un ir atkarīgs no magnētiskā lauka un kristāla orientācijas. [13, 17- 18]

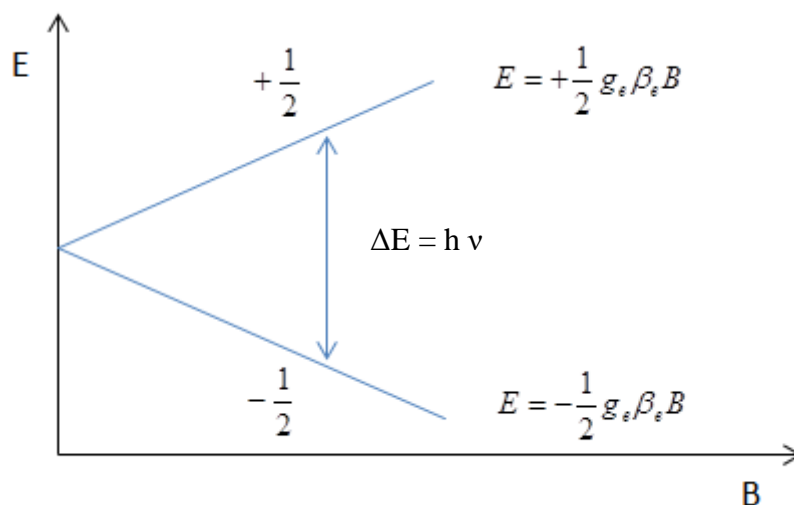
Atkarībā no iekšējām mijiedarbībām paramagnētiķī tiek noteikts EPR absorbcijas līniju izvietojums un skaits. [19]

3.6. Zēmana efekts

Elektronam ir iekšējs kustības daudzuma moments, ko sauc par spinu. Tā kā elektrons ir lādēta daļiņa, rotējot tas rada magnētisko lauku ap sevi.

EPR spektroskopija pēta pārejas starp enerģijas līmeņiem, kas rodas elektrona spina apakšlīmeņiem sašķēloties ārējā magnētiskā laukā (Zēmana efekts).

Elektrona enerģija ir atkarīga no elektrona spina projekcijas m_s pret magnētiskā lauka virzienu. Iespējamie spina stāvokļi ir $m_s = -1/2$ un $m_s = +1/2$. Doto stāvokļu enerģijas atbilstoši ir $E_{1/2} = \frac{1}{2} g_e \beta B_0$ un $E_{-1/2} = -\frac{1}{2} g_e \beta B_0$ (skat. 3.4. att.)



3.4. att. Spina apakšlīmeņu stāvokļu enerģijas, kā funkcija no magnētiskā lauka B.

3.7. Sīkstruktūras mijiedarbība

EPR spektru sīkstruktūru (ZFS – zero field splitting) rada dažādas mijiedarbības, kas ietekmē elektrona spina ($S > 1/2$) enerģijas līmeņus, kad nav pielikts magnētiskais lauks. [5]

Par EPR spektru sīkstruktūru sauc vienu un tā paša jona vairāku spektrālo līniju parādīšanos nulles magnētiskajā laukā (t.i. kristāliskajā laukā). Attālums starp sīkstruktūras līnijām atkarīgs no kristāla orientācijas pret magnētisko lauku.

EPR spektru parametri ārkārtīgi precīzi un ar lielu jūtību nosaka dažādas simetrijas lauku komponentu ietekmi. Kvantitatīvi rezonansu novietojumu un intensitātes EPR spektrā nosaka ZFS parametri b_k^q . [13] Rezultējošais spina Hamiltoniānis Zēmana un ZFS mijiedarbības gadījumā ir

$$H = g\beta BS + \sum_k \sum_q f_k b_k^q O_k^q, \quad (3.2.)$$

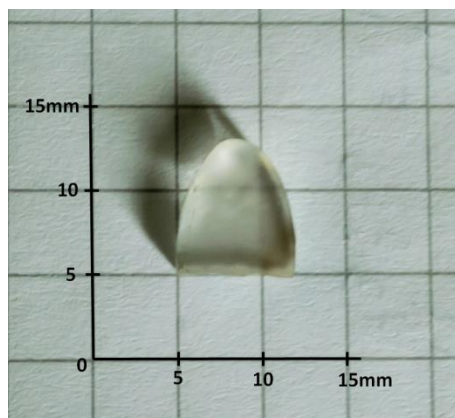
kur β ir Bora magnetons, B ir pieliktais magnētiskais lauks, S ir efektīvais spins (kas Gd^{3+} gadījumā ir 7/2), f_k – skaitlisks reizinātājs, b_k^q – ZFS parametri, O_k^q – spina operators, $k=2, 4, 6$ un $q=-k, \dots, k$. [20]

4. DARBA METODIKA

4.1. Paraugs

Pētāmais paraugs (skat. 4.1. att.) tika audzēts Brazīlijā, San-Paulo Universitātē (Sonia Baldochi), izmantojot zonu kausēšanas metodi kā tīrs kristāls bez piemaisījumiem. Šī darba ietvaros tika konstatēts, ka tas satur vairākus retzemes elementus mazā koncentrācijā.

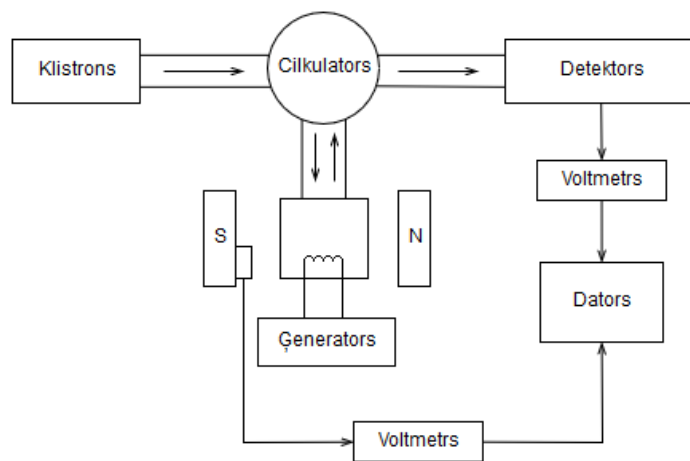
Zonu kausēšanas metode ir stieņa neliela apgabala karsēšana līdz kušanas temperatūrai, liekot šim apgabalam “kustēties” pa stieni, [21] tādējādi attīrot kristālu no piejaukumiem. Piejaukumi paliek izkausētā apgabalā un tiek “aizdzīti” uz stieņa galu. [22]



4.1. att. Pētāmais paraugs.

4.2. EPR eksperiments

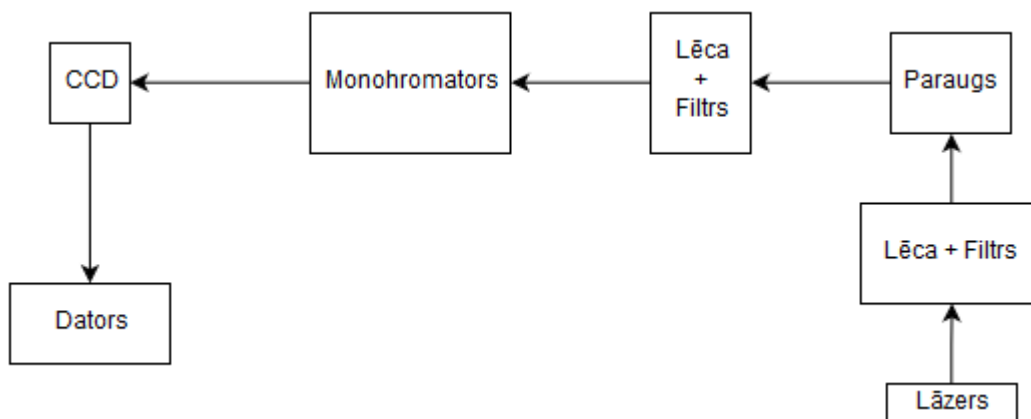
EPR eksperimentā mikroviļņu starojums tiek ģenerēts, izmantojot klistronu. Klistrona starojums ir monohromatisks un to pārraida pa kvadrātveida viļņvadiem. Cirkulators sadala mikroviļņu starojumu vairākos kanālos. Paraugs tiek ievietots precīzas formas rezonatorā, kurā veidojas mikroviļņu stāvviļņi. Caur paraugu izgājušā starojuma izmaiņas tiek mērītas attiecībā pret tiešo starojumu no klistrona, kas ievērojami uzlabo mērījuma precizitāti. Eksperimentālā shēma parādīta 4.2. attēlā.



