

LATVIJAS UNIVERSITĀTE
FIZIKAS UN MATEMĀTIKAS FAKULTĀTE



Andris Antuzevičs

**S-stāvokļa retzemju jonu lokālā struktūra
fluorīdos un oksifluorīdu stikla keramikās**

Promocijas darbs

Doktora grāda iegūšanai fizikas nozarē

Apakšnozare: cietvielu fizika

Darba vadītājs:

Dr. habil. phys. Uldis Rogulis

Rīga, 2017

Promocijas darbs izstrādāts Latvijas Universitātes Cietvielu fizikas institūtā laika posmā no 2014. gada līdz 2017. gadam

Darbs sastāv no ievada, 5 nodaļām un literatūras saraksta.

Darba forma: disertācija fizikas nozarē, cietvielu fizikas apakšnozarē.

Darba zinātniskais vadītājs: *Dr. habil. phys. Uldis Rogulis*, profesors, Latvijas Universitāte.

Darba recenzenti:

- 1) *Dr. habil. phys. Linards Skuja*, vadošais pētnieks, Latvijas Universitātes Cietvielu fizikas institūts;
- 2) *Dr. habil. phys. Jurijs Dehtjars*, profesors, Rīgas Tehniskā Universitāte;
- 3) *Dr. sci. Aleksandr Lushchik*, profesors, Tartu Universitāte.

Promocijas darba aizstāvēšana notiks 2017. gada 12. decembrī Latvijas Universitātes Fizikas zinātņu nozares nozares promocijas padomes atklātā sēdē pulksten 11:00 LU Fizikas un matemātikas fakultātē, Zeļļu ielā 25, Rīgā, 233. auditorijā

Ar promocijas darbu un tā kopsavilkumu var iepazīties Latvijas Universitātes Bibliotēkā Rīgā, Kalpaka bulvārī 4.

LU Fizikas, astronomijas un mehānikas zinātņu nozares promocijas

padomes priekšsēdētājs _____ *Dr. habil. phys. Linards Skuja*

promocijas padomes sekretāre _____ **Laureta Buševica**

© Latvijas Universitāte, 2017

© Andris Antuzevičs

Anotācija

Darbā veikta S-stāvokļa retzemju jonu (Gd^{3+} un Eu^{2+}) lokālās struktūras izpēte ar elektronu paramagnētiskās rezonanses (EPR) spektroskopijas metodi ScF_3 un BaY_2F_8 monokristālos, kā arī oksifluorīdu stiklu keramikās ar MeF_2 ($Me = Ca, Ba, Sr$) kristalītiem.

Dažādās temperatūrās noteiktie gadolīnija EPR spektru parametri ScF_3 – kristālā ar negatīvu termiskās izplešanās koeficientu – liecina par paramagnētiskā centra lokālās struktūras pozitīvu izplešanos ar temperatūru. BaY_2F_8 kristāla Gd^{3+} centrs ir aprakstāms ar zemas simetrijas EPR spektru parametru komplektu.

S-stāvokļa joniem iebūvējoties oksifluorīdu stiklu keramiku kristāliskajā fāzē, U-veida amorfās fāzes signālu pārklāj intensīva EPR spektru sīkstruktūru ap $g = 1,99$. Kristāliskās fāzes spektru modelēšanā labu sakritību ar eksperimentu var panākt, izmantojot iespējamās defektu centru parametrus atbilstošajos monokristālos. Stikla keramikās ar eiropiju EPR spektri sniedz informāciju gan par jonu valences stāvokli, gan arī Eu^{2+} lokālo apkārtni.

Abstract

In this work local structure of S-state rare earth ions (Gd^{3+} and Eu^{2+}) is investigated with electron paramagnetic resonance (EPR) spectroscopy technique in ScF_3 and BaY_2F_8 single crystals as well as in oxyfluoride glass ceramics containing MeF_2 ($\text{Me} = \text{Ca}, \text{Ba}, \text{Sr}$) crystallites.

EPR spectra parameters at different temperatures for gadolinium in ScF_3 – crystal with negative thermal expansion coefficient – indicate a positive expansion of the centre local structure with temperature. The Gd^{3+} centre of BaY_2F_8 crystal can be described with a set of low symmetry EPR spectra parameters.

As S-state ions embed the crystalline phase of oxyfluoride glass ceramics, the glassy U-type spectrum is superimposed by an intensive EPR spectra fine structure at $g = 1.99$. Good agreement between the experimental and simulated spectra can be achieved by taking the defect centre parameters of the corresponding single crystals. EPR spectra of glass ceramics with europium contain information about the valence state of ions as well as Eu^{2+} local structure.

Saturs

1. Ievads.....	8
1.1. Tēmas aktualitāte un motivācija	8
1.2. Darba mērķis un uzdevumi	8
1.3. Darba novitāte.....	9
1.4. Autora ieguldījums	9
1.5. Promocijas darba struktūra	9
2. Literatūras apskats	10
2.1. Elektronu paramagnētiskā rezonanse	10
2.1.1. Ievads.....	10
2.1.2. Elektrona magnētiskais moments.....	11
2.1.3. Elektrons magnētiskā laukā – Zēmana efekts	11
2.1.4. Spina-Hamiltoniāna formālisms	12
2.1.5. EPR spektru sīkstruktūra	13
2.1.6. EPR spektru hipersīkstruktūra	14
2.1.7. EPR spektru parametri	15
2.1.8. EPR eksperiments.....	17
2.1.9. EPR spektru modelēšana	18
2.2. S-stāvokļa joni	21
2.2.1. Ārējās čaulas aizpildīšanās	21
2.2.2. $^{87}\text{S}_{7/2}$ stāvoklis magnētiskā laukā.....	22
2.2.3. S-stāvokļa jonu EPR	23
3. Metodika	27
3.1. Pētāmie paraugi.....	27
3.1.1. Monokristāli.....	27
3.1.2. Stikli un stiklu keramikas	27
3.2. Darbā izmantotās metodes	29
3.2.1. Elektronu paramagnētiskā rezonanse.....	29
3.2.2. Rentgenfluorescence	29
3.2.3. Rentgenstaru difrakcija	29
3.2.4. Transmisijas elektronu mikroskopija	30
3.2.5. Diferenciālā termiskā analīze.....	30
3.2.6. Absorbēšana un caurlaidība	30
3.2.7. Fotoluminiscence.....	31
4. Rezultāti	32
4.1. Skandija fluorīds	32
4.1.1. Ievads.....	32
4.1.2. Eksperimentālie rezultāti	33
4.1.3. Datamodelēšanas rezultāti	34

4.1.4.	Superpozīcijas modeļa analīze	36
4.1.5.	Parametru temperatūras atkarība	37
4.1.6.	Kopsavilkums	39
4.2.	Bārija itrija fluorīds	40
4.2.1.	Ievads	40
4.2.2.	Eksperimentālie rezultāti	41
4.2.3.	Datormodelēšanas rezultāti	42
4.2.4.	Kopsavilkums	43
4.3.	Stikla keramikas ar gadolīniju	44
4.3.1.	Ievads	44
4.3.2.	Stikla keramikas ar NaLaF ₄ kristalītiem	45
4.3.3.	Stikla keramikas ar fluorīta tipa kristalītiem	46
4.3.4.	EPR spektru modelēšana	49
4.3.5.	Stikla keramiku optiskās īpašības	53
4.3.6.	Kopsavilkums	53
4.4.	Stikla keramikas ar eiropiju	55
4.4.1.	Ievads	55
4.4.2.	Paraugu raksturošana	56
4.4.3.	Paraugu XRD un EPR analīze	57
4.4.4.	Paraugu fotoluminiscence	60
4.4.5.	Kopsavilkums	62
5.	Noslēguma daļa	63
5.1.	Secinājumi	63
5.2.	Tēzes	64
5.3.	Nobeigums	65
5.4.	Autora publicitāte	66
5.4.1.	Publikācijas par darba tēmu	66
5.4.2.	Citas publikācijas	66
5.4.3.	Dalība konferencēs	66
	Literatūra	69
	Pateicības	79

Apzīmējumu saraksts

Saīsinājumi

EPR	elektronu paramagnētiskā rezonanse	<i>electron paramagnetic resonance</i>
SH	spina-Hamiltoniānis	<i>spin-Hamiltonian</i>
ZFS	sašķelšanās nulles laukā	<i>zero-field splitting</i>
HFS	hipersīkstruktūra	<i>hyperfine structure</i>
SHFS	superhipersīkstruktūra	<i>superhyperfine structure</i>
DPPH	difenilpikrilhidrazils	<i>diphenylpicrylhydrazyl</i>
XRF	rentgenstaru fluorescence	<i>X-ray fluorescence</i>
XRD	rentgenstaru difrakcija	<i>X-ray diffraction</i>
TEM	transmisijas elektronu mikroskopija	<i>transmission electron microscopy</i>
DTA	diferenciālā termiskā analīze	<i>differential thermal analysis</i>
NTE	negatīva termiskā izplešanās	<i>negative thermal expansion</i>
SM	superpozīcijas modelis	<i>superposition model</i>

Konstantes

μ_B	Bora magnetons	$9,274 \cdot 10^{-24} \text{ J} \cdot \text{T}^{-1}$
h	Planka konstante	$6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$

Apzīmējumi

$\hat{H}$	spina-Hamiltoniānis
S	efektīvais spins
I	kodola spins
g	spektroskopiskās sašķelšanās faktors
b_k^q	ZFS mijiedarbības parametrs
$\tilde{A}$	HFS mijiedarbības tenzors
T	temperatūra
R	starpatomu attālums

1. IEVADS

1.1. Tēmas aktualitāte un motivācija

Viena no galvenajām motivācijām cietvielu fizikas pētījumiem ir fakts, ka vielas mikroskopiskās struktūras un īpašību pētījumu rezultāti ir daudzu moderno tehnoloģiju pamatā. Kā vienu no spilgtākajiem piemēriem var pieminēt pusvadītāju materiālus, kuru fizikālo īpašību izpratne fundamentālā līmenī ir ļāvusi attīstīties visai mūsdienu elektronikai. Izaicinājums cietvielu fizikā un materiālzinātnē ir izveidot perspektīvus materiālus ar vēlamām īpašībām, tāpēc ļoti svarīgi ir tieši vielas atomārās struktūras pētījumi.

Daudzos pielietojumos, piemēram, cietvielu lāzeros, scintillatoros, spīdošos pārklājumos u.c., pamatvielā jāievada luminiscējoši piejaukuma joni, kas materiālam nodrošinātu vēlamās optiskās īpašības. Fluorīdu kristāli ir īpaši piemērota matrica retzemju aktivatoriem optiskos pielietojumos, jo zemā bezizstarojuma pāreju varbūtība var nodrošināt augstu luminiscences efektivitāti. Darbā pētītais BaY_2F_8 kristāls ir aktuāls cietvielu lāzeru optiskās vides materiāls. Pašliek tiek arī pētīta ar erbiju aktivēta kristāla pielietojamība saules šūnu pārklājumos efektivitātes uzlabošanai. Aktivētām oksifluorīdu stikla keramikām, savukārt, ir potenciāls aizstāt esošos luminoforus baltu gaismu emitējošās diodēs. ScF_3 ir unikāls fluorīds ar izteiktu negatīvās termiskās izplešanās fenomenu, tādēļ fundamentāli nozīmīgi ir struktūras pētījumi šajā kristālā.

Aktivētu materiālu pilnīgai raksturošanai tradicionālās rentgenstaru difrakcijas un elektronu mikroskopijas mērījumi jāpapildina ar metodēm, kas sniegtu informāciju par piejaukumu jonu lokālo struktūru. Aktivatora elektronisko struktūru var pētīt ar absorbcijas spektroskopijas metodēm, mērot elektromagnētiskā starojuma vājināšanos tam izejot cauri paraugam. Paramagnētisku centru (jonu, kuru ārējā elektronu čaulā ir nekompensēts spins) pētījumiem īpaši piemērotas ir magnētiskās rezonanses spektroskopijas metodes, kas sniedz detalizētu informāciju par defektu struktūru vielā un mijiedarbībām ar tuvāko apkārtni.

Lokālās struktūras pētījumiem jāizvēlas paramagnētiskas zondes, kas ir jutīgas pret vielas sakārtotības pakāpi un kristāliskā lauka simetriju, kā arī spēj identificēt apkārtesošos elementus un ķīmisko saišu dabu starp tiem. Efektīvā spina $S = 7/2$ joni Gd^{3+} un Eu^{2+} ir īpaši piemērotas zondes, jo elektronu paramagnētiskās rezonanses spektru sīkstruktūru nosaka pamatvielas īpašības.

Šajā darbā pētīta gadolīnija jonu iebūvēšanās ScF_3 un BaY_2F_8 monokristālos, kā arī sistemātiski raksturota Gd^{3+} un Eu^{2+} jonu struktūra oksifluorīdu stikla keramikās, kas satur fluorīta struktūras (CaF_2 , BaF_2 , SrF_2) kristalītus.

1.2. Darba mērķis un uzdevumi

Darba mērķis ir aktivatoru lokālās struktūras izpēte aktuālos fluorīdu kristālos un oksifluorīdu stikla keramikās ar elektronu paramagnētiskās rezonanses (EPR) spektroskopiju un $S = 7/2$ jonu (Gd^{3+} , Eu^{2+}) paramagnētiskajām zondēm.

Darba īstenošanai izvirzīti sekojoši uzdevumi:

- sistemātiski EPR spektru mērījumi pētāmajos materiālos;

- EPR spektru parametrizēšana, modelēšana un interpretācija;
- paraugu struktūras raksturošana ar rentgenstaru difrakcijas, rentgenstaru fluorescences un transmisijas elektronu mikroskopijas mērījumiem;
- paraugu optisko īpašību pētīšana ar fotoluminiscences, absorbcijas un caurlaidības mērījumu metodēm.

1.3. Darba novitāte

Veikto pētījumu rezultāti ir ar zinātnisku novitāti un ir publicēti vairākos starptautiskos žurnālos. Iegūtie rezultāti ir ļāvuši pirmoreiz:

- identificēt līdz šim neaprakstītu Gd^{3+} centru BaY_2F_8 ;
- dažādās temperatūrās noteikt EPR spektru parametrus Gd^{3+} centram ScF_3 – kristālā ar negatīvu termiskās izplešanās koeficientu;
- raksturot gadolīnija jonu iebūvēšanos oksifluorīdu stikla keramiku fluorīta struktūras (CaF_2 , SrF_2 , BaF_2) kristāliskajā fāzē;
- stiklu keramikās novērot līdz šim neaprakstītus Eu^{2+} centrus.

1.4. Autora ieguldījums

Eksperimentālie mērījumi veikti Latvijas Universitātes Cietvielu fizikas institūtā (LU CFI). Darba autors veicis visus EPR spektru eksperimentālos mērījumus un modelēšanu, kā arī diferenciālās termiskās analīzes (DTA), rentgenstaru fluorescences (XRF) un paraugu caurlaidības un absorbcijas mērījumus. Autors veicis visu darbā prezentēto rezultātu apstrādi un interpretāciju un četrām publikācijām par darba tēmu ir korespondējošais autors.

Rentgenstaru difrakcijas (XRD) mērījumus veica Reinis Ignatāns, bet transmisijas elektronu mikroskopijas (TEM) bildes paraugiem uzņēma Dr. Krišjānis Šmits. Stiklu paraugus izgatavoja Meldra Ķemere.

1.5. Promocijas darba struktūra

Tā kā darbā tiek pētīti dažādi materiāli – kristāli un stikla keramikas – literatūras apskatu veidos vispārīgs teorētisks ievads par centrālo darba metodi – elektronu paramagnētiskās rezonanses (EPR) spektroskopiju – un pētītajiem S-stāvokļa joniem (Gd^{3+} un Eu^{2+}). Īss ieskats pārējās lietotajās eksperimentālajās metodēs būs promocijas darba metodikas nodaļā, kurā būs arī izmantoto eksperimentālo iekārtu un stikla keramiku izgatavošanas procedūras apraksts. Darba rezultātu nodaļu veidos četras neatkarīgas apakšnodaļas – katrai būs ievads par pētāmo problēmu, kā arī savi rezultāti un secinājumi. Darba noslēguma daļā būs secinājumi no iegūtajiem rezultātiem un aizstāvamās tēzes.

