

LATVIJAS UNIVERSITĀTE  
FIZIKAS MATEMĀTIKAS UN OPTOMETRIJAS FAKULTĀTE  
FIZIKAS NODAĻA

**FOTOHROMĀ EFEKTA IZCELSME AR DZELZI AKTIVĒTĀ  
BĀRIJA MAGNIJA SILIKĀTĀ  
MAĢISTRA DARBS**

Autors: **Haralds Ozols**

Studenta apliecības Nr.: ho17002

Darba vadītājs: docents Dr. phys. Andris Antuzevičs

**RĪGA 2022**

## ANOTĀCIJA

BaMgSiO<sub>4</sub>:Fe ir viens no visizteismīgākajiem neorganiskajiem fotohromiem materiāliem, tomēr fotohromā efekta izcelsme BaMgSiO<sub>4</sub>:Fe nav viennozīmīgi izskaidrota.

Darbā ir sintezēti BaMgSiO<sub>4</sub>:Fe paraugi, un tie ir pētīti ar difūzās atstarošanās optiskās spektroskopijas un elektronu paramagnētiskās rezonanses (EPR) spektroskopijas metodēm. Darbā apspriesta fotohromā efekta izcelsme BaMgSiO<sub>4</sub>:Fe, kā arī noteikta optimālā Fe koncentrācija un sintēzes apstākļi efekta pastiprināšanai.

*Atslēgas vārdi:* BaMgSiO<sub>4</sub>:Fe, difūzās atstarošanās spektroskopija, fotohromais efekts.

## ABSTRACT

BaMgSiO<sub>4</sub>:Fe is one of the most promising inorganic photochromic materials, yet the origin of the photochromic effect in BaMgSiO<sub>4</sub>:Fe has not been fully explained.

In this work, a series of BaMgSiO<sub>4</sub>:Fe samples have been synthesized and characterized by diffuse reflectance spectroscopy and electron paramagnetic resonance (EPR) spectroscopy. Possible origins of photochromic effect in BaMgSiO<sub>4</sub>:Fe are discussed and optimal Fe concentration and methodology of synthesis are determined.

*Key words:* BaMgSiO<sub>4</sub>:Fe, diffuse reflectance spectroscopy, photochromic effect.

## Saturs

ANOTĀCIJA.....	2
ABSTRACT .....	3
APZĪMĒJUMU UN SAĪSINĀJUMU SARAKSTS .....	5
IEVADS .....	6
1. LITERATŪRAS APSKATS .....	7
1.1. Fotohromo materiālu apraksts .....	7
1.2. BaMgSiO <sub>4</sub> kristāliskā struktūra .....	8
1.3. Difūzās atstarošanās optiskā spektroskopija.....	10
1.4. EPR spektroskopijas apraksts .....	11
1.4.1. Zēmana efekta apraksts .....	11
1.4.2. Nulles lauka sašķelšanās .....	13
2. DARBA METODIKA .....	15
2.1. BaMgSiO <sub>4</sub> :Fe paraugu sintēze.....	15
2.2. EPR mērījumu veikšana.....	15
2.2.1. EPR mērījumu parametru optimizācija.....	15
2.2.2. EPR termiskās stabilitātes mērījumi .....	17
2.3. Difūzās atstarošanās mērījumu veikšana .....	17
3. REZULTĀTI .....	18
3.1. XRD rezultāti.....	18
3.2. XPS rezultāti.....	20
3.3. Difūzās atstarošanās spektroskopijas rezultāti.....	21
3.4. EPR mērījumu rezultāti .....	26
4. DISKUSIJA .....	30
5. SECINĀJUMI .....	32
Pateicības .....	33
Literatūras saraksts .....	34
Pielikumi.....	35
1. pielikums. Mērījumos lietotais EPR spektrometrs “Bruker ELEXSYS II E500”.....	35
2. pielikums. Difūzās atstarošanās spektrometrs “Specord 210” un integrējošā sfēra.....	36
3. pielikums. Neapstarotas BaMgSiO <sub>4</sub> :Fe tabletes ar attiecīgām Fe aktivatora koncentrācijām (mol%).....	37
4. pielikums. Prasībām noslēguma darbu izstrādāšanai un aizstāvēšanai LU.....	38

## APZĪMĒJUMU UN SAĪSINĀJUMU SARAKSTS

### Saīsinājumi

EPR	elektronu paramagnētiskā rezonanse
BaMgSiO <sub>4</sub> :Fe	bārija magnija silikāts aktivēts ar dzelzs joniem
XRD	rentgendifrakcija
UV	ultravioletais starojums
ZFS	nulles lauka sašķelšanās

### Konstantes

$\mu_B$	Bora magnetons
h	planka konstante

### Apzīmējumi

B	magnētiskā lauka indukcija
g	g faktors, Landē factors

## IEVADS

Fotohromo materiālu industrijā pašlaik dominē organiskie fotohromie materiāli ar salīdzinoši zemu termisko noturību un ierobežotu nokrāsošanās-balināšanas atkārtojamību.

BaMgSiO<sub>4</sub>:Fe literatūrā ir jau apskatīts kā daudzsološs neorganisks fotohromais materiāls ar augstu temperatūras stabilitāti, labu nokrāsošanās-dzēšanās atkārtojamību un ilgstošu fotohromā efekta noturību. BaMgSiO<sub>4</sub>:Fe iespējams nokrāsot no baltas uz rozā krāsu UV-zilās gaismas ierosmē, un materiāla iekrāsošanās dzēšas, apstarojot to ar 532 nm lāzeru. Fotohromais efekts BaMgSiO<sub>4</sub>:Fe novērojams, ja tas ir bijis karsēts reducējošā atmosfērā – gaisā karsētos BaMgSiO<sub>4</sub>:Fe paraugos fotohromo efektu nenovēro. Literatūrā nav konkrēta izskaidrojuma BaMgSiO<sub>4</sub>:Fe fotohromā efekta cēlonim – ir izteikta hipotēze, ka fotohromā efekta izcelsme ir saistīta ar skābekļa vakanču un Fe jonu pārlādēšanos, bet nav doti tieši pierādījumi, kas šo hipotēzi apstiprinātu [2].

Darbā tika pētīta fotohromā efekta izcelsme BaMgSiO<sub>4</sub>:Fe, kā arī tika optimizēts materiāla sintēzes proces.

### Darba mērķis

Noskaidrot fotohromā efekta izcelsmi BaMgSiO<sub>4</sub>:Fe un optimizēt sintēzes procesu, lai iegūtu pēc iespējas intensīvāku fotohromo efektu.

### Darba uzdevumi

1. noteikt optimālāko dzelzs jonu koncentrāciju BaMgSiO<sub>4</sub>:Fe, sintezējot paraugus ar dažādām aktivatora koncentrācijām;
2. noteikt BaMgSiO<sub>4</sub>:Fe sintēzei optimālāko karsēšanas temperatūru;
3. noteikt BaMgSiO<sub>4</sub>:Fe sintēzei optimālāko karsēšanas atmosfēru;
4. veikt sintezēto BaMgSiO<sub>4</sub>:Fe paraugu XRD analīzi;
5. mērīt sintezētajiem paraugiem difūzās atstarošanās spektrus;
6. mērīt sintezētajiem paraugiem EPR spektrus;
7. analizēt difūzās atstarošanās un EPR spektrus;
8. interpretēt iegūtos rezultātus un veikt secinājumus par fotohromā efekta izcelsmi BaMgSiO<sub>4</sub>:Fe.

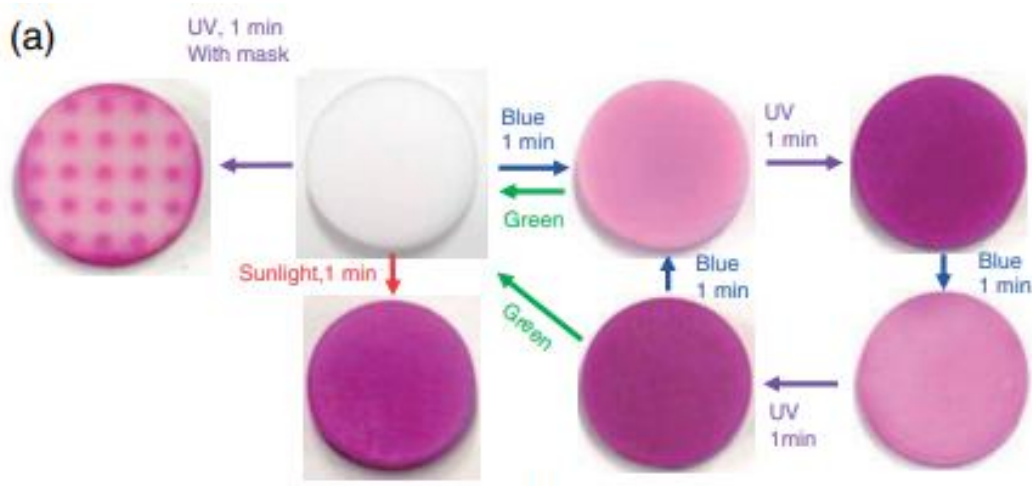
# 1. LITERATŪRAS APSKATS

## 1.1. Fotohromo materiālu apraksts

Fotohromais efekts ir paliekoša izmaiņa materiāla gaismas absorbcijas spektrā pēc apstarošanas ar optisko starojumu.

Literatūrā ir apskatīti dažādi materiālu veidi ar fotohromām īpašībām – organiskie materiāli, metālu oksīdi, saliktie oksīdi un citi. Fotohromo materiālu industrijā pašlaik lielākoties dominē organiskie materiāli, tomēr tiem ir savi trūkumi – zema termiskā un ķīmiskā izturība, ierobežota nokrāsošanās-balināšanās atkārtamība un iespējama materiāla degradācija UV starojuma ietekmē [1]. Metālu oksīdu fotohromiem materiāliem tipiski ir labāka ķīmiskā un termiskā noturība salīdzinājumā ar organiskajiem fotohromiem materiāliem, tomēr metālu oksīdiem ir salīdzinoši lēnāks nokrāsošanās laiks, kā arī nokrāsošanās-balināšanās atkārtamība ir ierobežota. Saliktiem oksīdiem tipiski ir salīdzinoši ātrāks nokrāsošanās laiks un laba nokrāsošanās-balināšanās atkārtamība, tomēr daudziem saliktajiem oksīdiem ir nepieciešama karsēšana nokrāsojuma balināšanai [1].

Literatūrā  $\text{BaMgSiO}_4:\text{Fe}$  ir bijis apskatīts un zināms, ka tam ir laba termiskā noturība, ka  $\text{BaMgSiO}_4:\text{Fe}$  var nokrāsot ar zilu vai UV gaismu, kā arī nokrāsojumu var balināt ar 532 nm lāzerstarojumu (skat.att. 1.1.) [2]. Literatūrā ir arī aprakstīts, ka nokrāsojums  $\text{BaMgSiO}_4:\text{Fe}$  pēc apstarošanas minimāli izmainās pat pēc 60 dienām, kā arī nokrāsošana ir vairākkārt atkārtojama ar minimālu optisko īpašību degradāciju [2].



1.1. att. Attēls no raksta [2], kur  $\text{BaMgSiO}_4:\text{Fe}$  tabletes apstarotas ar dažādiem optiskiem starojumiem (UV, zilu, zaļu un saules gaismu), novērojot materiāla nokrāsošanos un krāsojuma balināšanos.

Pastāv vairāki procesi, kā var tikt izmainīts materiāla gaismas absorbcijas spektrs, bet divi bieži sastopami fotohromā efekta cēloņi ir pārlādēšanās procesi pamatmateriāla vai aktivatoru jonus un skābekļa vakances materiālā [1].

Pārlādēšanās procesos optiskais starojums no aktivatora vai pašvielas atrauj elektronu. Atrautais elektrons var tikt “noķerts” skābekļa vakancē vai kādā citā defektā. Pārlādēšanās un tās sasitība ar skābekļa vakancēm ir literatūrā apskatīts process[1]. Iespējamais fotohromā efekta pastiprinājums BaMgSiO<sub>4</sub>:Fe salīdzinājumā ar neaktivētu BaMgSiO<sub>4</sub> var būt saistīts ar Fe jonu pārlādēšanos starp Fe<sup>2+</sup> un Fe<sup>3+</sup> un atbrīvotā elektrona uzņemšanu skābekļa vakancē.

Skābekļa vakances var tikt radītas materiāla sintēzes laikā. Skābekļa vakances ir defekti oksīdos, kur kristāliskajā režģī iztrūkst skābekļa atoms. Skābekļa vakances vietā var ievietoties viens vai vairāki elektroni, izveidojot “krāsu” centrus ar raksturīgām absorbcijas joslām. Ir iespējams materiālā ieviest vairāk skābekļa vakancu, to karsējot reducējošā atmosfērā [2].