4.2. att. **EPR eksperimenta shēma**

EPR spektru uzņemšanai izmantots RE 13-06 spektrometrs. Eksperimentā izmantotā mikroviļņu starojuma frekvence bija 9.10 ± 0.01 GHz. Magnētiskais lauks tika noskenēts 35 - 600 mT diapazonā ar 0.1 mT soli. Ar rezonatorā esošām spolītēm ārējais magnētiskais lauks tika modulēts 100 kHz frekvencē, kā rezultātā mēs iegūstam rezonanses absorbcijas līniju pirmos atvasinājumus.

4.3. Optisko īpašību pētījumu metodika



4.3. att. **Luminiscences eksperimenta shēma**

Luminiscence paraugā tika ierosināta ar lāzeru. Dotajā eksperimentā tika izmantots pārskaņojams impulsu lāzers (ražotājs Ekspla, modelis NT342/3UV, pārskaņošanas diapazons 210 – 2300 nm, impulsa ilgums apmēram 5 ns un atkārtotās frekvence 10 Hz). Eksperimentālo shēmu var apskatīt 4.3. attēlā.

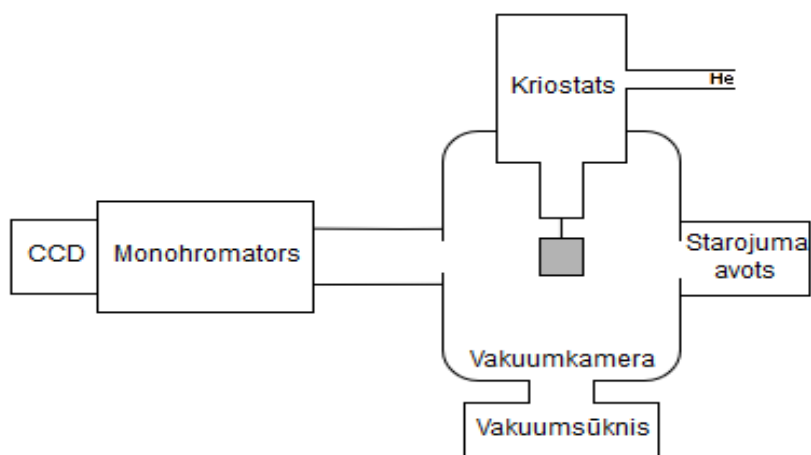
Filtrs laiž cauri tikai nepieciešamo lāzera starojumu, kas tiek fokusēts uz paraugu ar lēcu. Luminiscences starojums no parauga tiek pastiprināts ar lēcas palīdzību un otrs filtrs nodrošina, ka monohromatorā nonāk tikai luminiscences starojums.

Luminiscences detektēšanai izmantota iCCD kamera (ražotājs Andor, modelis iSTAR DH734_18mm), kas savienota ar monohromatoru/spektrometru (ražotājs Andor, modelis SR-303i-B).

Luminiscences spektri attēloti relatīvās vienībās, kas ir luminiscences intensitātes attiecība pret absorbēto enerģiju kristālā.

4.4. Rentgenluminiscences un termostimulētās luminiscences mērījumi

Eksperimentālā iekārta (4.4. att.) sastāv no vakuumkamberas, kurā ievieto paraugu. Kamerai ir pieslēgts vakuumsūkņš Ilmvac CD 215 zema spiediena nodrošināšanai (zem 10^{-5} mbar). Kamerai ir vairāki kvarca stikla logi, caur kuriem ir iespējams ierosināt vai reģistrēt luminiscenci. Kā ierosināšanas avots kamerai tika pievienota rentgenstaru lampa (0,8BCB2-W) ar volframa anodu. Luminiscences reģistrēšanai pievienots Andor Shamrock B – 303i monohromators kopā ar Andor DU-401A-BV CCD kameru. Dotai iekārtai ir viegli maināmi kriostati un paraugu turētāji, kas ļauj veikt eksperimentus plašā temperatūras apgabalā (mūsu eksperimentā izmantots slēgtā cikla hēlija kriostats: 8-350 K).



4.4. att. Iekārtas shēma ar hēlija kriostatu un rentgenstaru lampu luminiscences spektru mērīšanai.

Rentgenluminiscences spektrs uzņemts izmantojot 150 sv/mm režģi apgabalā 300 – 800 nm un monohromatorā bija izmantotas 50 µm platas spraugas. CCD kameras ekspozīcijas laiks – 1 sekunde, kuras laikā uzkrāti 500 spektri.

TSL spektru mērījumiem izmantots 150 sv/mm režģis un monohromatora spraugas bija 500 µm platas. Sildīšanas ātrums bija 6 K/min apgabalā 8 – 350 K. TSL spektri tika reģistrēti katrus 2 K.

4.5. Parauga sastāva analīze

Parauga pētīšanas laikā tika konstatēts, ka tajā ir piemaisījumi ļoti mazās koncentrācijās. Lai uzzinātu kristāla ķīmisko sastāvu un pārlicinātos par piejaukumu klātbūtni, tika uzņemti rentgenfluorescences (XRF) spektri.

Parauga rentgenfluorescences spektri tika mērīti ar rentgena fluorescences mikroanalizatoru ar multikapilāru optiku (ražotājs EDAX/Ametek, modelis Eagle III). Paraugs tika ierosināts ar rentgenstariem no lampas ar rodija anodu. Rentgenstari tika fokusēti ar multikapilāru lēcu, kuras efektīvais diametrs 50 µm.

Dotā iekārta atkarībā no parauga sastāva un interesējošā ķīmiskā elementa, var sasniegt detektēšanas jutību līdz 100 daļiņām uz miljonu, kā arī, izmantojot doto metodi, nav vajadzības papildus sagatavot paraugu.