2. LITERATŪRAS APSKATS

2.1. Elektronu paramagnētiskā rezonanse

2.1.1. Ievads

Elektronu paramagnētiskā rezonanse (EPR) ir spektroskopijas nozare, kas pēta sistēmas ar nesapārotiem elektroniem. Šādu sistēmu ievietojot ārējā magnētiskā laukā, var novērot elektronu spinu apakšlīmeņu sašķelšanos. Ja uz elektroniem iedarbojas ar noteiktas enerģijas elektromagnētisko starojumu, ir iespējams ierosināt pāreju no viena spina apakšstāvokļa uz citu, novērojot (starojuma absorbcijas) rezonansi. Līdzīgs darbības princips ir medicīnā plaši lietotajai kodolu magnētiskās rezonanses spektroskopijai, taču tur tiek sašķelti nevis elektronu spinu apakšlīmeņi, bet gan – kodolu. EPR spektru līniju skaits, novietojums un intensitātes ir atkarīgas ne tikai no pašas sistēmas, bet arī no pamatvielas, kādā sistēma atrodas, tāpēc EPR ir īpaši piemērota metode paramagnētisku aktivatoru lokālās struktūras pētījumiem.

Literatūrā EPR metode arī tiek dēvēta par ESR (elektronu spinu rezonanse) un EMR (elektronu magnētiskā rezonanse). ESR un EPR bieži lieto kā sinonīmus, taču pirmais apzīmējums ir radies no brīvo radikāļu pētījumiem, kuros elektrona magnētisko momentu galvenokārt nosaka elektrona spins. EMR ir vispārīgāks jēdziens, kas ietver arī (anti)feromagnētisko rezonansu metodes.

EPR pirmsākumi meklējami 1897. gadā, kad Zēmans novēroja spektrālīniju sašķelšanos statiska magnētiskā lauka klātbūtnē (Zēmana efekts). [1] 20. gadsimta sākumā tādi izcili fiziķi kā Planks, Rezerfords un Bors lika atomārās struktūras kvantu teorijas pamatus. 1922. gadā Šterns un Gerlahs veica slaveno eksperimentu, kurā tika parādīta atoma magnētiskā momenta kvantēšanās ārējā magnētiskā laukā diskrētas orientācijas. [2] Ulenbeks un Goudsmits postulēja iekšēju elektrona kustības daudzuma eksistenci, lai izskaidrotu Šterna-Gerlaha eksperimenta rezultātus. [3] Pauli šo īpašību nosauca par elektrona spinu un noteica tā skaitlisko vērtību $h/4\pi$, kur h – Planka konstante. Eksperimentāli magnētisko rezonansi pirmo reizi novēroja Rabi, pētot pārejas starp līmeņiem, ko inducēja oscilējošs magnētiskais lauks [4], taču pirmais EPR signāls tika detektēts 1945. gadā (Zavoisky) $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ paraugam pie 4,86 mT magnētiskā lauka, izmantojot 133 MHz starojuma avotu. [5,6] Mikroviļņu avotu straujā attīstība un pieejamība pēc Otrā Pasaules kara sekmēja turpmāku nozares attīstību. Mūsdienās EPR spektroskopijas rezultātu analīzi un interpretāciju atvieglo pieejamās skaitļojamās jaudas un programmatūra, kas ļauj veikt ātru eksperimentālo rezultātu parametrizēšanu un modelēšanu.

Kā redzams, metodes attīstībai ir bijusi nepieciešama fundamentāla izpratne par daļiņu kvantu fizikas dabu, tāpēc turpinājumā būs izklāsts par EPR spektroskopijai svarīgām atziņām, kas balstīts uz [7–13].

2.1.2. Elektrona magnētiskais moments

Elektrona kvantu daba nosaka, ka papildus orbitālam kustības daudzuma momentam tam piemīt iekšējs kustības daudzums, kas saistīts ar tā spinu. Ja elektrona orbitālu kustību mēs varam iztēloties kā noslēgtā cilpā plūstošu strāvu, tad daļiņas spina fenomenam klasisku analoģu atrast vēl nav izdevies.

Kvantu mehānikā kustības daudzums J jebkurā izvēlēta virzienā var pieņemt $2J+1$ diskretas vērtības no $-J$ līdz J , ko nosaka kvantu skaitlis M_J . Piemēram, brīvs elektrons ar spina kustības daudzumu momentu $S = 1/2$ var kvantēties ar M_S vērtībām $-1/2$ un $+1/2$. [10]

Gan klasiskajā, gan kvantu fizikā kustības daudzuma moments ir proporcionāls magnētiskajam momentam:

$$\mu = \gamma J \quad (2.1)$$

kur γ - žiromagnētiskā attiecība. Brīvam elektronam to var izrēķināt, zinot elektrona lādiņu e , masu m_e , un gaismas ātrumu vakuumā c :

$$\gamma = -g \frac{e}{2m_e c} \quad (2.2)$$

g dēvē par Zēmana spektroskopiskās sašķelšanās faktoru un brīvam elektronam tā ir viena no precīzāk eksperimentāli un teorētiski noteiktajām fizikālajām konstantēm:

$$g_e = 2,00231930436182(52) \quad (2.3)$$

2.1.3. Elektrons magnētiskā laukā – Zēmana efekts

Magnētisku momentu ievietojot ārējā magnētiskā laukā B , tam parādās papildus potenciālā enerģija:

$$U = -\mu B \quad (2.4)$$

Spina kustības daudzuma kvantēšanās dēļ, magnētiskā dipola enerģijas līmeņi ārējā magnētiskā laukā var pieņemt tikai diskretas vērtības. Enerģijas starpība starp stāvokļiem ar kvantu skaitļiem $M_S = \pm 1/2$ ārējā magnētiskā laukā ir:

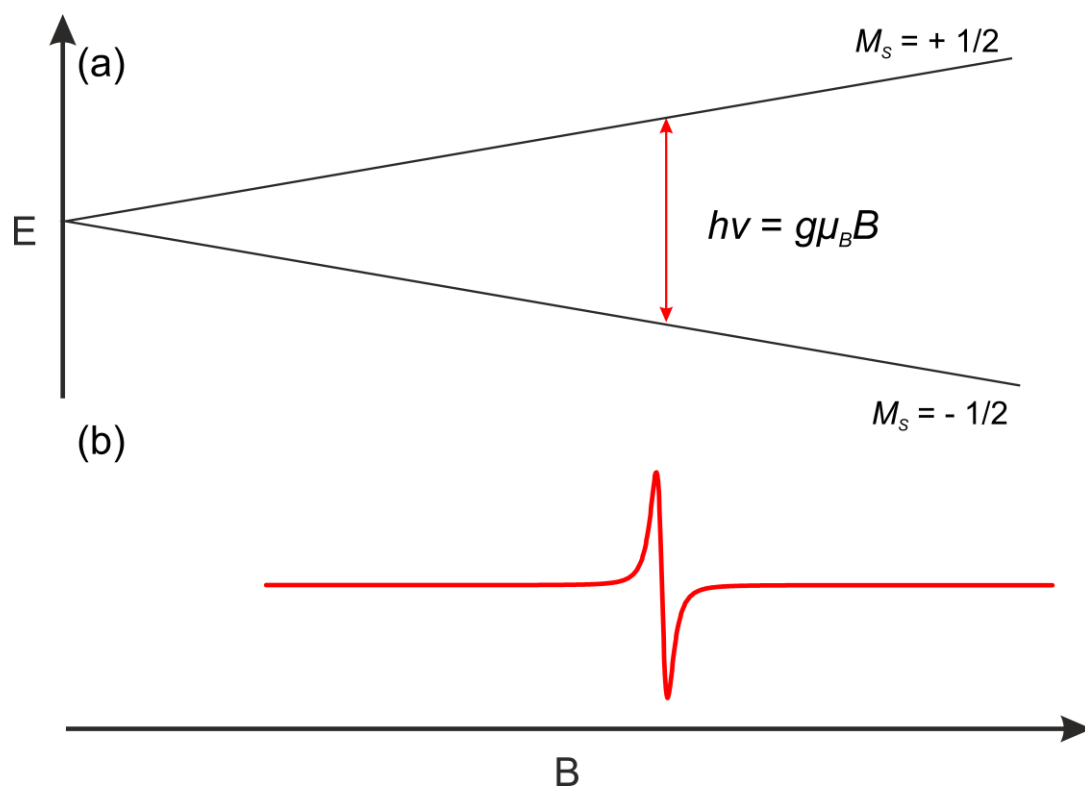
$$\Delta U = U_{M_S=1/2} - U_{M_S=-1/2} = g_e \mu_B B \quad (2.5)$$

Proporcionalitātes faktoru dēvē par Bora magnetonu un to var izrēķināt no fundamentālajām konstantēm:

$$\mu_B = \frac{|e|\hbar}{4\pi m_e} = 9,27400949(80) \cdot 10^{-24} \text{ J / T} \quad (2.6)$$

Attēlā 2.1 parādīts Zēmana efekts brīvam elektronam – spinu ar dažādiem kvantu skaitļiem M_S enerģijas lineārā atkarība no ārējā magnētiskā lauka vērtības. Izvēloties atbilstošas enerģijas elektromagnētisku starojumu ar frekvenci ν , ir iespējams ierosināt $M_S = -1/2 \rightarrow M_S = +1/2$ pāreju un novērot elektrona paramagnētisko rezonansi:

$$h\nu = g_e \mu_B B \quad (2.7)$$



2.1. att. (a) Brīva elektrona spina apakšlīmeņu sašķelšanās magnētiskā lauka klātbūtnē un (b) atbilstošais EPR spektrs.

Spektrs tiek uzņemts mikroviļņu starojuma absorbcijas pirmā atvasinājuma formā, ko panāk ar magnētiskā lauka modulēšanu mazā amplitūdā. Parasti EPR eksperiments tiek realizēts pie konstantas mikroviļņu starojuma frekvences, izvēršot magnētiskā lauku. No izteiksmes (2.7) var novērtēt, ka ar tipisku X-joslas starojumu ar $\nu \approx 9$ GHz rezonanses lauks būs pie $B \approx 0,3$ T = 3000 G, kas atbilst enerģijas starpībai starp spinu apakšlīmeņiem dažas meV simtdaļas.

2.1.4. Spina-Hamiltoniāna formālisms

Kā redzams attēlā 2.1, paramagnētisku centru, kuru elektroni mijiedarbojas tikai ar ārējo magnētisko lauku, EPR spektri sastāv no 1 rezonanses līnijas. Informācija, ko var iegūt no šāda spektra ir ierobežota – defektam var aprēķināt spektroskopiskās sašķelšanās faktora vērtību, taču grūti ir spriest par paramagnētiskā centra sīkāku struktūru vai mijiedarbībām ar apkārtni. Laimīgā kārtā cietās vielās ir novērojamas sarežģītas EPR spektru ainas, kas liecina par paramagnētiskā centra mijiedarbībām ar kristālisko elektrisko lauku un apkārtesošo magnētisko dipolu radītajiem lokālajiem magnētiskajiem laukiem.

Piejaucuma jonu ārējās čaulas elektronu mākoņa mijiedarbību apraksts, meklējot precīzu Šrēdingera vienādojuma atrisinājumu, ir pārāk sarežģīts, lai analizētu EPR spektrus. Eksperimentālo rezonansu pozīciju aprēķinam ir pieņemts lietot spina-Hamiltoniāna (SH) formālismu, kas satur tikai elektronu un kodolu spinu mijiedarbības un atbilstošus SH parametrus. SH dažādās paramagnētiskā centra mijiedarbības var izdalīt atsevišķi:

$$\hat{H} = \hat{H}_{EZ} + \hat{H}_{ZFS} + \hat{H}_{HFS} + \dots \quad (2.8)$$

kur $\hat{H}_{EZ}$ - elektrona Zēmana mijiedarbība; $\hat{H}_{ZFS}$ - EPR spektru sīkstruktūras mijiedarbība; $\hat{H}_{HFS}$ - EPR spektru hipersīkstruktūra.

Vispārīgā gadījumā EPR spektru rezonansu pozīcijas ir atkarīgas no parauga orientācijas attiecībā pret ārējo magnētisko lauku, līdz ar to SH parametri ir tenzoriāli lielumi. Piemēram, spektroskopiskās sašķelšanās faktoram šādā gadījumā jālieto matrica:

$$\tilde{g} = \begin{pmatrix} g_{xx} & g_{xy} & g_{xz} \\ g_{yx} & g_{yy} & g_{yz} \\ g_{zx} & g_{zy} & g_{zz} \end{pmatrix} \quad (2.9)$$

Parasti $\tilde{g}$ tenzoru ir iespējams diagonalizēt un ir pieņemts izdalīt gadījumus, kad

$g_{xx} \neq g_{yy} \neq g_{zz}$ – romboedriskā simetrijā;

$g_{xx} = g_{yy} = g_{\perp}$; $g_{zz} = g_{\parallel}$ – aksiālā simetrijā;

$g_{xx} = g_{yy} = g_{zz} = g$ – kubiskā simetrijā. [9]

2.1.5. EPR spektru sīkstruktūra

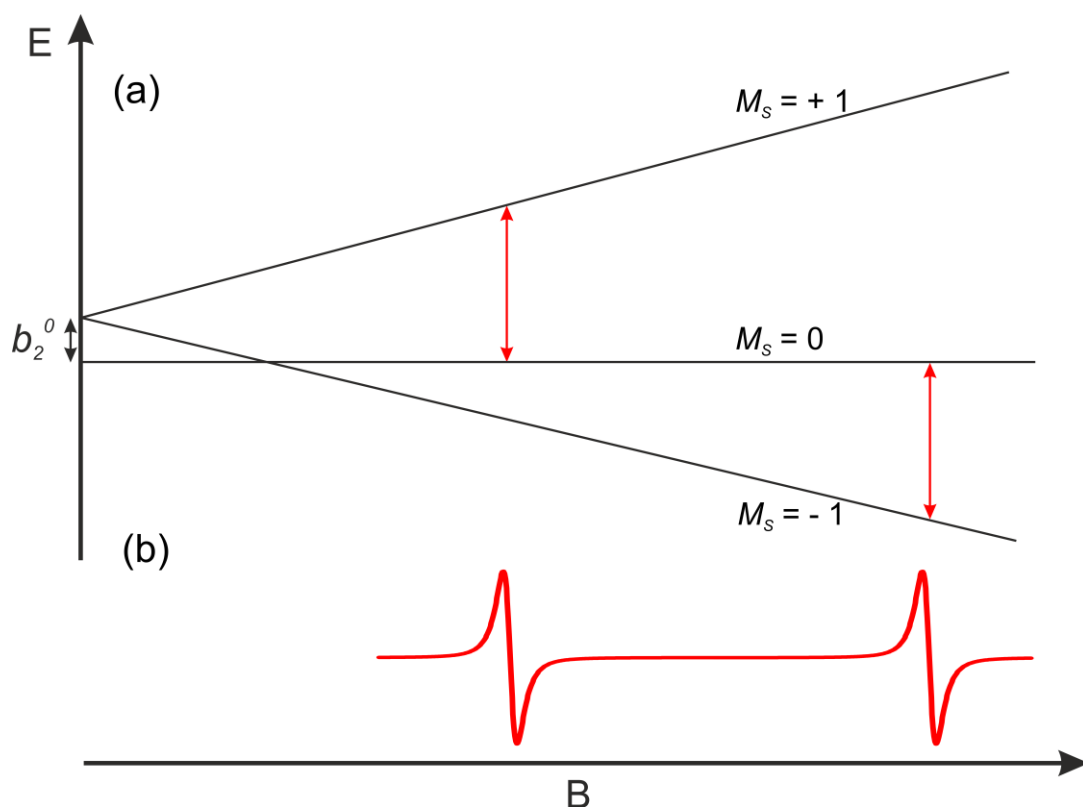
Ja pētamajā vielā ir divi vai vairāk nesapāroti elektroni, kas saistīti tik cieši, ka to radītos magnētiskos momentus nevar aplūkot atsevišķi, tad centrs jāapraksta ar efektīvo spinu S lielāku par $1/2$. Šādās sistēmās spina-orbitālo magnētisko momentu un elektronu dipolu mijiedarbību dēļ EPR spektros parādās sīkstruktūra. Fundamentāla sīkstruktūras īpašība ir tāda, ka elektroniskie stāvokļi tiek sašķelti jau bez ārēja magnētiska lauka klātbūtnes, tāpēc šo mijiedarbību ir pieņemts saukt par sašķelšanos nulles laukā (ZFS – zero field splitting). ZFS mijiedarbības SH paramagnētiskam centram ar $S = 1$:

$$\hat{H}_{ZFS} = D \left(\hat{S}_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right) + E (\hat{S}_x^2 - \hat{S}_y^2) \quad (2.10)$$

Sistēmai ar $S = 1$ aksiālā simetrijā ($D \neq 0$; $E = 0$) sašķelšanās parādīta attēlā 2.2. Liela efektīvā spina paramagnētiskiem centriem zemās simetrijās EPR spektru aprakstam jālieto liels ZFS parametru skaits. Literatūrā ir vairākas definīcijas operatoriem, kas tiek lietoti ZFS aprakstam. [14] Šajā darbā tiks izmantoti paplašinātie Stīvensa operatori $\hat{O}_k^q$ (spinu operatoru funkcijas), kā rezultātā (2.10) būs formā:

$$\hat{H}_{ZFS} = \sum_k \sum_{-k \leq q \leq k} b_k^q \hat{O}_k^q \quad (2.11)$$

kur $b_2^0 = D$ un $b_2^2 = E/3$. ZFS mijiedarbības raksturošanai izmantotos b_k^q parametrus nosaka sistēmas efektīvais spins un paramagnētiskā centra simetrija un tos izsaka enerģijas (parasti cm^{-1}) vienībās.