## 1.2. BaMgSiO<sub>4</sub> kristāliskā struktūra

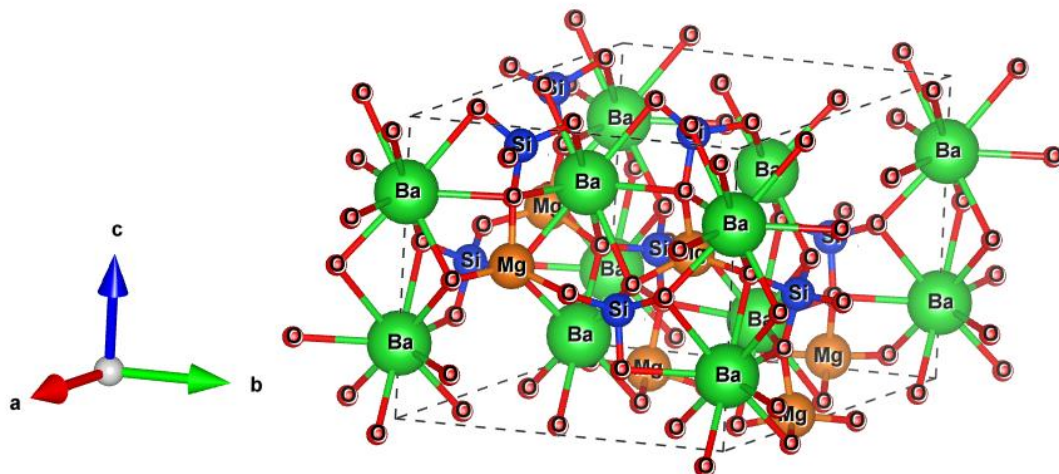
BaMgSiO<sub>4</sub> ir heksagonālas kristāliskās struktūras P6<sub>3</sub> oksīds [9]. BaMgSiO<sub>4</sub> kristāliskie parametri apkopoti 1.1. tabulā.

*1.1. tabula*

### BaMgSiO<sub>4</sub> (PDF-4+ #04-011-3561) kristāliskā režģa parametri

a	9,1118 Å
b	9,1118 Å
c	8,7371 Å
alfa	90°
beta	90°
gamma	120°

Kristāliskie parametri un struktūra BaMgSiO<sub>4</sub> ir iegūti no XRD datubāzes “PDF-4+” ieraksta # 04-011-3561 [9]. BaMgSiO<sub>4</sub> kristālisko struktūru var aplūkot attēlā 1.2.



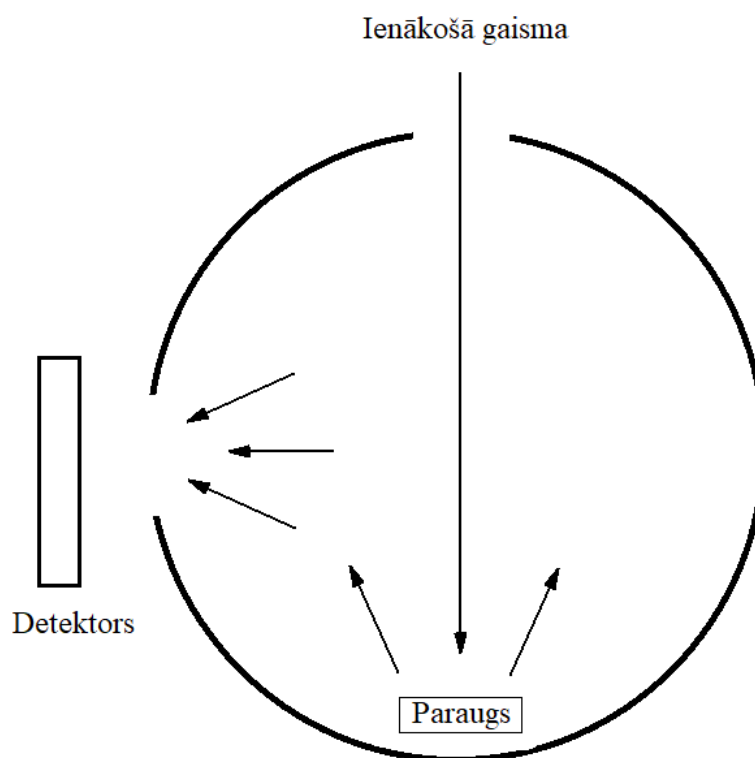
*1.2. att. BaMgSiO<sub>4</sub> kristāliskā struktūra, attēlota ar programmu Vesta [10]*

BaMgSiO<sub>4</sub> kristāliskajā struktūrā skābeklim ir 4 nekvivalentas pozīcijas un bārijam ir 3 nekvivalentas pozīcijas. Magnijs un silīcijs atrodas kristāliskajā struktūrā unikālās pozīcijās.

### 1.3. Difūzās atstarošanās optiskā spektroskopija

Tā kā ne vienmēr var praktiski iegūt absorbcijas spektru, analizējot paraugam cauri izgājušo gaismu, difūzās atstarošanās spektroskopija ir alternatīvs veids, kā noteikt materiāla gaismas absorbcijas spektru. No materiāla atstarotās gaismas spektrs ir apgriezts absorbcijas spektram (absorbētā gaisma netiek atstarota), tādēļ no atstarotās gaismas ir iespējams noteikt materiāla absorbcijas spektru [5]. Loģiski, ka atstarotā gaisma ir paraugu apstarojošā spektra daļa, kas netiek absorbēta.

Eksperimentā paraugu apstaro ar dažāda viļņa garuma starojumu un atstaroto gaismu novada uz detektoru. Tā kā gaisma no darbā pētītajiem paraugiem tiek atstarota difūzi, eksperimentā tiek izmantota integrējošā sfēra (skat. att. 1.2.) – ierīce, kas no parauga (šajā darbā presētas BaMgSiO<sub>4</sub>:Fe tabletes) atstaroto gaismu sakopo un novada uz detektoru [5]. Integrējošās sfēras iekšpuse ir atstarojoša.



1.2. att. Shematiskais attēlojums integrējošās sfēras darbības principam.

## 1.4. EPR spektroskopijas apraksts

EPR spektroskopija ir noderīgs rīks punktveida defektu pētīšanai. Ar EPR spektroskopiju ir iespējams iegūt informāciju par paramagnētisko centru (atomu vai molekulu, kam ir viens vai vairāki nesapāroti elektroni) apkārtējo struktūru. Elektroniem ir iekšējs magnētiskais moments – spins. Elektrona spins ārējā magnētiskā laukā izmaina elektrona enerģijas Zēmana efekta dēļ. Šo izmaiņu ir iespējams detektēt ar EPR spektroskopiju [3]. Tā kā enerģijas līmeņu izmaiņa ir jutīga pret paramagnētiskā centra apkārtējo struktūru (apkārt esošu atomu kodolu vai citu elektronu tuvuma), tad no iegūtā EPR spektra ir iespējams veikt secinājumus par defektu izcelsmi [4].

Pastāv vairākas mijiedarbības, kas var ietekmēt EPR spektru. Summāri tās var aprakstīt ar statisko spina hamiltoniāni [4]:

$$\hat{H}_0 = \hat{H}_{EZ} + \hat{H}_{HFI} + \hat{H}_{ZFI} + \hat{H}_{NZ} + \dots \quad (1)$$

$$\hat{H}_{EZ} = \frac{\mu_B}{\hbar} \sum_k \vec{B}_0^T g_k \vec{S}_k \text{ elektronu zēmana efekts} \quad (2)$$

$$\hat{H}_{HFI} = \sum_k \sum_i \vec{S}_k^T A_{ki} \vec{I}_i \text{ hipersīkstruktūras mijiedarbība} \quad (3)$$

$$\hat{H}_{ZFI} = \sum_{S_k > 1/2} \vec{S}_k^T D_k \vec{S}_k \text{ nulles lauka mijiedarbība} \quad (4)$$

$$\hat{H}_{NZ} = \sum_i \omega_{I,i} \hat{I}_{z,i} \text{ kodolu Zēmana efekts} \quad (5)$$

kur  $\hat{H}$  ir hamiltoniānis,  $g_k$  ir Landē faktora tenzors,  $B_0$  ir magnētiskā lauka indukcija,  $\hat{S}$  ir elektronu spina sistēma,  $\omega_I$  ir kodolu Zēmana frekvence,  $A$  ir hipersīkstruktūras tenzors,  $\hat{I}$  ir kodolu spinu sistēma un  $D$  ir nulles lauka tenzors [4].

Izteiksmēs (2-6) aprakstītas spēcīgākās mijiedarbības, kas var tikt detektētas ar EPR spektroskopiju. Šo minēto un citu mijiedarbību summārais rezultāts tiek detektēts EPR mērījumā. Identificējot detektētās mijiedarbības EPR mērījumos, var iegūt informāciju par pētāmā defekta valenci un tā apkārtējo struktūru [4].

### 1.4.1. Zēmana efekta apraksts

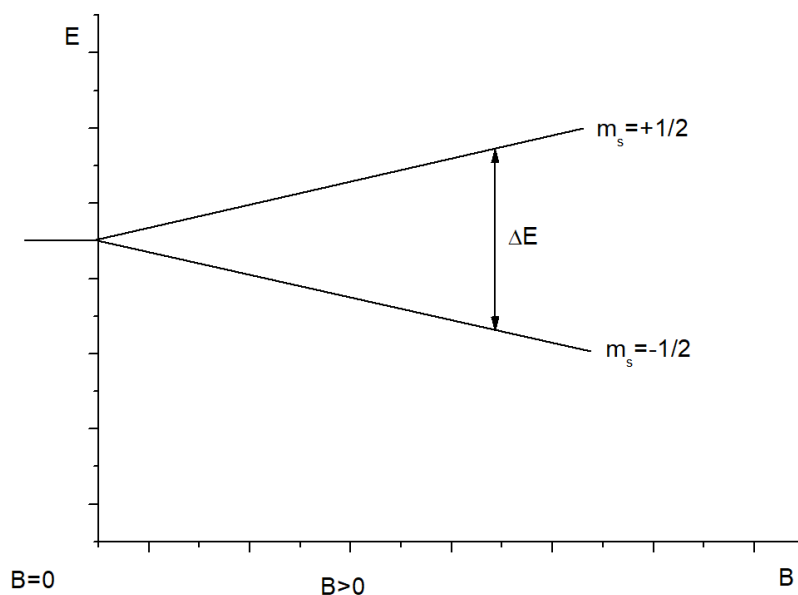
EPR spektroskopija balstās uz elektronu Zēmana efektu, kur elektrona enerģija pieaug vai samazinās atkarībā no tā, vai tā spina virziens sakrīt vai ir pretējs ārējam magnētiskā lauka virzienam [3].

Matemātiski enerģiju starp Zēmana efektā sašķeltajiem elektronu enerģijas līmeņiem apraksta vienādojums [3]:

$$\Delta E = h\nu = g_e \mu_B B \quad (6)$$

kur  $g_e = 2.00231930437378(2)$  ir brīva elektrona Landē faktors,  $\mu_B$  ( $9,274\ 010\ 0783 \cdot 10^{-24} \left(\frac{J}{T}\right)$ ) ir Bora magnetons un B ir ārējā magnētiskā lauka indukcija.

Shematisks attēlojums Zēmana sašķelšanai elektronu līmeņiem (skat. att. 1.3.):



1.3. att. *Shematisks attēlojums Zēmana sašķelšanai brīvam elektronam*

Brīvam elektronam Landē faktors  $g$  ir konstante, bet saistītiem elektroniem Landē faktors ir atkarīgs arī no tā ieņemtā orbitālā stāvokļa [3]:

$$g_J = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (7)$$

kur  $J$  ir pilnais elektrona orbitālais moments,  $S$  ir elektrona spins un  $L$  ir elektrona orbitālais moments [4].

Tā kā Landē faktors ir atkarīgs no nesapārotā elektrona ieņemtā enerģijas līmeņa, no EPR spektra ir iespējams iegūt informāciju par paramagnētisko centru pārlādēšanās procesiem, kā arī ir iespējams detektēt vai materiālā ir skābekļa vakances, ja tajās atrodas nesapāroti elektroni [6]. EPR spektros nesapārotiem elektroniem skābekļa vakanču vietās ir tipisks sagaidāms signāls tuvu brīva elektrona Landē faktoram. EPR mērījumā ar 9,6 GHz mikroviļņu frekvenci skābekļa vakanču signāls būtu sagaidāms pie aptuveni 350 mT magnētiskā lauka indukcijas [6].

### 1.4.2. Nulles lauka sašķelšanās

Nulles lauka sašķelšanās (ZFS) EPR spektroskopijā var tikt novērota spinu sistēmām, kurās ir vairāk nekā viens nesapārots elektrons jeb  $S > 1/2$ . Ar nosacījumu, ka elektroni ir nesapāroti, ir iespējams detektēt nulles lauka sašķelšanos spina sistēmām, kurām spins ir veselas vērtības spina skaitļi gan arī spina sistēmām ar pusveseliem (piem.  $S=5/2$ ) spina skaitļiem [8].

Sašķelšanās var rasties no divām mijiedarbībām. Viena no tām ir spina-orbitāles mijiedarbība, kas ir mijiedarbība starp nesapāroto elektronu spinu momentiem ar elektrona orbitāles momentu. Otra ir spina-spina mijiedarbība, kas ir tiešā dipola mijiedarbība starp nesapārotiem elektroniem [8].

