

LATVIJAS UNIVERSITĀTE
FIZIKAS UN MATEMĀTIKAS FAKULTĀTE
FIZIKAS NODAĻA

**AUGŠUP-PĀRVEIDOTĀ LUMINISCENCE AR ERBIJA UN
ITERBIJA JONIEM AKTIVĒTĀ NaLaF₄ MATERIĀLĀ**

BAKALaura DARBS

Autors: **Guna Doķe**

Stud. apl. gd07003

Darba vadītājs: Dr. phys. Anatolijs Šarakovskis

RĪGA 2010

ANOTĀCIJA

Darba gaitā sintezēti $\text{NaLaF}_4:\text{Er}^{3+};\text{Yb}^{3+}$ paraugi ar Er^{3+} koncentrāciju 0.5 mol% un Yb^{3+} koncentrācijām: 0.0 mol%, 0.5 mol% un 2.0 mol%.

Paraugiem, tos ierosinot ar starojumu infrasarkanajā spektra apgabalā, tika izmērīti augšup-pārveidotās (AP) luminiscences spektri un luminiscences kinētikas. AP luminiscences spektros ir redzamas tipiskas Er^{3+} luminiscences joslas. Ir konstatēts, ka, pieaugot Yb^{3+} koncentrācijai paraugā, būtiski pieaug AP luminiscences intensitāte, savukārt no kinētiku pētījumiem kļuva skaidrs, ka, pieaugot Yb^{3+} daudzumam paraugos, AP luminiscences mehānismi mainās no ierosinātā stāvokļa absorbcijas un enerģijas pārneses starp Er^{3+} joniem uz enerģijas pārnesi starp Yb^{3+} - Er^{3+} joniem.

Apkopojot rezultātus, tika izdarīti secinājumi par Yb^{3+} koncentrācijas ietekmi uz ar Er^{3+} un Yb^{3+} aktivēta NaLaF_4 materiāla optiskajām īpašībām.

Atslēgvārdi:

Augšup-pārveidotā luminiscence, retzemju joni, luminiscences spektri, luminiscences kinētikas

ABSTRACT

In this work NaLaF₄:Er³⁺;Yb³⁺ samples with 0.5 mol% Er³⁺ and different Yb³⁺ concentrations: 0.0 mol%, 0.5 mol% and 2.0 mol%.

Up – conversion (UC) luminescence and luminescence kinetics excited in the infrared spectral region were measured. The UC spectra showed presence of luminescence bands typical for Er³⁺. The measured intensity of the UC luminescence was considerably higher for the samples with higher Yb³⁺ content. The studies on the decay kinetics of the UC luminescence for the samples at higher Yb³⁺ concentration showed pronounced dominance of energy transfer mechanism between Yb³⁺-Er³⁺ ions over excited state absorption and energy transfer mechanism between Er³⁺ ions.

Based on the experimental results the impact of Yb³⁺ concentration on the optical properties of NaLaF₄:Er³⁺; Yb³⁺ is discussed.

Keywords:

Up – conversion, rare earth ions, luminescence spectra, luminescence kinetics

SATURS

APZĪMĒJUMU SARAKSTS	5
IEVADS	6
1. TEORĒTISKAIS PĀRSKATS	7
1.1. Fotoluminiscence	7
1.2. Augšup-pārveidotā luminiscence	8
1.2.1. Ierosinātā stāvokļa absorbcija (ESA)	11
1.2.2. Enerģijas pārnese (ETU)	12
1.3. Materiālu izvēle	15
1.4. AP luminiscences intensitātes atkarība no ierosmes gaismas jaudas	16
2. EKSPERIMENTĀLĀ DAĻA	18
2.1. Darba metodika	18
2.1.1. Paraugu sintēze	18
2.1.2. Spektru un kinētiku mērījumi	19
2.1.3. Rentgendifrakcijas analīze	20
2.1.4. AP luminiscences intensitātes atkarības no ierosmes gaismas jaudas noteikšana	20
2.1.5. Darba autores ieguldījums	20
2.2. Rezultātu analīze	21
2.2.1. Paraugu struktūras analīze	21
2.2.2. AP luminiscences spektri	22
2.2.3. Zaļās (540 nm) AP luminiscences kinētikas	25
SECINĀJUMI	31
IZMANTOTĀ LITERATŪRA UN AVOTI	32
PATEICĪBAS	34
PIELIKUMS	35
1. Pielikums	35
2. Pielikums	36

APZĪMĒJUMU SARAKSTS

AP – augšup-pārveidotā luminiscence

IR – infrasarkanais starojums

VIS – redzamā gaisma

UV – ultravioletais starojums

RE – retzemju elementi

E_Q – aktivācijas enerģija

GSA – pamatstāvokļa absorbcija

ESA – ierosinātā stāvokļa absorbcija

Φ – fotonu plūsma

$W_{nr}^n T$ - bezizstarojumu pārejas varbūtība

$W_{nr}^n T = 0K$ - bezizstarojumu pārejas varbūtība nulles temperatūras gadījumā

$\hbar\omega$ - materiāla fononu enerģija

k – Bolcmana konstante

T - temperatūra

ETU – enerģijas pārnese

$N_3^{ETU} t$ - augstākā ierosinātā līmeņa apdzīvotība atkarībā no laika

k_{UC} – starojuma pārejas varbūtība no augstākā ierosinātā līmeņa pamatlīmenī

k_{GR} – pārejas varbūtība no pirmā ierosinātā līmeņa pamatlīmenī

k_T – enerģijas pārdeves varbūtība

I – luminiscences joslas intensitāte

P – ierosmes gaismas jauda

Ķīm. viela (s) – ķīmiskā viela cietā stāvoklī

Ķīm. viela (aq) – ķīmiskā viela ūdens šķīdumā

Ķīm. viela (g) – ķīmiskā viela gāzveida stāvoklī

FEP – fotoelektronu pavairotājs

CCD – lādiņšaišu matrica

ETU ($Er^{3+}; Er^{3+}$) – enerģijas pārnese starp diviem Er^{3+} joniem

ETU ($Yb^{3+}; Er^{3+}$) – enerģijas pārnese starp Yb^{3+} un Er^{3+} joniem

IEVADS

Jau vairākas desmitgades tiek plaši pētīti augšup-pārveidotās (AP) luminiscences procesi, kas ļauj pārvērst fotonus ar mazāku enerģiju (parasti IR), fotonos ar lielāku enerģiju (VIS un UV).

Ar augstu efektivitāti AP luminiscences procesi novērojami dažādos ar retzemju (RE) elementiem aktivētos materiālos. Ir zināms, ka lielākā daļa fluorīdu kristālu (piemēram, LaF_3 (1), SrF_2 (2), BaF_2 (2) u.c.) var tikt veiksmīgi izmantoti kā pamatviela ar retzemju elementiem aktivētu materiālu sintēzē. Literatūrā kā perspektīvākie minēti $\text{NaYF}_4:\text{Er}^{3+};\text{Yb}^{3+};\text{Tm}^{3+}$ (3), $\text{NaLaF}_4:\text{Er}^{3+}$ (4) u.c.

Materiālus, kuros noris AP procesi, var izmantot dažādiem mērķiem, piemēram, Saules bateriju efektivitātes uzlabošanā (5), cietvielu lāzeros (6), temperatūras sensoros (7), baltās gaismas simulācijai (8), u.c.

Veicot šo darbu, tika uzstādīts mērķis: **izpētīt ar erbija un iterbija joniem aktivēta NaLaF_4 materiāla augšup-pārveidotās luminiscences procesus, atkarībā no iterbija koncentrācijas paraugā.**

Lai šo mērķi izpildītu, tika uzstādīti sekojoši uzdevumi:

- Sintezēt NaLaF_4 paraugus ar dažādām erbija un iterbija jonu koncentrācijām
- Izmērīt paraugu augšup-pārveidotās luminiscences spektrus
- Izmērīt augšup-pārveidotās luminiscences intensitātes atkarību no ierosmes gaismas jaudas dažādām luminiscences joslām
- Izmērīt paraugu augšup-pārveidotās luminiscences kinētikas
- Analizējot iegūtos datus, spriest par iterbija jonu koncentrācijas maiņas ietekmi uz augšup-pārveidotās luminiscences procesiem ar erbija un iterbija joniem aktivētā NaLaF_4 materiālā

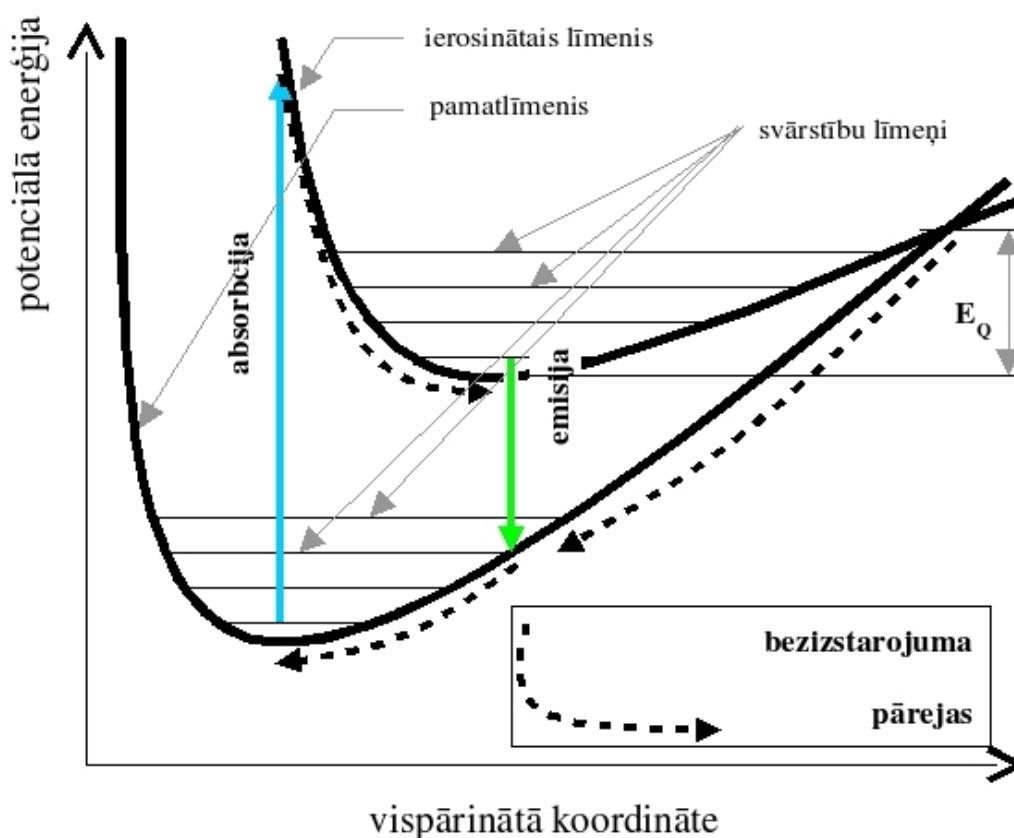
1. TEORĒTISKAIS PĀRSKATS

1.1. Fotoluminiscence

Par luminiscenci, saskaņā ar S. Vavilova izveidoto definīciju, tiek uzskatīts tāds ar termisko starojumu nesaistīts starojums, kura pēcspīdēšanas laiks pārsniedz 10^{-10} s jeb ir ievērojami lielāks par izstarotās gaismas svārstību periodu (9,10). Balstoties uz enerģijas absorbcijas (ierosmes) tipu, tiek izšķirti vairāki luminiscences veidi: katodluminiscence (ierosme ar elektroniem), elektroluminiscence (ierosme ar elektrisko lauku), radioluminiscence (ierosme ar γ stariem, protoniem, α un β daļiņām), rentgenluminiscence (ierosme ar rentgenstariem), triboluminiscence (ierosme ar mehānisku iedarbību), hemioluminiscence un bioluminiscence (nosaka ķīmiskie un bioloģiskie procesi). Fotoluminiscences gadījumā materiāls tiek ierosināts ar gaismu.

Cietvielu luminofori parasti ir kristāli vai stikli ar piejaukumiem jeb aktivātoriem, kas šajos materiālos veido luminiscences centrus. Šādos luminiforos gaismu izstaro nevis pats materiāls, bet gan šie luminiscences centrus veidojošie aktivatoru joni.