2.2. att. (a) Tripleta stāvokļa $S = 1$ ar $D = b_2^0$ un $E = 0$ sašķelšanās magnētiskā laukā un (b) atbilstošais EPR spektrs.

2.1.6. EPR spektru hipersīkstruktūra

Valences elektronu mijiedarbība ar kodola magnētisko momentu rada hipersīkstruktūras (HFS) parādīšanos EPR spektros. Ja atoma kodolu veido nepāra skaits protonu un/vai neitronu, tam piemīt nenulles kodola spins I . Šādā gadījumā nekompensētais elektrons jūt ne tikai ārēji uzlikto magnētisko lauku, bet arī lokālo lauku, ko rada kodola spina magnētiskais moments, kā rezultātā spektrālīnijas sašķeļas $2I+1$ vienādas intensitātes komponentēs. Enerģijas līmeņu shēma gadījumā, kad $S = 1/2$ un $I = 1/2$ parādīta attēlā 2.3. Pārejas ir atļautas starp līmeņiem, kuriem $\Delta M_s = 1$ un $\Delta M_I = 0$ un attālumu starp līnijām raksturo SH parametrs A .

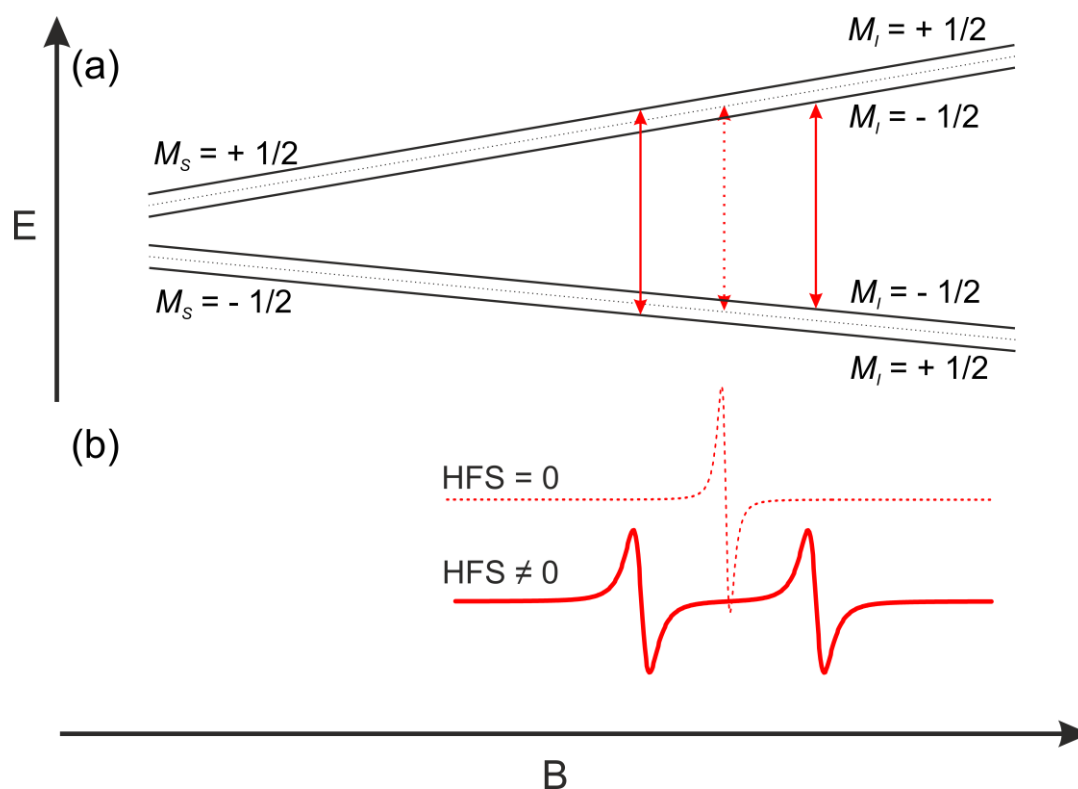
Līdzīgi spektroskopiskās sašķelšanās faktoram izteiksmē (2.9) arī $\tilde{A}$ vispārīgā gadījumā ir tenzoriālas dabas matemātisks objekts, līdz ar to SH, kas apraksta EPR spektru HFS ir:

$$\hat{H}_{HFS} = \hat{S}\tilde{A}\hat{I} \quad (2.12)$$

HFS fizikālai interpretācijai bieži izšķir izotropo daļu a un anizotropo daļu b , kuras ar diagonālajiem $\tilde{A}$ tenzora elementiem saista sakarības:

$$A_{\parallel} = a + 2b \quad (2.13)$$

$$A_{\perp} = a - b \quad (2.14)$$



2.3. att. (a) Sistēmas ar $S = 1/2$ enerģijas līmeņu shēma HFS mijiedarbībā ar kodola spinu $I = 1/2$ magnētiskā laukā un (b) atbilstošais EPR spektrs.

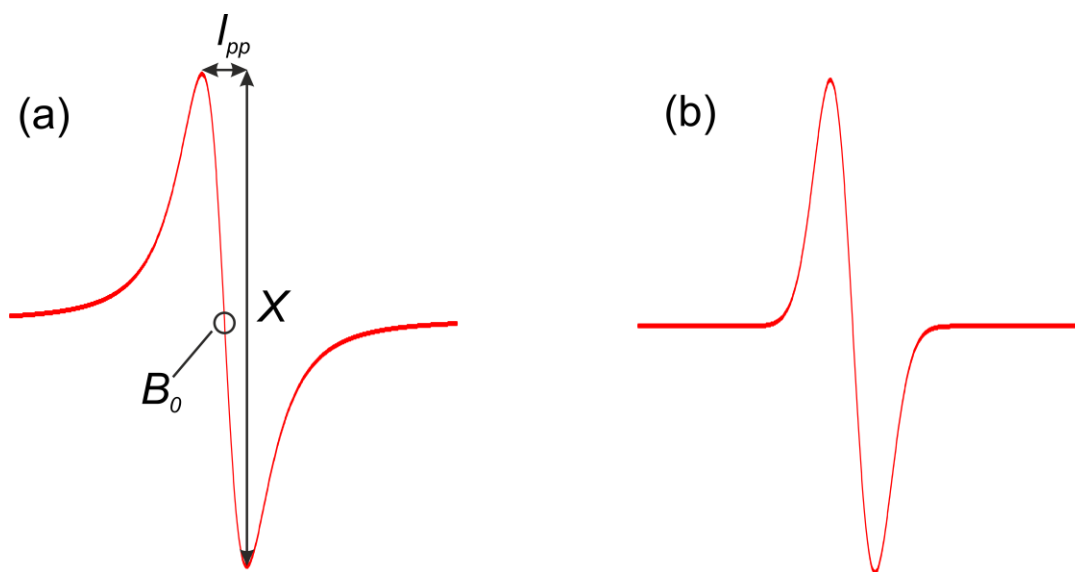
HFS izotropo daļu galvenokārt nosaka Fermī kontakta mijiedarbība, elektronam atrodoties kodolā, kas raksturīga tikai s orbitāļu elektroniem. Elektronam atrodoties ārpus kodola, tas kodolu redz kā magnētisku dipolu, līdz ar to mijiedarbības stiprumu nosaka ne tikai attālums starp dipoliem, bet arī to savstarpējā orientācija, un HFS parādās anizotropija. [9]

Paramagnētiskā centra mijiedarbību ar citiem apkārtesošajiem kodolu spiniem vēsturiski pieņemts saukt par EPR spektru superhipersīkstruktūru (SHFS). N apkārtesoši kodoli ar spinu I sašķēļ katru līniju $2NI+1$ komponentēs. Ja kodolu spins ir $1/2$, tad līniju intensitāšu sadalījums ir binomiāls. SHFS EPR spektros ne vienmēr ir novērojama un parasti izpaužas kā spektrālīniju paplašināšanās. [9]

HFS un SHFS SH parametri tiešā veidā raksturo mijiedarbības stiprumu starp nesapāroto elektronu mākonī un apkārt esošajiem kodoliem, tādā veidā sniedzot informāciju par ķīmisko saišu dabu cietvielā. [15]

2.1.7. EPR spektru parametri

Kā izklāstīts iepriekšējās sadaļās, SH parametru anizotropija sniedz informāciju ne tikai par paramagnētiskā centra un apkārtesošo kodolu spiniem, bet arī par centra simetriju, koordināciju, ķīmisko saišu dabu ar apkārtni, orientāciju attiecībā pret kristalogrāfiskajām asīm utt. Bez mikroviļņu absorbcijas rezonanses lauka pozīcijām B_0 , būtisku informāciju par sistēmu satur arī rezonansu intensitāte X , platums I_{pp} un forma. Spektrālīniju raksturojošie parametri parādīti attēlā 2.4.



2.4. att. (a) Lorentza EPR līniju raksturojošie parametri un (b) Gausa EPR līnijas profils.

Intuitīvi pašsaprotami šķiet, ka, palielinot paramagnētisko centru koncentrāciju paraugā, EPR signāla intensitātei ir jāpalielinās. Precīzējot – dubultais integrālis zem mikroviļņu starojuma absorbcijas līnijas 1. atvasinājuma ir proporcionāls defektu skaitam paraugā. Kvantitatīvi mērījumi parasti tiek veikti salīdzinājumā pret kādu etalona paraugu ar zināmu spinu skaitu, izvēloties mikroviļņu starojuma jaudu, kas nepiesātina EPR signālu. Pie lielām defektu koncentrācijām paraugā var novērot būtisku līniju paplašināšanos un saliktu defektu veidošanos, kas var apgrūtināt kvantitatīvo novērtējumu. EPR signāla amplitūdu var uzlabot, palielinot aizpildīšanas faktoru η , tas ir – izmantojot lielāku paraugu. [11]

Līnijas forma un platums I_{pp} ir atkarīgs no vairākiem faktoriem. Pirmkārt, spina dzīveslaiks ierosinātā stāvoklī saskaņā ar Heizenberga nenoteiktības principu nosaka līnijas sākotnējo Lorentza profilu. Procesī, kas paātrina spina relaksāciju uz pamatstāvokli (samazina dzīveslaiku T) homogēni paplašina līniju:

$$I_{pp} = \frac{h}{2\pi g \mu_B T} \quad (2.15)$$

Dzīveslaikam var izdalīt komponentes, kas atbild par spina-režģa relaksācijas procesiem T_1 un kas atbild par spina-spina relaksācijām T_2 :

$$\frac{1}{T} = \frac{1}{T_1} + \frac{1}{T_2} \quad (2.16)$$

Spina-režģa relaksācijas ir saistītas ar nesapārotā elektrona mijiedarbību ar režģa svārstību (fononu) radītajiem laukiem, bet spina-spina procesi – ar laukiem, ko rada citi magnētiski elektroni un kodoli. [9]

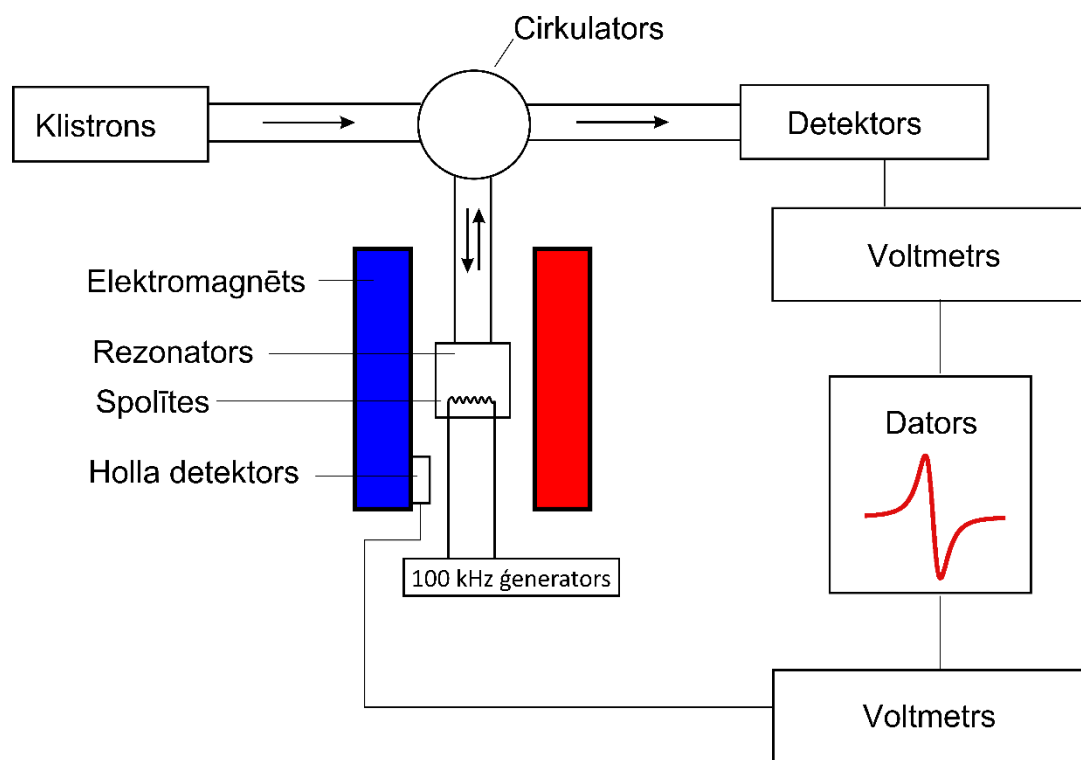
Gadījumos, kad I_{pp} ir pārāk liels, lai izšķirtu visas elektrona mijiedarbības, var novērot nehomogēnu līnijas paplašināšanos - atsevišķo Lorentza komponentu superpozīcija rezultātā dod platāku līniju, kuru var aprakstīt ar Gausa funkciju. Gausa formas līnijas EPR spektros tipiski novēro paraugos, ar līdz galam neizšķirtu SHFS mijiedarbību vai – ja paramagnētiskie centri ir haotiski orientēti.

Liela nozīme EPR eksperimentos ir optimālās temperatūras izvēlei. No vienas puses, temperatūras pazemināšana nodrošina lielāku spina pamatstāvokļa apdzīvotību, tādējādi ļaujot novērot vairāk pāreju un palielinot novērotā EPR signāla amplitūdu.

Mērījumos pie zemām temperatūrām tiek arī palēnināti relaksācijas procesi, kas sašaurina spektrālīnijas un ļauj izšķirt smalkāku spektru struktūru. No otras puses, palielinātais ierosinātā spina stāvokļa dzīveslaiks T zemās temperatūrās var veicināt mikroviļņu absorbcijas piesātināšanos un EPR signāla degradāciju.

2.1.8. EPR eksperiments

EPR eksperimenta realizācijas shēma parādīta attēlā 2.5. Galvenās EPR spektrometra komponentes ir magnētu sistēma, rezonators, mikroviļņu tilts, vadības un reģistrējošā elektronika.