Nulles lauka tenzors  $D$  izteiksmē (4) var tikt diagonalizēts un izteikts:

$$D = \begin{pmatrix} D_x & 0 & 0 \\ 0 & D_y & 0 \\ 0 & 0 & D_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\frac{1}{3}D + E & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{3}D - E & 0 \\ 0 & 0 & \frac{2}{3}D \end{pmatrix} \quad (8)$$

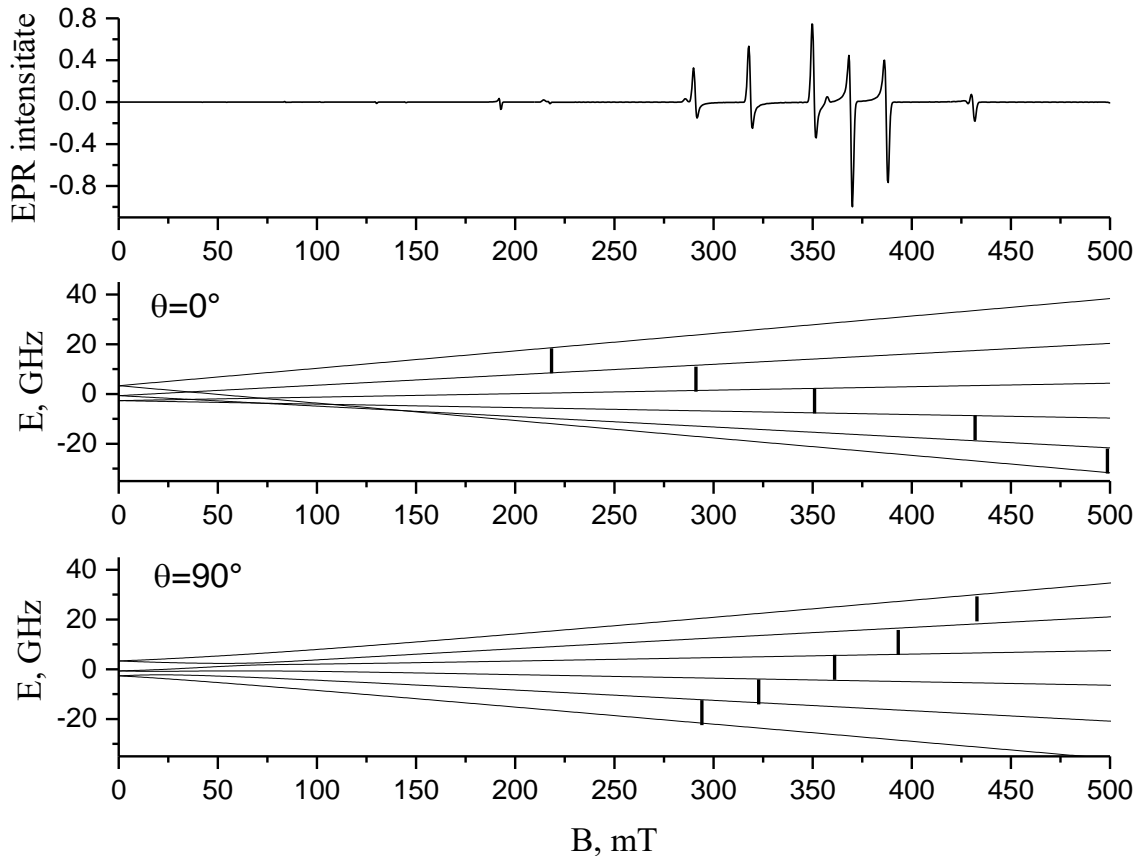
kur  $D = \frac{3}{2}D_z$  un  $E = \frac{D_x - D_y}{2}$ .  $E$  parametra vērtība ir limitēta starp 0 un  $1/3$  [8].

Izteiksmē (8)  $E$  parametrs jāņem vērā situācijās, kad defektam tuvākajā apkārtņē ir rombiska simetrija [8].

Atkarībā no ZFS intensitātes, EPR spektrā atbilstošās līnijas var tikt novērotas visā spektra diapazonā. Lai saprastu ZFS ietekmi uz EPR spektru, ir noderīgi apskatīt trīs situācijas, kad:

- ZFS ir ievērojami vājāka par Zēmana sašķelšanos
- ZFS ir salīdzināma ar Zēmana sašķelšanos
- ZFS ir ievērojami spēcīgāka nekā Zēmana sašķelšanās

Situāciju, kad ZFS ir salīdzināma ar Zēmana sašķelšanos, var apskatīt 1.4. attēlā.



**1.4. att. Modelēts EPR spektrs un enerģijas līmeņu sašķelšanās ZFS rezultātā. Modeļa parametri:  $f=10$  GHz  $S=5/2$ ,  $g=2$ ,  $D=1000$  MHz,  $E=0$  MHz. Enerģijas līmeņu shēmās ar vertikālajām līnijām apzīmētas atļautās Zēmana efekta pārejas**

Attēlā 1.4. attēlotas enerģijas līmeņu sašķelšanās shēmas defekta orientācijai ( $\theta=0^\circ$  un  $\theta=90^\circ$ ) pret magnētisko lauku, jo EPR spektrs tiek iegūts pulvera paraugam, tā rezultātā EPR spektrā summējas signāls no visām kristāliskajām orientācijām.

$\text{Fe}^{3+}$  joniem, kas ir spina  $S=5/2$  sistēma ( $\text{Fe}^{3+}$  jonam 3d orbitālē ir 5 nesapāroti elektroni), ZFS var būt ievērojami spēcīgāka nekā Zēmana efekta enerģijas līmeņu sašķelšanās. Spēcīga ZFS gadījumā ar 9,6 GHz mikroviļņu frekvenci struktūra EPR spektrā sagaidāma aptuveni pie 160 mT [11]. Ja  $\text{BaMgSiO}_4:\text{Fe}$  notiek pārlādēšanās starp  $\text{Fe}^{2+}$  un  $\text{Fe}^{3+}$ , tad eksperimentālajos datos sagaidāma attiecīgās struktūras signāla intensitātes izmaiņas [7].

## 2. DARBA METODIKA

### 2.1. BaMgSiO<sub>4</sub>:Fe paraugu sintēze

BaMgSiO<sub>4</sub>:Fe paraugi sintezēti pēc cietfāžu reakcijas metodes. Lietotās izejvielas: MgO (97%), SiO<sub>2</sub> (99,9%), Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (99,99%), BaCO<sub>3</sub> (99,8%) un B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (99,98%). Paraugu sintēzē izejvielu masa aprēķināta, lai gala parauga masa būtu 0,75 g.

Tika sintezēti BaMgSiO<sub>4</sub>:Fe paraugi ar Fe koncentrācijām: 0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,7; 1; 1,5; 2; 3 un 5 mol%. Paraugiem ar Fe koncentrāciju līdz 1,5 mol% sintēzes laikā Fe pievienots ar  $0,005 \frac{mol}{l}$  šķīdumu. Dzelzs šķīdums veidots, izšķīdinot Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (99,99%) HCl un HNO<sub>3</sub> skābju sajaukumā. Paraugiem ar Fe koncentrāciju virs 1,5 mol% dzelzs pievienots iesverot Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (99,99%) pulvera veidā.

Paraugiem tika pievienots 3 mol% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, lai samazinātu kušanas temperatūru, lai 1250 °C temperatūrā izejvielas varētu pilnībā izreagēt.

Sintēzes gaita:

1. Iesver nepieciešamās izejvielas.
2. Piestā ar piestalu kārtīgi samaisa izejvielas.
3. Uniaksiālā hidrauliskā presē sapsesē samaisītās izejvielas tablete
4. Sapsesēto tableti Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tīgelī karsē reducējošā (5% H<sub>2</sub>, 95% Ar) vai gaisa atmosfērā 1250 °C temperatūrā 4 stundas.

Paraugi tiek presēti tabletēs, lai veicinātu reakcijas ātrumu starp izejvielām. Kārtīga samaisīšana piestalā un sapsesēšana tabletēs veicina reaģēšanu starp izejvielām karsēšanas laikā, tādējādi veidojot mazāk nevēlamu kristālisko fāžu veidošanos.

### 2.2. EPR mērījumu veikšana

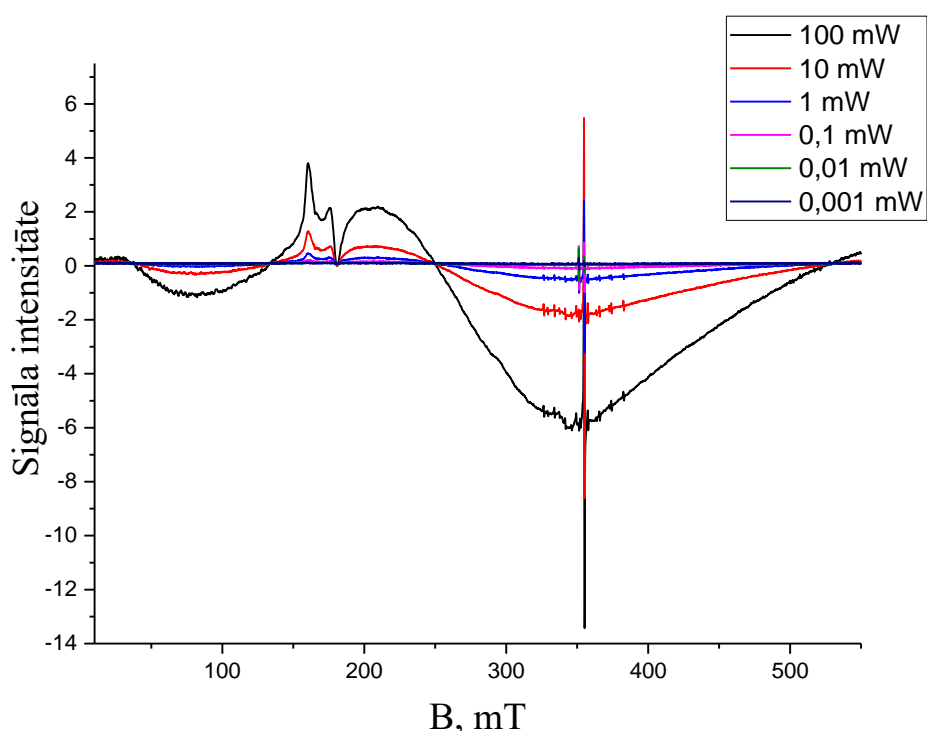
EPR mērījumi veikti ar iekārtu "Bruker ELEXSYS II E 500" (skat. 1. pielikumu). Mērījumi veikti ar mikroviļņu frekvenci 9,83 GHz (X josla).

#### 2.2.1. EPR mērījumu parametru optimizācija

Lai nodrošinātu kvalitatīvus EPR mērījumus, nepieciešams pārbaudīt mērīšanas parametru ietekmi uz iegūto EPR spektru. Galvenie divi optimizējamie mērīšanas parametri ir mikroviļņu jauda un magnētiskā lauka indukcijas modulācijas amplitūda. Mikroviļņu jaudas un magnētiskā lauka indukcijas modulācijas amplitūdas optimizācija ir kompromiss starp signāla intensitāti un līniju platumu. Palielinot mikroviļņu jaudu, var palielināt signāla intensitāti, bet var palielināties arī līniju platumi.

Eksperimentā iekārtā ap rezonatoru ievietotas divas spoles, kuras ar 100 kHz frekvenci modulē magnētisko lauku. Palielinot modulācijas amplitūdu, var palielināt signāla intensitāti, bet modulācijas amplitūdas palielināšana arī palielina EPR spektrā uzņemto līniju platumu. Modulācijas amplitūdas ietekme uz mērījumu ir vairāk izteikta, pētot līnijas EPR spektrā, kuru platums ir salīdzināms ar modulācijas amplitūdu

Optimālā mikroviļņu jauda tika izvēlēta 10 mW. 10 mW mikroviļņu jauda tika izvēlēta, jo pie tās pētāmās struktūras EPR spektrā līnijas nebija piesātinājušās (pie lielākas mikroviļņu jaudas signāla intensitāte arī palielinājās) (skat. att. 2.1.) un 10 mW arī ir lielākā jauda EPR iekārtai ilgstošu mērījumu veikšanai.



2.1. att. Mikroviļņu jaudas ietekme uz EPR spektru BaMgSiO<sub>4</sub>:Fe

Magnētiskā lauka modulācijas amplitūda tika izvēlēta 0,4 mT. Ar šo amplitūdu tika iegūts pietiekami intensīvs signāls EPR spektru analizēšanai, kā arī pietiekami maza amplitūda, lai nezaudētu informāciju par pētāmajām EPR līnijām.

### 2.2.2. EPR termiskās stabilitātes mērījumi

EPR mērījumi BaMgSiO<sub>4</sub>:Fe tika veikti paraugiem pulvera veidā. Paraugs tika iebērts kvarca paraugturī. UV apstarošana tika veikta 10 minūtes, izmantojot Hg lampu kā UV avotu. Tā kā UV starošanas laikā apstarojas tikai parauga virsma, tad starošanas laikā paraugs tika nepārtraukti maisīts.