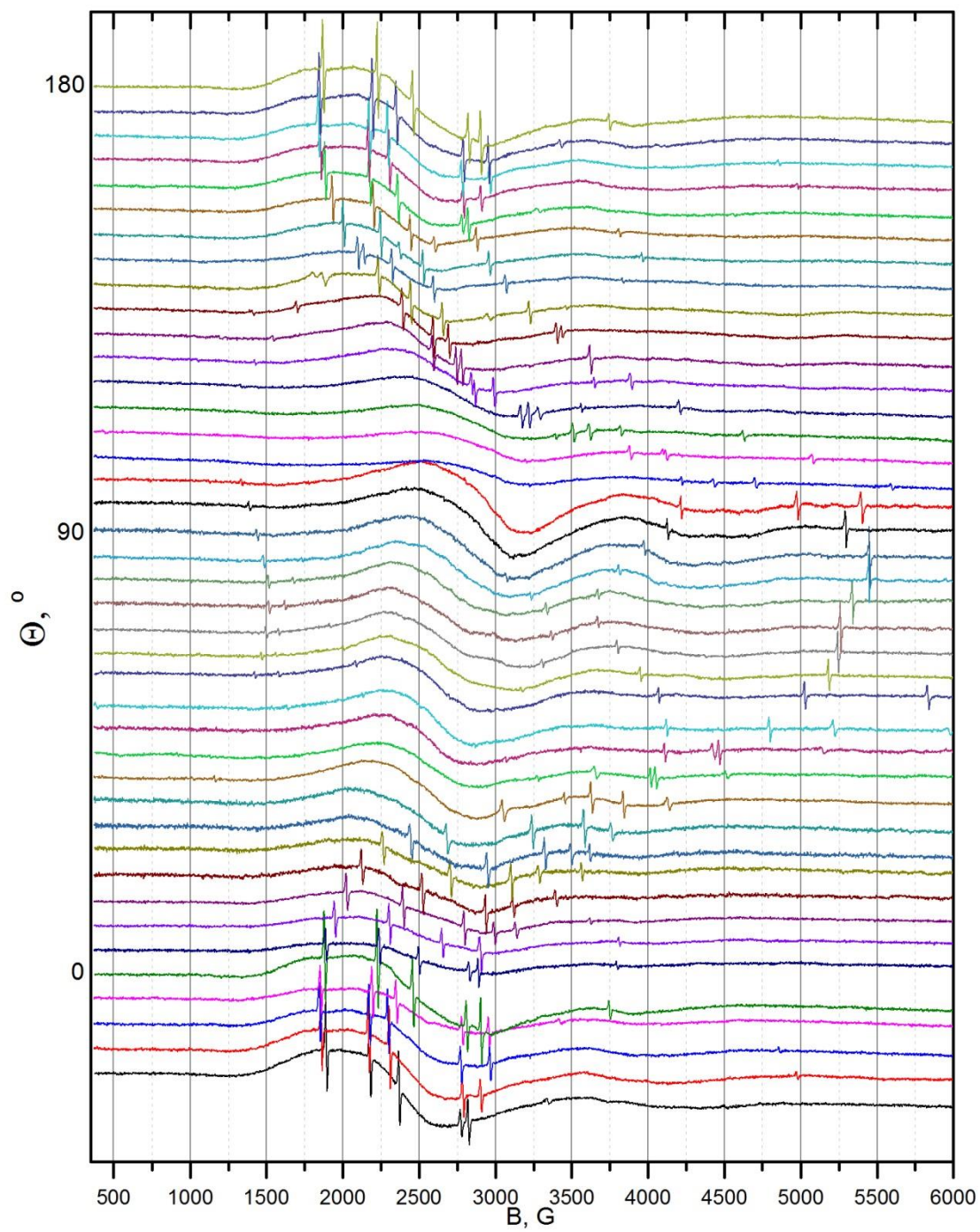
5. REZULTĀTI UN DISKUSIJA

5.1. EPR spektri

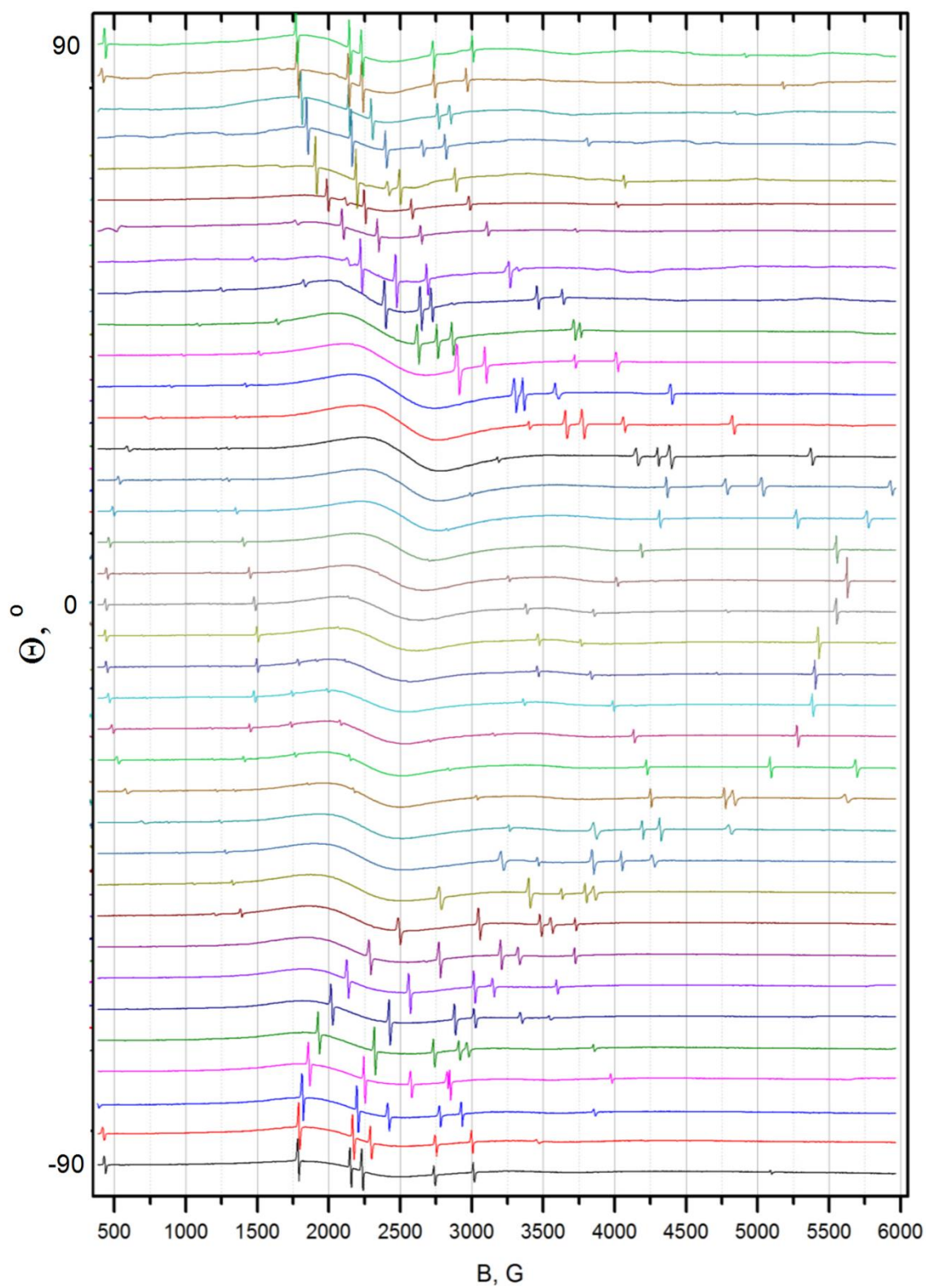
Paraugam tika uzņemti EPR spektri istabas temperatūrā (295 K – skat. 5.1. att.) un šķidrā slāpekļa temperatūrā (77 K – skat. 5.2. att.). Mērījumu laikā kristāla orientācija magnētiskā laukā tika mainīta un tādā veidā uzņemti EPR spektri pie dažādiem parauga pagriezienu leņķiem.

Dotajam paraugam, kas audzēts kā tīrs kristāls, novērots EPR spektrs mērījumos istabas temperatūrā, kas liecināja par piejaukumiem paraugā jeb šajā gadījumā - par paramagnētisko centru klātbūtni. Tika uzņemtas doto paramagnētisko centru leņķiskās atkarības un veikti papildus mērījumi šķidrā slāpekļa temperatūrā. Tā kā pie zemām temperatūrām apakšējo līmeņu apdzīvotības palielinās, tad EPR spektru iepriekš novērotās rezonanses kļuva intensīvākas. Apkopojot datus, iegūtas EPR līniju leņķiskās atkarības.