2.5. att. EPR eksperimenta realizācijas shēma.

Statisko magnētisko lauku, kas nepieciešams spinu apakšlīmeņu sašķelšanai, nodrošina elektromagnētu sistēma, kas parasti sastāv no divām Helmholca spolēm. EPR eksperimentos magnētiskais lauks tiek lineāri izvērsts un brīdī, kad izpildās rezonances nosacījums (2.7), tiek reģistrēta pāreja starp spinu apakšlīmeņiem. Noteicošais parametrs magnētu sistēmai ir magnētiskā lauka diapazons, kas X-joslas EPR spektrometriem parasti ir robežās 0 – 1 T (0 – 10000 G). Magnētiskā lauka stabilitāti nodrošina barošanas avots, kas, izmantojot Holla efekta sensoru, regulē fluktuācijas lauka vērtībā. Tā kā sensoru nevar precīzi nopozicionēt parauga atrašanās vietā, precīziem mērījumiem ir nepieciešama papildus kalibrācija. Viens no biežāk izmantotajiem etaloniem ir difenilpikrilhidrazils (DPPH) ar $g = 2,004$, pēc kura rezonances līnijas kalibrē pārējos mērījumus. Lai uzlabotu signāla un trokšņu attiecību, statiskais magnētiskais lauks tiek papildus modulēts ar 100 kHz frekvenci. Modulācijas blakusefekts ir mikroviļņu absorbcijas reģistrēšana 1. atvasinājumu formā. [13]

Starā elektromagnēta poliem tiek novietots rezonators – cilindrisks vai taisnstūrveida metāla kaste, kas uzkrāj mikroviļņu starojuma enerģiju stāvviļņu veidā.

Uzkrātās enerģijas attiecību ar vienā ciklā izkliedēto enerģijas daudzumu reizinātu ar 2π sauc par rezonatoru labumu Q . Rezonators tiek dizainēts tādā veidā, lai mikroviļņu starojuma magnētiskā lauka komponente parauga atrašanās vietā būtu maksimāla, jo tieši tā nosaka magnētisko rezonansu pārejas. Elektriskā lauka komponente mikroviļņu starojumam parauga atrašanās vietā ir minimāla, tādēļ dielektriskie zudumi elektrisko dipolu pāreju dēļ nav lieli. [11,13]

X-joslas elektromagnētiskā starojuma ģenerēšanai parasti tiek izmantota klistrona lampa – speciāla tipa vakuuma caurule, kurā mikroviļņi rodas elektronu bremsēšanas rezultātā. Starojumu pārvada pa taisnstūrveida viļņvadiem caur cirkulatoru līdz rezonatoram. Rezonanses brīdī mikroviļņi tiek atstaroti no rezonatora un detektorā parādās signāls (paraugam cauri izgājušais signāls tiek salīdzināts ar oriģinālo signālu no avota). Izšķir nepārtraukto viļņu (CW – continuous wave) EPR spektroskopiju, kurā mikroviļņu starojums uz paraugu krīt nepārtraukti, un impulsu metodes. Rezonatora konstrukcijas un praktisku apsverumu dēļ mikroviļņu starojuma frekvence EPR eksperimentā netiek mainīta. [13]

2.1.9. EPR spektru modelēšana

Skaitliskā modelēšana, kas ir svarīga magnētisko rezonansu spektru analīzei, mūsdienās ir veicama praktiski uz jebkura datora. Ir izveidotas vairākas programmas (EasySpin [16], Visual-EPR [17] XSophe [18] u.c.), kas ļauj veikt EPR spektru modelēšanu un savietošanu ar eksperimentālajiem rezultātiem. Svarīga EPR nozares īpatnība ir plašā SH parametru pieejamība datubāzēs un zinātniskajā literatūrā, kas ļauj veikt efektīvu pētāmo paramagnētisko centru spektru salīdzinājumu (rezonansu pozīcijas un intensitātes) ar jau literatūrā aprakstītiem centriem.

Sekmīgai EPR spektru modelēšanai nepieciešams izvēlēties atbilstošu centra modeli. Parasti paramagnētiskas sistēmas var aprakstīt SH, kas ir atkarīgs tikai no elektronu un kodolu spiniem, kristāliskā lauka un spin-orbitālās mijiedarbības efektus “paslēpjot” SH parametros.

Sākot EPR spektra modelēšanu, pirmkārt, jāizvēlas elektronu un kodolu spinu skaits un tips, ko iekļaut modelī. Daudzos gadījumos sistēmas efektīva spina izvēle ir acīmredzama – piemēram, organiskiem radikāļiem $S = 1/2$, savukārt pārejas metālu un retzemju joniem visus nesapārotos ārējās čaulas elektronus var aprakstīt ar vienu efektīvā spina vērtību – piemēram, Gd^{3+} gadījumā $S = 7/2$. Sistēmas spina izvēle ir sarežģītāka gadījumos, kad paramagnētiskie centri savā starpā mijiedarbojas, veidojot saliktas sistēmas vai klasterus. Mijiedarbojošo kodolu izvēle arī daudzos gadījumos ir vienkārša, – piemēram, modelējot vara kompleksu EPR spektrus, noteikti vajadzētu ņemt vērā efektīvā spina HFS mijiedarbību ar Cu kodola spinu. Ja EPR spektros var izšķirt vēl sīkāku struktūru, nevar izslēgt iespēju, ka efektīvais spins jūt vēl citu kodolu spinu radīto SHFS mijiedarbību. [19]

Pēc spinu sistēmas izveides nepieciešams izvēlēties, kādus SH locekļus iekļaut modelī. Katram efektīvajam spinam S sistēmā jāiekļauj elektrona-Zēmana mijiedarbību, kas magnētiskā laukā klātbūtnē noņem spinu apakšlīmeņu deģenerāciju. Ja $S > 1/2$, papildus jāņem vērā ZFS loceklis SH, kas galvenokārt apraksta kristāliskā lauka efektu uz pētāmo sistēmu. Katram kodola spinam S pirmkārt jāiekļauj HFS mijiedarbības loceklis. Protams, arī paši kodolu spini jūt Zēmana efektu, taču tā ietekme EPR spektros parasti netiek detektēta un ņemta vērā SH. [19]

Enerģijas līmeņu aprēķinam dotam SH un magnētiskā lauka vērtībai var izmantot diagonalizācijas vai perturbācijas teorijas metodes. Diagonalizācijas metodē SH tiek izteikts kā $N \times N$ matrica, kur N ir spina stāvokļu skaits sistēmā. Metode dod precīzus rezultātus skaitliskās kļūdas robežās, taču nepieciešamā skaitļošanas jauda mērogojas kā N^3 , līdz ar to aprēķins kļūst lēns pie lielām spinu sistēmām. Alternatīva ir perturbācijas metode, ko lieto paramagnētisko centru modelēšanai ar mazu ZFS vai HFS salīdzinājumā ar elektrona Zēmana mijiedarbību. Vispirms tiek analītiski izrēķināti enerģijas līmeņi elektrona Zēmana sašķelšanās rezultātā, bet pārējās mijiedarbības tiek pievienotas kā perturbācija. EPR aprēķina nākošais solis ir noteikt rezonanses laukus, tas ir, magnētiskā lauka vērtības, pie kurām mikroviļņu fotona enerģija $h\nu$ sakrīt ar enerģijas starpību starp līmeņiem. [19]

EPR spektru modelēšanā cietvielu paraugiem svarīga ir paramagnētisko centru orientācijas varbūtības sadalījums telpā. Paramagnētiskā centra orientāciju pret laboratorijas koordinātu sistēmu apraksta ar Eilera leņķiem – trim sekojošām rotācijām, ar kurām vienu koordinātu sistēmu var pārvērst otrā. Izšķir divus robežgadījumus: monokristālus, kur ir iespējamās tikai dažas diskrētas centru orientācijas un polikristālus, kur visas orientācijas ir ar vienādu varbūtību. Rezonanses nosacījums (2.7) tādā gadījumā ir:

$$h\nu = g(\theta, \phi) \mu_B B \quad (2.17)$$

kur spektroskopiskās sašķelšanās faktoram katrā orientācijā ir efektīvā vērtība, ko var izteikt caur diagonālajiem $\tilde{g}$ tenzora elementiem sekojošā veidā:

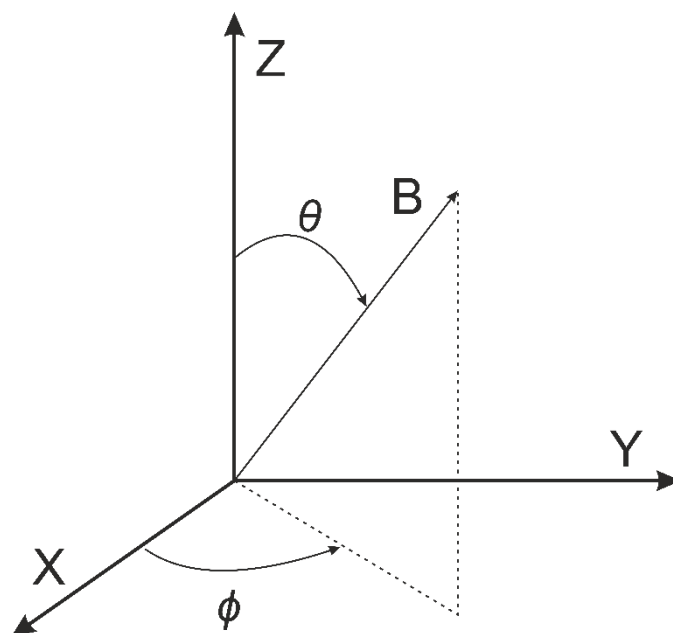
$$g(\theta, \phi) = \sqrt{\sin^2 \theta \cdot \cos^2 \phi \cdot g_{xx}^2 + \sin^2 \theta \cdot \sin^2 \phi \cdot g_{yy}^2 + \cos^2 \theta \cdot g_{zz}^2} \quad (2.18)$$

θ un ϕ polārie leņķi starp magnētisko lauku un $\tilde{g}$ tenzora Z asi ir ilustrēti attēlā 2.6. Korektai monokristāla EPR spektru modelēšanai nepieciešams precīzi uzdot SH tenzoru orientāciju paramagnētiskā centrā, paramagnētisko centru orientāciju kristālā un kristālā asu orientāciju attiecībā pret laboratorijas koordinātu sistēmu. [19]

Paraugos, kuros centri ir orientēti haotiski, nepieciešams izvēlēties režģi (θ, ϕ) , kur katrā punktā tiks rēķināts monokristālam atbilstošs EPR spektrs. Pēc tam visu sfēras punktu spektri tiek kombinēti, iegūstot rezultējošo pulvera spektru. Izvēlēta režģa izšķirtspēja nosaka aprēķinātā spektru gludumu.

Cietvielas struktūras nesakārtotību, kāda ir stiklos un citos amorfos materiālos, ir iespējams modelēt, pieņemot nevis diskrētas vērtības SH parametriem, bet gan uzdodot tās ar sadalījumu. Vienkāršākajā gadījumā tā var būt Gausa sadalījuma funkcija, kā rezultātā aprēķinā tiks novērota spektrālīniju paplašināšanās. [19]

Katra EPR spektroskopista sapnis, protams, ir modelēšanas programmatūra, kas automātiski spētu parametrizēt uzņemto eksperimentālo signālu, taču realitāte ir tāda, ka spektra “piedzīšana” var izdoties tikai gadījumos, kad sākotnēji izvēlētais modelis (spinu sistēma, SH mijiedarbības un parametru vērtības) dod aprēķina rezultātu, kurš ir pietiekoši tuvs eksperimenta datiem.



2.6. att. Polārie leņķi magnētiskā lauka virziena definēšanai attiecībā pret g tenzora galvenajām asīm.

2.2. S-stāvokļa joni

2.2.1. Ārējās čaulas aizpildīšanās

Jonus ar pusaizpildītu ārējo elektronu čaulu (rezultējošais orbitālais moments $L = 0$, līdz ar to pamatstāvoklis ir S stāvoklis) sauc par S-stāvokļa joniem. Parasti izšķir sekojošas elektronu konfigurācijas:

- $[\text{Ar}]3d^5$; pamatstāvoklis – ${}^6S_{5/2}$ (Mn^{2+} , Fe^{3+})
- $[\text{Xe}]4f^7$; pamatstāvoklis – ${}^8S_{7/2}$ (Eu^{2+} , Gd^{3+}). [7]

Ārējās čaulas orbitāļu aizpildīšanās norit saskaņā ar empīriskiem Hunda likumiem un Pauli principu [9]:

1. Elektroniskā viļņu funkcija tiek izkārtota tā, lai spina kvantu skaitlis S būtu maksimāls. Šādā veidā Pauli izslēgšanas princips neļauj būt elektroniem būt vienā orbitālē (tikai elektroni ar pretēji vērstiem spiniem var ieņemt to pašu orbitāli), tādējādi pazeminot Kulona atgrūšanās enerģiju starp elektroniem.

2. Nākošais solis pie dota S ir maksimizēt orbitālo kvantu skaitli L . Tas samazina sistēmas enerģiju, jo elektroni efektīvāk izvairās viens no otra un Kulona spēku atgrūšanās ir mazāka.

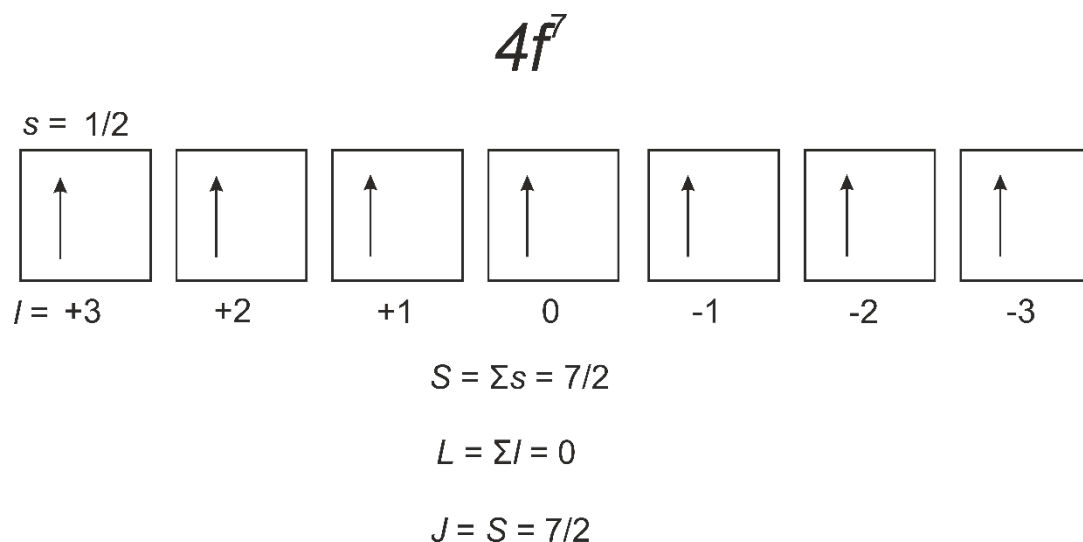
3. Kvantu skaitļa J vērtība ir $J = |L - S|$, ja čaula ir mazāk nekā pusaizpildīta un $J = |L + S|$ – ja tā ir vairāk nekā pusaizpildīta. Šis likums samazina spina-orbitālās mijiedarbības enerģiju. Jāpiebilst, ka gadījumos, kad spina-orbitālā mijiedarbības enerģijas nav lielas (piemēram, pārejas metālu jonus) šis likums var arī neizpildīties.

Atrodot S , L un J vērtības, jona pamatstāvokli var uzrakstīt kā termu ${}^{2S+1}L_J$. Orbitāles apzīmējumam L lieto lielos burtus – $S = 0$; $P = 1$; $D = 2$; $F = 3$ utt. Jāuzsver, ka Hunda likumi paredz tikai pamatstāvokļa aizpildīšanos, bet neko nepasaka par ierosinātajiem stāvokļiem. [12]

Attēlā 2.7 parādīts, kā $4f^7$ (Eu^{2+} , Gd^{3+}) elektronu konfigurācija izveido pamatstāvokli ${}^8S_{7/2}$. Elektroni ar vienādu spina vērsumu sekojoši aizpilda orbitāles ar kvantu skaitļiem $l = 3, 2, \dots, -3$ atbilstoši pirmajiem diviem Hunda likumiem. Rezultējošais spins un orbitālais kvantu skaitlis ir $S = \sum s = 7/2$ un $L = \sum l = 0$. Acīmredzams, ka pusaizpildītai čaulai $J = S$ ($7/2$ šajā gadījumā). Tātad termu apzīmējumos pamatstāvoklis ir ${}^8S_{7/2}$.