Pēc apstarošanas tika nomērīts parauga spektrs istabas temperatūrā. Lai noteiktu Fe defekta termisko stabilitāti, tālākie mērījumi tika veikti ar 25 °C karsēšanas temperatūras intervāliem, paraugu karsējot gaisā tuneļkrāsnī 10 minūtes un pēc parauga atdzišanas nomērot EPR spektru. EPR termiskās stabilitātes mērījumos paraugs tika apstarots ar UV tikai pirms mērījumu veikšanas. Mērījumi tika veikti līdz temperatūrai, pie kuras varēja noteikt, ka, salīdzinot ar mērījumiem pie zemākām temperatūrām, netika novērota izmaiņa EPR spektrā.

### 2.3. Difūzās atstarošanās mērījumu veikšana

Difūzās atstarošanās spektroskopijas mērījumi veikti ar iekārtu “Specord 210” un integrējošo sfēru (skat. 2. pielikumu). Mērījumi tika veikti spektra intervālā 350-800 nm. Iekārtā gaismas avots ir halogēna lampa. Ar iekārtu “Specord 210” iespējams arī mērīt viļņa garumiem zem 320 nm, bet integrējošās sfēras iekšpusē atstarojošais materiāls šajā diapazonā sāk intensīvāk absorbēt gaismu. Nemot vērā, ka pētīts tika fotohromais efekts, kura izmaiņa BaMgSiO<sub>4</sub>:Fe ir redzamajā spektra reģionā (400-800 nm), tad tālākā UV spektra reģionā nebija nepieciešams veikt mērījumus.

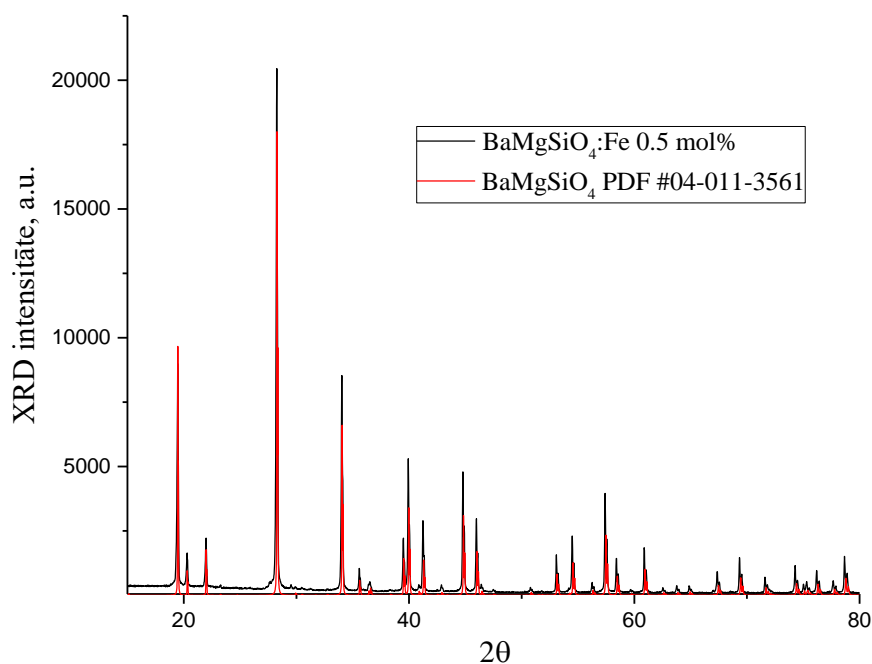
Pirms difūzās atstarošanās mērījumu veikšanas tika veikts fona mērījums, spektrometrā ievietojot izmantoto integrējošo sfēru bez ievietota parauga. Pirms mērījumiem pētāmie BaMgSiO<sub>4</sub>:Fe paraugi tika 10 min apstaroti ar UV starojumu, izmantojot dzīvsudraba lampu. Mērījumā iekārtas programmatūra automātiski no iegūtā spektra atņēma fona spektru. Pēc mērījuma paraugi tika karsēti 300 °C 10 minūtes un tam uzņemts difūzās atstarošanās spektrs, lai varētu analizēt atšķirību starp ar UV apstarotu un termiski balinātu spektru.

Fotohromā efekta termiskās stabilitātes mērījumos sākumā paraugs tiek 10 minūtes apstarots ar UV starojumu, izmantojot dzīvsudraba lampu. Istabas temperatūrā tam nomēra difūzās atstarošanās spektru. Pēc tam gaisā karsē 25 °C intervālos un pēc katras karsēšanas uzņem difūzās atstarošanās spektru. Starp karsēšanām un mērījumiem paraugi netiek atkārtoti apstaroti – apstarošana notiek tikai mērījumu sērijas sākumā. Karsēšanas temperatūra tiek paaugstināta, līdz fotohromais efekts ir pilnībā balinājies.

### 3. REZULTĀTI

#### 3.1. XRD rezultāti

XRD mērījumi paraugiem veikti ar iekārtu “RIGAKU Miniflex 600”. XRD ainu analīze veikta, izmantojot brīvpieejas programmu “Match!” [12] kombinācijā ar “PDF-4+” XRD datubāzi [9]. Programmā “Match!” identificē paraugā esošās kristāliskās fāzes.



*3.1. att. BaMgSiO<sub>4</sub>:Fe 0,5 mol% parauga XRD aina un atbilstošās līniju intensitātes PDF-4 datubāzē*

Pēc attēla 3.1. var secināt, ka paraugā pamatā ir BaMgSiO<sub>4</sub> fāze, tomēr tajā arī tiek detektēts neliels daudzums citu kristālisko fāžu piejaukums

Izmantojot programmu “Profex” [13], ir iespējams pēc XRD mērījumu datu līniju savstarpējām intensitātēm un “PDF-4+” datubāzes datiem aprēķināt paraugā esošo kristālisko fāžu daudzumu sadalījumu. Aprēķināto kristālisko fāžu savstarpējo daudzumu paraugā var apskatīt 3.1. tabulā.

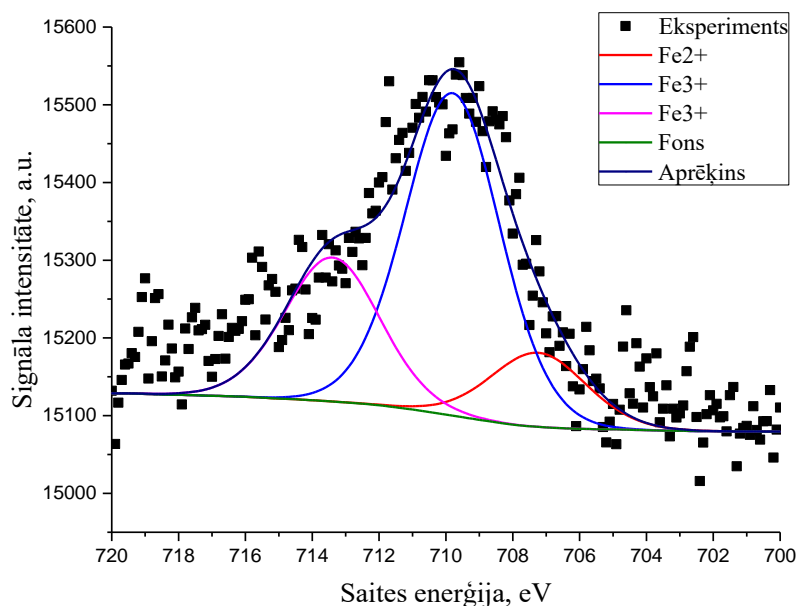
**BaMgSiO<sub>4</sub> paraugos identificētais kristālisko fāžu sastāvs**

Fe koncentrācija paraugā, mol%	Identificētā fāze, svara %	
	BaMgSiO <sub>4</sub>	Ba <sub>2</sub> MgSi <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
0	93,9	6,1
0,1	92,3	7,7
0,2	95,3	4,7
0,3	97,1	2,9
0,4	97,3	2,7
0,5	98,3	1,7
0,7	94,5	5,5
1,0	98,3	1,7
1,5	98,0	2,0
2,0	96,9	3,1
3,0	92,8	7,2
5,0	98,9	1,1

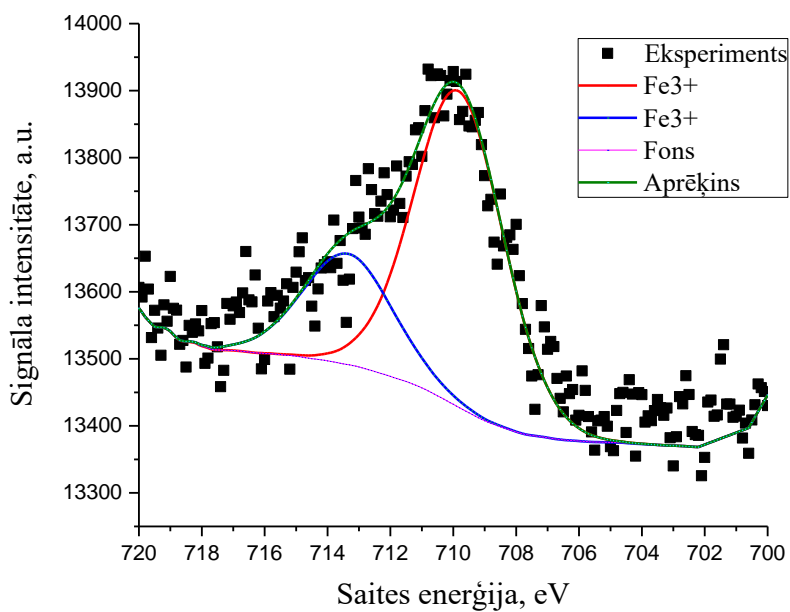
Aplūkojot 3.1. tabulu, jāņem vērā, ka fāzes piejaukumi zem aptuveni 5 % ir zem detektēšanas robežas pulvera rentgendifrakcijai, tāpēc zem 5 svara % kristāliskās fāzes piejaukuma aprēķinātās vērtības robežās līdz 5 svara % var neatbilst patiesajam piejaukuma daudzumam. Pēc XRD analīzes var secināt, ka paraugiem ir BaMgSiO<sub>4</sub> (PDF-4+ # 04-011-3561) atbilstoša kristāliskā struktūra ar nelielu Ba<sub>2</sub>MgSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (PDF-4+ # 04-015-5283) kristāliskās fāzes piejaukums. Netiek novērota korelācija starp Fe aktivatora koncentrāciju un Ba<sub>2</sub>MgSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub> kristāliskās fāzes piejaukuma daudzumu paraugā.

### 3.2. XPS rezultāti

Diviem BaMgSiO<sub>4</sub>:Fe paraugiem ar dzelzs koncentrāciju 5 mol%, no kuriem viens sintēzes laikā tika karsēts gaisā un otrs karsēts H<sub>2</sub>/Ar atmosfērā, tika veikti XPS mērījumi. Aprēķini veikti programmā “Thermo Advantage”, izmantojot datubāzi ar jonu saites enerģijām un raksturīgajiem XPS spektriem.



3.2. att. XPS mērījuma dati BaMgSiO<sub>4</sub>:Fe 5 mol% H<sub>2</sub>/Ar atmosfērā karsētam paraugam



3.3. att. XPS mērījuma dati BaMgSiO<sub>4</sub>:Fe 5 mol% gaisā karsētam paraugam

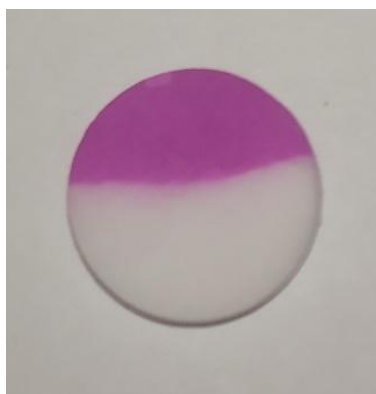
Pirms XPS mērijumu veikšanas standarta procedūra ir parauga virsmu bombardēt ar Ar gāzi augstā spiedienā, lai attīrītu parauga virsmu no iespējama piesārņojuma. Pirms BaMgSiO<sub>4</sub> Fe XPS mērijumiem šis solis tika izlaists, jo šai virsmas attīrīšanas metodei blakusefekts ir reducējošu apstākļu izveidošana tīrīšanas laikā, un, tā kā mērķis veiktajiem XPS mērijumiem bija detektēt Fe<sup>2+</sup> klātbūtni paraugā, virsmas attīrīšanas process varētu zaudēt informāciju par reālo Fe<sup>2+</sup> un Fe<sup>3+</sup> daudzumu paraugos.

Salīdzinot XPS mērijumu datus gaisā (skat. att. 3.2.) un H<sub>2</sub>/Ar (skat. att. 3.3.) atmosfērā sintezētiem paraugiem, var novērot, ka abos gadījumos dzelzs ir galvenokārt Fe<sup>3+</sup> valencē, bet H<sub>2</sub>/Ar karsētam paraugam tiek detektēts arī neliels daudzums Fe<sup>2+</sup> jonu. Jāņem vērā, ka, tā kā abu paraugu mērijumu signālu intensitāte ir zema un dati ir samērā trokšņaini, nevar viennozīmīgi identificēt Fe<sup>2+</sup> klātbūtni un koncentrāciju paraugā ar XPS mērijumiem.