Lai labāk izprastu luminiscences darbību, aplūkosim *1.1. att.*



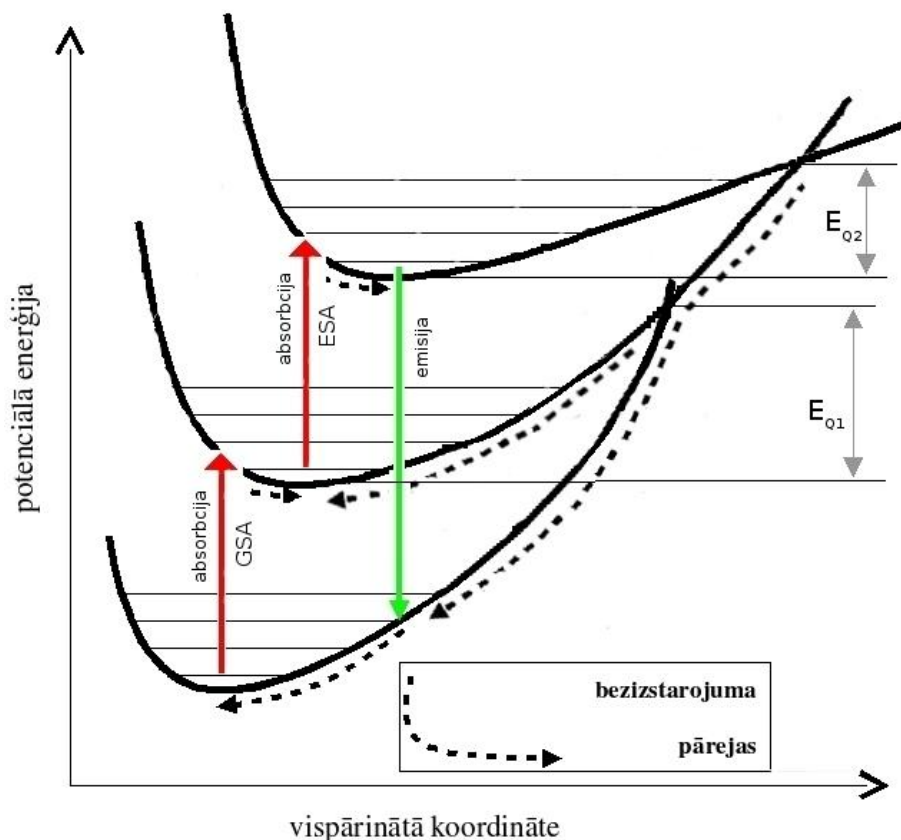
1.1. att. Konfigurāciju koordinātu sistēma pamatstāvoklim un vienam ierosinātajam stāvoklim

(11)

1.1. att. redzami divi aktivatora jona enerģijas līmeņi – pamatlīmenis un ierosinātais līmenis. Absorbējot fotonu ar atbilstošu enerģiju, elektrons var nonākt ierosinātajā līmenī, savukārt šajā līmenī elektronam ir iespēja bezizstarojuma pārejas ceļā, zaudējot daļu enerģijas, nonākt līdz līmeņa minimumam. No šī minimuma elektrons var nonākt atpakaļ pamatlīmenī, izstarojot fotonu, kura enerģija ir mazāka par absorbētā fotona enerģiju. Šo sakarību konstatēja G. Stokss, un to sauc par Stoksa likumu (12). Jāpiemin, ka tas tomēr nav spēkā visos gadījumos: ir iespējams, ka izstarotais fotons ir ar lielāku enerģiju nekā absorbētais, un parādās tā sauktais antistoksa starojums. Antistoksa starojums veidojas, ja absorbētā kvanta enerģijai pievienojas luminofora atoma siltumkustības enerģija. Pieaugot temperatūrai, pieaug arī antistoksa starojuma intensitāte (12).

Kā redzams no 1.1. att., pamatlīmeņa un ierosinātā līmeņa potenciālo enerģiju līknes kādā punktā var krustoties. Šī punkta un ierosinātā līmeņa līknes minimuma enerģiju starpība ir E_Q . Šo starpību sauc par aktivācijas enerģiju, un tā ir minimālā enerģija, ko saņemot, elektrons, kas atrodas ierosinātajā stāvoklī, var atgriezties pamatstāvoklī bezizstarojuma ceļā. Šo procesu sauc par luminiscences termisko dzēšanu.

1.2. Augšup-pārveidotā luminiscence



1.2. att. Konfigurāciju koordinātu sistēma pamatstāvoklim un diviem ierosinātajiem stāvokļiem

(13)

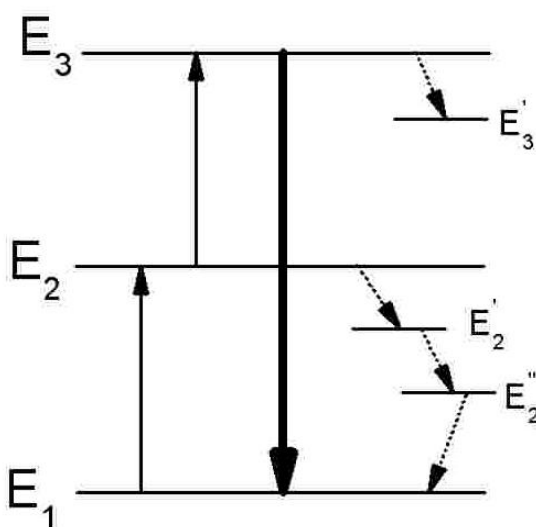
Ir zināms, ka antistoksa starojums nav vienīgais luminiscences veids, ar kuru no mazākas enerģijas fotoniem var iegūt lielākas enerģijas fotonus. Citu šādu procesu sauc par augšup-pārveidoto (AP) luminiscenci (*up – conversion*).

Ja tradicionālās fotoluminiscences gadījumā tiek absorbēts viens fotons un pēc tam izstarots viens fotons, tad AP luminiscencē ir iespējama divu vai vairāku fononu absorbcija, kas noved pie viena fotona izstarošanas.

Lai novērotu AP luminiscenci, ir svarīgi izvēlēties aktivātorus, kuros veiksmīgi noris šie procesi. Kā labākie, pateicoties savam enerģijas līmeņu izkārtojumam, tiek RE elementi (piemēram, Pr^{3+} , Nd^{3+} , Dy^{3+} , Tm^{3+} , Er^{3+} , Yb^{3+} u.c.), kā arī pārejas metālu joni (piemēram, Ti^{2+} , Ni^{2+} , Mo^{3+} , Re^{4+} , Os^{4+} u.c.). Jāpiemin gan, ka AP luminiscences procesi pārejas metālu jonos ir mazāk efektīvi (14).

Aplūkosim (1.2. att.) pārejas starp trim aktivatora līmeņiem – pamatlīmeni un diviem ierosinātiem līmeņiem. No sākuma, jonam absorbējot fononu ar kādu konkrētu enerģiju, notiek, tā sauktā, pamatstāvokļa absorbcija (*ground state absorption, GSA*) – elektrons no pamatstāvokļa nonāk pirmajā ierosinātajā stāvoklī, savukārt pēc tam pastāv iespēja, ka, jonam absorbējot vel kādu fononu, notiks ierosinātā stāvokļa absorbcija (*excited state absorption, ESA*) – elektrons no pirmā ierosinātā stāvokļa nokļūs otrajā ierosinātajā stāvoklī. Ja enerģētiskie attālumi līdz nākošajiem līmeņiem ir tādi paši vai arī tie ir ļoti tuvi, ar šādu mehānismu iespējams nokļūt arī augstākos ierosinātajos līmeņos.

No augstākā ierosinātā līmeņa elektrons pamatstāvoklī var atgriezties divos veidos – bezizstarojuma pārejas ceļā vai izstarojot fononu, kura enerģija AP luminiscences gadījumā ir lielāka nekā viena absorbētā fotona enerģija.



1.3. att. AP luminiscence un bezizstarojuma pārejas

Bezizstarojumu pārejas, kas ir viens no lielākajiem AP luminiscences intensitātes samazināšanās iemesliem, tiek apskatītas 1.3. att. Kā redzams, elektronam, kas ir nonācis pirmajā ierosinātajā līmenī E_2 , ir iespējams atgriezties pamatstāvoklī E_1 bezizstarojuma pārejās starp E_2 un enerģētiski zemākajiem līmeņiem E_2' un E_2'' . Lai notiktu bezizstarojumu pāreja, ierosinātajam jonam sava enerģija jāatdod matricai fononu veidā. Fononi ir matricas veidojošo atomu, jonu svārstību kvanti.

Bezizstarojumu pārejas ne vienmēr noved elektronu līdz pamatstāvoklim. Gadījumā, kad elektrons no augstākā ierosinātā līmeņa E_3 ar bezizstarojuma pāreju nonāk stāvoklī E_3' , tas var nokļūt gan uz zemāku ierosināto līmeni E_2 , gan šajā stāvoklī uzturēties kādu noteiktu laiku. Ja optiskā pāreja starp līmeni E_3' un pamatlīmeni E_1 ir atļauta, elektrons var nokļūt pamatlīmenī, izstarojot fononu, kas ir ar zemāku enerģiju (garāku gaismas viļņa garumu) nekā fotons, kas tika izstarots elektronam pārejot no līmeņa E_3 uz līmeni E_1 .

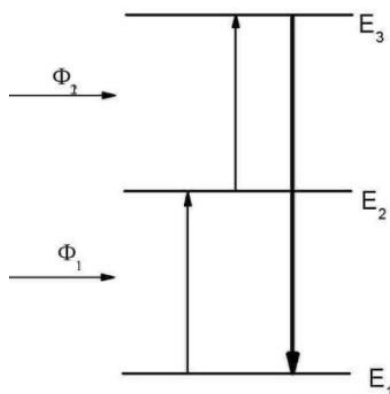
Bezizstarojumu pārejas varbūtību apraksta ar sakarību (1.1), kur $W_{nr}^n T$ - bezizstarojumu pārejas varbūtība, $W_{nr}^n T = 0K$ - bezizstarojumu pārejas varbūtība nulles temperatūras gadījumā, $\hbar\omega$ - materiāla fononu enerģija, n - fononu skaits, kas nepieciešams, lai notiktu bezizstarojumu pāreja, k – Bolcmana konstante un T - temperatūra (15).

$$W_{nr}^n T = W_{nr}^n T = 0K \cdot \left[1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}} \right]^{-n} \quad (1.1)$$

No vienādojuma (1.1) var redzēt, ka, lai samazinātu bezizstarojuma pāreju varbūtību jāizvēlas materiāls ar mazāku fononu enerģiju, kā arī jāsamazina temperatūra.

AP luminiscenci, atkarībā no tās darbības mehānismiem, var iedalīt vairākos tipos. Šajā darbā tiks apskatītas divas no šīm grupām – ierosināta stāvokļa absorbcija (*excited state absorption, ESA*) un enerģijas pārnese (*energy transfer up - conversion, ETU*).

1.2.1. Ierosinātā stāvokļa absorbcija (ESA)

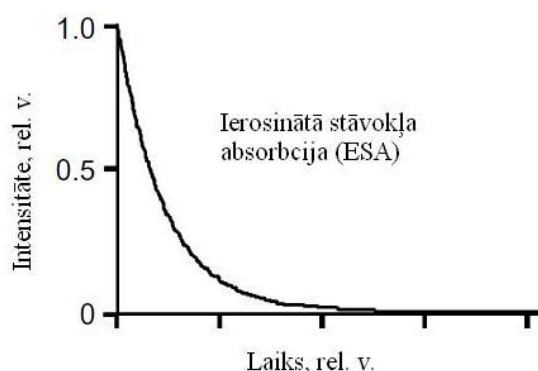


1.4. att. Ierosinātā stāvokļa absorbcijas shēma divu fotonu absorbcijai (16)

Ierosinātā stāvokļa absorbcijas shēma ir atainota 1.4. att. Ja fotonu plūsmai Φ_1 ir atbilstoša enerģija, elektrons no pamatstāvokļa E_1 , absorbējot vienu fotonu, var nonākt pirmajā ierosinātajā stāvoklī E_2 . Savukārt no turienes, absorbējot fotonu no plūsmas Φ_2 , tas var nokļūt augstākajā ierosinātajā līmenī E_3 , no kura, elektronam atgriežoties pamatstāvoklī, tiek izstarots atbilstošas enerģijas fotons.

Kā var saprast no 1.4. att., ja vien pārejai starp līmeņiem E_1 un E_2 nav tāda pati enerģija kā pārejai starp E_2 un E_3 , lai veidotos AP luminiscence, būtu nepieciešami divi dažādi (ar atšķirīgiem viļņa garumiem) ierosmes gaismas avoti. Taču gadījumā, ja enerģijas nesakritība starp aprakstītajām pārejām nav pārāk liela (vairāki matricas fononi), AP luminiscences ierosināšanai var izmantot gaismas avotu ar vienu konkrētu fotonu enerģiju (monohromatisku gaismu), piemēram, lāzeru. Šādā gadījumā enerģijas trūkums vai pārpalikums tiek kompensēts absorbējot vai emitējot nepieciešamo skaitu fononu.