Apskatīsimies pamatstāvokli arī Eu^{3+} jonam ($4f^6$ konfigurācija). Šeši ārējās čaulas elektroni aizpilda orbitāles ar $l = 3, 2, 1, 0, -1$ un -2 . Rezultātā $S = 3$ un $L = 3$. Atbilstoši 3. Hunda likumam $J = |L - S| = 0$, kas nozīmē, ka šis pamatstāvoklis nav paramagnētisks un Eu^{3+} jonus pētīt ar EPR metodi nevar.

Šajā darbā tiks pētīta Gd^{3+} un Eu^{2+} jonu EPR spektru struktūra cietās vielās, tāpēc turpmākajās sadaļās tiks aplūkota ${}^8S_{7/2}$ pamatstāvokļa sašķelšanās magnētiskā lauka klātbūtnē.



2.7. att. $4f^7$ ārējās čaulas orbitāļu aizpildīšanās.

2.2.2. $^8S_{7/2}$ stāvoklis magnētiskā laukā

2.8 attēlā parādīta enerģijas līmeņu shēma $S = 7/2$ paramagnētiskam centram. Brīvam jonam pamatstāvoklis netiek sašķelts. S-stāvoklim iebūvējoties cietvielā, kristāliskais lauks noņem deģenerāciju līmeņiem ar atšķirīgām absolūtajām spina projekciju vērtībām. Sašķelšanās notiek jau bez ārējā magnētiskā lauka uzlikšanas (ZFS – zero field splitting). Uzliekot magnētisko lauku, katra spina projekcija iegūst papildus enerģiju Zēmana efekta dēļ atbilstoši sakarībai (2.4). Mazo lauku reģionā enerģijas līmeņiem ir nelineāra atkarība no lauka vērtības. Mikroviļņu starojuma kvants ar enerģiju $h\nu$ var ierosināt pārejas starp stāvokļiem, kuriem $\Delta M_S = 1$, jo fotona spins ir 1. Sagaidāmais EPR spektrs līdz ar to sastāv no 7 rezonanses līnijām.

Gd^{3+} un Eu^{2+} spektros reizēm var izšķirt HFS. Magnētiskie izotopi gadolīnijam un eiropijam apkopoti tabulā 2.1. μ_z/μ_k ir attiecīgā izotopa magnētiskais moments kodola magnetona vienībās.

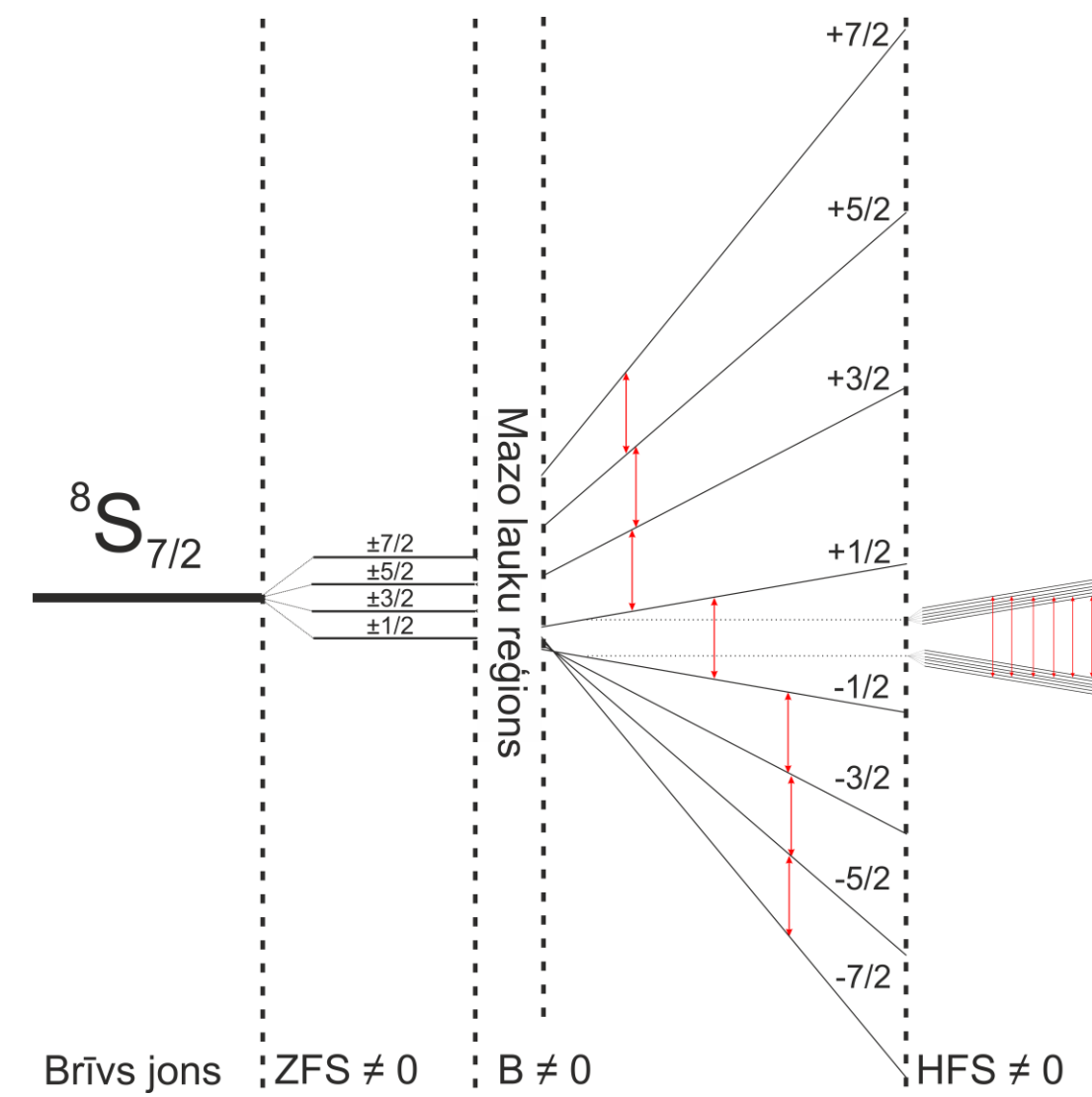
2.1. tabula. Magnētiskie gadolīnija un eiropija kodolu izotopi.

Izotops	Kodola spins I	Sastopamība, %	μ_z/μ_k
^{155}Gd	3/2	15	-0,26
^{157}Gd	3/2	16	-0,34
^{151}Eu	5/2	48	3,47
^{153}Eu	5/2	52	1,53

Gadolīnijam magnētiski ir tikai ^{155}Gd un ^{157}Gd izotopi ar kopējo sastopamību dabā 31 %. Tātad HFS sašķelšanos jūt mazāk nekā 1/3 Gd^{3+} centru. Kodolu spins $I = 3/2$ sašķel katru Zēmana līmeni 4 komponentēs, taču izotopu magnētiskie momenti ir tik mazi, ka tikai retos gadījumos EPR līnijas platums ļauj struktūru izšķirt.

Ievērojami lielāks kodola magnētiskais moments ir eiropija jonu kodoliem. ^{151}Eu un ^{153}Eu izotopi ar $I = 5/2$ veido 100 % no dabā sastopamajiem izotopiem, tāpēc visi Eu^{2+} paramagnētiskie centri ir pakļauti HFS mijiedarbībai. Magnētisko momentu attiecība nosaka, ka veidosies divu veidu Eu^{2+} centri, kuros HFS lielums atšķirsies aptuveni 3 reizes. EPR

spektru modelēšanai šādā gadījumā jāizmanto 2 signālu superpozīcija, kuros Zēmana līniju septītnieks tiek sašķelts 6 komponentu struktūrās ar divām atšķirīgām HFS parametru vērtībām. Eiropija centru HFS monokristālos parasti ir izšķirama, taču polikristāliskos paraugos notiek visu orientāciju vidējošanās un EPR spektrus veido platas līnijas.



2.8. att. $^8S_{7/2}$ pamatstāvokļa sašķelšanās ārējā magnētiskā laukā.

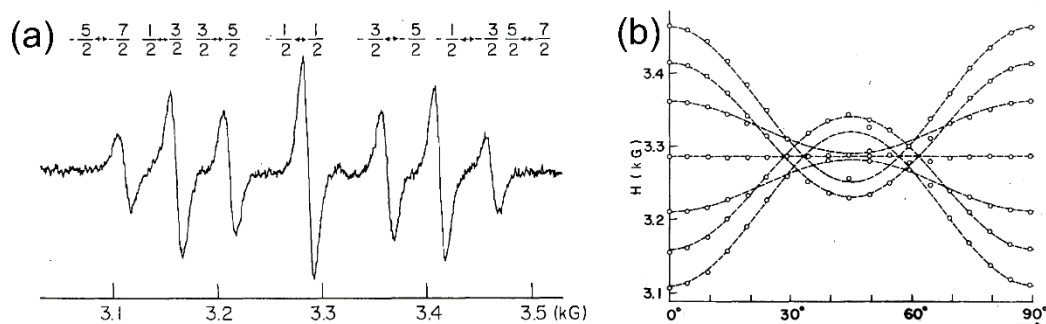
2.2.3. S-stāvokļa jonu EPR

Gd^{3+} un Eu^{2+} ieņem unikālu pozīciju starp lantanīdu sērijas elementiem, jo $4f^n$ konfigurācija ir tieši pusaizpildīta. Salīdzinājumā ar citiem retzemju elementiem šiem joniem piemīt neierasti ilgs spina-režģa relaksācijas laiks, tāpēc EPR spektru detektēšanai nav nepieciešamas šķidrā hēlija temperatūras. No retzemju elementiem Gd^{3+} un Eu^{2+} ir vienīgie, kuru EPR spektrus var uzņemt istabas temperatūrā, tāpēc literatūrā ir pieejamas apjomīgas tabulācijas par šo jonu iebūvēšanos dažādos materiālos. [7,20,21]

Pirmajā tuvinājumā $^8S_{7/2}$ jona g vērtībai būtu jābūt $g_e = 2,0023$, taču Gd^{3+} un Eu^{2+} centriem ir raksturīgi $g = 1,992$. Šis nobīdes skaidrošanai tiek izmantota gan pamatstāvokļa sajaukšanās ar ierosinātiem stāvokļiem, gan arī relativistiski u.c. efekti. [22–24]

Efektīvā spina $S = 7/2$ modelēšanai jāizmanto 2., 4. un 6. kārtas ZFS parametri. Novēroto rezonanšu diapazonu un leņķisko atkarību nosaka ZFS parametru skaitliskās vērtības un paramagnētiskā centra simetrija.

Kā piemēru var aplūkot kubiskos Gd^{3+} centrus fluorīdos. Kubiskā simetrijā ZFS pilnīgai raksturošanai pietiek ar b_4 un b_6 parametriem. Fluoroperovskitos b_4 parametrs ir ar kārtu 10^{-4} cm^{-1} [25–30], tāpēc EPR spektri ir samērā šaurā diapazonā ap 3000 G lauka vērtību (piemērs attēlā 2.9).

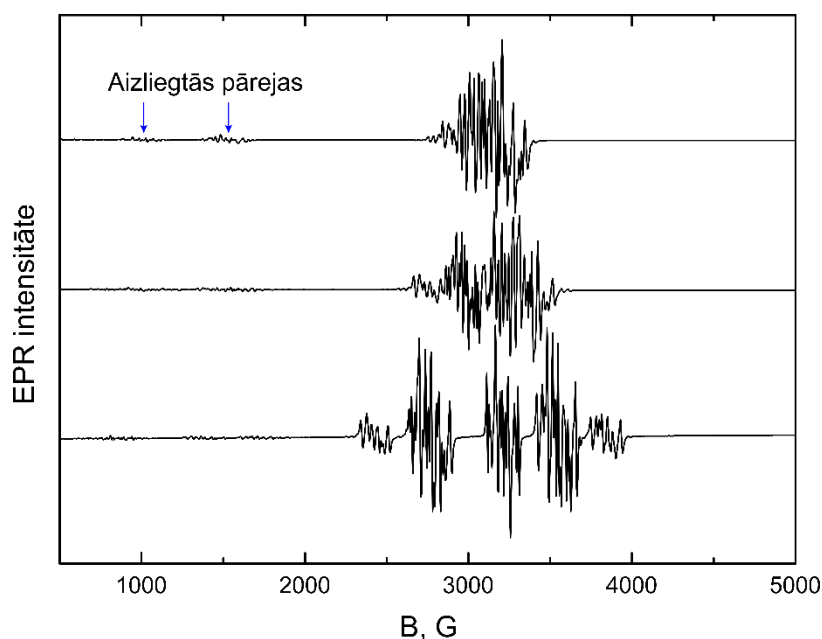


2.9. att. (a) Kubiska $KZnF_3:Gd^{3+}$ centra EPR spektrs, kad magnētiskais lauks ir $[100]$ virzienā; (b) EPR rezonašu pozīciju karte (100) plaknē. [27]

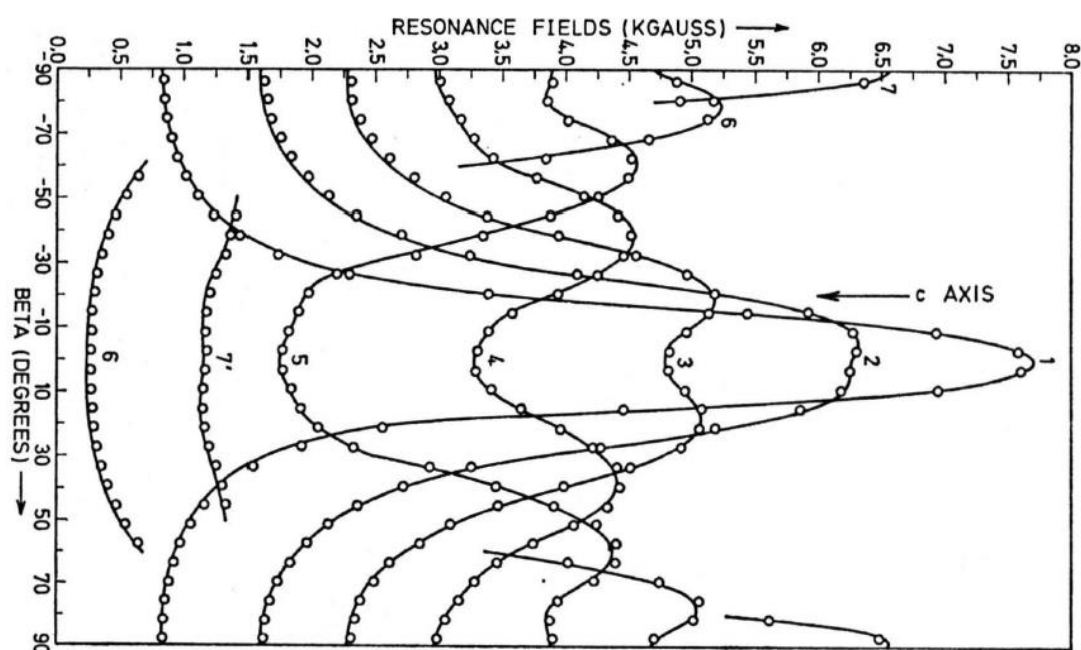
Kubiskos fluorīta tipa savienojumos MeF_2 ($Me = Ca, Ba, Sr$) b_4 ir par kārtu lielāks [31], līdz ar to sašķelšanās diapazons ir krietni plašāks. X-joslas frekvences EPR mērījumos šajā gadījumā arī var novērot t.s. aizliegtās pārejas, kad $\Delta M_S = 2$. ZFS parametru absolūto vērtību galvenokārt nosaka apkārtesošo ligandu skaits un attālums, taču, lai noteiktu parametru zīmes, parasti ir nepieciešams veikt EPR spektru mērījumus zemās temperatūrās. Trīsvērtīgajam gadolīnijam aizvietojo divvērtīgo katjonu fluorīta tipa kristālos, nepieciešams lādiņa kompensators, lai saglabātu sistēmas neitralitāti. Iepriekš minētie kubiskie centri veidojas gadījumos, kad lādiņa kompensators (parasti fluora jons) atrodas ārpus defekta pirmās koordinācijas sfēras. Tetragonālas simetrijas Gd^{3+} centri veidojas, ja lādiņa kompensators atrodas $[100]$ ass virzienā, izjaucot sākotnējo kubisko $Gd^{3+}-F_8^-$ konfigurāciju. Šo centru EPR spektros dominē b_2^0 ZFS parametrs. [32] Trigonālas simetrijas centri veidojas, kad kompensators ir novietots $[111]$ virzienā un spektru modelēšanā nozīmīgs ir ZFS parametrs b_4^3 . Fluorīta tipa savienojumos ir novēroti dažādi trigonālas simetrijas centri. [33–35]

Eu^{2+} centru EPR jāreķinās ar papildus spektru HFS, kas apgrūtina rezultātu interpretāciju. Piemēram, kubiska $CaF_2:Eu^{2+}$ centra EPR spektri dažās patvaļīgās orientācijās ir parādīti attēlā 2.10. Divvērtīgajam eiropijam aizvietojo Me^{2+} katjonus fluorīta tipa kristālos, lādiņa kompensācija nav nepieciešama, tādēļ var novērot kubiska Eu^{2+} centra EPR signālu. [36]

Zemas simetrijas kristālos S-stāvokļa jonu EPR spektru rezonanšu kartes veido sarežģītas ainas (skat. attēlu 2.11). Liela sīkstruktūras sašķelšanās zemā simetrijā nozīmē, ka rezonanšu pozīciju aprakstam būs jāņem vērā daudzi nediagonālie ZFS tenzoru elementi. [37] Problēmas spektru modelēšanā arī rada fakts, ka šādos kristālos paramagnētiskā centra asis bieži nesakrīt ar kristalogrāfiskajām asīm.