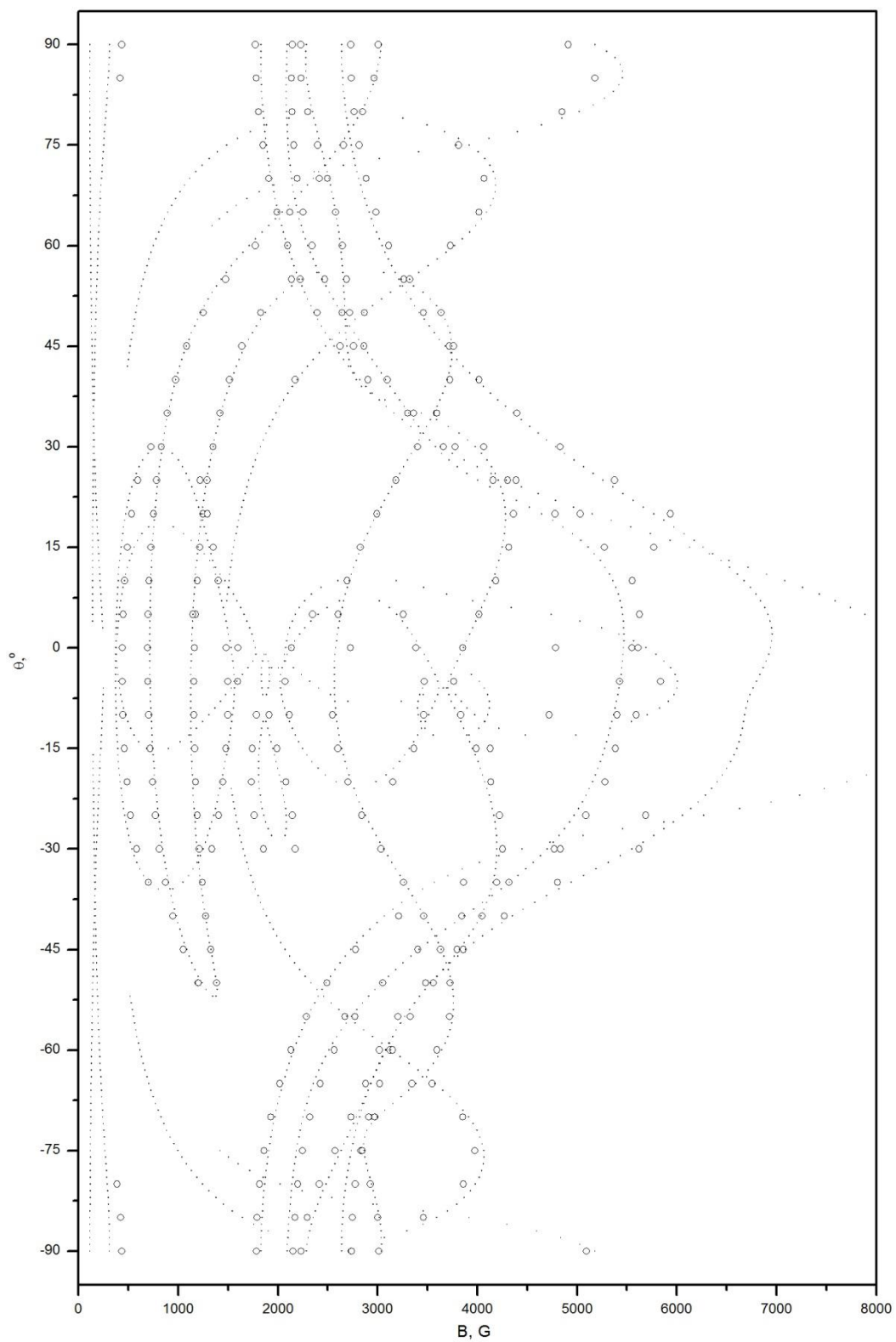
EPR spektru leņķiskā atkarība liecina par izteiktu sīkstruktūras mijiedarbību, kas raksturīga S-tipa joniem (Cr^{3+} , Fe^{3+} un Gd^{3+}). Rezonanšu pozīciju parametrizēšanas rezultātā tika atrastas teorētiskās līnijas, kas diezgan labi sakrīt ar mērījumiem (skat. 5.3. att.) un noskaidrots, ka novēroto līniju skaitu var reproducēt ņemot efektīvā spina vērtību $S = 7/2$, kāds piemīt Gd^{3+} joniem. Dotā datu apstrāde veikta izmantojot “Visual EPR” datu apstrādes programmu. Teorētiskajām līnijām piemēklētie parametru apskatāmi tabulā 5.1.



5.1. att. EPR spektri istabas temperatūrā (295K)



5.2. att. EPR spektri šķidrā slāpekļa temperatūrā (77K)



5.3. att. Iegūtās rezonansu pozīcijas (○) un teorētiskās līnijas (·)

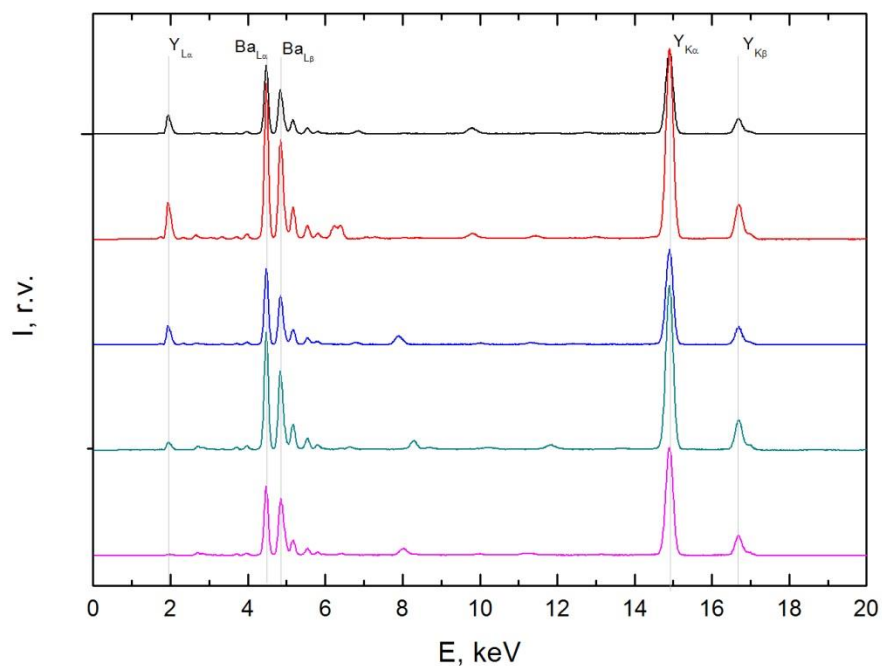
Piemeklētie teorētisko līniju b un c parametri (10^{-4} cm^{-1} mērvienībās)

g_x	1.929	b_4^0	-12
g_y	1.992	b_4^1	-92
g_z	1.999	c_4^1	-33
		b_4^2	24
b_2^0	879	c_4^2	-67
b_2^1	-370	b_4^3	-205
c_2^1	-55	c_4^3	32
b_2^2	408	b_4^4	-36
c_2^2	-416	c_4^4	-79

BaY₂F₈ kristāls nav līdz šim plaši pētīts ar EPR spektroskopiju un, apskatot literatūru, ir atrasts tikai viens EPR pētījums [8], kurā tika uzņemti EPR spektru leņķiskās atkarības ar Yb³⁺ aktivētā paraugā. Rezultātā iegūtās līnijas tika saistītas ar Yb³⁺ joniem un Yb³⁺ jonu pāriem. No EPR spektru parametriem tika aprēķināts attālums starp Yb³⁺ piejaukumu jonu pāriem, tādā veidā identificējot šādu piejaukumu atrašanos kristālā.

5.2. Rentgenfluorescences spektri

Paraugam tika uzņemti rentgenfluorescences spektri (5.4. att.), lai noteiktu kādi piejaukumi ir parauga sastāvā. Spekrā ir redzamas rentgenstaru absorbcijas malas, kas atbilst parauga pamatsastāvam (tabulā 5.2. uzskaitītas joslas un to piederība elementiem). Izmantojot doto metodi, nekādi citi elementi, kas neatbilst pamatsastāvam, netika atrasti, kas nozīmē, ka piejaukumu koncentrācija paraugā ir ļoti zema.



5.4.att. **BaY₂F₈ rentgenfluorescences spektri**

5.2. tabula

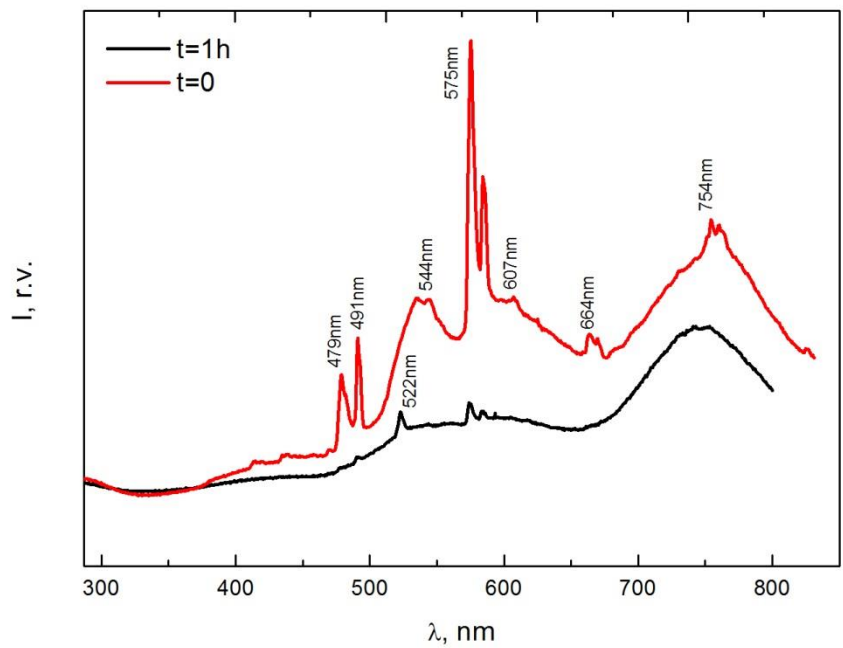
Spektrā atrastās rentgenstaru absorbcijas malas

Elements/ Absorbcijas mala	L _α , keV	L _{β1} / L _{β2} , keV	K _α , keV	K _β , keV
Y	1,95	-	19,91	16,70
Ba	4,48	4,85 / 5,61	-	-