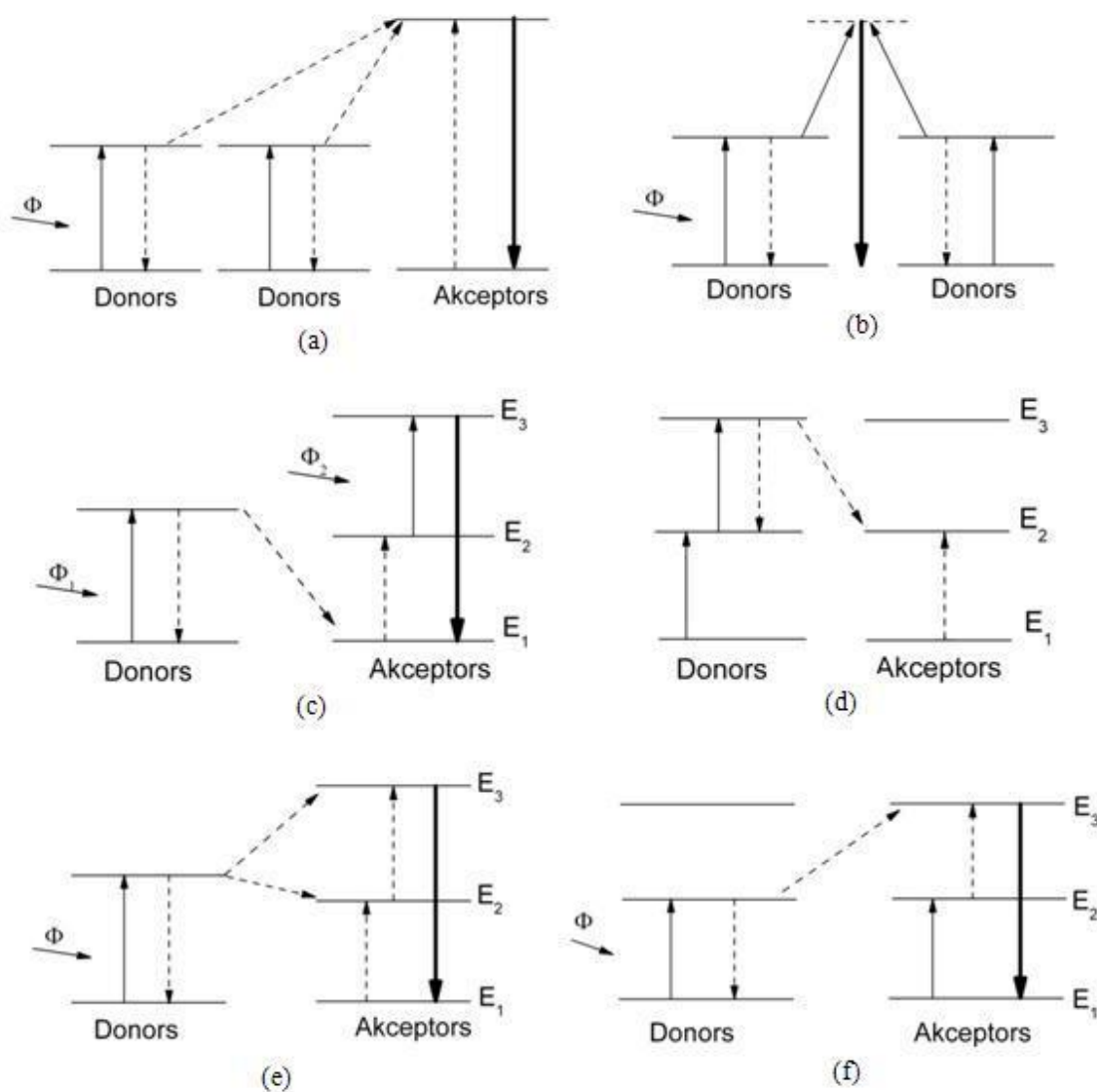
Atkarībā no AP luminiscences mehānismiem, kas norisinās aktivātoru jonos, atšķiras luminiscences kinētikas profili. Tipiska ESA kinētika atainota 1.5. att.



1.5. att. Raksturīgā kinētikas forma ESA procesam (14)

1.2.2. Enerģijas pārnese (ETU)

Ir zināmi vairāki enerģijas pārnese mehānismi, kurus var iedalīt nosacītās grupās. Populārākās no šīm grupām ir parādītas 1.6. att.



1.6. att. Dažādi enerģijas pārnese procesi (16, 17)

Enerģijas pārnese var notikt starp diviem vai vairāk joniem. Teorijā šos jonus apzīmē ar nosaukumiem donors (*donor* vai *sensitizer*) un akceptors (*acceptor* vai *activator*) (18). Donors ir jons, kas, absorbējot fotonu, saņem enerģiju no ārējā starojuma, savukārt akceptors ir jons, kuram šī enerģija tiek nodota.

1.6. att. gadījumos (a) un (b) apskatāmi tā saucamie kolektīvie procesi (*cooperative proceses*), kuros kā donori vienam un tam pašam akceptoram darbojas vairāki joni. Apskatīsim šos piemērus tuvāk:

- (a) Kolektīvā sensibilizācija (*cooperative sensitization*). Šajā gadījumā ir divi donori, no kuriem enerģija var tikt nodota akceptoram, un tas šādā veidā var uzreiz tikt ierosināts augstākos ierosinātajos līmeņos.
- (b) Kolektīvā luminiscence (*cooperative luminiscence*) ir process, kad divu ierosinātu jonu elektroni atgriežas pamatstāvoklī no ierosinātā stāvokļa, un šo pāreju summārā enerģija tiek izstarota viena fotona veidā.

Tālāk apskatīsim procesus, kuros ir iesaistīti tikai divi joni: viens donors un viens akceptors.

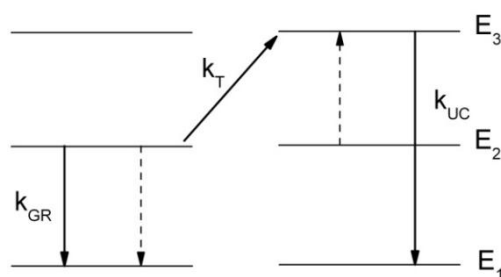
- (c) Enerģijas pārnese, kurai seko ierosināta stāvokļa absorbcija. Fotons no plūsmas Φ_1 ierosina elektronu no donora pamatstāvokļa E_1 uz pirmo ierosināto līmeni E_2 . No šī līmeņa elektrons var atgriezties pamatstāvoklī, neizstarojot fononu un savu enerģiju atdodot pamatstāvoklī esošam akceptora elektronam, kurš tādā veidā var nokļūt pirmajā ierosinātajā stāvoklī un, absorbējot fononu no plūsmas Φ_2 , tikt uz augstākiem ierosinātajiem stāvokļiem (16).
- (d) Kross relaksācija (*cross relaxation up - conversion*). Pieņemsim, ka donora jona elektrons jau atrodas ierosinātajā stāvoklī E_3 . Tas, nonākot enerģētiski zemākā līmenī E_2 , atbilstošo enerģiju var nodot akceptora elektronam, kas atrodas pamatlīmenī E_1 . Akceptora elektrons, pateicoties šai enerģijai var nokļūt otrajā ierosinātajā līmenī E_2 . Kross relaksācijas būtiskākā iezīme ir, ka procesa beigās neviens no elektroniem nav augstākā enerģētiskajā stāvoklī kā jebkurš no tiem bija procesa sākumā (17).

1.6. att. (e) un (f) redzami divi izplatītākie enerģijas pārnese procesi

- (e) Secīga enerģijas pārnese (*successive energy transfers*). Fotonus absorbē tikai donors, tā elektroni atgriežoties pamatstāvoklī pārnes savu enerģiju akceptora elektroniem, kas šādā veidā saņemot enerģiju no sākuma nonāk pirmajā ierosinātajā līmenī E_1 , bet pēc tam, atkārtoti saņemot enerģiju no donora, var nonākt arī augstākā ierosinātajā līmenī E_3 .
- (f) Enerģijas pārnese starp diviem identiskiem joniem. Ir iespējama situācija, ka gan donora, gan akceptora joni vienlaicīgi tiek ierosināti pirmajā ierosinātajā līmenī E_2 . Donora ierosinātie elektroni, atgriežoties pamatstāvoklī E_1 , savu enerģiju var nodot

akceptora elektroniem, kas atrodas stāvoklī E_2 . Tālāk akceptora elektroni, izmantojot saņemto enerģiju, var nokļūt augstākā ierosinātajā stāvoklī E_3 .

Katru pāreju starp enerģijas līmeņiem raksturo šīs pārejas varbūtība. Pāreju varbūtības gadījumam, kad enerģijas pārnese notiek starp diviem identiskiem joniem (1.6. att. (f)), ir parādītas 1.7. att. (k_{UC} – starojuma pārejas varbūtība no augstākā ierosinātā līmeņa E_3 pamatlīmenī E_1 , k_{GR} – pārejas varbūtība no pirmā ierosinātā līmeņa E_2 pamatlīmenī E_1 , k_T – enerģijas pārdeves varbūtība).

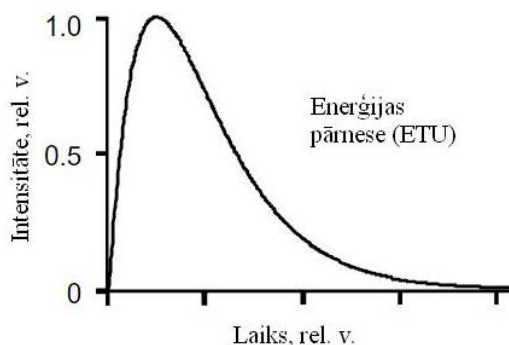


1.7. att. Pāreju varbūtības starp līmeņiem enerģijas pārnēsē starp diviem identiskiem joniem (19)

Izmantojot šīs varbūtības, enerģijas pārnēses procesu starp diviem identiskiem joniem var aprakstīt ar sakarību (1.2.) (17), kur $N_3^{ETU} t$ - ierosinātā līmeņa E_3 apdzīvotība atkarībā no laika un A – konstante,

$$N_3^{ETU} t = A e^{-k_{UC} \cdot t} - e^{-k_T + k_{GR} t} \quad (1.2.)$$

Zinot sakarību (1.2.), ir iespējams noteikt enerģijas pārnesei atbilstošo AP luminiscences kinētikas formu (1.8. att.).



1.8. att. Raksturīgā kinētikas forma ETU procesam (8)

Kinētikas sākotnējo pieaugumu raksturo varbūtības k_T un k_{GR} (formulā (1.2.) loceklis $e^{-k_T+k_{GR}t}$), savukārt kinētikas dzišanas daļu raksturo varbūtība k_{UC} (formulā (1.2.) loceklis $e^{-k_{UC}t}$).

Sakarība (1.2.) ir spēkā tikai, ja enerģijas pārnese notiek starp diviem identiskiem joniem, ja šie procesi notiek starp diviem dažādiem joniem, matemātiskais apraksts kļūst sarežģītāks. Tomēr, lai gan matemātiskā izteiksme mainās, raksturīgā kinētikas forma tuvināti paliek tā pati.

1.3. Materiālu izvēle

Lai kvalitatīvi pētītu AP luminiscences procesus, būtiski ir izvēlēties materiālus, kuros šie procesi noris ar augstu efektivitāti.

Kā jau iepriekš tika minēts, materiāla AP luminiscences efektivitāti lielā mērā nosaka tā fononu enerģija: jo lielāka šī enerģija, jo lielāka bezizstarojumu procesu varbūtība, jo mazāka AP luminiscences efektivitāte. Šī iemesla dēļ, ir svarīgi izvēlēties materiālu ar pēc iespējas mazāku fononu enerģiju. Kā viens no perspektīvākajiem materiāliem, pateicoties savai salīdzinoši zemajai fononu enerģijai (360 cm^{-1}), jau vairākus gadus tiek minēts NaYF_4 (3). Nesenie pētījumi, kas veikti ar NaLaF_4 (4), ir parādījuši, ka šī materiāla fononu enerģija ir pat zemāka (290 cm^{-1}).

NaLaF_4 ir pētīts dažādos darbos (4, 21), taču līdz šim nav veikti detalizēti pētījumi par $\text{NaLaF}_4:\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$, tāpēc tika izvirzīti ievadā apskatītie darba mērķi un uzdevumi.

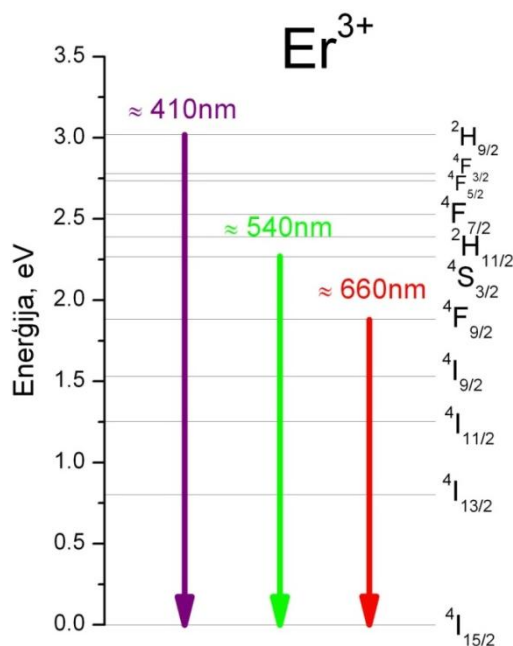
Trīsvērtīgo RE elementu augsto AP luminiscences efektivitāti var skaidrot ar, pirmkārt, šo elementu elektronu un enerģijas līmeņu izkārtojumu, kas ir piemērots AP luminiscences procesiem (enerģētiskie attālumi starp dažādiem līmeņiem ir līdzīgi). Otrkārt, 4f elektroni, kas rada optiskās pārejas, pateicoties ārējiem 5s un 5p elektroniem, tiek pasargāti no matricas elektriskā lauka ietekmes.