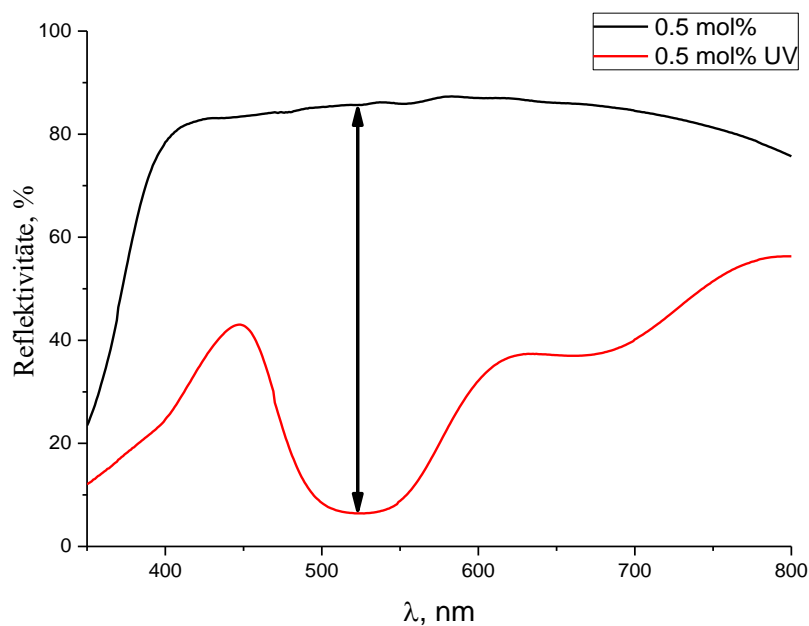
XPS metode nav jutīga uz zemām aktivatoru koncentrācijām. Iegūtie dati vedina secināt, ka, karsējot reducējošā atmosfērā, BaMgSiO<sub>4</sub> Fe<sup>3+</sup> pārlādējas uz Fe<sup>2+</sup>, tomēr šos datus nevar uzskatīt par viennozīmīgu pierādījumu šai hipotēzei.

### 3.3. Difūzās atstarošanās spektroskopijas rezultāti

BaMgSiO<sub>4</sub>:Fe paraugiem pirms UV apstarošanas ir balts tonis. Pēc UV apstarošanas BaMgSiO<sub>4</sub>:Fe paraugi iegūst violetu krāsojumu (skat. att. 3.4.). Nokrāsošanās intensitāte ir atkarīga no dzelzs aktivatora koncentrācijas paraugā, kā arī no starošanas laika.

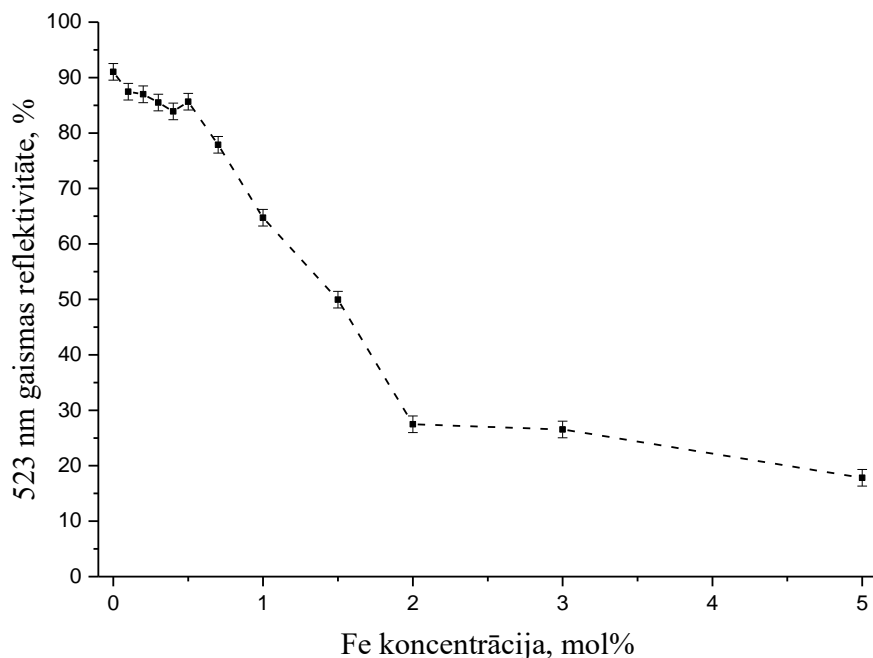


3.4. att. *BaMgSiO<sub>4</sub>:Fe 0,5 mol% tablete, kurai augšējā daļa 10 minūtes apstarota ar UV starojumu*



3.5. att. *BaMgSiO<sub>4</sub>:Fe 0,5 mol% gaismas reflektivitāte pirms un pēc 10 min UV apstarošanas*

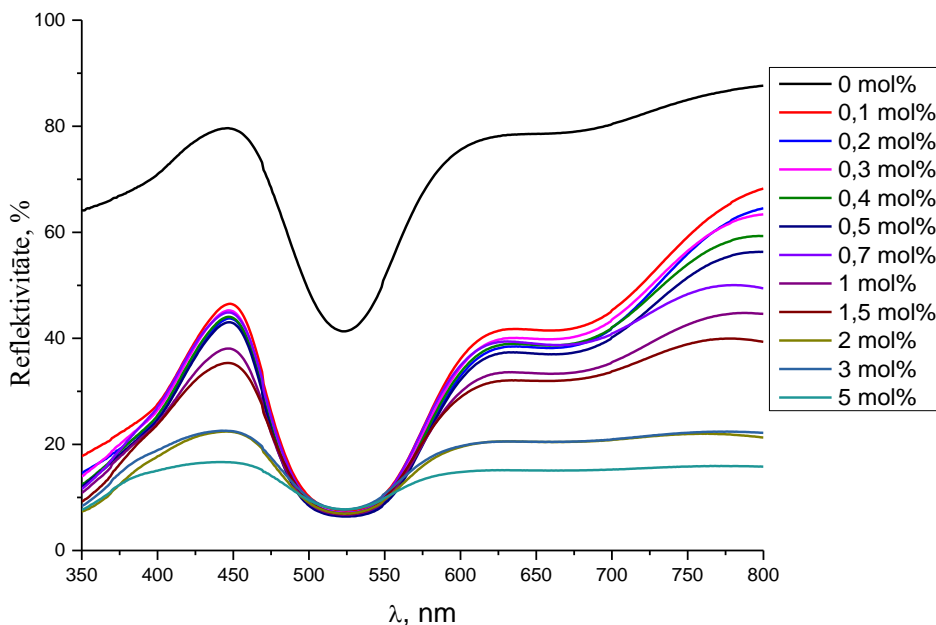
Aplūkojot difūzās atstarošanās spektru BaMgSiO<sub>4</sub>:Fe (skat. att. 3.5.), var novērot, ka pirms apstarošanas redzamajā spektra diapazonā (400-800 nm) paraugiem nav intensīvu absorbcijas joslu un UV diapazonā strauji samazinās atstarošanās. Pēc UV apstarošanas novēro gaismas reflektivitātes minimumu jeb absorbcijas maksimumu pie 523 nm.



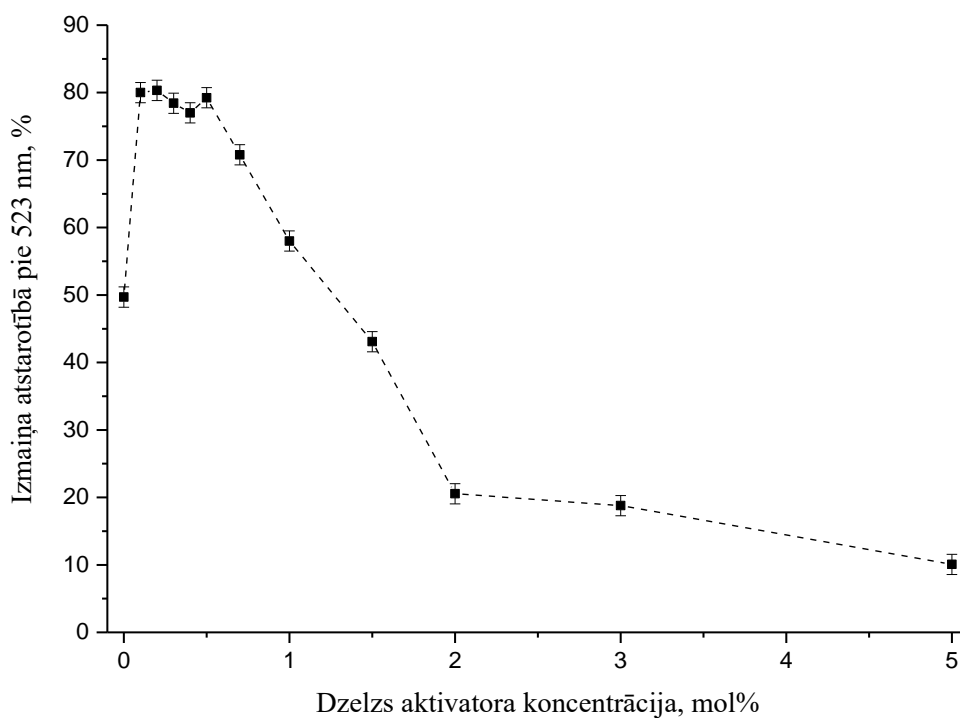
3.6. att. *Difūzās atstarošanās spektroskopijas 523 nm gaismas reflektivitāte pirms UV apstarošanas atkarībā no aktivatora koncentrācijas*

BaMgSiO<sub>4</sub>:Fe paraugiem ar dzelzs koncentrāciju līdz 0,7 mol% vizuālais tonis pirms UV apstarošanas ir balts. Paraugiem ar dzelzs aktivatora koncentrāciju virs 0,7 mol% tika novērota pelēka nokrāsa (skat. att. 3.6. un 3. pielikumu). Pēc difūzās atstarošanās spektriem varēja

novērot, ka augstākas koncentrācijas paraugiem nenovēro jaunas absorbcijas joslas, tomēr apskatītajā spektra diapazonā novēro samazinātu reflektivitāti (skat. att. 3.7.). Pelēkā nokrāsojuma intensitāte pieaug, palielinoties dzelzs koncentrācijai paraugā. Pelēkais nokrāsojums augstākas koncentrācijas paraugiem traucēja novērot tajos fotohromo efektu.

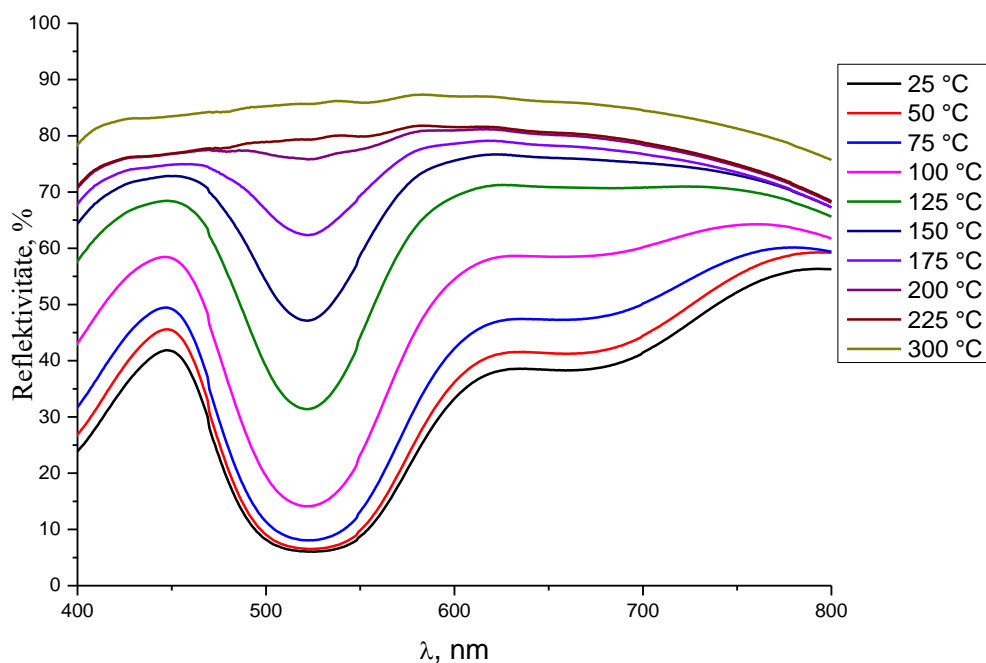


3.7. att. *BaMgSiO<sub>4</sub>:Fe* reflektivitāte pēc 10 minūšu UV apstarošanas atkarībā no Fe aktivatora koncentrācijas