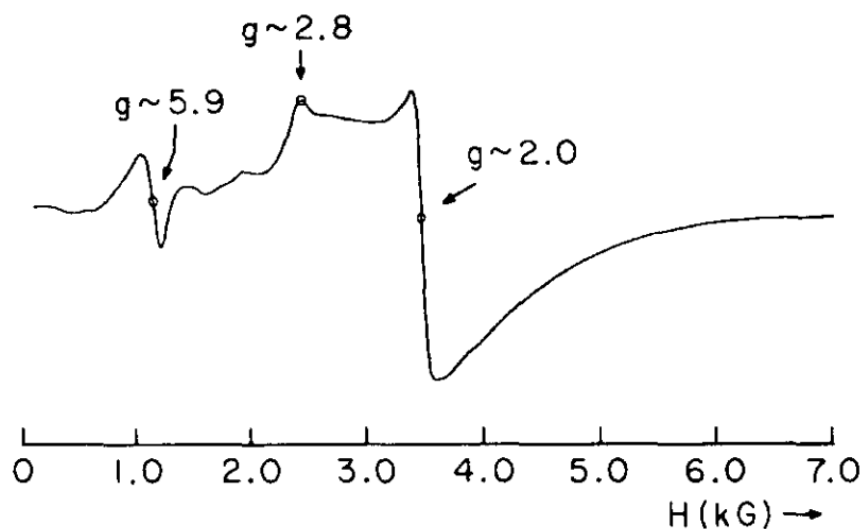


2.10. att. $\text{CaF}_2:\text{Eu}^{2+}$ centra EPR spektri patvaļīgās orientācijās monokristāliskā paraugā.



2.11. att. EPR spektru rezonansu pozīciju karte monoklīnam Gd^{3+} centram ThS_2 . [37]

Ievērojamu zinātnisko interesi ir piesaistījuši $S = 7/2$ S-stāvokļu jonu EPR pētījumi stiklos un citos amorfos materiālos. [38–52] Tipisks Gd^{3+} EPR signāls stiklā ir parādīts attēlā 2.12. Kā sagaidāms stikla struktūras nesakārtotības dēļ, EPR spektru veido ievērojami platākas līnijas. Neatkarīgi no sastāva ir novērojamas rezonanses pie g_{eff} vērtībām 6,0, 2,8 un 2,0, tādēļ Gd^{3+} un Eu^{2+} signālu stiklos sauc par U-tipa spektru (ubiquitous - visuresošs). Minētās singularitātes ir izdevies modelēt, uzdodot plašu sadalījumu otrās kārtas ZFS parametru b_2^0 un b_2^2 vērtībām. [51,52] Jāpiebilst, ka stiklu keramiku sistēmu kristāliskās fāzes pētījumi ar Gd^{3+} un Eu^{2+} paramagnētiskām zondēm literatūrā ir maz aprakstīti.



2.12. att. Tipisks Gd^{3+} EPR signāls stiklā. [51]

S-stāvokļa joni ir ne tikai piemērotas paramagnētiskās zondes lokālās struktūras pētīšanai ap aktivatoriem cietvielās, tos var pielietot arī citās nozarēs, piemēram, nanoizmēru attālumu mērīšanai bioloģiskās molekulās [53] vai arī medicīnā kā kontrastvielu magnētiskās rezonanses tomogrāfijas izmeklējumam [54].

3. METODIKA

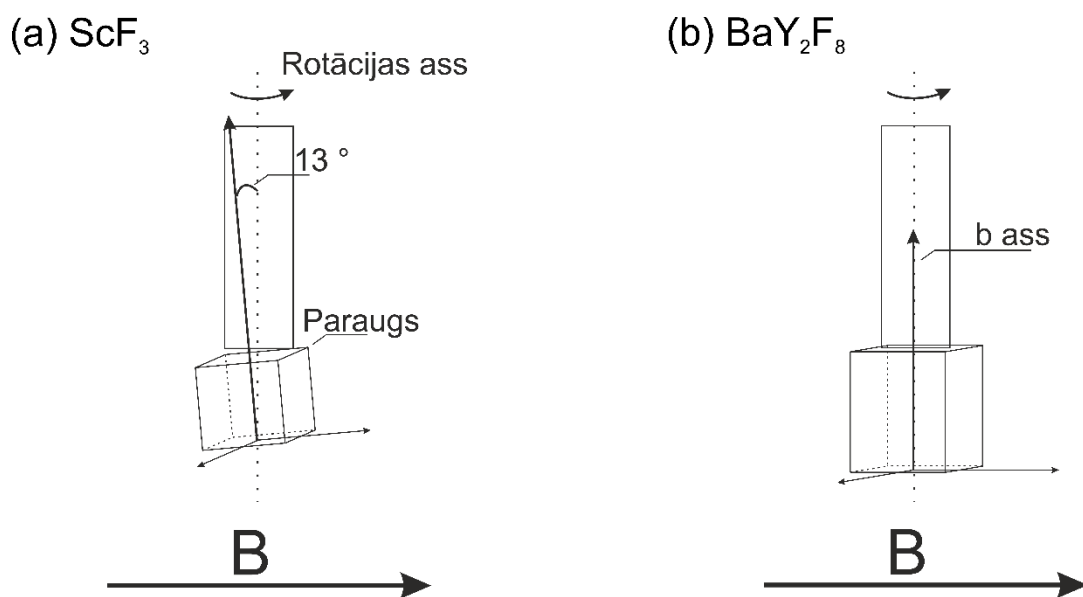
3.1. Pētāmie paraugi

3.1.1. Monokristāli

Darbā pētīts ir neaktivēts ScF_3 monokristāls, kas audzēts Krievijā (V. N. Voronov, L. Kirensky Institute of Physics, Krasnoyarsk). Parauga orientēšana veikta EPR spektrometrā pēc Gd^{3+} centra spektru leņķiskajām atkarībām. Kristāla orientācija parādīta attēlā 3.1.a – viena no kristalogrāfiskajām asīm ir 13° orientācijā pret paraugtura asi.

Neaktivētais BaY_2F_8 monokristāls audzēts Brazīlijā (S. Baldochi, Nuclear and Energy Research Institute, University of Sao Paulo), izmantojot zonu kausēšanas metodi. Paraugs orientēts galvenās kristalogrāfiskās b ass virzienā (skat. att. 3.1.b) ar rentgenstaru difrakcijas metodēm.

Darbā pētītajiem monokristāliem veikta piejaukumu elementu analīze ar rentgenstaru fluorescences un optiskās spektroskopijas metodēm.



3.1. att. (a) ScF_3 un (b) BaY_2F_8 monokristālu orientācija EPR spektru leņķisko atkarību uzņemšanas laikā.

3.1.2. Stikli un stiklu keramikas

Darbā pētīti aluminosilikātu oksifluorīdu stikli un stiklu keramikas ar gadolīnija un eiropija aktivatoriem. Stikla izgatavošanai tika rūpīgi saskvērti un samaisīti 8 g augstas tīrības komerciālu izejvielu pulveri attiecībās, kas norādītas tabulā 3.1. Izejvielas tika kausētas 1450°C 45 min Al_2O_3 tīģelī, izmantojot Carbolite HTF 18/8 krāsni. Pēc izņemšanas no krāsns kausējums tika strauji atdzesēts, to izlejot nerūsējošā tērauda veidnē un nospiežot ar vēl vienu tērauda veidni. Visos gadījumos rezultātā tika iegūts bezkrāsains un caurspīdīgs stikls.

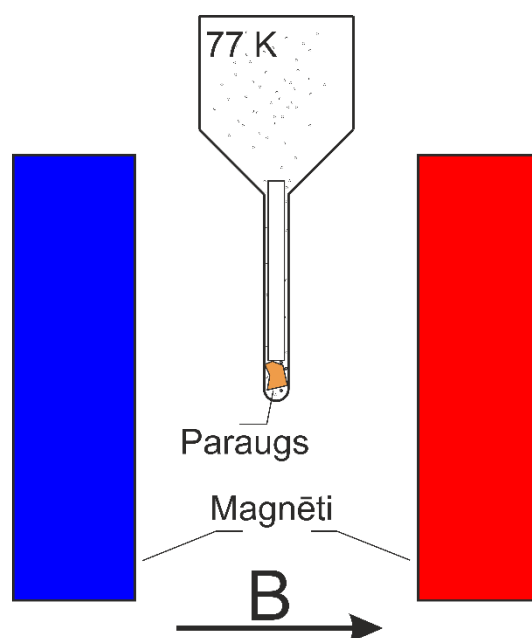
Iegūtajiem paraugiem tika veikti diferenciālās termiskās analīzes mērījumi, lai noteiktu dažādu fāžu kristalizēšanās temperatūras.

3.1. tabula. Darbā lieto oksifluorīdu stiklu sākotnējo izejvielu maisījumi

Apzīmējums	Izejvielas (mol %)
N_Gd	63SiO ₂ -7Al ₂ O ₃ -16Na ₂ CO ₃ -9NaF-5LaF ₃ -0,1GdF ₃
C_Gd	46SiO ₂ -20Al ₂ O ₃ -8CaCO ₃ -26CaF ₂ -0,1Gd ₂ O ₃
B_Gd	40SiO ₂ -25Al ₂ O ₃ -15Na ₂ CO ₃ -20BaF ₂ -0,1GdF ₃
S_Gd	40SiO ₂ -25Al ₂ O ₃ -15Na ₂ CO ₃ -20SrF ₂ -0,1GdF ₃
S1_Eu	40SiO ₂ -25Al ₂ O ₃ -15Na ₂ CO ₃ -19SrF ₂ -1EuF ₃
S2_Eu	50SiO ₂ -20Al ₂ O ₃ -10NaF-19SrF ₂ -1EuF ₃

Stiklu keramikas iegūtas ar karsēšanas metodi, paraugu ievietojot krāsnī pie konkrētās temperatūras un karsējot to 1 h. Paraugu nosaukumi šajā darbā ietver gan sastāva saīsinājumu, gan arī termiskās apstrādes apstākļus. Piemēram, N_Gd_PG ir N_Gd sastāva sākotnējais stikls (PG – precursor glass), bet ar N_Gd_600 jāsaprot stikla keramika, kas iegūta, karsējot N_Gd_PG paraugu 600 °C 1 h.

Paraugu kristāliskās fāzes ir noteiktas ar rentgenstaru difrakcijas mērījumiem. Paraugu vizualizēšanai tiešā veidā un kristālītu izmēru sadalījuma homogenitātes novērtēšanai izmantoti transmisijas elektronu mikroskopijas mērījumi. Optiskās īpašības stiklu un stiklu keramiku paraugiem raksturotas ar absorbcijas, caurlaidības, kā arī fotoluminiscences mērījumu metodēm. EPR mērījumi paraugiem veikti 77 K, ievietojot pētāmo paraugu djuārā ar šķidro slāpekli un nospiežot to ar stikla nūjiņu, lai novērstu parauga svārstības mērījumu laikā (parādīts attēlā 3.2).



3.2. att. Stikla keramiku paraugu novietojums EPR spektru uzņemšanas laikā.

3.2. Darbā izmantotās metodes

3.2.1. Elektronu paramagnētiskā rezonanse

EPR mērījumi veikti ar RE 13-06 EPR spektrometru. Spektrometra magnēti eksperimentos nodrošina magnētiskā lauka izvērsi 350 – 5800 G intervālā. X-joslas mikroviļņu starojuma ģenerēšanai izmantota klistrona lampa ar $f \approx 9,1$ GHz. Starojuma frekvence mērījumu laikā tika kontrolēta ar 0,001 GHz precizitāti. Magnētiskā lauka kalibrēšana veikta ar DPPH etalonu ar $g = 2,004 \pm 0,001$. Mērījumi tika veikti istabas (≈ 295 K) un šķidrā slāpekļa vārīšanās (77 K) temperatūrās, ievietojot paraugu djuārā un nepieciešamības gadījumā to iegremdējot šķidrā slāpekļī.

EPR spektru modelēšanai izmantotas EasySpin [16] un Visual EPR [17] datorprogrammas. EasySpin ir Matlab vidē bāzēta brīvpiekļuves programmatūra, kas īpaši piemērota dažādu magnētisko rezonansu metožu spektru modelēšanai. Šajā darbā ar to pamatā veikta stikla keramiku haotiski orientēto kristālisko fāžu EPR spektru modelēšana. Monokristālu EPR spektru rezonansu leņķiskās atkarības parametrizētas ar Visual EPR. Pie korekta defekta modeļa un spina-Hamiltoniāna izvēles programma ar mazāko kvadrātu metodēm variē parametrus un pietuvina aprēķinu līknes eksperimentāli novērotajām rezonansēm.

3.2.2. Rentgenfluorescence

Pieļaukuma elementu noteikšanai monokristāliskajos paraugos izmantoti rentgenstaru fluorescences (XRF – X-ray fluorescence) spektru mērījumi ar EDAX/Ametek Eagle III mikroanalizatoru. Paraugu fluorescence tika ierosināta ar rentgenstarojumu no rodija lampas, staru fokusēšanai izmantojot multikapilāru lēcu ar efektīvo diametru 50 μm .

Krītošais rentgenstarojums izsit parauga atomu iekšējās čaulas elektronus. Ārējās čaulas elektroni aizpilda vakances iekšējās orbitālēs un enerģijas starpība starp līmeņiem tiek izstarota fotonu veidā (raksturīgais rentgenstarojums). Tā kā katram elementam ir unikāls elektronu orbitāļu novietojums, XRF spektru maksimumu pozīcijas ļauj precīzi noteikt sastāvā esošos pieļaukumus koncentrācijās pat līdz 100 ppm.

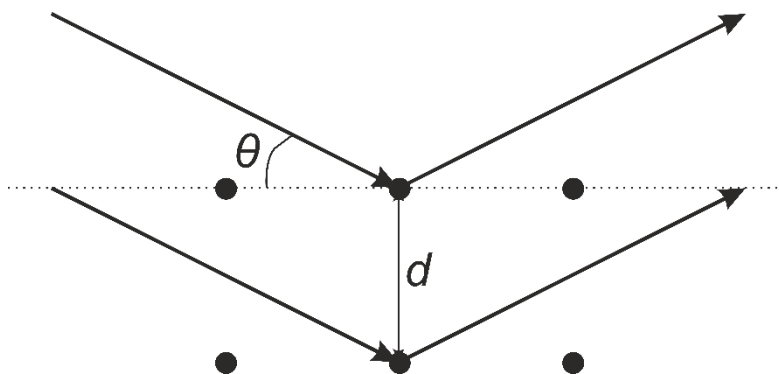
3.2.3. Rentgenstaru difrakcija

BaY_2F_8 monokristāla orientēšanai un kristālisko fāžu pētījumiem stikla keramikās izmantots PANalytical X'Pert Pro difraktometrs ar vara anodu ($\text{Cu K}\alpha$), kas darbojas pie 45 kV un 40 mA. Kristālisko fāžu identificēšanai izmantota datubāze Crystallography Open Database. [55–57] Dažādo struktūru vizualizēšana veikta ar VESTA programmatūru. [58,59] Kristālītu izmēru novērtēšanai izmantota Ritvelda metode, kas ņem vērā difrakcijas maksimumu pusplatumus, kā arī mērījumu instrumentālos apstākļus.