Šajā pētījumā kā aktivātori tika izmantoti erbijs un itērbijs, tādēļ nedaudz sīkāk par tiem:

- Erbijs ir ķīmiskās periodiskās tabulas 68. elements, tā molmasa ir 167.3 g/mol . To apzīmē ar Er. Elektronu izkārtojums Er^{3+} : $1s^2, 2s^2 2p^6, 3s^2, 3p^6, 3d^{10}, 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{12}, 5s^2 5p^5$.

Erbijs ir pirmais elements, kurā tika konstatēti AP luminiscences procesi, kas padara to par vienu no visvairāk izpētītajiem AP elementiem (18). Erbijam raksturīgās

luminiscences joslas ir sarkanajā (pāreja ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$), zaļajā (pāreja ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$), un violetajā (pāreja ${}^2H_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$), spektra apgabalā (1.9. att.).



1.9. att. Er^{3+} enerģijas līmeņi un tipiskās luminiscences joslas

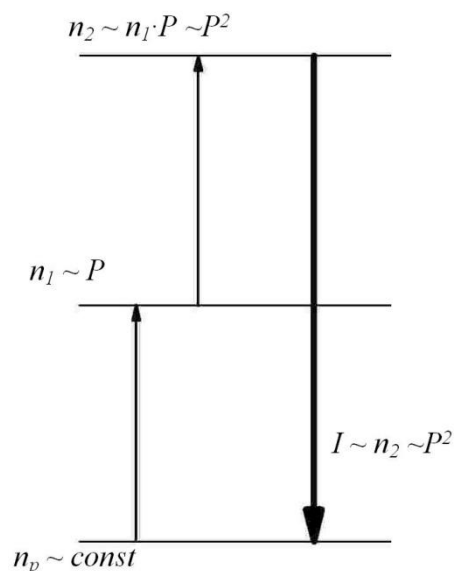
• Iterbijs ir ķīmiskās periodiskās tabulas 70. elements, un tā molmasa ir 173.1 g/mol. To apzīmē ar Yb. Elektronu izkārtojums Yb^{3+} : $1s^2, 2s^2 2p^6, 3s^2, 3p^6, 3d^{10}, 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14}, 5s^2 5p^5$.

Iterbijs ir vienīgais lantanoīds, kuram šajā darbā izmantotajā enerģiju diapazonā ir tikai viens ierosinātais līmenis, līdz ar to vienīgais AP luminiscences mehānisms, kas varētu norisināties starp iterbija joniem ir kolektīvā luminiscence, bet ir zināms, ka šis process notiek ar ļoti mazu relatīvo efektivitāti, līdz ar to var tikt ņemts vērā (18).

Yb^{3+} , pateicoties tā spējai absorbēt starojumu ap 1 μm un lielajam absorbcijas šķērssgriezumam šajā starojuma apgabalā, veiksmīgi tiek izmantots kā donors AP luminiscences enerģijas pārnesei procesos (21).

1.4. AP luminiscences intensitātes atkarība no ierosmes gaismas jaudas

Starp AP luminiscences intensitāti un luminiscences ierosmes gaismas jaudu pastāv sakarība $I \sim P^n$, kur I ir intensitāte, P – jauda un n – absorbēto fotonu skaits (16). Lai labāk varētu izprast šo sakarību, aplūkosim 1.10. att.



1.10. att. AP luminiscences intensitātes I atkarība no ierosmes gaismas jaudas P (13)

1.10. att. izmantotais piemērs atbilst divu fotonu absorbcijai, ja notiek tikai pamatstāvokļa un ierosinātā stāvokļa absorbcijas procesi. Pamatlīmeņa apdzīvotību n_p var pieņemt par konstantu vērtību, savukārt ierosināto līmeņu apdzīvotības ir atkarīgas no ierosmes gaismas jaudas P . Pirmā ierosinātā līmeņa apdzīvotība n_1 ir tieši proporcionāla ierosmes gaismas jaudai ($n_1 \sim P$), savukārt, otrā ierosinātā līmeņa apdzīvotība n_2 ir atkarīga ne vien no ierosmes gaismas jaudas, bet arī no pirmā ierosinātā līmeņa apdzīvotības n_1 , proti, n_2 ir proporcionāla n_1 un P reizinājumam, jeb $n_2 \sim P^2$.

AP luminiscences intensitāte ir proporcionāla tā līmeņa apdzīvotībai, no kura izspīd fotons, līdz ar to šajā gadījumā $I \sim n_2 \sim P^2$. Pēc šīs pašas shēmas var noteikt intensitāšu un jaudu atkarības arī gadījumos, kad notiek vairāk kā divu fotonu absorbcija. Vispārīgā formula šīm sakarībām ir $I \sim P^n$, kur n – absorbēto fotonu skaits.

2. EKSPERIMENTĀLĀ DAĻA

2.1. Darba metodika

2.1.1. Paraugu sintēze

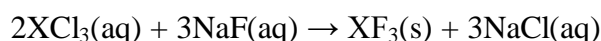
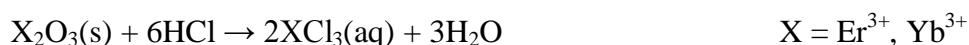
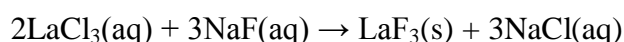
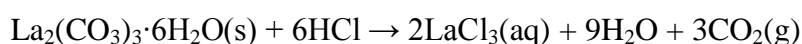
Darba gaitā tika sintezēti trīs NaLaF₄: Er³⁺, Yb³⁺ paraugi ar dažādām retzemju elementu erbijā un iterbijā koncentrācijām, kas izteiktas molu procentos pirmajā paraugā ir 0.5 mol% Er³⁺, 0.0 mol% Yb³⁺, otrajā paraugā 0.5 mol% Er³⁺, 0.5 mol% Yb³⁺ un trešajā paraugā 0.5 mol% Er³⁺, 2.0 mol% Yb³⁺.

Sintēzei tika izmantoti NaF, La₂(CO₃)₃·6H₂O, Er₂O₃, Yb₂O₃ (visu vielu tīrības pakāpe 99.99%), HCl (37%, analītiski tīra) un dejonizēts ūdens.

Sintēzi var sadalīt vairākos posmos:

- ķīmisko reakciju ceļā tiek iegūts LaF₃, ErF₃ un YbF₃ maisījums;
- karsēšana, lai iegūtu LaF₃:Er³⁺, Yb³⁺;
- NaF pievienošana;
- karsēšana, lai iegūtu NaLaF₄:Er³⁺, Yb³⁺;
- atkārtota karsēšana fluora atmosfērā

Fluorīdu iegūšanas ķīmisko reakciju vienādojumi:



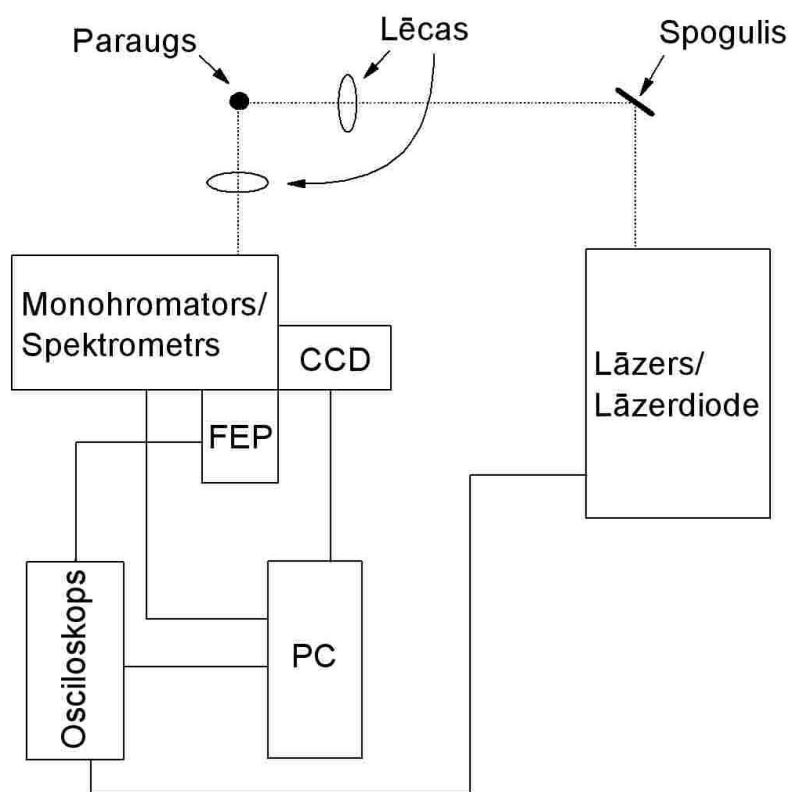
Kā redzams reakciju vienādojumos, no atbilstošo vielu oksīdiem (lantāna gadījumā no karbonāta), tiem reaģējot ar sālsskābi, ieguva hlorīdus. Reakcijas laikā kā blakusprodukts rodas ūdens un tas kopā ar pāri palikušo sālsskābi (tā tika ņemta pārākumā) tika iztvaicēts. Lai iegūtu fluorīdus, šos hlorīdus izšķīdināja ūdenī un pievienoja nātrija fluorīda ūdens šķīdumu. Reakcijas rezultātā ieguva ūdenī nešķīstošus fluorīdus, kas veidoja nogulsnes un ūdenī

izšķīdušu nātrija hlorīdu. Lai atbrīvotos no NaCl, fluorīdu maisījumu vairākkārtīgi skaloja ar ūdeni.

Tālākajā sintēzes gaitā liekais šķidrums tika iztvaicēts un iegūtās nogulsnes tika karsētas divas stundas 400°C temperatūrā gaisa atmosfērā. Šī sintēzes posma beigās ir iegūts $\text{LaF}_3:\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$.

Pēc tam pulverveida paraugam ūdens šķīdumā pievienoja NaF un maisot iztvaicēja lieko šķidrumu. Pēc tam paraugs, lai tajā izveidotos $\text{NaLaF}_4:\text{Er}^{3+}; \text{Yb}^{3+}$ tika karsēts, 610°C temperatūrā gaisa atmosfērā 23 stundas. Sintēzes nobeigumā paraugi tika izkarsēti fluora atmosfērā 550°C temperatūrā 3 stundas.

2.1.2. Spektru un kinētiku mērījumi



2.1 att. Eksperimentālā iekārta AP spektru un kinētiku mērījumu veikšana

AP luminiscences spektri un to kinētikas tika mērīti izmantojot 2.1. att. redzamo eksperimentālo iekārtu. Lai mērītu AP luminiscences spektrus, paraugus ierosināja ar lāzardiodei ($\lambda = 980 \text{ nm}$, *Thorlabs*), savukārt fotoluminiscences spektru un kinētiku mērījumiem izmantoja lāzeru NT342/3UV (pārskaņojams impulsu lāzers, *Ekspla*).

Datus kinētikām reģistrēja ar fotoelektronu pavairotāju (*Hamamatsu*, 2.1. att. FEP) un osciloskopu TDS 684A (*Tektronix*). Spektri tika reģistrēti ar CCD kameru DU-401-BV (*Andor*).

Monohromatora/spektrometra SR-303i-B (*Andor*) ieejas un izejas spraugu atvērumi, spektrometra difrakcijas režģu maiņa (600 sv/mm vai 1200sv/mm) tika vadīta no datora.

2.1.3. Rentgendifrakcijas analīze

Lai noteiktu materiāla struktūras izmaiņas dažādos sintēzes posmos, tika izmantota rentgenstaru difrakcijas analīze. Tā tika veikta ar iekārtu XPert Pro MPD (vara anods, 40 kV, 30 mA).

2.1.4. AP luminiscences intensitātes atkarības no ierosmes gaismas jaudas noteikšana

Lai noteiktu luminiscences intensitātes atkarības no ierosmes gaismas jaudas, tika izmantota lāzerdiodē ($\lambda = 980$ nm, *Thorlabs*), monohromators SR-303i-B (*Andor*), frekvenču skaitītājs HM8123 (*Hameg Instruments*) un speciāli izvēlēti neitrālie filtri, kas par zināmām vērtībām samazināja ierosmes gaismas jaudu.