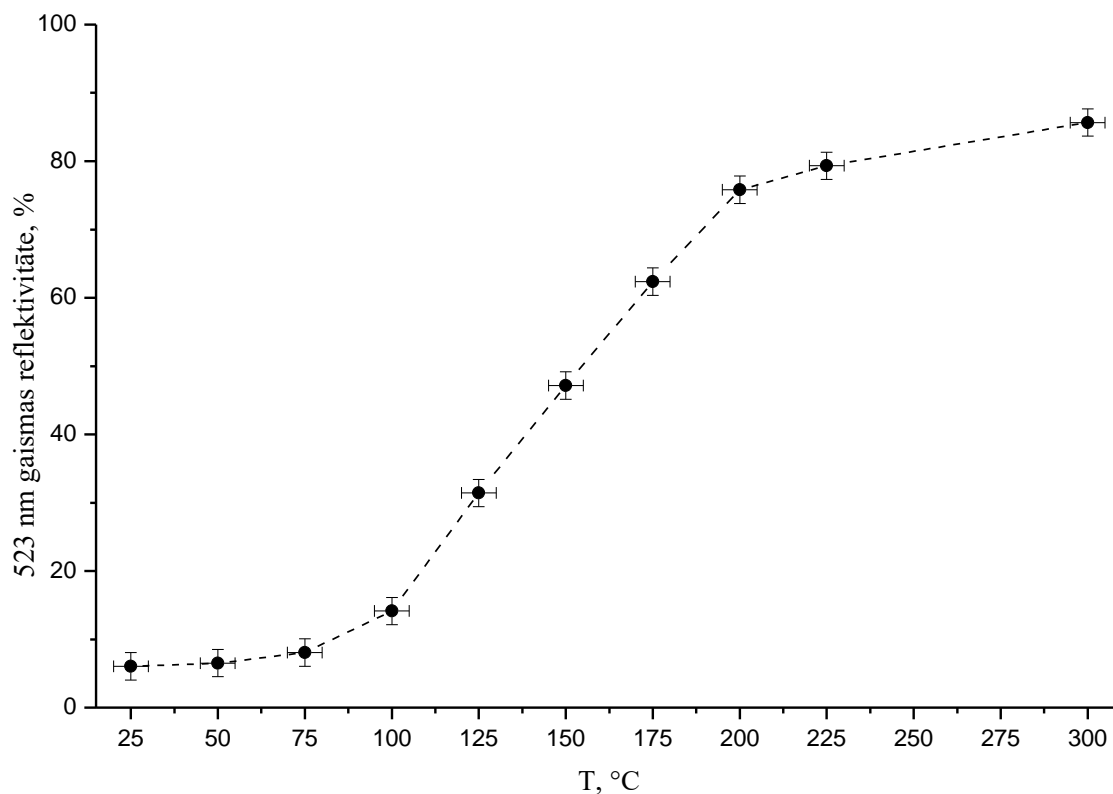


3.8. att. *Difūzās atstarošanās spektroskopijas 523 nm gaismas reflektivitātes izmaiņa pēc 10 min UV apstarošanas*

Aplūkojot attēlus 3.7. un 3.8., var secināt, ka dzelzs koncentrācijai diapazonā 0,1-0,5 mol% fotohromā efekta intensitāte (izmaiņa reflektivitātē 523 nm gaismai) kļūdu robežās ir savstarpēji salīdzināma, un tā ir izteikti intensīvāka nekā BaMgSiO<sub>4</sub> bez Fe aktivatora.

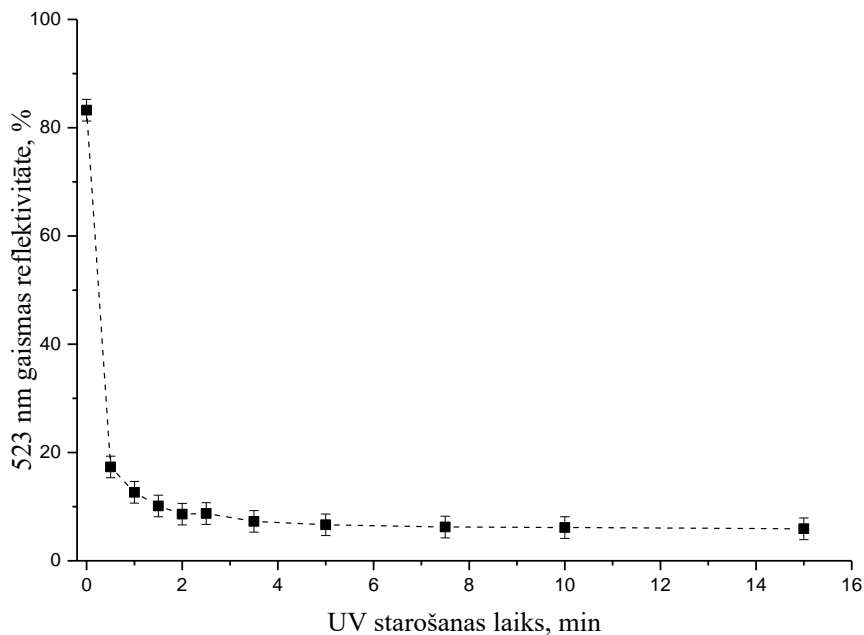


3.9. att. *Difūzās atstarošanās spektroskopijas termiskās stabilitātes mērījumi BaMgSiO<sub>4</sub>:Fe pēc 10 minūšu UV apstarošanas*



3.10. att. *523 nm gaismas reflektivitāte BaMgSiO<sub>4</sub>:Fe atkarībā nokarsēšanas temperatūras*

Pēc termiskās stabilitātes mērījumiem (skat. att. 3.9. un 3.10.) var secināt, ka fotohromais efekts  $\text{BaMgSiO}_4\text{:Fe}$  ir stabils līdz aptuveni 75 °C. Temperatūru intervālā 100-200 °C fotohromā efektais efekts balinās lineāri atkarībā no temperatūras. Pēc parauga karsēšanas 300 °C fotohromais efekts ir pilnībā balinājies.

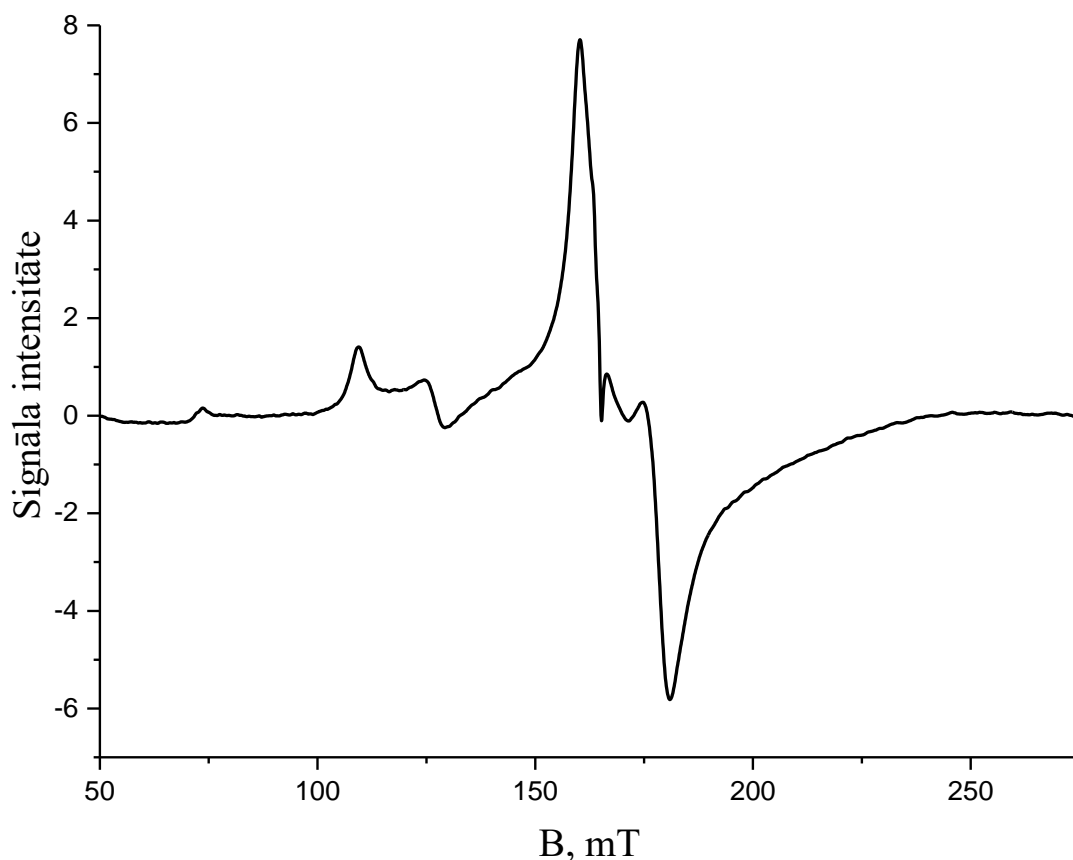


*3.11. att. 523 nm gaismas reflektivitāte  $\text{BaMgSiO}_4\text{:Fe}$  atkarībā no UV starošanas laika*

Pēc starošanas laika ietekmes uz fotohromo nokrāsojumu  $\text{BaMgSiO}_4\text{:Fe}$  (skat. att. 3.11.) var secināt, ka 30 s laikā paraugam var novērot jau intensīvu fotohromo efektu. Aptuveni 2 min starošanas laikā fotohromais efekts piesātinās, bet, turpinot UV starošanu, parauga reflektivitāte nedaudz turpina samazināties.

### 3.4. EPR mērijumu rezultāti

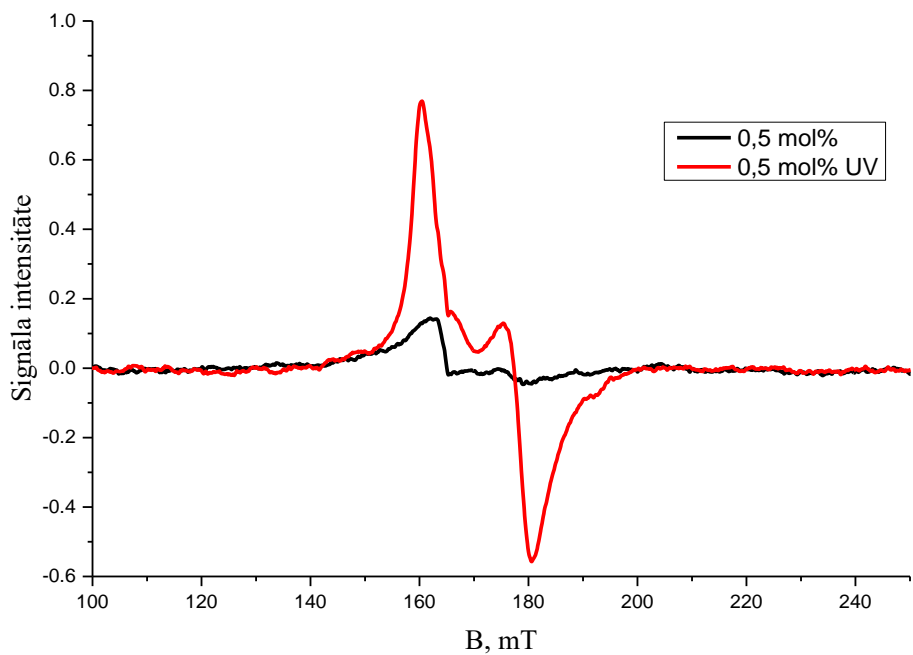
Sintezētajiem BaMgSiO<sub>4</sub>:Fe paraugiem tika veikti EPR mērijumi, lai noteiktu dzelzs koncentrācijas un sintēzes atmosfēras ietekmi uz defektu veidošanos materiālā.



3.12. att. *Gaisā sintezēta BaMgSiO<sub>4</sub>:Fe 0,5 mol% EPR spektrs*

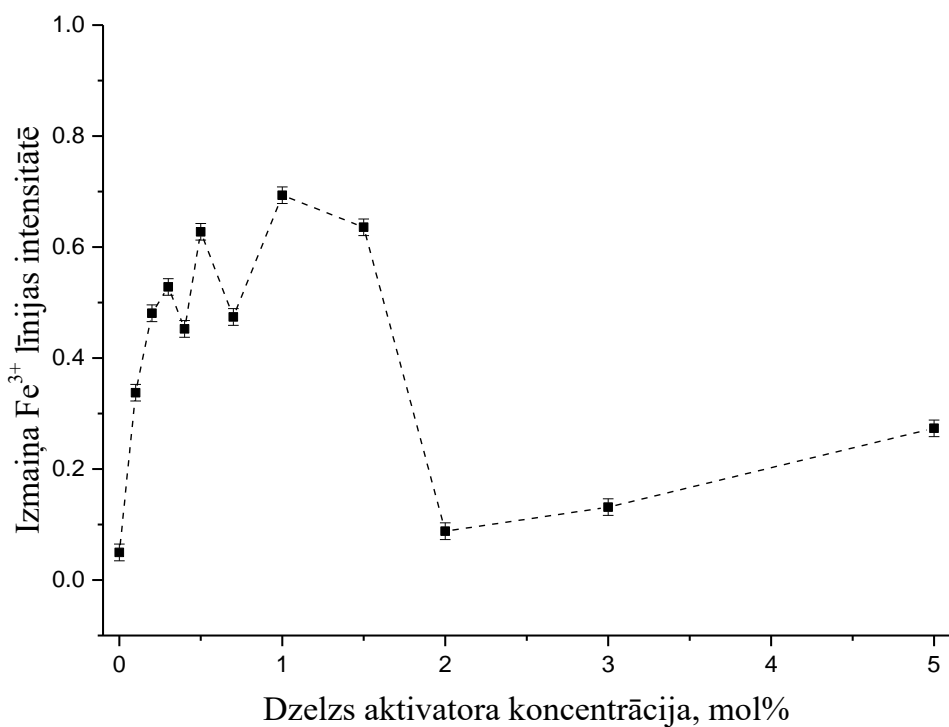
Gaisā sintezētā BaMgSiO<sub>4</sub>:Fe parauga EPR spektrā (skat. att. 3.12.) novēro Fe<sup>3+</sup> atbilstošu signālu ar intensitāti, kas ir 10 reizes lielāka nekā reducējošos apstākļos karsētam BaMgSiO<sub>4</sub>:Fe (skat. att. 3.13.). Gaisā karsēta BaMgSiO<sub>4</sub>:Fe dzelzs atbilstošais signāls nemaina intensitāti pēc UV apstarošanas.