Rentgenstaru difrakcijas (XRD – X-ray diffraction) metodes pamatā ir interferences fenomens no oscilējošiem elektroniem periodiskā struktūrā. Kad rentgenstarojum ar viļņa garumu λ krīt uz režģi ar konstanti d , veidojot leņķi θ , noteiktos virzienos izpildās konstruktīvās interferences nosacījums:

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (3.1)$$

kur n – vesels skaitlis. Brega likums (3.1) ir ilustrēts attēlā 3.3. Pulveru XRD spektros veidojas raksturīgas difrakcijas ainas – rentgenstarojuma intensitāte atkarībā no leņķa 2θ , kas atkarīgas no kristāliskās vielas režģa simetrijas un parametriem. BaY₂F₈ kristāla orientēšanai paraugs tika rotēts iekārtā, kamēr pie datubāzē tabulētās 2θ vērtības, ko dod kristāla ac plakne, tika novērots maksimums.



3.3. att. Brega likuma (3.1) ilustrācija.

3.2.4. Transmisijas elektronu mikroskopija

Stikla keramiku transmisijas elektronu mikroskopijas (TEM) bilžu uzņemšanai izmantots Tecnai G2 F20 mikroskops pie 200 kV darbības sprieguma. Paraugu sagatavošana veikta pēc metodikas, kas aprakstīta [60,61].

TEM ir mikroskopijas tehnika, kurā elektronu kūlis, izejot cauri paraugam, veido tā attēlu. Krītošie elektroni atšķirīgi mijiedarbojas ar stikla keramiku amorfo un kristālisko fāzi, kas ļauj izšķirt nanoizmēra kristālus un to sadalījumu stikla matricā.

3.2.5. Diferenciālā termiskā analīze

Diferenciālās termiskās analīzes (DTA – differential thermal analysis) mērījumi veikti ar Shimadzu DTG-60 termogravimetrisko analizatoru. DTA līkņu uzņemšanai sākotnējie stikli tika saberzti homogēnā pulverī un sasvērti vienādā daudzumā ar atskaitei pulveri Al₂O₃. Mērījumi tika veikti ar 10 °C/min lielu karsēšanas ātrumu.

DTA mērījumos pētāmais un atskaitei paraugs tiek sildīts ar mērķi noskaidrot temperatūras, pie kurām interesējošajā paraugā notiek fāzu pārejas, kristalizācijas vai kušanas procesi. Atskaitei paraugs, protams, tiek izvēlēts tā, lai apskatītajā temperatūru diapazonā tas būtu stabils. Stiklu keramiku īpašību pētījumos galvenokārt interesē sākotnējā parauga stiklošanās temperatūra un temperatūras, pie kurām notiek dažādo fāžu kristalizēšanās stikla matricā.

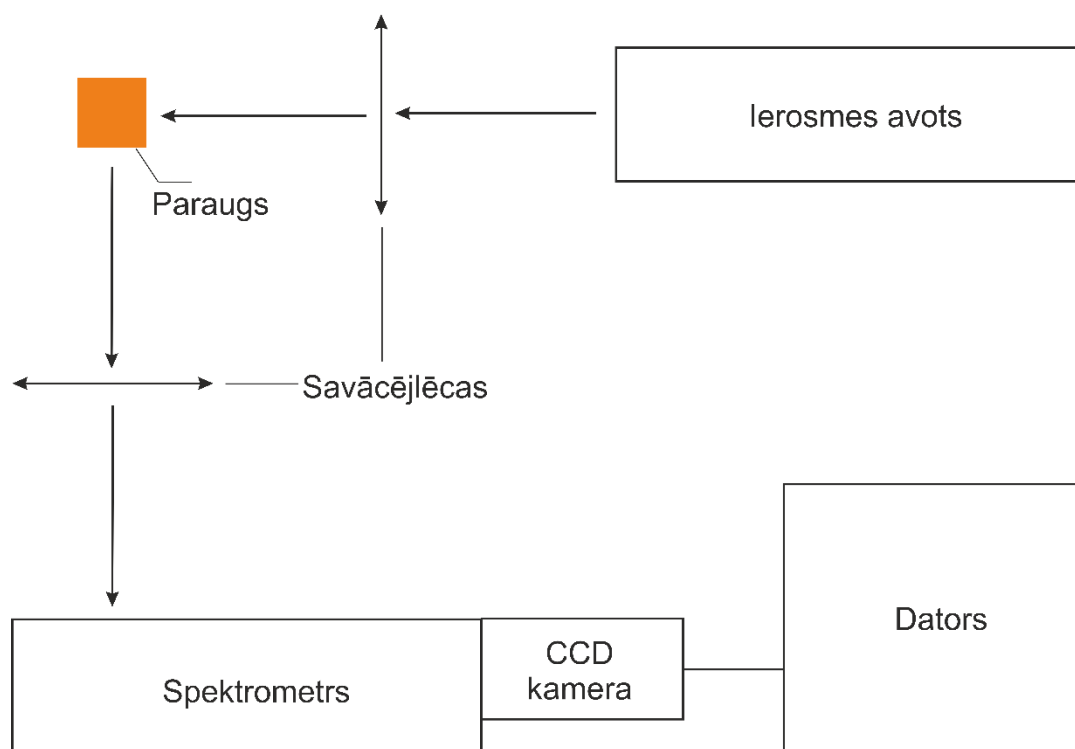
3.2.6. Absorbciija un caurlaidība

Stiklu keramiku absorbcijas spektri mērīti ar Analytik Jena SPECORD-210 UV-VIS spektrofotometru.

Ar caurlaidību saprot pētāmās vielas efektivitāti pārraidīt uz tās krītošā elektromagnētiskā starojuma enerģiju. Stikla keramiku causpīdību ietekmē gan kristalītu izmēri, gan tajās ievadīto aktivatoru absorbcijas joslas. Praktiskiem pielietojumiem vēlamas ir caurspīdīgas stiklu keramikas.

3.2.7. Fotoluminiscence

Fotoluminiscences pētījumiem izmantots Andor Technology spektrometrs SR-303i-B ar Andor CCD kameru DU-401-BV. Kā ierosmes avoti izmantoti ksenona lampa Hamamatsu C2577 un pārskaņojams impulsu lāzers Ekspla NT342/3UV. Attēlā 3.4 parādīts fotoluminiscences eksperimentu shematiskais attēlojums.



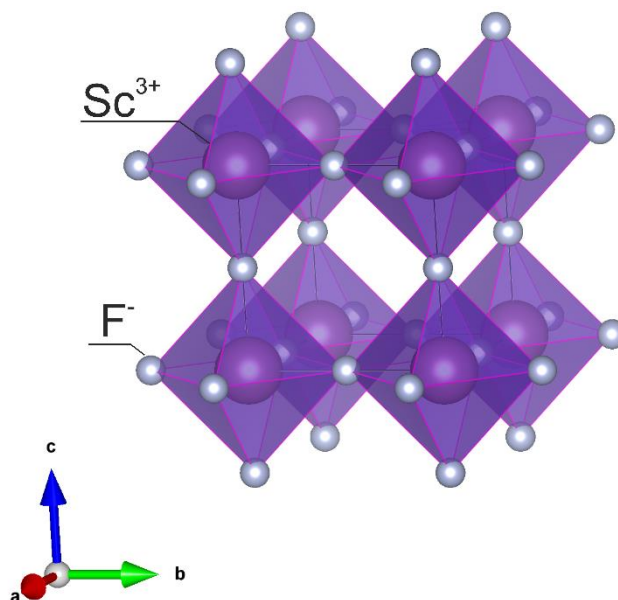
3.4. att. Fotoluminiscences mērījumu eksperimentālā shēma.

4. REZULTĀTI

4.1. Skandija fluorīds

4.1.1. Ievads

Skandija trifluorīds (ScF_3) ir kubiskas perovskita ABX_3 struktūras fluorīds, kur A pozīcija ir vakanta. Atšķirībā no daudziem citiem metālu fluorīdiem MF_3 , kuriem istabas temperatūrā ir romboedriskā struktūra, šim kristālam normālā spiedienā ir kubiska Pm-3m struktūra. Attēlā 4.1 parādīta kubiskā ScF_3 struktūra – katrs Sc^{3+} jons koordinējas ar sešiem F^- joniem vienādos attālumos. Pie paaugstinātiem spiedieniem var novērot pāreju uz romboedrisko R-3c fāzi. [62–64]



4.1. att. Kubiskā ScF_3 struktūra.

Atšķirībā no citiem šīs klases materiāliem, ScF_3 piemīt negatīvs termiskās izplešanās (NTE – negative thermal expansion) koeficients – tātad, paaugstinot temperatūru, novēro nevis režģa konstantes palielināšanos, bet gan tās samazināšanos. [65] Vienkāršās kubiskās struktūras NTE efekts ir izteikts pat istabas temperatūrā, tāpēc ScF_3 ir labs modeļmateriāls, kura pētījumos ir iesaistījušās daudzas eksperimentatoru un teorētiķu grupas. [66–72]

Termisko izplešanos ir iespējams kontrolēt, veidojot cietos šķīdumus, kur daļu Sc^{3+} jonus aizvieto Y^{3+} vai Ti^{3+} , taču tas var veicināt kubisko $\rightarrow$ romboedrisko fāzu pāreju. [73,74] Nesenā pētījumā izdevies panākt nulles termiskās izplešanās koeficientu kubiskā $(\text{Sc}_{0,85}\text{Ga}_{0,05}\text{Fe}_{0,10})\text{F}_3$ savienojumā, kas varētu būt perspektīvs materiāls praktiskiem pielietojumiem. [75]

Katjonu vakances ScF_3 struktūrā sekmē dažādu piejaukumu jonu iebūvēšanos režģī. EPR leņķisko atkarību pētījumi liecina, ka paramagnētisko gallija un dzelzs jonu iebūvēšanās gadījumā notiek lokālās simetrijas pazemināšanās. Gallija defektu centrus var aprakstīt ar

divām perpendikulāri vērstām $S = 3/2$ sistēmām ar $g = 1,998$. Ar dzelzi aktivētos paraugos var novērot katras līnijas SHFS sašķelšanos 7 komponentēs mijiedarbībā ar sešiem apkārtesošajiem fluoru kodolu spiniem. [76]

S-stāvokļa jonu (Mn^{2+} , Gd^{3+}) iebūvēšanās gadījumā EPR spektros novērots, ka tie izomorfi aizstāj Sc^{3+} jonus, saglabājot lokālās apkārtnes kubisko simetriju. [77] Mn^{2+} centra ($S = 5/2$) EPR spektrus veido sešas grūti atšifrējamas līniju grupas ar $g = 2,00138$. Gd^{3+} ($S = 7/2$) iebūvēšanās gadījumā var novērot raksturīgu ZFS līniju septītnieku ar $g = 1,992$ mazā magnētiskā lauka diapazonā līdzīgi citiem kubiskiem fluoroperovskitiem. [25–30] Vēlākā pētījumā [29] norādīts, ka SH parametru vērtības [77] ir noteiktas nekorekti.

Šī pētījuma mērķis ir precīzi noteikt ZFS parametru vērtības pie dažādām temperatūrām, lai spriestu par kristāla NTE koeficienta ietekmi uz Gd^{3+} lokālās struktūras parametriem.

4.1.2. Eksperimentālie rezultāti

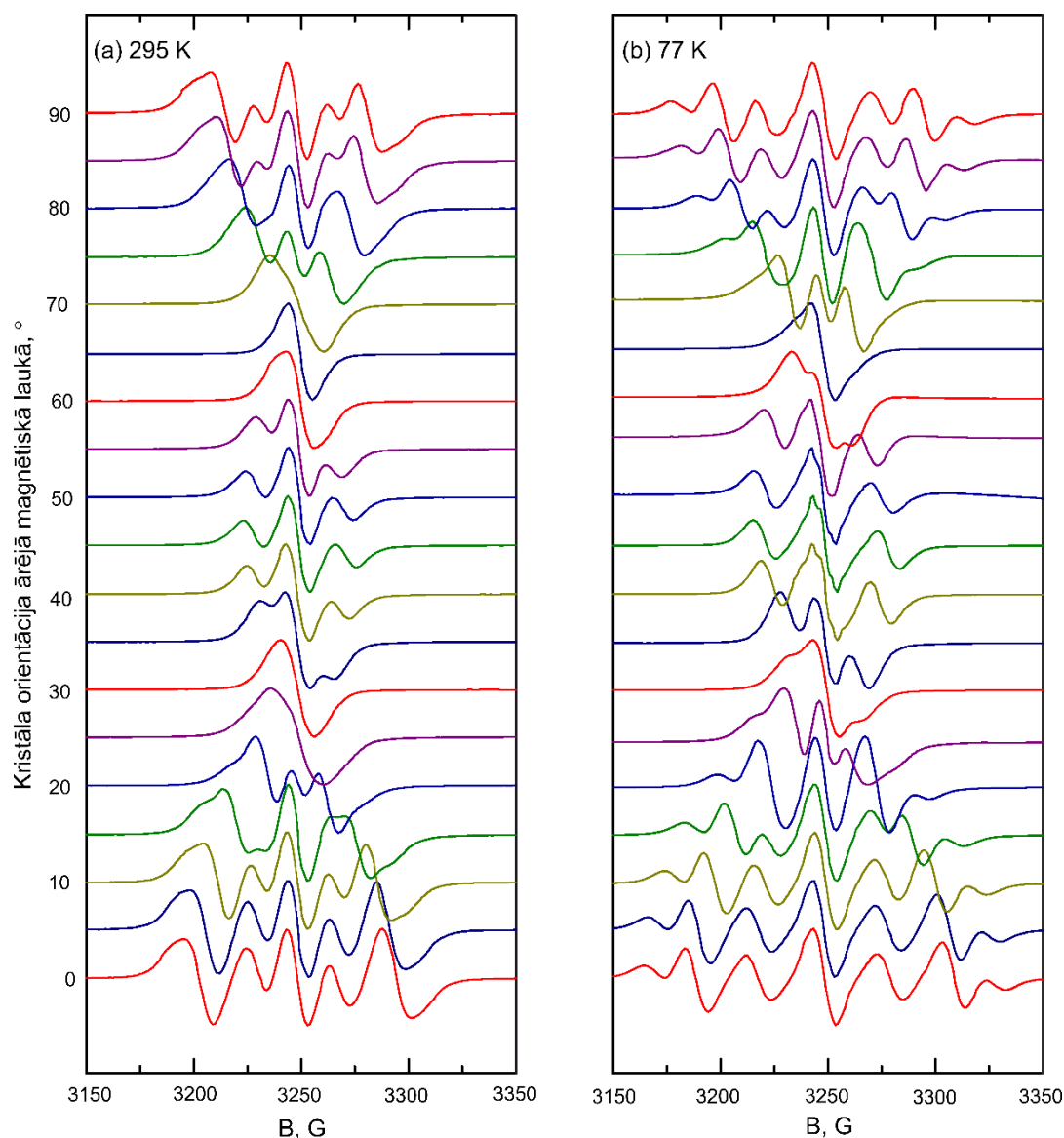
Darbā pētītajam ScF_3 paraugam elementu analīze ar XRF un optiskās spektroskopijas metodēm pieļāva neuzrādīt.