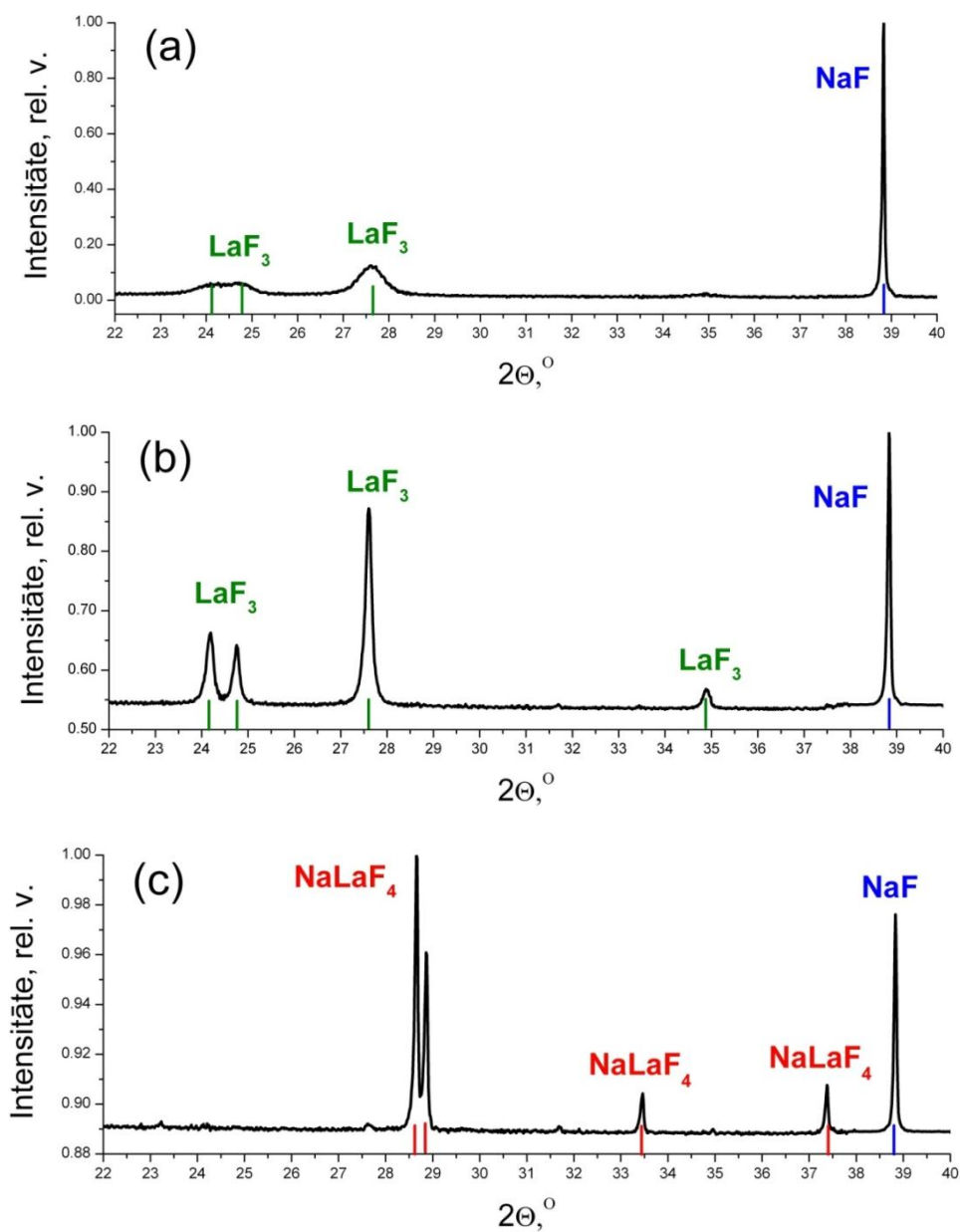
2.1.5. Darba autores ieguldījums

Paraugu sintēzi, AP luminiscences un fotoluminiscences spektru un kinētiku mērījumus, luminiscences intensitātes atkarības no ierosmes gaismas jaudas mērījumus, datu apstrādi un analīzi veica darba autore. Rentgendifrakcijas analīzi veica Dr. phys. Anatolijs Šarakovskis.

2.2. Rezultātu analīze

2.2.1. Paraugu struktūras analīze

Paraugiem dažādās sintēzes posmos, izmantojot rentgendifrakcijas metodi, tika izpētīta struktūra. Kā redzams (2.2. att. (a)), pirms karsēšanas paraugā var konstatēt tikai NaF un LaF₃ kristāliskās fāzes. Tā kā LaF₃ difrakcijas joslas ir platas, var secināt, ka paraugā izveidojušies LaF₃ kristāli pēc saviem izmēriem ir ļoti mazi.



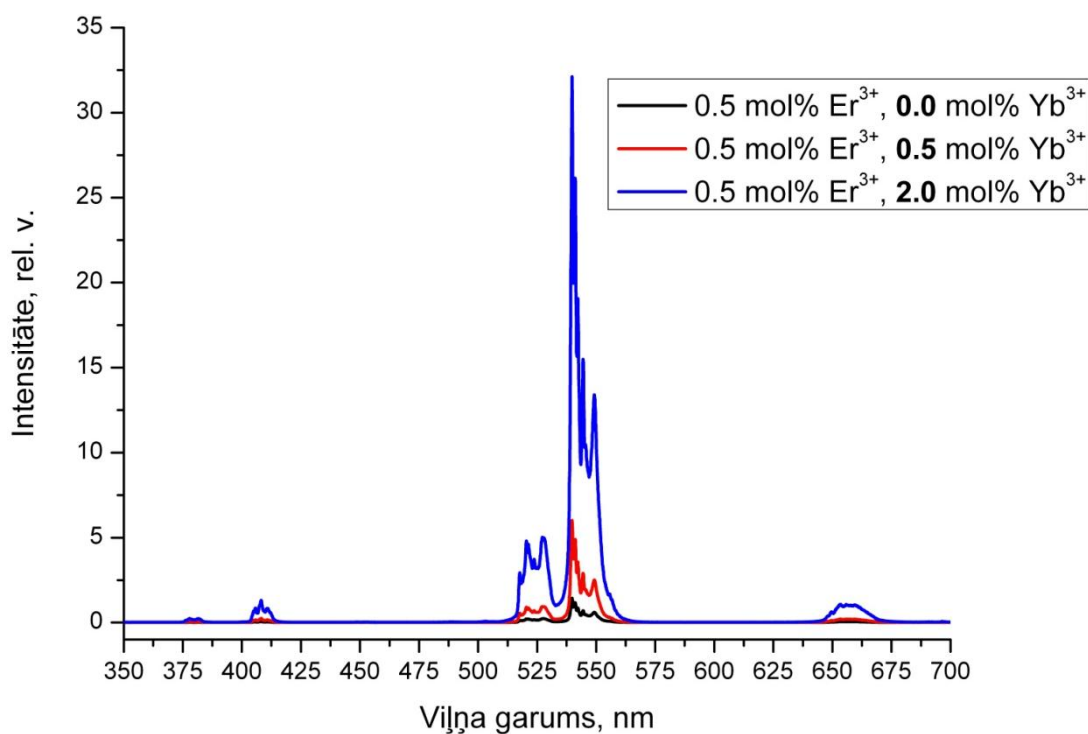
2.2. att. Rentgendifrakcijas ainas sintezētajiem paraugiem pirms karsēšanas (a), pēc karsēšanas 2 stundas 400°C gaisa atmosfērā (b), pēc karsēšanas 23 stundas 610°C gaisa atmosfērā un atkārtotas karsēšanas 3 stundas 550°C fluora atmosfērā (c)

Pēc izkarsēšanas 400°C gaisa atmosfērā (2.2. att.(b)), rentgendifrakcijas pīķi, kas atbilst LaF₃, kļūst izteiktāki, tātad ir izveidojušies lielāku izmēru LaF₃ kristalīti.

Sintēzes beigās pēc pēdējās karsēšanas gan gaisa, gan fluora atmosfērā (2.2. att.(c)), paraugā parādās vairāki NaLaF₄ pīķi, savukārt LaF₃ pīķu (kristālisko fāžu) gandrīz vairs nav.

Pēc sintēzes paraugā paliek NaF kristāliskā fāze, no kuras var atbrīvoties paraugu atkārtoti skalojot, tomēr, ņemot vērā, ka NaF neietekmē parauga AP luminiscences īpašības, atkārtota skalošana netika veikta.

2.2.2. AP luminiscences spektri

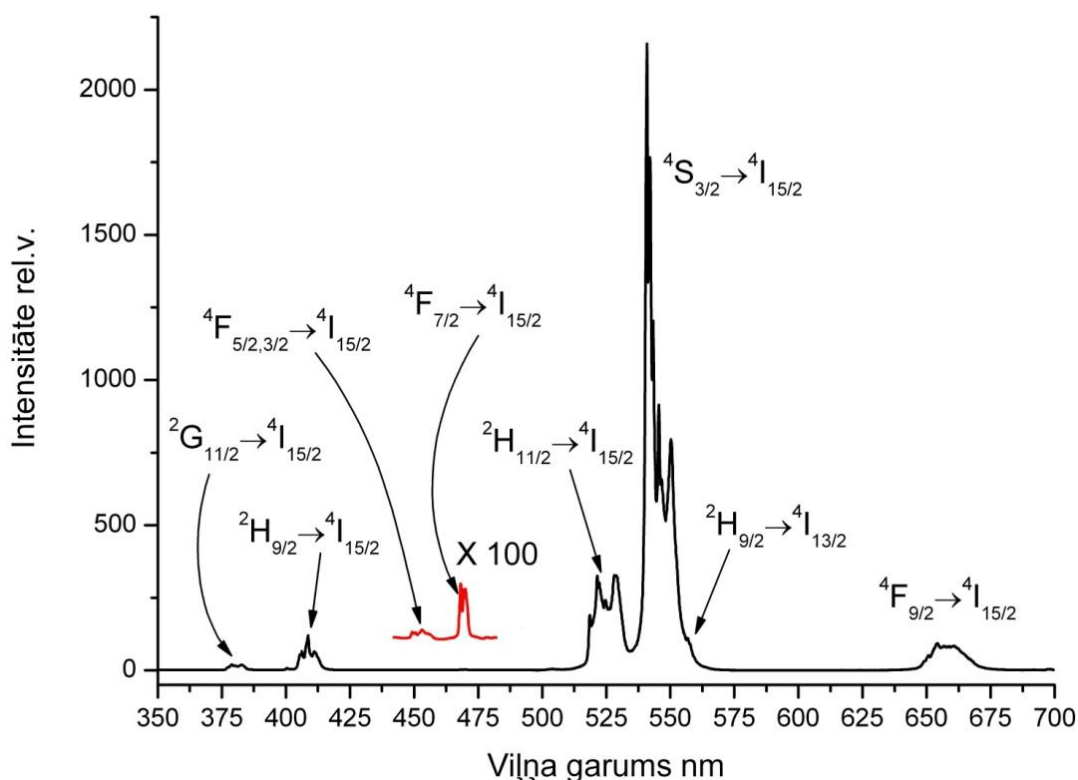


2.3. att. AP luminiscences spektri NaLaF₄ paraugiem ar dažādām aktivātoru koncentrācijām, ierosinot ar 980 nm

Visiem trijiem paraugiem tika izmērīti AP luminiscences spektri (2.3. att). Kā redzams, spektru formas ir praktiski vienādas, savukārt AP luminiscences intensitātē ir vērojamas būtiskas atšķirības – palielinot Yb³⁺ koncentrāciju paraugā, intensitāte ievērojami pieaug. Parauga, kurā Yb³⁺ ir 2.0 mol%, AP luminiscences intensitāte ir vairāk kā divdesmit reizes lielāka nekā paraugam bez Yb³⁺, un aptuveni četras reizes lielāka nekā paraugam ar Yb³⁺ koncentrāciju 0.5 mol%. Šo intensitātes pieaugumu var skaidrot ar to, ka starp Er³⁺ un Yb³⁺ ļoti veiksmīgi noris enerģijas pārnese procesi (Yb³⁺ - donors, Er³⁺ - akceptors), un, tā kā Yb³⁺

ļoti labi absorbē IR starojumu (21), palielinot Yb^{3+} koncentrāciju paraugā, palielinās arī AP luminiscences intensitāte.