EPR mērijumos BaMgSiO<sub>4</sub>:Fe paraugiem, kas karsēti reducējošā H<sub>2</sub>/Ar atmosfērā, pirms UV apstarošanas (skat. att. 3.13.) tiek novērots salīdzinoši vājš Fe<sup>3+</sup> joniem raksturīgs signāls. Pēc UV apstarošanas Fe<sup>3+</sup> atbilstošais signāls pastiprinās. Tas norāda, ka pēc UV apstarošanas Fe<sup>2+</sup> joni atdod elektronu, kļūstot par Fe<sup>3+</sup> joniem.



3.13. att. EPR spektra intensitāte  $BaMgSiO_4:Fe$  0,5 mol% paraugam pirms un pēc UV apstarošanas

Pieaugot dzelzs aktivatora koncentrācijai (skat. att. 3.14.) līdz aptuveni 1 mol%, palielinās arī izmaiņa EPR mērījumos  $Fe^{3+}$  signāla intensitātei pirms un pēc UV apstarošanas. Ap 1,5 mol% dzelzs aktivatora koncentrācijas  $Fe^{3+}$  signāla intensitātes izmaiņa samazinās.

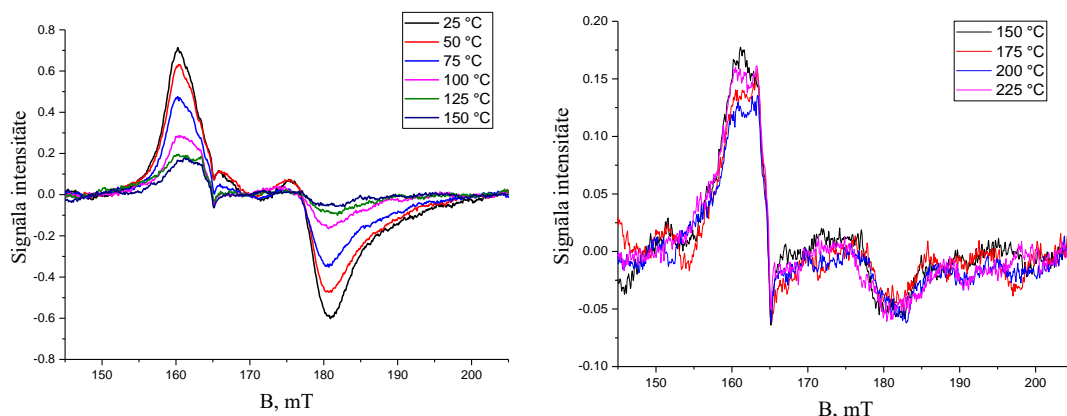


3.14. att. Izmaiņa EPR spektra  $Fe^{3+}$  līnijas intensitātē pēc UV apstarošanas atkarībā no aktivatora koncentrācijas

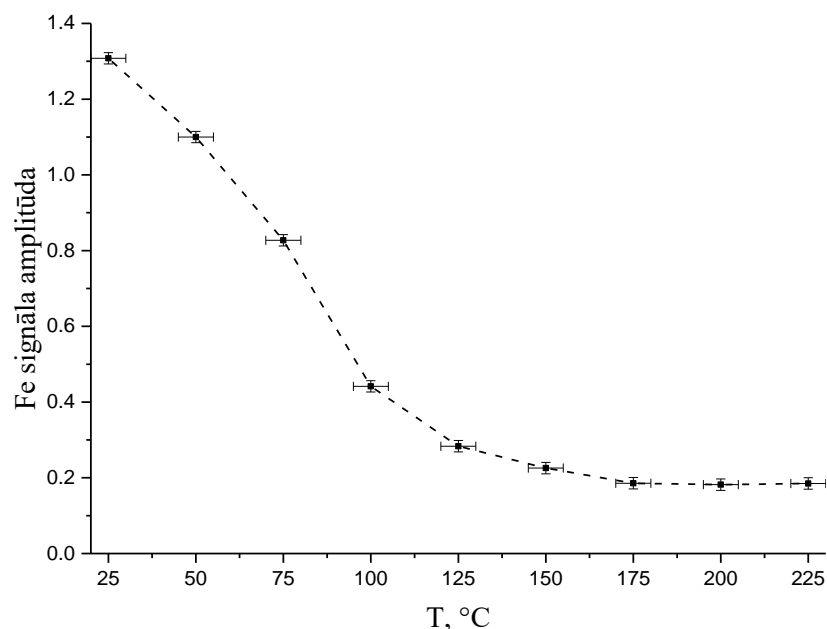
0,5 mol% dzelzs aktivatora koncentrācijas paraugs tika izvēlēts tālākiem EPR mērījumiem un aprēķiniem. 0,5 mol% koncentrācija tika izvēlēta tādēļ, ka šim paraugam novērots

- intensīvs fotohromais efekts (skat. att. 3.5.),
- intensīva izmaiņa EPR spektrā (skat. att. 3.14.),
- minimāls piemaisījuma kristāliskās fāzes ieguldījums XRD (skat. 3.1. tabulu),

bet netika novērota pelēkā nokrāsa, kas bija raksturīga paraugiem ar dzelzs koncentrāciju virs 1 mol% (skat. att. 3.6.).

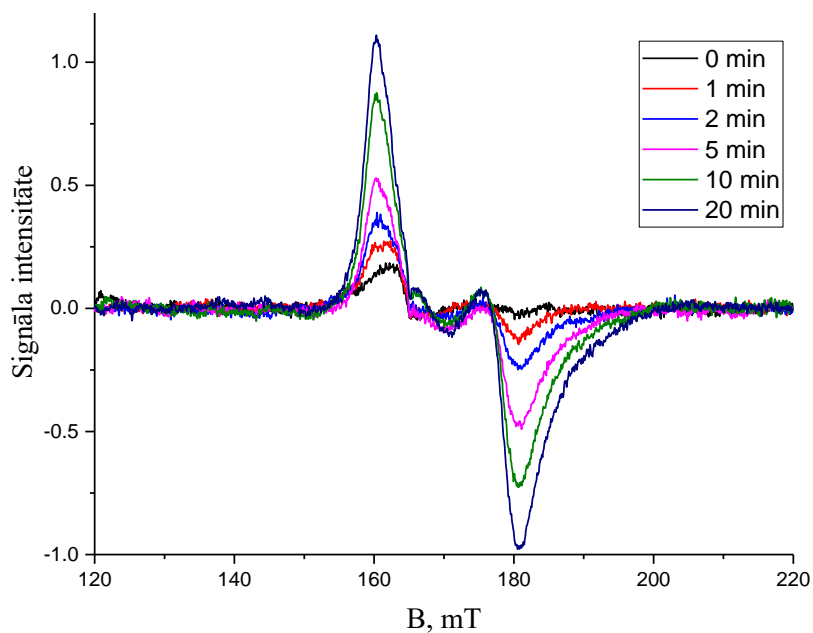


3.15. att. *Fe* atbilstošais EPR signāls  $BaMgSiO_4:Fe$  atkarībā no parauga karsēšanas temperatūras starp mērījumiem

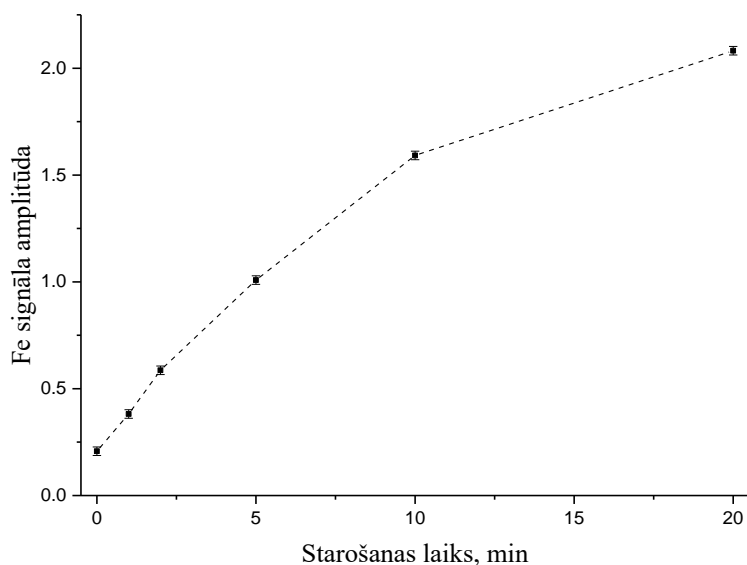


3.16. att. *Fe* atbilstošā EPR signāla amplitūda atkarībā no parauga karsēšanas temperatūras starp mērījumiem

Tika veikti EPR mērijumi BaMgSiO<sub>4</sub>:Fe pēc parauga karsēšanas dažādās temperatūrās (skat. att. 3.15. un 3.16.), lai varētu noteikt Fe atbilstošā signāla termisko stabilitāti un lai to varētu salīdzināt ar difūzās atstarošanās mērijumos noteikto fotohromā efekta termisko stabilitāti. Pēc EPR termiskās stabilitātes mērijumiem var secināt, ka eksistē divi Fe defektu veidi, jo, karsējot paraugu intervālā no 25 līdz 150 °C, Fe struktūras EPR signāla intensitāte samazinās, bet virs 150 °C karsēšanas temperatūras tiek detektēts nemainīgs Fe<sup>3+</sup> atbilstošais signāls.



3.17. att. Fe atbilstošais EPR signāls BaMgSiO<sub>4</sub>:Fe atkarībā no UV starošanas laika



3.18. att. Fe atbilstošā EPR signāla amplitūda atkarībā no UV starošanas laika

Pēc EPR mērijumiem atkarībā no parauga starošanas laika (skat. att. 3.17. un 3.18 ) var noteikt, ka pēc 20 min UV starošanas laika EPR signāls vēl nav piesātinājies.

## 4. DISKUSIJA

Aplūkojot difūzās atstarošanās spektroskopijas mērījumus ar dažādām dzelzs koncentrācijām aktivētam BaMgSiO<sub>4</sub> (skat. att. 3.8.), var novērot absorbcijas pīķi ap 523 nm. Salīdzinot ar neaktivētu BaMgSiO<sub>4</sub> un palielinoties dzelzs koncentrācijai, absorbcijas maksimums spektrā nenobīdās.

Pēc XPS mērījumiem un aprēķiniem nevar viennozīmīgi noteikt Fe<sup>2+</sup> klātbūtni reducējošos apstākļos sintezētam BaMgSiO<sub>4</sub>:Fe. Mērījumi tika veikti 5 mol% dzelzs koncentrācijas paraugiem, tomēr 5 mol% ir pārāk maza koncentrācija priekš kvalitatīviem XPS mērījumiem. Pēc difūzās atstarošanās (skat. att. 3.8.) un EPR (skat. att. 3.14.) mērījumiem atkarībā no Fe koncentrācijas, tika noteikts, ka optimālā Fe koncentrācija BaMgSiO<sub>4</sub>:Fe ir ap 0,5 mol%. Paraugiem ar Fe koncentrāciju virs 1 mol% tika novērota pelēks nokrāsojums, kura intensitāte pieaug, palielinoties dzelzs koncentrācijai (skat. 3. pielikumu). EPR mērījumos paraugiem ar Fe koncentrāciju virs 2 mol% tika novērots, ka EPR signāls ir ievērojami trokšņaināks un ka dzelzs atbilstošais signāls ir ar mazāku intensitāti nekā 0,5 mol% paraugam. Ņemot vērā pelēko nokrāsošanos un ievērojamās izmaiņas EPR spektrā, BaMgSiO<sub>4</sub>:Fe paraugiem ar Fe koncentrāciju virs 1 mol%, salīdzinot ar 0,5 mol% dzelzs koncentrācijas paraugu, var secināt, ka XPS mērījumi ar Fe koncentrāciju virs 5 mol% nedotu vērtīgu informāciju par dzelzs iebūvēšanos BaMgSiO<sub>4</sub>:Fe paraugos ar zemām (līdz 0,5 mol%) dzelzs aktivatora koncentrācijām.