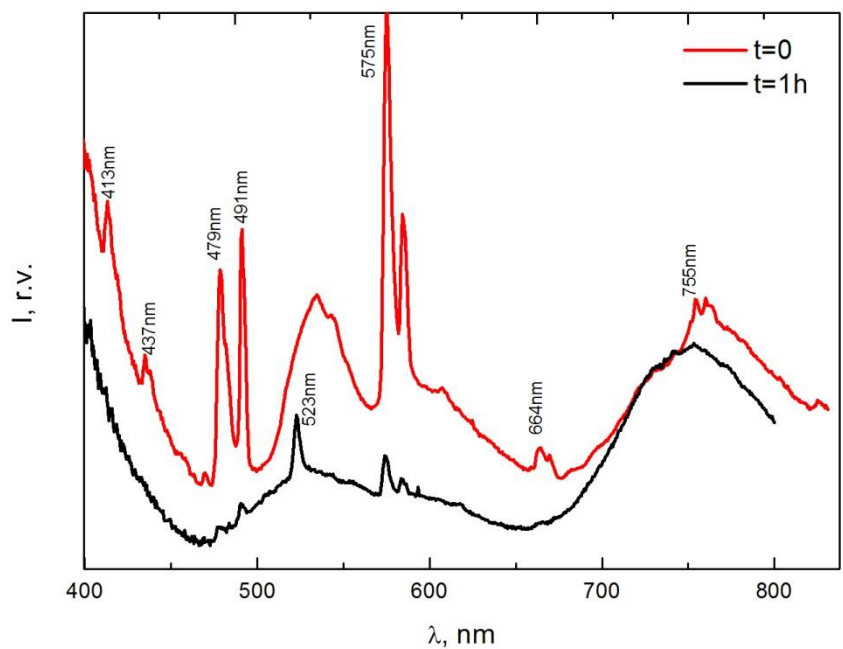
5.3. Rentgenluminiscences spektri

Paraugam uzņemti rentgenluminiscences spektri (5.5. – 5.6. att.), kuros var redzēt vairākas izteiksmīgas luminiscences joslas. Paraugs tika apstarots ar rentgenstariem un spektri tika uzņemti uzreiz, sākot apstarot paraugu un pēc stundu ilgās apstarošanas.

Apskatot rentgenluminiscences spektrus, var novērot vairākas luminiscences joslas, kas liecina, ka paraugs satur vairākus piejaukuma jonus – Dy³⁺, Er³⁺, Pr³⁺.



5.5. att. BaY_2F_8 rentgenluminescences spektrs bez korekcijas uz iekārtas spektrālo jutību

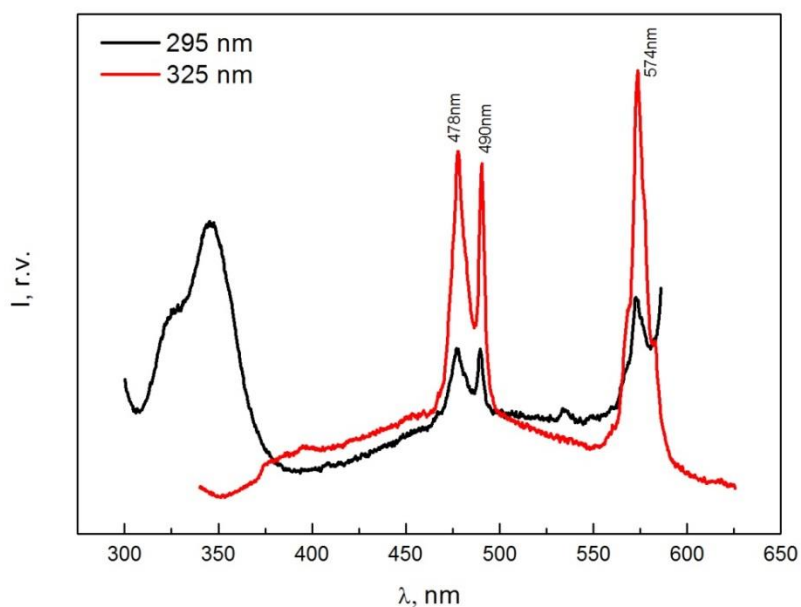


5.6. att. BaY_2F_8 rentgenluminescences spektrs, pēc mērījumu korekcijas (atbilstoši iekārtas jutībai)

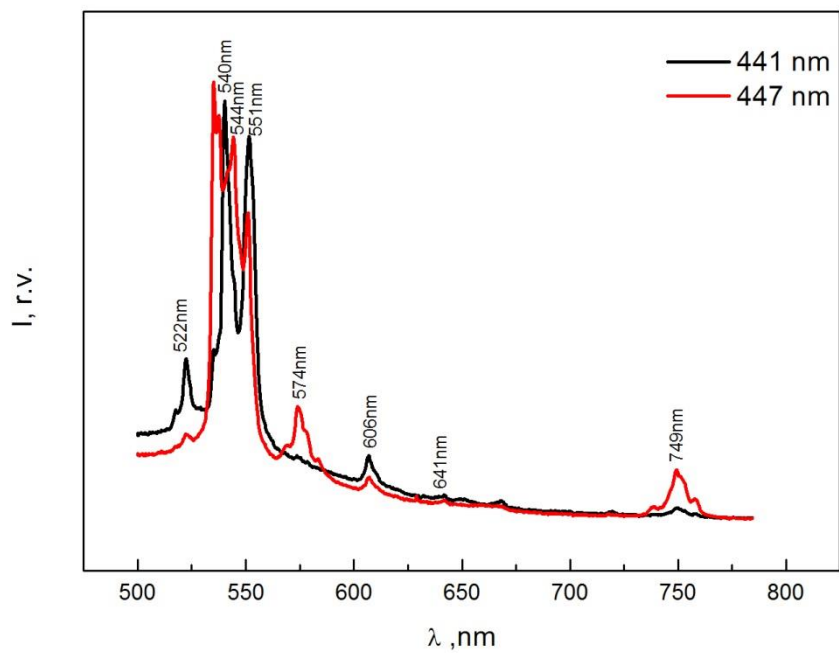
5.4. Fotoluminiscences spektri

Paraugs tika audzēts kā tīrs kristāls bez piemaisījumiem, bet, kā jau iepriekš minēts, parauga sastāvā ir dažādi piemaisījumi mazās koncentrācijās. Tā kā piemaisījumi nebija zināmi, kas nozīmē, ka nav zināms to ierosināšanas viļņa garums, tad paraugam uzņemti vairāki fotoluminiscences spektri ar dažādiem ierosmes lāzera viļņa garumiem (skat. 5.7. – 5.10. att.).

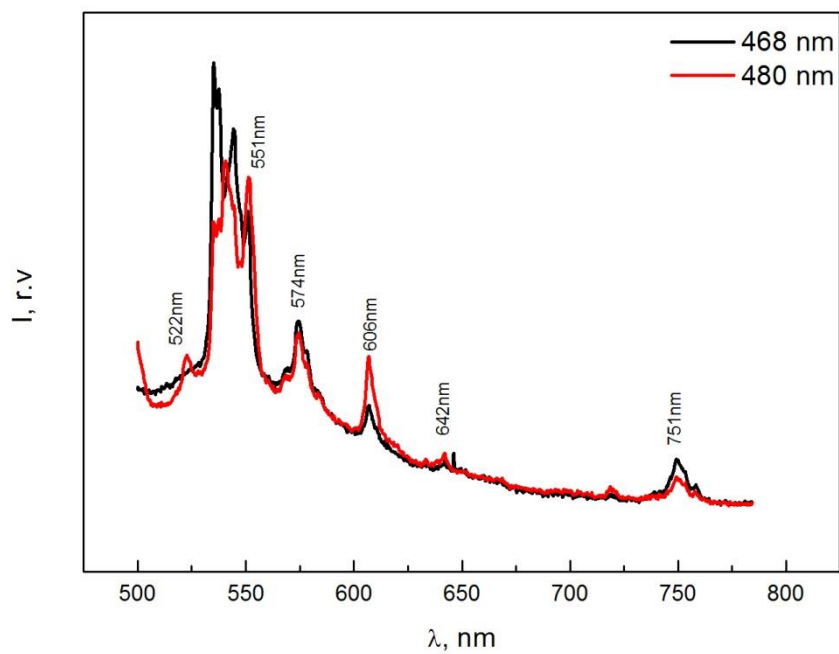
Ar izmantotiem ierosināšanas viļņu garumiem fotoluminiscencē iegūtie spektri apstiprina līdz šim rentgenluminiscencē iegūtos rezultātus, ka dotajā paraugā ir Dy^{3+} , Er^{3+} un Pr^{3+} piejaukumi. Tabulā 5.3. ir uzskaitītas novērotās luminiscences joslas, ar kādām pārejām tās ir saistītas un salīdzinājums ar literatūru.