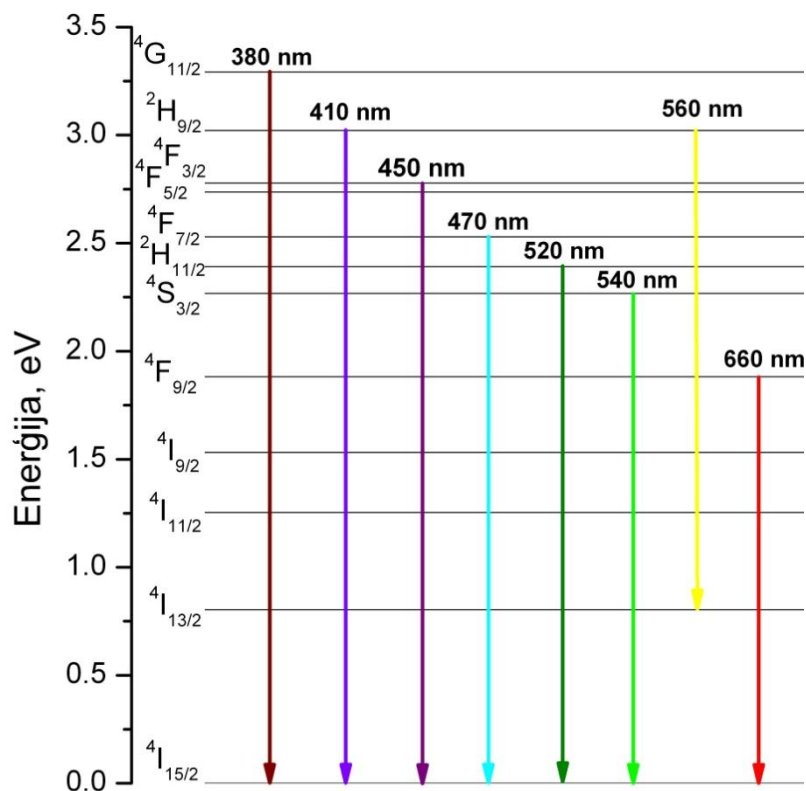
Tā kā spektru formās atšķirības netika novērotas, tālākai analīzei tiks izmantots tikai spektrs ar vislielāko intensitāti (aktivatoru koncentrācijas: 0.5 mol% Er^{3+} un 2.0 mol% Yb^{3+}). 2.4. att. var redzēt šo izvēlēto spektru (posms starp 430 nm un 480 nm (sarkanā krāsā) tiek apskatīts ar simtkārtīgi palielinātu intensitāti), ka arī katrai luminiscences joslai atbilstošas pārejas starp enerģijas līmeņiem.



2.4. att. AP luminiscence NaLaF_4 : 0.5 mol% Er^{3+} ; 2.0 mol% Yb^{3+} , ierosinot ar 980 nm.

Pārejas starp enerģētiskajiem līmeņiem katras luminiscences joslas izspīdēšanai

Tā kā Yb^{3+} šo paraugu AP luminiscences veidošanā piedalās tikai kā enerģijas donors, norādītās pārejas starp enerģijas līmeņiem atbilst Er^{3+} . Erbija jona līmeņu struktūru un atbilstošās pārejas var redzēt 2.5. att.



2.5. att. Er^{3+} enerģijas līmeņi un $\text{NaLaF}_4:\text{Er}^{3+}$; Yb^{3+} spektra joslām atbilstošās pārejas

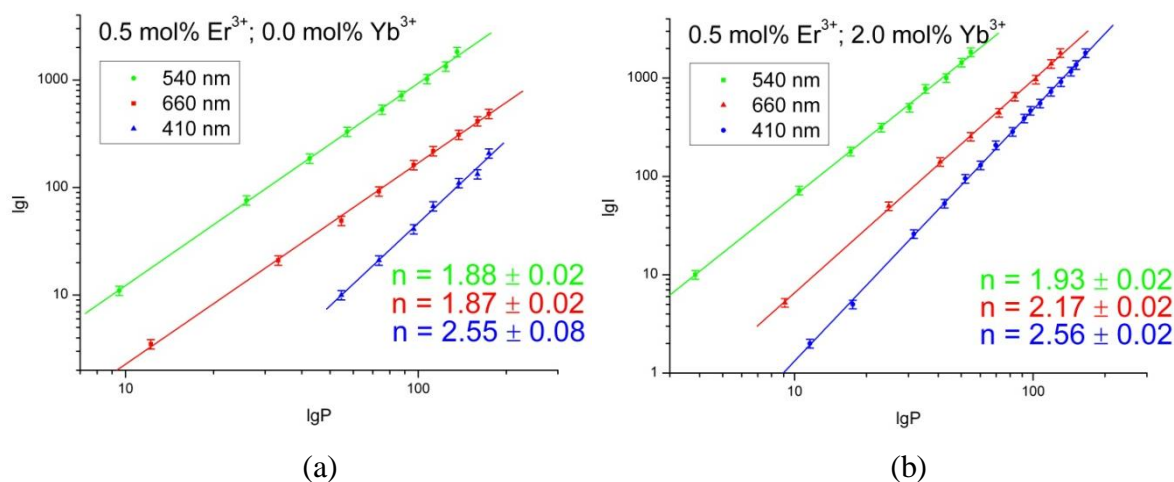
Analizējot līmeņu shēmu (2.5. att.) var redzēt, ka zaļajai luminiscencei atbilstošās joslas 540 nm un 520 nm spektrālajā apgabalā atbilst pārejām no attiecīgi līmeņiem ${}^2\text{H}_{11/2}$ un ${}^4\text{S}_{3/2}$ uz pamatstāvokli ${}^4\text{I}_{15/2}$. Trešajai zaļās luminiscences joslai 560 nm apkārtņē atbilst pāreja no ierosinātā līmeņa ${}^2\text{H}_{9/2}$ uz zemāku ierosināto līmeni ${}^4\text{I}_{13/2}$.

Sarkanā AP luminiscences josla, ar atbilstošu viļņa garumu ap 660 nm, rodas notiekot pārejai starp līmeņiem ${}^4\text{F}_{9/2}$ un ${}^4\text{I}_{15/2}$.

Vājās AP luminiscences joslas 450 nm un 470 nm apgabalos izspīd, notiekot pārejām starp līmeņiem ${}^4\text{F}_{3/2,5/2}$ (450 nm gadījumā) un ${}^4\text{F}_{7/2}$ (470 nm gadījumā) uz pamatlīmeni ${}^4\text{I}_{15/2}$.

Violetā AP luminiscence ap 410 nm izspīd notiekot pārejai starp līmeņiem ${}^2\text{H}_{9/2}$ un ${}^4\text{I}_{15/2}$, savukārt AP luminiscences joslu 380 nm rajonā nodrošina pāreja starp līmeņiem ${}^4\text{G}_{11/2}$ un ${}^4\text{I}_{15/2}$.

Kā jau iepriekš minēts, nosakot AP luminiscences intensitātes atkarību no ierosmes gaismas jaudas, var noskaidrot cik fotonu absorbcija nepieciešama katras AP luminiscences joslas izspīdēšanai. Šādi mērījumi tika veikti trīs tipiskajām Er^{3+} joslām: violetajai (410 nm), zaļajai (540 nm) un sarkanajai (660 nm). Mērījumu rezultāti attēloti 2.6. att.



2.6. att. AP luminiscences intensitātes atkarība no ierosmes gaismas jaudas paraugam bez Yb^{3+} (a) un paraugam ar Yb^{3+} (b)

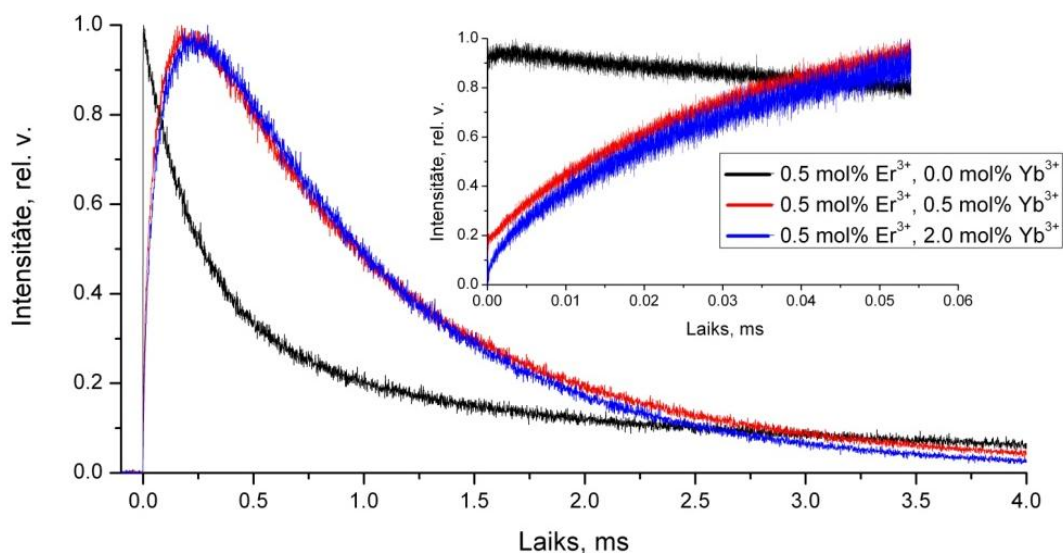
Attēlojot AP luminiscences intensitātes atkarību no ierosmes gaismas jaudas dubultlogaritmiskajā mērogā, mēs iegūstam taisni, kuras slīpuma koeficients atbilst AP luminiscences joslas izspīdēšanai nepieciešamo absorbēto fotonu skaitam. Kā redzams (2.6. att), manos paraugos Yb^{3+} klātbūtne nemaina absorbējamo fotonu skaitu. Zaļās un sarkanās AP luminiscences joslu izspīdēšanai nepieciešama divu fotonu absorbcija, savukārt violetajai AP luminiscencei nepieciešama trīs fotonu absorbcija.

Eksperimentāli iegūtās slīpuma koeficienta (absorbēto fotonu skaita) vērtības, pretēji teorijai ir daļskaitļi. To var skaidrot ar apstākli, ka teorijā tiek apskatīts ideāls vairāku fotonu absorbcijas modelis, kurā netiek ņemti vērā dažādi enerģijas pārnese procesi, kas ir spēkā reālā eksperimentā.

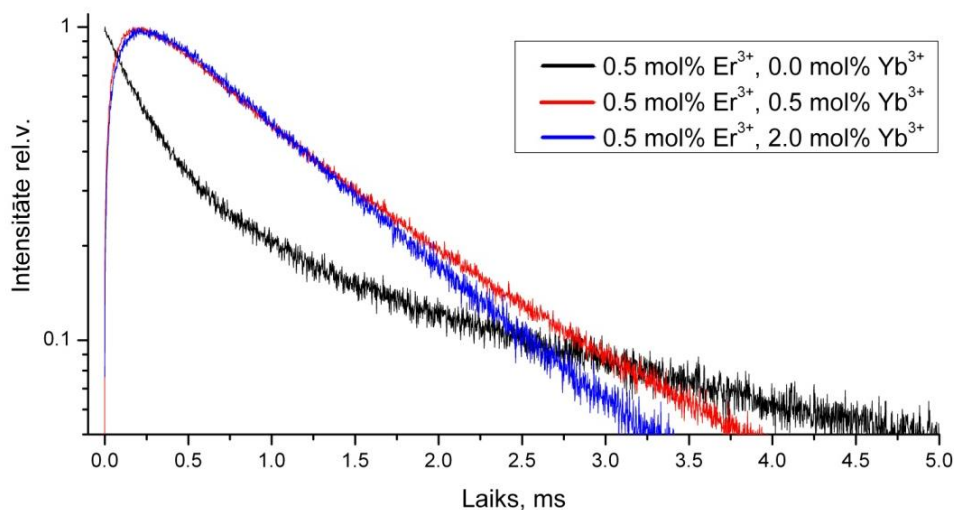
2.2.3. Zaļās (540 nm) AP luminiscences kinētikas

Visiem paraugiem vienādos apstākļos tika izmērītas gan AP luminiscences kinētikas, gan fotoluminiscences kinētikas dažādām spektra joslām. Pateicoties savai augstajai intensitātei, sīkākai analīzei tika izvēlēta zaļā spektra josla ap 540 nm (pāreja starp līmeņiem $^4\text{S}_{3/2}$ un $^4\text{I}_{15/2}$).

2.7. att. un 2.8. att. redzamas visu trīs paraugu kinētikas, ierosinātas ar 972 nm.