Salīdzinot EPR spektru gaisā karsētam (skat. att. 3.12.) ar H<sub>2</sub>/Ar atmosfērā karsētu BaMgSiO<sub>4</sub>:Fe 0,5 mol% (skat. att. 3.13.), var novērot, ka gaisā karsētam paraugam Fe<sup>3+</sup> atbilstošā EPR signāla intensitāte ir aptuveni 10 reizes lielāka nekā H<sub>2</sub>/Ar atmosfērā karsētam paraugam, turklāt gaisā karsētā parauga EPR signāls nemainās atkarībā no UV apstarošanas. Tas vedina secināt, ka reducējošā atmosfērā karsētiem paraugiem dzelzs BaMgSiO<sub>4</sub> ievietojas Fe<sup>2+</sup> valencē.

Salīdzinot ar difūzās atstarošanās spektroskopijā noteikto fotohromā efekta termisko stabilitāti (skat. att. 3.10.) ar EPR detektēto Fe<sup>3+</sup> termisko stabilitāti (skat. att. 3.16.), var secināt, ka starp tiem nav tiešas korelācijas. Pēc difūzās atstarošanās mērījumiem fotohromais efekts sāk balināties ap 75 °C un pēc karsēšanas 300 °C ir pilnībā balinājies. EPR spektroskopijas noteiktā Fe<sup>3+</sup> signāla intensitāte sāk sabrukt jau 50 °C temperatūrā un ap 150 °C sasniedz minimālo intensitāti, turklāt virs 150 °C Fe<sup>3+</sup> signāla intensitāte paliek nemainīga. Ņemot vērā difūzās atstarošanās un EPR noteikto termisko stabilitāti, jāsecina, ka Fe materiālā darbojas kā lādiņu kompensators, UV starojuma ietekmē atdodot elektronu. Ja Fe iesaistītos fotohromā

efektā kā F centrs, tad būtu sagaidāma tieša korelācija starp difūzās atstarošanās spektroskopiju un EPR noteikto termisko stabilitāti.

Fotohromā efekta intensitātes atkarību no UV starošanas laika, mērot ar difūzās atstarošanās spektroskopiju (skat. att. 3.11.), nevar tieši salīdzināt ar EPR noteikto  $\text{Fe}^{3+}$  signāla intensitātes atkarību no UV starošanas laika (skat. att. 3.18.). Difūzās atstarošanās mērījumos tiek apstarota tikai parauga tabletes virsma, kā arī reflektivitāte tiek noteikta tikai virsmai. EPR mērījums tiek veikts paraugam pulvera veidā. EPR mērījumā signāls tiek iegūts no visa parauga tilpuma, bet UV starošanas laikā apstarojas tikai parauga virsma, tāpēc starošanas laikā paraugs tiek nepārtraukti maisīts. Tā rezultātā EPR mērījumiem nepieciešams ilgāks apstarošanas laiks, lai apstarotu paraugu tilpumā, to maisot.

Tā kā dzelzs pārlādēšanās process starp  $\text{Fe}^{3+}$  un  $\text{Fe}^{2+}$  tiešā veidā neiesaistās fotohromā efektā (Fe joni nav krāsu centri), tad jāsecina, ka  $\text{Fe}^{2+}$  joni darbojas kā elektronu donori, kas UV starojuma rezultātā atdod elektronu pašvielas defektiem, kas, visticamāk, ir skābekļa vakances. Uz skābekļa vakancu klātbūtni un lomu fotohromā efekta izcelsmē  $\text{BaMgSiO}_4:\text{Fe}$  norāda tas, ka gaisā sintezētam  $\text{BaMgSiO}_4:\text{Fe}$  nenovēro fotohromo efektu, bet reducējošā atmosfērā sintezētam  $\text{BaMgSiO}_4:\text{Fe}$  novēro fotohromo efektu. Reducējoši sintēzes apstākļi veicina skābekļa vakancu veidošanos. Saņerot elektronus skābekļa vakancēs, veidojas F jeb krāsu centri (no vācu val. *Farbe*). Krāsu centri izmaina materiāla gaismas absorbcijas īpašības. Krāsu centrus ir iespējams detektēt ar EPR spektroskopiju, bet ne vienmēr F centra EPR signālu var novērot. Ja skābekļa vakancēs ir saķerti divi elektroni, tad tie “sapārojas” (spins ir 0), kļūstot diamagnētiski, ko nevar detektēt ar EPR spektroskopiju. Ja skābekļa vakancēs ir saķerts viens elektrons, tad F centrus ir iespējams detektēt ar EPR spektroskopiju, bet ir iespējams, ka signālu varētu detektēt zemās temperatūrās (77 K šķidrā slāpekļa vai 4,2 K šķidrā hēlija temperatūrā). Ja notiek elektronu pārnese starp Fe joniem un skābekļa vakancēm, zemu temperatūru EPR mērījumos būtu sagaidāms, ka, salīdzinot EPR spektrus pirms un pēc UV apstarošanas, būtu izmaiņa  $\text{Fe}^{3+}$  EPR signālā, kā arī izmaiņa EPR spektra reģionā ap Landē faktoru  $g=2$  (X joslas mērījumā izmaiņa signālā ap 350 mT).  $\text{BaMgSiO}_4:\text{Fe}$  EPR mērījumos istabas temperatūrā F centra signāls netika novērots.

Tālākos  $\text{BaMgSiO}_4:\text{Fe}$  pētījumos plānots veikt EPR mērījumus zemās temperatūrās, kā arī pētīt zilās gaismas ietekmi uz fotohromo efektu  $\text{BaMgSiO}_4:\text{Fe}$ .

## 5. SECINĀJUMI

Neaktivētam BaMgSiO<sub>4</sub>, kas sintezēts reducējošā atmosfērā, tiek novērots fotohromais efekts. Dzelzs aktivatora pievienošana BaMgSiO<sub>4</sub> ievērojami pastiprina fotohromo efektu materiālā, neizmainot viļņa garumu pie kura tiek novērots gaismas absorbcijas maksimums.

BaMgSiO<sub>4</sub>:Fe tiek detektēta Fe aktivatora pārlādēšanās no Fe<sup>2+</sup> uz Fe<sup>3+</sup> UV apstarošanas ietekmē. Nav tiešas korelācijas starp fotohromā efekta termisko stabilitāti un ar EPR noteikto Fe defekta termisko stabilitāti, kas nozīmē, ka dzelzs defekti nedarbojas kā krāsu centri, bet gan darbojas kā elektronu donori.

## Pateicības

**Dr.phys. Andrim Antuzevičam:** par darba vadīšanu;

**MSc.chem. Gunai Krieķei:** par palīdzību paraugu sintēzē;

Finansējumam Latvijas Universitātes Cietvielu fizikas institūta studentu un jauno zinātnieku projektu konkursa finansējumam projekta “Fotohromā efekta izcelsme un pastiprināšana BaMgSiO<sub>4</sub>:Fe” ietvaros.

Darbs īstenots ar Latvijas Zinātnes padomes fundamentālo un lietišķo pētījumu projekta Nr. lzp-2021/1-0118 finansiālo atbalstu.



## Literatūras saraksts

- [1] Kayani, A. B. A., Kuriakose, S., Monshipouri, M., Khalid, F. A., Walia, S., Sriram, S., and Bhaskaran, M., “**UV Photochromism in Transition Metal Oxides and Hybrid Materials**”. *Small* **17** 2100621, 2021
- [2] Akiyama, M., Yamada, H., and Sakai, K. “**Photochromism enhancement in reduced tridymite BaMgSiO<sub>4</sub> by Fe-doping**”, *Journal of the Ceramic Society of Japan* **119**, 338–341, 2011
- [3] A. Fedotovs, Dz. Berzins, O. Kiselova, A. Sarakovskis, “**EPR studies of the oxyfluoride glass ceramics using Mn<sup>2+</sup> as a paramagnetic probe**”, *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* **38** 012047, 2012
- [4] G. Jeschke, “**Part 2: Electron Paramagnetic Resonance**”, Lecture notes, Swiss Federal Institute of Technology, 2016
- [5] G. Kortum, W. Braun, and G. Herzog, “**Principles and Techniques of Diffuse-Reflectance Spectroscopy**”, Institut für Physikalische Chemie der Universität Tübingen
- [6] Cabrera-Baez, M., Padrón-Hernández, E., Soares, J. M., P. Santos, F. E., Guerra, Y., & Peña-García, R. “**Effect of yttrium substitution in Fe-doped ZnO nanoparticles: An EPR study**”. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **538**, 168317 2021
- [7] Murale, D. P., Singh, A. P., Lavoie, J., Liew, H., Cho, J., Lee, H.-I., Suh, Y.-H., & Churchill, D. G. “**Novel molecular tools to discriminate Fe<sup>3+</sup> and Fe<sup>2+</sup> by fluorescence via “turn-on” responses within neuronal cells.**” *Sensors and Actuators B: Chemical* **185** 755–761, 2013
- [8] Telser, J. “**EPR Interactions - Zero-Field Splittings**”. In *eMagRes* (pp. 207–234). John Wiley & Sons, Ltd. 2017.
- [9] Gates-Rector, S. D. and Blanton, T. N., “**The Powder Diffraction File: A Quality Materials Characterization Database**” *Powder Diffr.*” **34**, 352-60, 2019.
- [10] Koichi Momma, Fujio Izumi, “**VESTA: a Three-Dimensional Visualization System for Electronic and Structural Analysis**”, National Museum of Nature and Science, 2019
- [11] Zhang, N., Liu, H., Sai, Q., Shao, C., Xia, C., Wan, L., Feng, Z. C., & Mohamed, H. F. “**Structural and electronic characteristics of Fe-doped β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> single crystals and the annealing effects.**” In *Journal of Materials Science*. Springer Science and Business Media LLC (2021).
- [12] **Match! - Phase Analysis using Powder Diffraction**, Version 3.14, Crystal Impact - Dr. H. Putz & Dr. K. Brandenburg GbR, Kreuzherrenstr. 102, 53227 Bonn, Germany
- [13] Döbelin, N., Kleeberg, R., “**Profex: a graphical user interface for the Rietveld refinement program BGMN**” *Journal of Applied Crystallography* **48** (2015), 1573-1580.

## Pielikumi

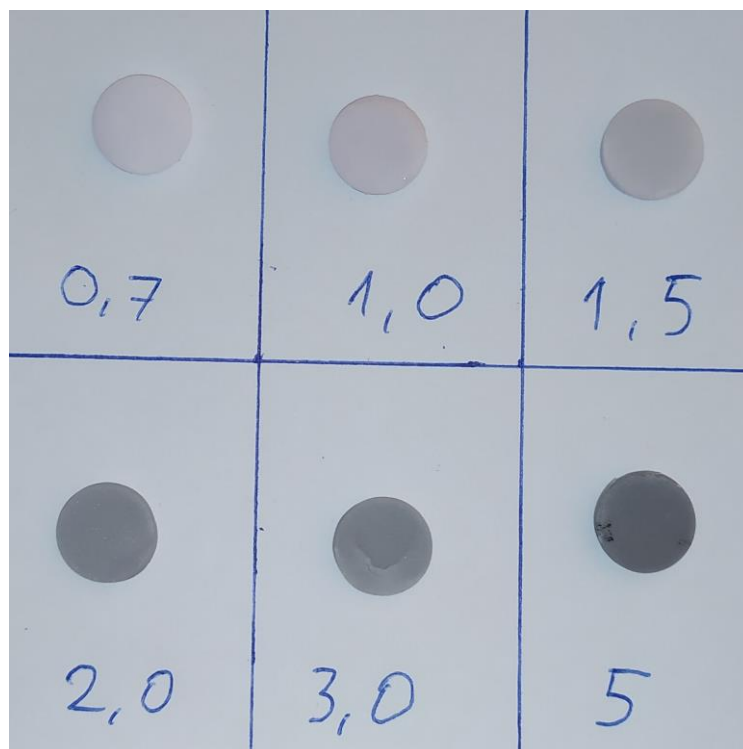
### 1. pielikums. Mērījumos lietotais EPR spektrometrs “Bruker ELEXSYS II E500”



## 2. pielikums. Difūzās atstarošanās spektrometrs “Specord 210” un integrējošā sfēra



**3. pielikums. Neapstarotas BaMgSiO<sub>4</sub>:Fe tabletes ar attiecīgām Fe aktivatora koncentrācijām (mol%)**



#### 4. pielikums. Prasībām noslēguma darbu izstrādāšanai un aizstāvēšanai LU

Maģistra darbs „Fotohromā efekta izcelsme ar dzelzi aktivētā bārija magnija silikātā” izstrādāts LU Fizikas, matemātikas un optometrijas fakultātē.

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

Autors: (*personiskais paraksts*) Haralds Ozols

Rekomendēju/nerekomendēju darbu aizstāvēšanai

Vadītājs: Dr. phys. Andris Antuzevičs (*personiskais paraksts*) \_\_\_\_\_.

Recenzents: Dr.habil.fiz. Jānis Spīgulis

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

Dekāna pilnvarotā persona: Inita Šneidere (*personiskais paraksts*)

Darbs aizstāvēts maģistra gala pārbaudījuma komisijas sēdē

\_\_\_\_\_. prot. Nr. \_\_\_\_\_.

Komisijas sekretārs: Aivars Vembris (*personiskais paraksts*)