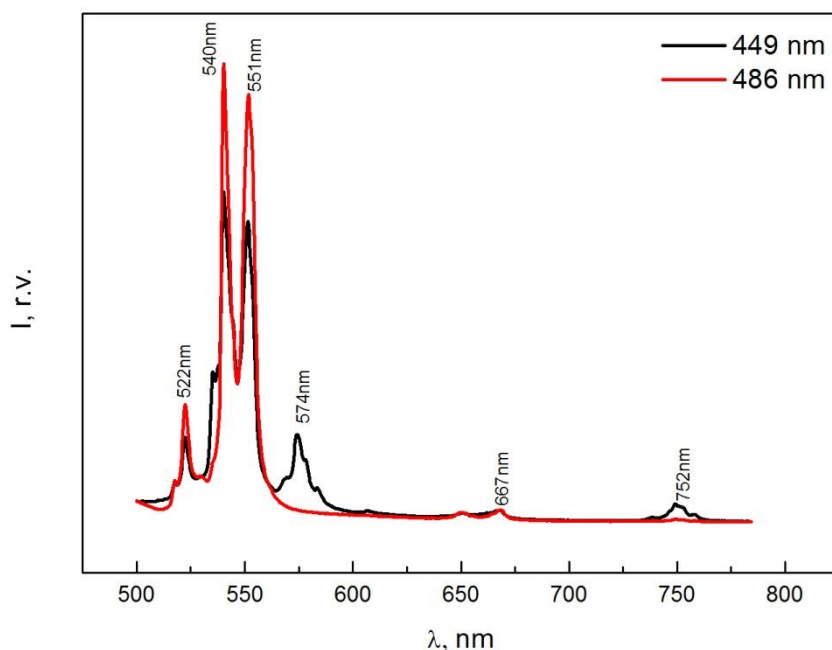
5.7. att. BaY₂F₈ luminiscences spektri ar ierosināšanas viļņa garumiem 295 un 325 nm.



5.8. att. BaY₂F₈ luminiscences spektri ar ierosināšanas viļņa garumiem 441 un 447 nm



5.9. att. BaY₂F₈ luminiscences spektri ar ierosināšanas viļņa garumiem 468 un 480 nm



5.10. att. **BaY₂F₈ luminiscences spektri ar ierosināšanas viļņa garumiem 449 un 486 nm**

Apskatot luminiscences spektrus, var redzēt, ka paraugs satur vēl citus piejaukumus, taču, lai to apgalvotu, nepieciešami papildus mērījumi ar citiem ierosināšanas viļņa garumiem.

Tabulā 5.3. ir uzskaitītas novērotās luminiscences joslas, ar kādām pārejām tās ir saistītas un salīdzinājums ar literatūru.

5.3. tabula

Novērotās luminiscences joslas dažādos eksperimentos (visas joslas dotas nm)

Literatūra		BaY ₂ F ₈ :Dy ³⁺			
[23]	[24]	XRL	Luminiscence		Pārejas
486	486	491	490		⁴ F _{9/2} → ⁶ H _{15/2}
575	575	575	575		⁴ F _{9/2} → ⁶ H _{13/2}
664	664	664	666	667	⁴ F _{9/2} → ⁶ H _{11/2}
	752	754 / 755	752	751	⁴ F _{9/2} → ⁶ H _{9/2} + ⁶ F _{11/2}
	831,5	826	-	-	⁴ F _{9/2} → ⁶ H _{7/2} + ⁶ F _{9/2}

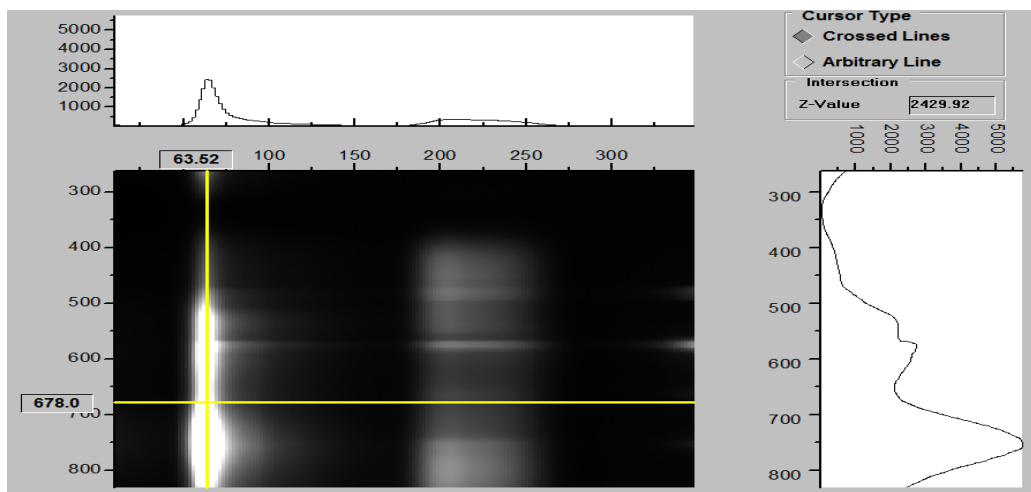
Turpinājums nākamajā lpp.

Literatūra		BaY ₂ F ₈ :Er ³⁺		
[23]	[10]	XRL	Luminiscence	Pārejas
380				
408		413		
480		480	478	
525	522	522 / 523	522	² H _{11/2} → ⁴ I _{15/2}
545	540	544	540 / 544	⁴ S _{3/2} → ⁴ I _{15/2}
	551	-	551	⁴ S _{3/2} → ⁴ I _{15/2}
665	654	664	667	⁴ F _{9/2} → ⁴ I _{15/2}
	764	762	-	² H _{11/2} → ⁴ I _{13/2}
800	823	826	-	⁴ I _{9/2} → ⁴ I _{15/2}

Literatūra		BaY ₂ F ₈ :Pr ³⁺		
[23]	[25]	XRL	Luminiscence	Pārejas
440		437		
470		470	469	² H _{11/2} → ⁴ I _{13/2}
480	482	480	481	³ P ₁ + ¹ I ₆ → ³ H ₄
545	542	544	544	³ P ₂ → ³ H ₆
606	607	607	606	¹ D ₂ → ³ H ₄
640	644		642 / 641	³ P ₂ → ³ F ₄

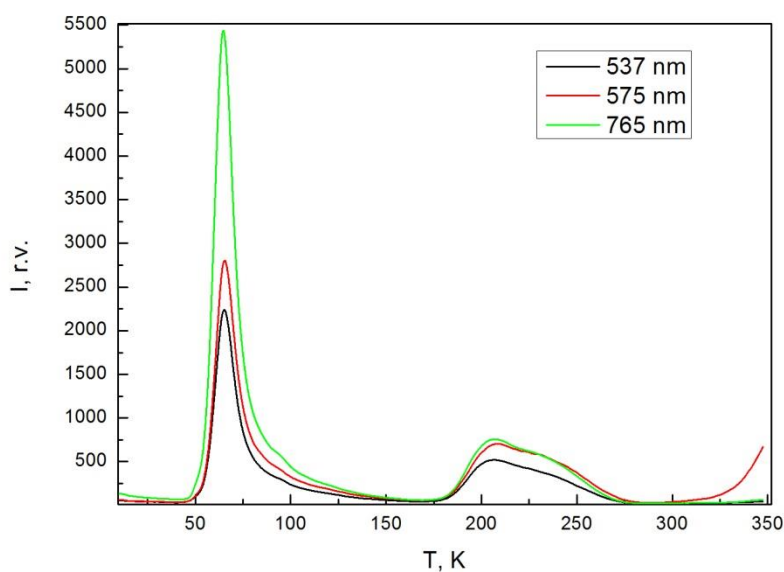
5.5. TSL spektri

Veicot TSL mērījumus, paraugs tika apstarots ar rentgenstarojumu 8 K temperatūrā. Pēc tam tika uzņemti spektri (skat. 5.11. att) temperatūras diapazonā no 8 līdz 350 K (sildīšanas ātrums 6 K/min).