2.7. att. Zaļās (540 nm) AP luminiscences kinētikas, ierosmes gaismas viļņa garums 972 nm

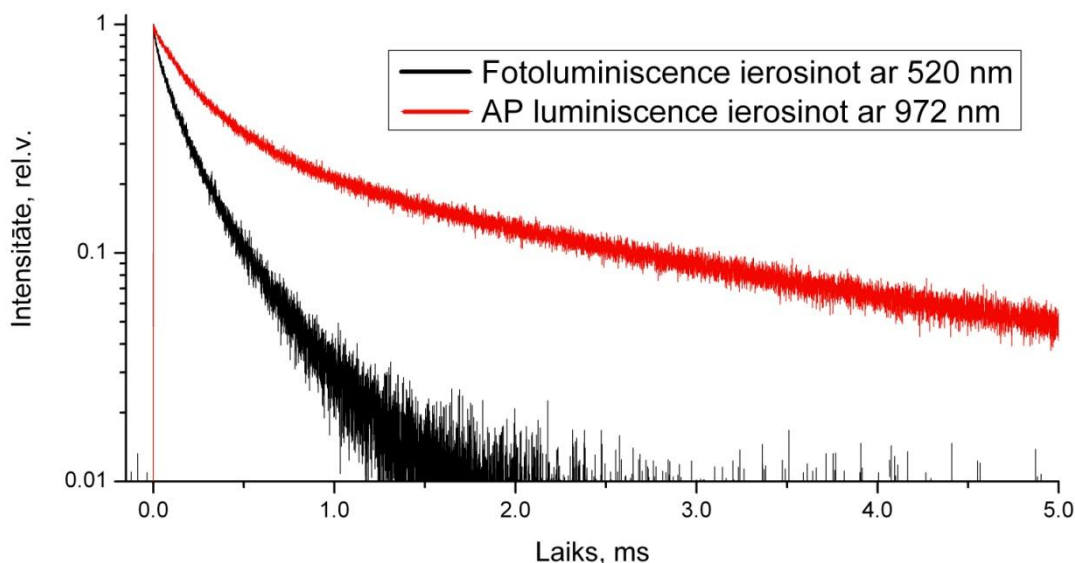


2.8. att. Zaļās (540 nm) AP luminiscences kinētikas, ierosmes gaismas viļņa garums 972 nm
(puslogaritmiskajā mērogā)

Kā pirmo analizēsim kinētiku paraugam, kura sastāvā nav Yb^{3+} (2.7., 2.8. att. melnā krāsā). No 2.8. att., kurā kinētikas aplūkotas puslogaritmiskajā mērogā, var redzēt, ka šī parauga kinētika aprakstās ar divām komponentēm, no kurām viena ir lēnāka, bet otra ātrāka. Šie novērojumi liecina, ka paraugā, visticamāk, notiek divi dažādi AP luminiscences procesi ar dažādiem ierosināto līmeņu dzīves laikiem.

Apskatot 2.7. att. var redzēt, ka laika momentā $t = 0$ kinētikas intensitāte ir sasniesusi savu maksimālo vērtību, un pēc tam tā sāk dilt. Šāda veida kinētikas atbilst ESA procesam, tātad viens no paraugā notiekošajiem AP mehāniskiem ir ierosinātā stāvokļa absorbcija.

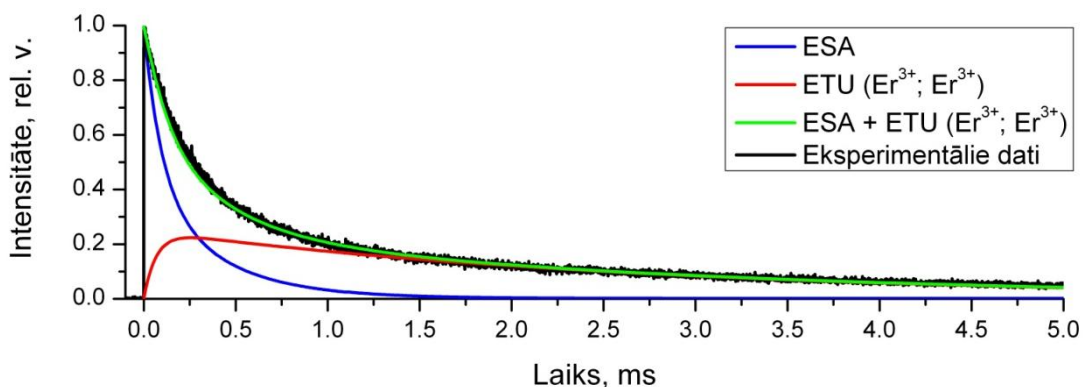
Tradicionālās fotoluminiscences kinētikas forma sakrīt ar ESA procesa kinētikas formu (abos šajos procesos augstākais ierosinātais līmenis tiek papildīts lāzera impulsa laikā - intensitāte ieņem maksimālo vērtību momentā $t = 0$). Šo atziņu var izmantot, lai analizētu dotā parauga (Er^{3+} 0.5 mol%; Yb^{3+} 0.0 mol%) kinētiku. 2.9. att. redzamas divas zaļās (540 nm) luminiscences kinētikas no kurām viena (melnā krāsā) ir iegūta, ierosinot paraugu ar 520 nm (fotoluminiscence), savukārt otra (sarkanā krāsā) iegūta, ierosinot paraugu ar 972 nm (AP luminiscence).



2.9. att. **Zaļās (540 nm) luminiscences kinētikas paraugam bez Yb^{3+} ierosinot ar 972 nm (AP luminiscence) un 520 nm (tradicionālā fotoluminiscence)**

Vienlaicīgi notiekošo AP luminiscences mehānismu kinētikas summējas, tādēļ, lai noskaidrotu, kas ir otrs AP mehānisms, kas norisinās paraugā, no AP luminiscences kinētikas tika atņemta fotoluminiscences kinētika. Iegūtā starpība ļoti labi aprakstās ar formulu (1.2.), kas atbilst ETU procesam starp diviem vienādiem joniem, tātad otrs no paraugā notiekošajiem AP luminiscences mehāniskiem ir enerģijas pārnese starp Er^{3+} joniem (ETU ($\text{Er}^{3+}; \text{Er}^{3+}$))

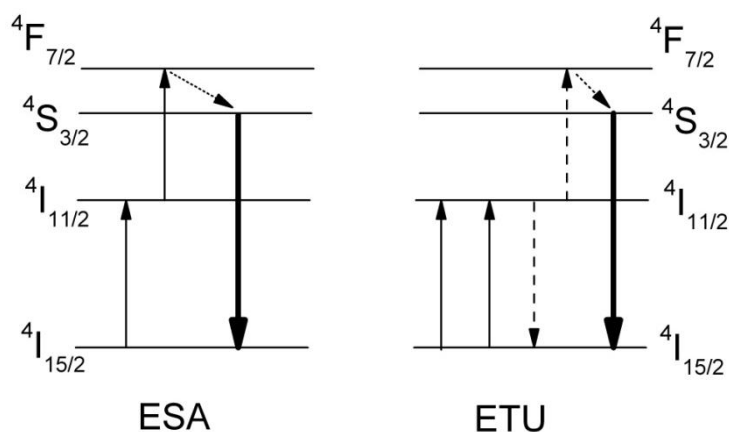
Abi paraugā notiekošie AP luminiscences mehānismi (ESA un ETU ($\text{Er}^{3+}; \text{Er}^{3+}$)), to summa, kas atbilst eksperimentāli izmērītajai kinētikai un šī kinētika ir attēloti 2.10. att.



2.10. att. Zaļās (540 nm) AP luminiscences kinētika paraugam ar 0.5 mol% Er³⁺ un 0.0 mol% Yb³⁺, ierosināta ar 972 nm

Apskatīsim Er³⁺ jonos notiekošos procesus nedaudz sīkāk (2.11. att.) Jau iepriekš darbā tika pieminēts, ka zaļās (540 nm) AP luminiscences joslas izspīdēšanai no Er³⁺ nepieciešama pāreja starp ierosināto līmeni ⁴S_{3/2} un pamatlīmeni ⁴I_{15/2}. ESA procesa gadījumā elektrons, absorbējot fotonu, no sākuma nokļūst ierosinātajā līmenī ⁴I_{11/2} un absorbējot vēl vienu fotonu nonāk augstākā ierosinātā līmenī ⁴F_{7/2}. No šī līmeņa elektrons bezizstarojuma pārejas ceļā var nokļūt līmenī ⁴S_{3/2}, no kura var atgriezties pamatstāvoklī emitējot fotonu.

ETU (Er³⁺; Er³⁺) gadījumā notiek enerģijas pārnese starp diviem Er³⁺ joniem. Ja divi elektroni ir nokļuvuši ierosinātajā stāvoklī ⁴I_{11/2}, tad viens no tiem var atgriezties pamatstāvoklī savu enerģiju nododot otram, kas šādā veidā var nonākt augstākā ierosinātajā līmenī ⁴F_{7/2}. No šī līmeņa elektrons, tāpat kā ESA gadījumā, nonāk līmenī ⁴S_{3/2} un atgriežoties pamatstāvoklī izspīd fotonu.



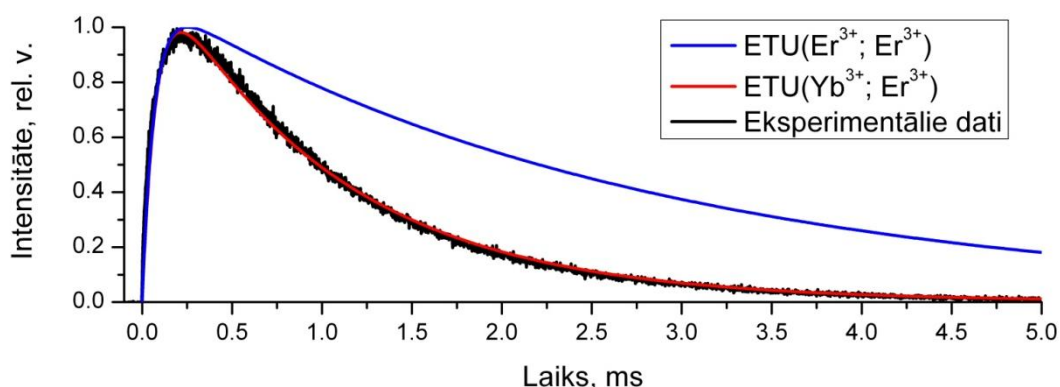
2.11. att. Zaļās (540 nm) AP luminiscences mehānismu shēmas NaLaF₄:0.5 mol%Er³⁺; 0.0 mol% Yb³⁺

Tālāk apskatīsim kinētiku paraugam ar 2.0 mol% Yb³⁺ (2.7. att., zilā krāsā). Kā redzams, laika momentā t = 0, kinētikas intensitāte praktiski ir nulle, pēc tam sākas

intensitātes pieaugums, pēc kura seko luminiscences dzišana. Šāda kinētikas forma ir tipiska ETU procesiem (1.7. att.), tādēļ var secināt, ka paraugā tie noris ar augstu efektivitāti. Aplūkojot kinētikas dzišanas daļu puslogaritmiskajā mērogā (2.8. att.), var ievērot, ka to var aprakstīt ar vienu komponenti, no kā izriet, ka kinētikas formu nosaka viens paraugā notiekošs ETU process. Tā kā paraugā ir gan Er^{3+} , gan Yb^{3+} šis dominējošais ETU varētu būt vai nu enerģijas pārnese starp Yb^{3+} un Er^{3+} (ETU (Yb^{3+} ; Er^{3+})), vai arī ETU (Er^{3+} ; Er^{3+}).

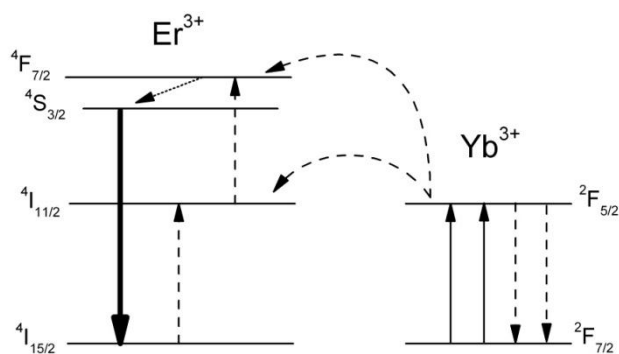
Lai noskaidrotu, kurš process labāk apraksta dotā parauga AP luminiscences kinētiku, eksperimentālie dati ir salīdzināti (2.12. att.) ar ETU (Er^{3+} ; Er^{3+}) raksturīgo kinētiku, kas tika iegūta (2.10. att.). Kā to var redzēt, ETU (Er^{3+} ; Er^{3+}) kinētika neatbilst iegūtajiem eksperimentālajiem datiem, kas ļauj domāt, ka noteicošais AP luminiscences mehānisms ir ETU (Yb^{3+} ; Er^{3+}).

Funkcijai (1.2.) piemeklējot atbilstošus koeficientus var atrast sakarību, kas labi apraksta eksperimentāli iegūto AP luminiscences kinētiku. Domājams, ka šī sakarība atbilst ETU (Yb^{3+} ; Er^{3+}) procesiem paraugā.