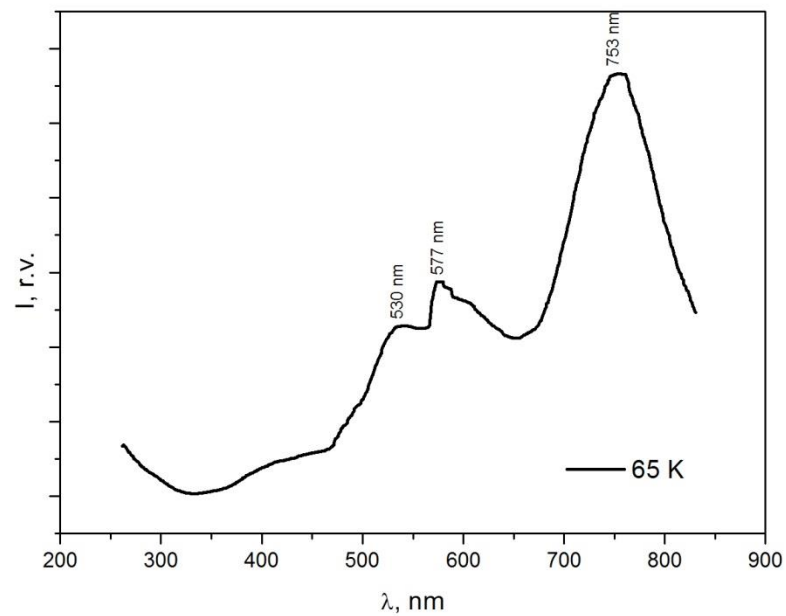


5.11. att. BaY_2F_8 termostimulētās luminiscences spektrs

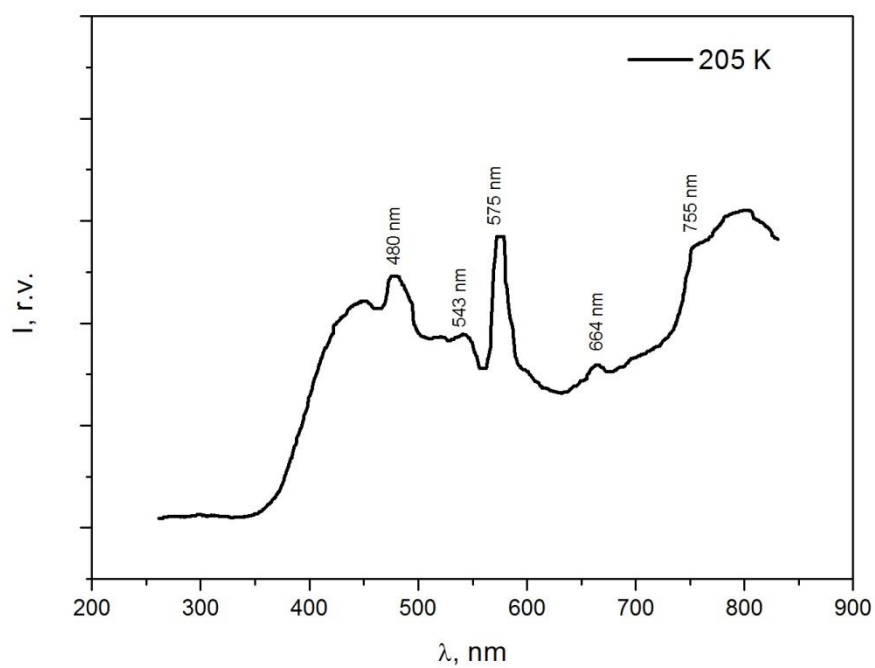
Termostimulētās luminiscences spektros var ieraudzīt trīs galvenos maksimumus pie 65, 205 un 233 K (skat. 5.12. att). TSL maksimumu novietojums ir atkarīgs no ķērājcentru aktivācijas enerģijas absolūtās vērtības un maksimumu platums ir atkarīgs no enerģētisko līmeņu sadalījuma. Apskatot spektru atkarību no temperatūras, pie atbilstošām temperatūrām novērotiem maksimumiem, var atrast mūsu agrāk novēroto piejaukumu līnijas. Pie 65 K atrastas Dy^{3+} joslas pie 490, 577 un 753 nm, papildus atrasta plata līnija pie 523 – 540 nm, ko iespējams varētu saistīt ar Er^{3+} piejaukumu. Pie 205 K un 233 K atrastas vāji izteiktas Er^{3+} joslas pie 480 un 543 nm un Dy^{3+} joslas pie 575, 664 un 755 nm. Apkopojot šo informāciju, var apgalvot, ka maksimumu pie 65 K galvenokārt rada Dy^{3+} piejaukumi.



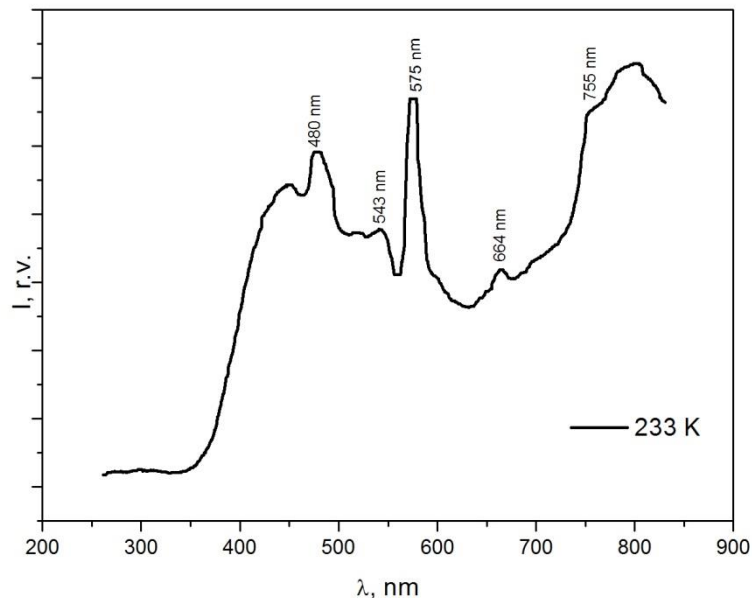
5.12. att. BaY_2F_8 termostimulētās luminiscences spektrs



5.13. att. BaY_2F_8 termostimulētās luminiscences spektrs pie 65 K



5.14. att. BaY_2F_8 termostimulētās luminiscences spektrs pie 205 K



5.15. att. **BaY₂F₈ termostimulētās luminiscences spektrs pie 233 K**

Samērā līdzīgu TSL ainu var novērot [26], taču tur tika pētīts BaY₂F₈:Ce un BaY₂F₈:Nd kristāli. Pētījumā [26] ir iegūti TSL spektri, kur galvenie maksimumi ir apmēram pie 53 K un 168 K un dotajā gadījumā tiek apgalvots, ka piejaukumi BaY₂F₈ kristālā spektrālo joslu novietojumu ietekmē minimāli un joslu novietojums spektrā pārsvarā ir atkarīgs no pamatsastāva jeb no BaY₂F₈ kristāla režģa.

Tikpat līdzīga aina novērojama [27], kur pētīts BaY₂F₈:Ce kristāls. Dotajā pētījumā iegūtie TSL joslu maksimumi ir apmēram pie 50 un 170 K, kas atbilst [26] iegūtajiem datiem.

Salīdzinot mūsu iegūtos datus ar literatūru [26-27], novērotās TSL joslas ir ļoti līdzīgas, bet mūsu eksperimentālie dati ir nobīdīti pa temperatūras asi uz lielāku vērtību apgabalu (apmēram par 30 K). Šo atšķirību var izskaidrot ar vairākiem faktoriem eksperimentu laikā:

1. Atšķirīgs sildīšanas laiks. Jo lielāks parauga sildīšanas ātrums, jo lielāka iespēja, ka spektrs nobīdīsies uz lielāku vērtību apgabalu. Diemžēl, netika atrasta jebkāda informācija par sildīšanas ātrumiem eksperimentos, kas veikti [26-27]. Mūsu eksperimenta gadījumā sildīšanas ātrums bija 6 K/min, kas ir salīdzinoši mazs ātrums un ir maz ticams, ka apskatītajos literatūras avotos izmantots mazāks sildīšanas ātrums.

2. Termokontakts. Rezultātus varēja ietekmēt arī termokontakts. Pie tam rezultātus ietekmē gan parauga termokontakts ar sildītāju gan parauga kontakts ar termopāri.