2.12. att. Zaļās (540 nm) AP luminiscences kinētika paraugam ar 0.5 mol% Er^{3+} un 2.0 mol% Yb^{3+} , ierosināta ar 972 nm

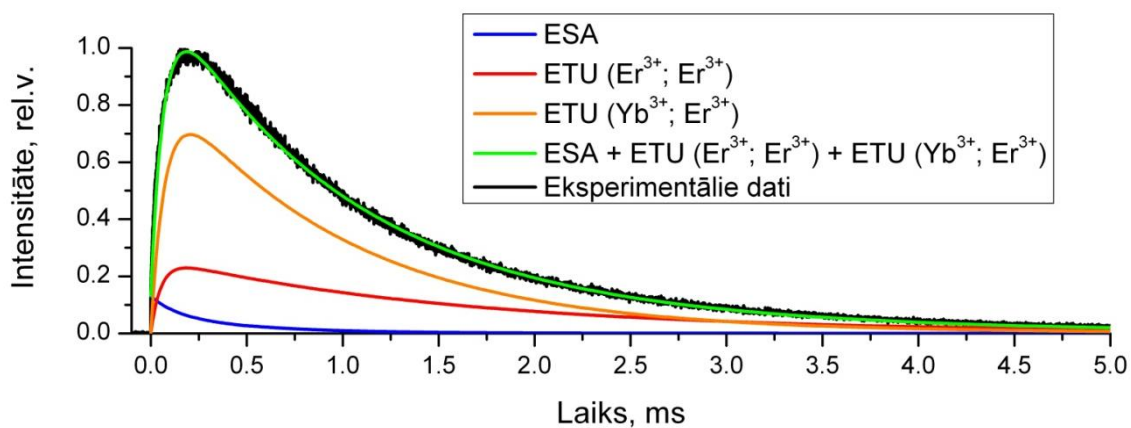
Starp Yb^{3+} un Er^{3+} notiek secīgās enerģijas pārnese process (2.13. att.). Apskatīsim šo procesu sīkāk. Yb^{3+} jonam, absorbējot divus fotonus, divi tā elektroni no pamatstāvokļa $^2\text{F}_{7/2}$ nonāk ierosinātajā stāvoklī $^2\text{F}_{5/2}$. Tālāk šie elektroni var atgriezties atpakaļ pamatstāvoklī, savu enerģiju nododot Er^{3+} , kurš šādā veidā sākumā var nokļūt ierosinātajā līmenī $^4\text{I}_{11/2}$ un pēc tam augstākā ierosinātajā līmenī $^4\text{F}_{7/2}$. Tālākie erbijā notiekošie procesi jau tika aprakstīti iepriekš.



2.13. att. Secīgā enerģijas pārnese starp Yb^{3+} un Er^{3+} joniem

Vissarežģītākais kinētikas profils ir paraugam ar aktivatoru koncentrācijām 0.5 mol% Er^{3+} un 0.5 mol% Yb^{3+} . Tajā ar salīdzināmu intensitāti notiek visi trīs iepriekšminētie procesi (skatoties 2.7. un 2.8. att. var redzēt, ka šī parauga kinētika ir kā nosacīts starpposms starp parauga bez Yb^{3+} kinētiku un parauga ar 2.0 mol% Yb^{3+} kinētiku) Līdz ar to, mēģinot aprakstīt AP luminiscences kinētiku šim paraugam, jāņem vērā gan ETU ($\text{Yb}^{3+}; \text{Er}^{3+}$), gan ETU ($\text{Er}^{3+}; \text{Er}^{3+}$), kā arī Er^{3+} jonos notiekošais ESA process.

Kinētikas sadalījums tika veidots pēc tādiem pašiem principiem kā divos iepriekšējos gadījumos. Kinētiku paraugam ar 0.5 mol% Er^{3+} un 0.5 mol% Yb^{3+} un to veidojošās komponentes redzamas 2.14. att.



2.14. att. Zaļās (540 nm) AP luminiscences kinētika paraugam ar 0.5 mol% Er^{3+} un 0.5 mol% Yb^{3+} , ierosināta ar 972 nm

SECINĀJUMI

- Ir sintezēti trīs $\text{NaLaF}_4:\text{Er}^{3+};\text{Yb}^{3+}$ paraugi ar Er^{3+} koncentrāciju 0.5 mol% un Yb^{3+} koncentrācijām 0.0, 0.5, 2.0 mol%;
- Paraugu augšup-pārveidotās luminiscences spektros ir novērojamas Er^{3+} raksturīgās joslas redzamajā un ultravioletajā spektra apgabalā;
- Intensīvākajām joslām tika izmērītas luminiscences intensitātes atkarības no ierosmes gaismas jaudas, kas liecina par to, ka zaļā un sarkanā augšup-pārveidotās luminiscences josla parādās divu fotonu absorbcijas rezultātā, bet violetā josla parādās trīs fotonu absorbcijas rezultātā;
- Palielinot Yb^{3+} koncentrāciju, būtiski palielinās augšup-pārveidotās luminiscences intensitāte;
- Augšup-pārveidotās luminiscences kinētikas liecina par to, ka:
 - NaLaF_4 : 0.5 mol% Er^{3+} ; 0.0 mol% Er^{3+} paraugā noteicošie augšup-pārveides mehānismi ir ierosinātā stāvokļa absorbcija Er^{3+} jonā un enerģijas pārnese starp Er^{3+} joniem;
 - NaLaF_4 : 0.5 mol% Er^{3+} ; 2.0 mol% Yb^{3+} paraugā noteicošais augšup-pārveides mehānisms ir enerģijas pārnese starp Yb^{3+} un Er^{3+} joniem;
 - NaLaF_4 : 0.5 mol% Er^{3+} ; 0.5 mol% Yb^{3+} parauga augšup-pārveides procesos ir iesaistīti visi trīs iepriekš minētie mehānismi.

IZMANTOTĀ LITERATŪRA UN AVOTI

1. **A.C. Yanes, J. Del-Castillo, J. Mendez-Ramos, V.D. Rodriguez, M.E. Torres, J. Arbiol**, Luminescence and structural characterization of transparent nanostructured Eu^{3+} -doped $\text{LaF}_3\text{-SiO}_2$ glass-ceramics prepared by sol-gel method, *Optical Materials*, 2007, vol. 29, p. 999 – 1003.
2. **Yu. V. Orlovskii, T. T. Basiev, K. K. Pukhov, I. N. Vorobiev, A. G. Papashvili, F. Pelle, V. V. Osiko**, Multiphonon relaxation of mid-IR transitions of rare-earth ions in the crystals with fluorite structure, *Journal of Luminescence*, 2001, vol. 94-95, p. 791-795.
3. **J.H. Suyver, J. Grimm, M.K. van Veen, D. Biner, K.W. Kramer, H.U. Gudel**, Upconversion spectroscopy and properties of NaYF_4 doped with Er^{3+} , Tm^{3+} and/or Yb^{3+} *Journal of Luminescence*, 2006, vol. 117, p. 1.
4. **A. Sarakovskis, J. Grube, A. Mishnev, M. Springis**, Up-conversion processes in $\text{NaLaF}_4:\text{Er}^{3+}$, *Optical Materials*, 2009, vol. 31, p. 1517 – 1524.
5. **A. Shalav, B. S. Richards, P. Wurfel, M.A. Green**, Efficiency enhancement of solar cells by luminescent up-conversion of sunlight, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2007, vol. 90, p. 3327-3338.
6. **F. Tong, W. P. Risk, R. M. Macfarlen and W. Lenth**, 551 nm diode-laser-pumped upconversion laser, *Electronics Letters*, 1989, vol. 25, Issue 20, p. 1389-1391.
7. **B. Dong, T. Yang, M. K. Lei**, Optical high temperature sensor based on green up-conversion emissions in Er^{3+} doped Al_2O_3 , *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2007, vol. 123, p. 667-670.
8. **J. E. C. Silva, G. F. de Sa, and P. A. J. Santa-Cruz**, White light simulation by up-conversion in fluoride glass host, *Journal of Alloys and Compounds*, 2002, vol. 334, Issues 1-2, p. 260-263.
9. **M. Springis**, *Cietvielu luminiscence*, laboratorijas darba apraksts, LU reģistrācijas Nr. ESS 2005/7.
10. **W.M. Yen, S. Shionoy, H. Yamamoto**, *Phosphor Handbook 2nd edition* CRC Press, 2007. 60 p.
11. **И. Б. Берсукер**, *Электронное строение и свойства координационных соединений*, Издательство Химия Ленинградское отделение, 1976, 243.
12. **O. Students**, *Optika*, Rīga: izdevniecība Zvaigzne, 1971, 390.

13. **Grūbe, J.** Daudzfotonu procesā ierosināta erbija jona luminiscence oksifluorīdu stiklā un keramikā: bakalaura darbs. LU Fizikas un matemātikas fakultāte. Rīga: Latvijas Universitāte, 2008. 41 lp.
14. **J.H. Suyver, A. Aebischer, D. Biner, P. Gerner, J. Grimm, S. Heer, K.W. Kramer, C. Reinhard, H.U. Gudel,** Novel materiāls doped with trivalent lanthanides and transition metal ions showing near – infrared to visible photon upconversion, *Optical Materials*, 2005, vol. 27, p. 1111 - 1130.
15. **J. Mendez-Ramos, V. K. Tikhomirov, V. D. Rodriguez, D. Furniss,** Infrared tunable up-conversion phosphor based on Er³⁺ -doped nano-glass-ceramics, *Journals of Alloys and Compounds*, 2007, vol 440, p. 328-332.
16. **M-F. Joubert,** Photon avalanche upconversion in rare earth laser materials, *Optical Materials*, 1999, vol. 11, p. 181 – 203.
17. **Cees Ronda.** *Luminescence*. Weinheim: Wiley-WCH, 2007. 276 p.
18. **F. Auzel,** Upconversion and Anti – Stokes Processes with f and d Ions in Solids, *Chemical Review*, 2004, vol. 104, p. 139 – 173.
19. **Grūbe, J.** Ar infrasarkano starojumu ierosināta luminiscence ar retzemju joniem aktivētā NaLaF₄ matricā: maģistra darbs. LU Fizikas un matemātikas fakultāte. Rīga: Latvijas Universitāte, 2010. 41 lp.
20. **M. M. Lage, F. M. Matinaga, J-Y. Gesland, R. L. Moreira,** Optical phonon modes and crystal structure of NaLaF₄ single crystals. *Journal of Applied Physics*, 2006, vol 99, 053510.
21. **X. Qiao, X. Fan, M. Wang, X. Zhang,** Spectroscopic properties of Er³⁺–Yb³⁺ co-doped glass ceramics containing BaF₂ nanocrystals, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2008, vol. 354, p. 3273-3277.

PATEICĪBAS

Darba autore vēlas izteikt pateicību Jurgim Grūbem par palīdzību apgūstot eksperimentālās iekārtas un veicot mērījumus, un darba vadītājam Dr. phys. Anatolijam Šarakovskim par darba rediģēšanu, ieteikumiem, palīdzību apgūstot eksperimentālās iekārtas un veicot mērījumus, teorijas skaidrošanu, pacietību un par dotajām iespējām.

PIELIKUMS

1. Pielikums

Darba izstrādāšanas laikā piedalījies šādās konferencēs:

- Developments in optics and communications 2010,
G. Doķe, J. Grūbe, A. Šarakovskis, M. Sprinģis,
„Up-conversion luminescence of erbium doped sodium lanthanum fluoride”
(mutisks referāts)
- Functional materials and nanotechnologies 2010,
G. Doķe, A. Šarakovskis, J. Grūbe, A. Mišņovs, M. Sprinģis,
„Synthesis and Up-conversion luminescence in erbium doped NaLaF₄”
(mutisks referāts)
- 26. CFI Zinātniskā konference,
G. Doķe, J. Grūbe, A. Šarakovskis, M. Sprinģis,
„Ar Er³⁺ joniem aktivēta NaLaF₄ sintēze un luminiscences īpašības”
(mutisks referāts)
- Developments in optics and communications 2009,
G. Doķe, A. Šarakovskis, J. Grūbe, A. Mišņovs, M. Sprinģis,
„Energy transfer in Er³⁺ and Yb³⁺ doped silicate glass and glass ceramics”
(mutisks referāts)
- 25. CFI Zinātniskā konference,
G. Doķe, A. Šarakovskis, J. Grūbe, I. Aulika, R. Zabels, J. Gabrusenoks, M. Sprinģis,
„Daudzfotonu procesi ar erbiju aktivētos telurītstiklos”
(stenda referāts)

2. Pielikums

Darba izstrādāšanas laikā piedalījies šādu publikāciju tapšanā:

- **A. Sarakovskis, J. Grube, G. Doke, M. Springis**, Excited state absorption and energy-transfer mechanisms of up-conversion luminescence in Er^{3+} -doped oxyfluoride glass ceramics at different temperatures, *Journal of Luminescence*, 130, 5 (2010), p. 805 - 811.
- **A. Sarakovskis, J. Grube, G. Doke, and M. Springis**, Selective excitation of up-conversion luminescence by Yb^{3+} - Er^{3+} energy transfer in glass and crystalline phase of oxyfluoride glass ceramics, *Optical Materials* 32, 8 (2010), p. 832 – 835.

Bakalaura darbs „Augšup - pārveidotā luminiscence ar erbiju un iterbiju aktivētā NaLaF4 materiālā” izstrādāts 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: Guna Doķe

(paraksts)

Rekomendēju darbu aizstāvēšanai

Darba vadītājs: Dr. phys. Anatolijs Šarakovskis

(paraksts)

Recenzents: LU FMF vadošais pētnieks

Māris Tamanis

(paraksts)

Darbs iesniegts Fizikas nodaļā _____ . _____ . 2010.

Studiju metodiķe: Ārija Deme

(paraksts)

Darbs aizstāvēts bakalaura gala pārbaudījumu komisijas sēdē

_____ . _____ . 2010. protokols Nr. _____ , vērtējums _____

Komisijas sekretārs: Docents Valdis Rēvalds

(paraksts)