Tā kā literatūrā apskatīties spektri ir nobīdīti uz ass mazākām vērtībām, tad varētu domāt, ka sliktāks termokontakts bija mūsu eksperimenta gadījumā.

3. Parauga izmēri. Literatūrā apskatītajos eksperimentos nav nekādas informācijas par parauga izmēru. Šis arī ir svarīgs faktors, jo, ja parauga izmēri ir stipri atšķirīgi no mūsu parauga, tad tas varētu kalpot par iemeslu spektra nobīdēm. Jo lielāks paraugs, jo ilgāk tas silst un tātad spektri nobīdās lielāku vērtību virzienā uz ass.

6. SECINĀJUMI

1. Ar rentgenfluorescences metodi noskaidrots, ka darbā pētītais kristāls ir salīdzinoši tīrs – piejaukumu koncentrācija nepārsniedz dažas daļas uz miljonu.
2. Ar optiskām mērījumu metodēm identificēti Dy^{3+} , Er^{3+} un Pr^{3+} piejaukumi paraugā, kā arī konstatēts, ka paraugs iespējams satur arī citus piejaukumus, kurus nav izdevies identificēt aktivatoru jonu savstarpējas mijiedarbības dēļ.
3. Ar magnētiskās rezonanses spektroskopisko metodi pirmo reizi ir izdevies novērot Gd^{3+} centrus BaY_2F_8 . Precīza modeļa izveidei nepieciešami tālāki pētījumi.

7. NOBEIGUMS

Darba mērķi lielā mērā ir sasniegti. Paraugā novērotais paramagnētiskais centrs ir identificēts un skaitliski aprēķinātās teorētiskās līnijas labi sakrīt ar iegūtām eksperimenta leņķiskām atkarībām. Doto pētījumu vajadzētu turpināt, lai noskaidrotu precīzu defekta modeli.

Luminiscence spektri parādīja, ka dotais paraugs satur vairākus piejaukumus – lielākā daļa luminiscences joslu tika atšifrētas un saistītas ar enerģētisko līmeņu pārejām.

Autora ieguldījums:

- patstāvīgi uzrakstīts literatūras apskats
- asistēšana dažos no veiktajiem eksperimentiem
- datu analīze visiem luminiscences mērījumiem
- EPR spektru apstrāde

Pateicības

Vēlos pateikties darba vadītājiem Uldim Rogulim un Andrim Antuzevičam par atbalstu un ieteikumiem darba izstrādes procesā. Tāpat vēlos pateikties Sonia Baldochi par parauga audzēšanu un Linardam Skujai, Aleksejam Zolotarjovam, Jurgim Grūbei par palīdzību optisko spektru uzņemšanā.

LITERATŪRAS SARAKSTS

- [1] **H. P. Christensen, H. P. Jenssen & D. Gabbe** BaY₂F₈ as a Host for Ln Ions – optical properties or the crystal and spectroscopic results Pr, Dy, Ho and Er doping, 1983.
- [2] **A. Boccolini, R. Faoro, E. Favilla, S. Veronesi, Mauro tonelli** BaYF doped with Er³⁺: An upconverted material for photovoltaic application, 2013
- [3] **Stefan Fischer, Elena Favilla, Mauro Tonelli, Jan Christoph Goldschmidt** Record efficient upconverter solar cell devices with optimized bifacial silicon solar cells and monocrystalline BaY₂F₈:30% Er³⁺ upconverter, 2014
- [4] **R. Piramidowicz, R. Mahiou, P. Boutinaud, M. Malinowski** Upconverted excitations in Pr³⁺-doped BaY₂F₈ crystal, 2010
- [5] **Ana C. S. De Mello, Adriano B. Andrade, Gerson H.G. Nakamura, Sonia L. Baldochi, Mario E.G. Valerio** Luminescence Properties of Er³⁺ and Tm³⁺ doped BaY₂F₈, 2012
- [6] **A. A. Kaminskii, A. V. Butashin, J. Hulliger, Ph. Egger, S. N. Bagayev, H. J. Eichler, J. Findeisen, B. Liu, U. Tauber, P. Peuser, S. N. Sulyanov** New anisotropic rare earth fluorides BaR₂F₈ (R=Y, Dy-Lu): growth and characterization, 1998
- [7] **Stefano Bigotta, Alberto Di Lieto, Daniela Parisi, Alessandra Toncelli, Mauro Tonelli** Single fluoride crystals as materials for laser cooling applications, 2007
- [8] **S. M. Kaczmarek, G. Leniec, J. Typek, G. Boulon, A. Bensalah** Optical and EPR study of BaY₂F₈ single crystals doped with Yb, 2009
- [9] **Alessandro Boccolini, Elena Favilla, Mauro Tonelli, Bryce S. Richards, Robert R. Thomson** Highly efficient upconversion in Er³⁺ doped BaY₂F₈ single crystals: dependence of quantum yield on excitation wavelength and thickness, 2015
- [10] **Shuai Wang, Yongfeng Ruan, Taiju Tsuboi, Hongshuang Tong, Youfa Wang, Shouchao Zhang** Temperature dependence of luminescence behavior in Er³⁺ -doped BaY₂F₈ single crystal, 2013
- [11] **Reuven Chen, Stephen W.S. McKeever** Theory of Thermoluminescence and related phenomena, 1997.

- [12] **S.W.S. McKeever** Thermoluminescence of solids, 1988.
- [13] **А. С. Марфунин** Спектроскопия, люминесценция и радиационные центры в минералах, 1975
- [14] “http://www.amptek.com/pdf/characteristic_xrays.pdf”
- [15] **Douglas A. Skoog** Principles of Instrumental Analysis, 1985
- [16] **J.Michael Hollas** Modern Spectroscopy, 2004
- [17] **Sushil K. Misra** Multifrequency Electron Paramagnetic Resonance, 2011
- [18] **John A. Weil, James R. Bolton** Electron paramagnetic resonance, 2007
- [19] **С.А. Альтшуллер, Б.М. Козырев** Электронный парамагнитный резонанс соединений элементов промежуточных групп, 1972
- [20] **A. Abragam, B. Bleaney** Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions, in: Electron Paramagn. Reson. Transit. Ions, 1970
- [21] “<http://www.britannica.com/science/zone-melting>”
- [22] **Prepared by Members of the Technical Staff, AT&T Bell Laboratories. S. Millman, Editor** A History of Engineering and Science in the Bell System, 1983
- [23] **Xiaoyong Huang, Sanyang Han, Wei Huang, Xiaogang Liu** Enhancing solar cell efficiency: the search for luminescent material as spectral converters, 2013
- [24] **Daniela Parisi, Alessandra Toncelli, Mauro Tonelli, Enrico Cavalli, Enrico Bovero, Alessandro Belletti** Optical spectroscopy of $\text{BaY}_2\text{F}_8:\text{Dy}^{3+}$, 2005
- [25] **Adriano B. Andrade, Ana C.S. de Mello, Marcos V. Dos S. Rezende, Sonia L. Baldochi, Mario E.G. Valerio** Optical properties of Pr-doped BaY_2F_8 , 2014
- [26] **Z. Kowalski, S.M. Kaczmarek, K. Brylew, W. Drozdowski** Radioluminescence as a function of temperature and low temperature thermoluminescence of $\text{BaY}_2\text{F}_8:\text{Ce}$ and $\text{BaY}_2\text{F}_8:\text{Nd}$ crystals, 2015
- [27] **P. Fabeni, D. Di Martino, M. Nikl, G.P. Pazzi, E. Sani, A. Toncelli, M. Tonelli, A. Vedda** Optical properties of $\text{BaY}_2\text{F}_8:\text{Ce}^{3+}$, 2005

Maģistra darbs „, Punktveida defektu īpašības bārija itrija fluorīda kristālā” 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: Ludmila Rodionova

/paraksts/

Rekomendēju darbu aizstāvēšanai

Vadītājs: Dr. h. Phys. Uldis Rogulis

/paraksts/

Vadītājs: Mag. Phys. Andris Antuzevičs

/paraksts/

Recenzents: Dr. Phys. Jānis Virbulis

/paraksts/

Darbs iesniegts Fizikas nodaļā ____ . ____ . 2016.

Dekāna pilnvarotā persona _____

/vārds uzvārds/

/paraksts/

Darbs aizstāvēts maģistra gala pārbaudījumu komisijas sēdē

____ . ____ . 2016. protokols Nr. _____ , vērtējums _____

Komisijas sekretārs: _____

/paraksts/