EPR spektru mērījumos 77 K detektēts līniju septītnieks, kuram tika uzņemtas EPR spektru leņķiskās atkarības istabas temperatūrā un 77 K. Rezultāti ir parādīti attēlā 4.2. EPR spektri uzņemti ar 5° monokristāla pagriešanas soli 270° diapazonā. Kā 0° orientācija ir izvēlēts spektrs ar sašķelšanos visplašākajā magnētiskā lauka diapazonā. Pēc 90° pagriešanas novērotais spektrs ir nedaudz šaurākā diapazonā. Spektru modelēšanā no tā tika noteikta 13° kristāla ass novirze no rotācijas ass, kas parādīta attēlā 3.1.a. Spektriem ir simetrija ap 45° pozīciju, kas liecina, ka paramagnētiskais centrs saglabā kristāla kubisko simetriju. Mērījumos istabas temperatūrā 0° orientācijā līnijas platums neļauj izšķirt spektra ārējās līnijas.

Līdzības starp uzņemtajiem ScF_3 EPR spektriem un $KZnF_3:Gd^{3+}$ EPR datiem [27], kas tika parādīti literatūras apskata attēlā 2.9, ir nenoliedzamas. Pirmkārt, 2.9.a attēla spektra līniju skaits, novietojums un savstarpējās intensitātes labi atbilst attēla 4.2.b 0° orientācijas spektram. Otrkārt, rezonanšu pozīciju leņķiskā atkarība ir ļoti līdzīga. Uz šo novērojumu pamata var diezgan droši apgalvot, ka novērotais signāls atbilst kubiskam $ScF_3:Gd^{3+}$ centram.

Centrālās līnijas pozīcija nav atkarīga no parauga orientācijas, kas liecina par Gd^{3+} centra izotropu g vērtību. Pārējo līniju leņķisko atkarību kubiskos fluoroperovskitos nosaka ZFS mijiedarbības parametru vērtības. [25–30] Neskatoties uz NTE koeficientu ScF_3 , sašķelšanās diapazons, līdz ar to arī SH ZFS parametru vērtības, ir lielākas 77 K.

Papildus mijiedarbības, piemēram, spektru HFS ar gadolīnija kodolu spiniem $I = 3/2$ vai SHFS ar sešiem apkārtesošajiem fluoru kodolu spiniem $I = 1/2$, līniju platums neļauj izšķirt.



4.2. att. EPR spektru leņķiskās atkarības ScF_3 (a) 295 K; (b) 77 K.

4.1.3. Datormodelēšanas rezultāti

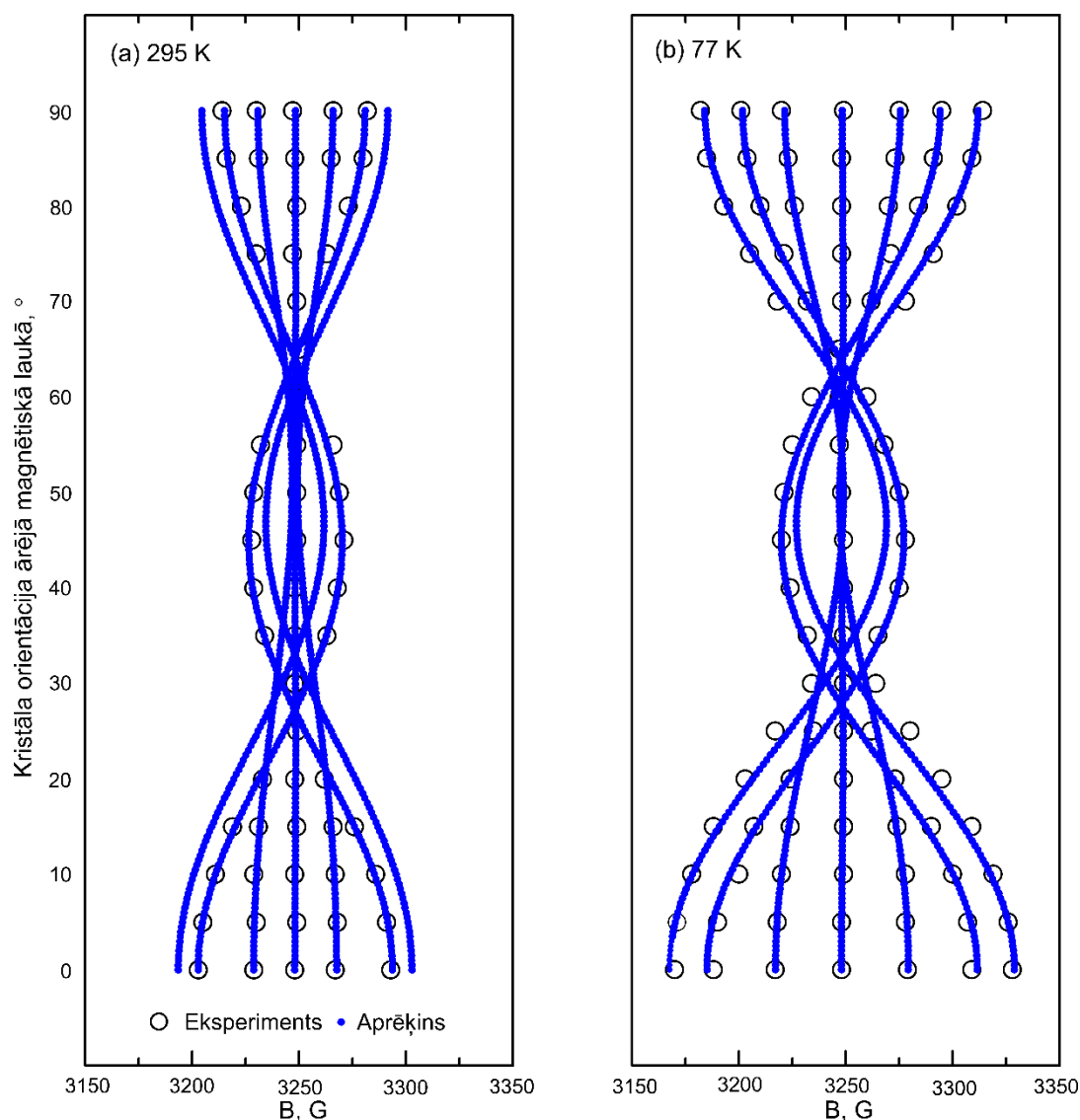
EPR spektru modelēšanai izmantota efektīvā spina $S = 7/2$ sistēma kubiskā kristāliskā lauka simetrijā. SH kubiskam ZFS ir:

$$\hat{H} = \hat{H}_{EZ} + \hat{H}_{ZFS} = g\mu_B\hat{S}\vec{B} + \frac{b_4}{60}(\hat{O}_4^0 + 5\hat{O}_4^4) + \frac{b_6}{1260}(\hat{O}_6^0 - 21\hat{O}_6^4) \quad (4.1)$$

Variējamie parametri modelēšanā ir spektroskopiskās sašķelšanās faktors g un kubiskie ZFS ceturtās un sestās kārtas parametri b_4 un b_6 . Labākās sakritības aprēķinu līknes ar eksperimentālajām rezonanšu pozīcijām ir parādītas attēlā 4.3. Noteiktās parametru vērtības ir $g = 1,992 \pm 0,001$ un:

- $b_4 = (-2,73 \pm 0,02) \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ un $b_6 = (0,67 \pm 0,01) \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ (295 K);
- $b_4 = (-3,96 \pm 0,02) \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ un $b_6 = (0,78 \pm 0,01) \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ (77 K).

Vidējā eksperimentālo rezonanšu novirze no aprēķinu līknēm ir 1,2 G 295 K un 2,5 G 77 K. ZFS parametru zīmes pieņemtas no pētījumiem līdzīgos materiālos. [25–30]



4.3. att. EPR spektru rezonanšu kartes un aprēķinu liknes ScF_3 (a) 295 K; (b) 77 K.

4.1. tabula. ScF_3 noteikto SH parametru vērtību salīdzinājums ar literatūru.

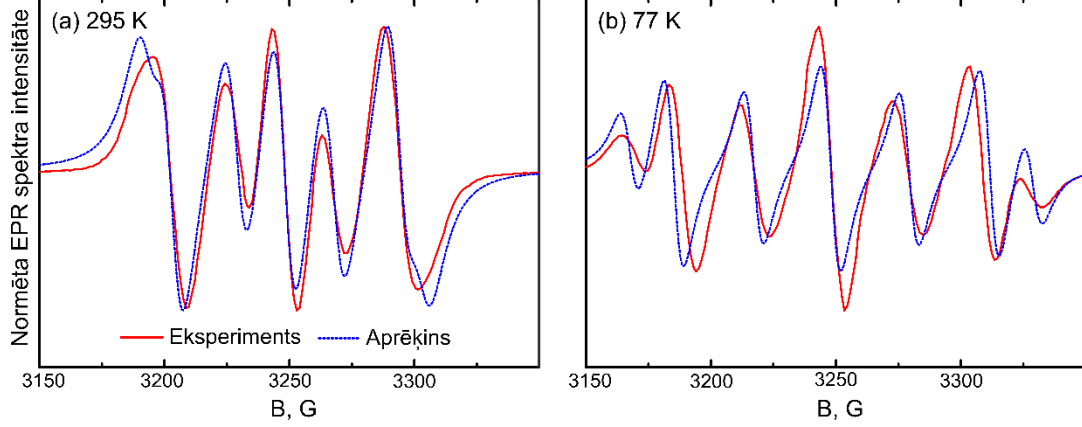
Kristāls	$R, \text{\AA}$ [65,78]	g	295 K		77 K	
			$ b_4 $	$ b_6 $	$ b_4 $	$ b_6 $
ScF_3 , šeit	2,007	1,9920	2,73	0,67	3,96	0,78
ScF_3 [77]		1,9919	4,70	1,70	3,90	0,80
RbCdF_3^a [29]	2,199	1,9920	4,44	0,82		
RbCaF_3^a [29]	2,226	1,9920	4,92	0,83		
CsCdF_3 [29]	2,235	1,9920	4,82	0,86	5,99	0,92
CsCaF_3 [29]	2,262	1,9920	5,49	0,89	6,74	0,97

^a77 K atrodas D_{4h}^{18} fāzē, tāpēc ZFS parametri nav parādīti.

Kubiska Gd^{3+} modeļa (4.1) gadījumā SH parametrus var noteikt neatkarīgi vienu no otra, jo g nosaka leņķisko atkarību simetrijas punkta novietojumu magnētiskā lauka skalā, ZFS parametrs b_4 pamatā ir atbildīgs par spektra platumu 0° orientācijā, bet 6. kārtas parametrs b_6 galvenokārt nosaka spektra platumu 45° orientācijā. Tabulā 4.1 noteiktās SH parametru vērtības salīdzinātas ar Gd^{3+} centriem citos kubiskos fluoroperoovskitos. Pirmkārt,

pētījumā [77] ZFS parametri pie noteiktajām temperatūrām visticamāk sajaukti vietām, jo no attēla 4.3 ir acīmredzams, ka 77 K sašķelšanās diapazons ir lielāks. Otrkārt, ir vērojama tendence, ka pie lielākām kristāla režģa konstantēm R ZFS parametru vērtības ir arī lielākas. Šī tendence tiks sīkāk aplūkota nākošajā sadaļā.

Izmantojot noteiktās SH parametru vērtības, attēlā 4.4 veikta spektru modelēšana, kad $B \parallel [100]$. Līnijas platumi 18 G (295 K) un 14 G (77 K) tika izvēlēti, lai panāktu labāku sakritību ar eksperimentālajiem EPR spektriem.



4.4. att. Eksperimentālo spektru modelēšana, kad $B \parallel [100]$ ScF_3 (a) 295 K; (b) 77 K.

4.1.4. Superpozīcijas modeļa analīze

Gd^{3+} ZFS parametru pusempīriskam aprēķinam dažādos kristālos plaši tiek lietots superpozīcijas modelis (SM). [25,28,29,79–82] SM aprēķinos kristālisko lauku paramagnētiskā jona pozīcijā izsaka kā superpozīciju no apkārtesošo jonu radītajiem kristāliskajiem laukiem. Fizikālais pamats šādam modelim ir aplūkot jonus kā punkteivda lādiņus, kuru radītais lauks kādā telpas pozīcijā ir visu elektrostatisko ieguldījumu superpozīcija. [83]

Aprēķinu veikšanai ar SM nepieciešama informācija par paramagnētiskā centra ģeometriju, kā arī mijiedarbībām ar ligandiem pirmajā koordinācijas sfērā. EPR mērījumos noteiktos ZFS parametrus var izteikt, izvēloties empīriskus parametrus $\bar{b}_k$ un t_k pret kādu atskaites attālumu R_0 :

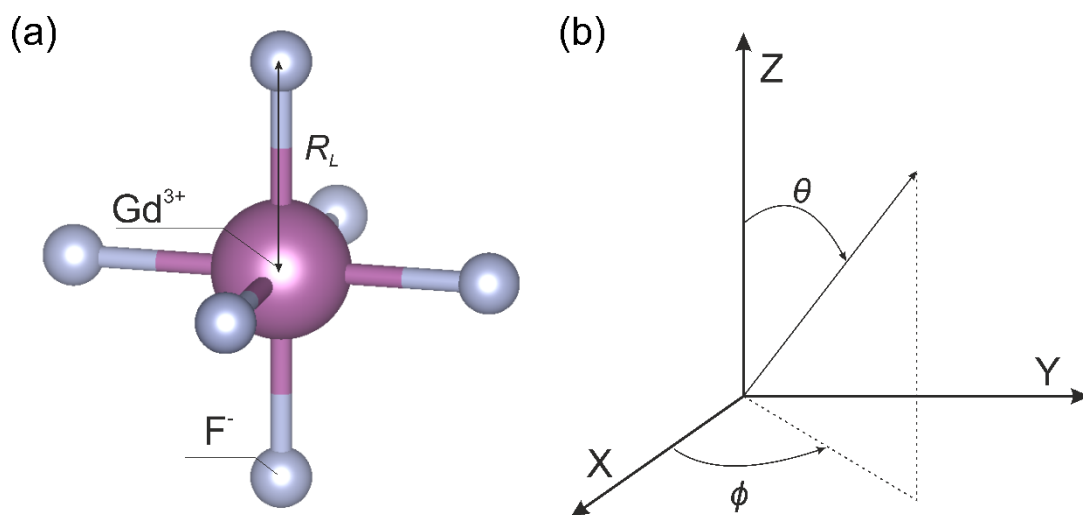
$$b_k^q = \sum_L \bar{b}_k(R_0) \left(\frac{R_0}{R_L} \right)^{t_k} G_k^q(\theta_L, \phi_L) \quad (4.2)$$

R_L ir pētāmā paramagnētiskā jona-liganda attālums, bet G_k^q – sfēriskās funkcijas. $S = 7/2$ kubisko ZFS parametru aprēķinam nepieciešamas ir:

$$G_4^0 = \frac{1}{8} (35 \cos^4 \theta - 30 \cos^2 \theta + 3) \quad (4.3)$$

$$G_6^0 = \frac{1}{16} (231 \cos^6 \theta - 315 \cos^4 \theta + 105 \cos^2 \theta - 5) \quad (4.4)$$

ScF_3 pirmā koordinācijas sfēra, kā arī polārie leņķi θ un ϕ ir vizualizēti attēlā 4.5.



4.5. att. (a) Gd^{3+} centra pirmā koordinācijas sfēra ScF_3 ; (b) polāro leņķu ilustrācija.

Līdzšinējie pētījumi parāda, ka $\bar{b}_4$ SM parametru pamatā nosaka paramagnētiskā centra koordinācija. Seškārt koordinētam Gd^{3+} jonam fluorīdos piedāvātās empīrisko parametru vērtības atskaites attālumam $R_0 = 2,227 \text{ \AA}$ ir $\bar{b}_4 = -1,4 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ un $t_4 = -8$. [28] Šajā darbā kā atskaites attālums tiek izvēlēts Gd^{3+} un F^- jonu rādiusu summa $R_0 = R_{\text{Gd}^{3+}} + R_{\text{F}^-} = 2,268 \text{ \AA}$. [84] Tālāk, no tabulas 4.1 ņemot R_L vērtības un ZFS parametrus istabas temperatūrā RbCdF_3 , RbCaF_3 , CsCaF_3 un CsCdF_3 un izmantojot izteiksmes (4.2), (4.3) un (4.4), tiek noteiktas empīrisku parametru vērtības:

- $\bar{b}_4 = -1,6 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$; $t_4 = -7 \pm 1$;
- $\bar{b}_6 = 1,2 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$; $t_6 = -3 \pm 1$.

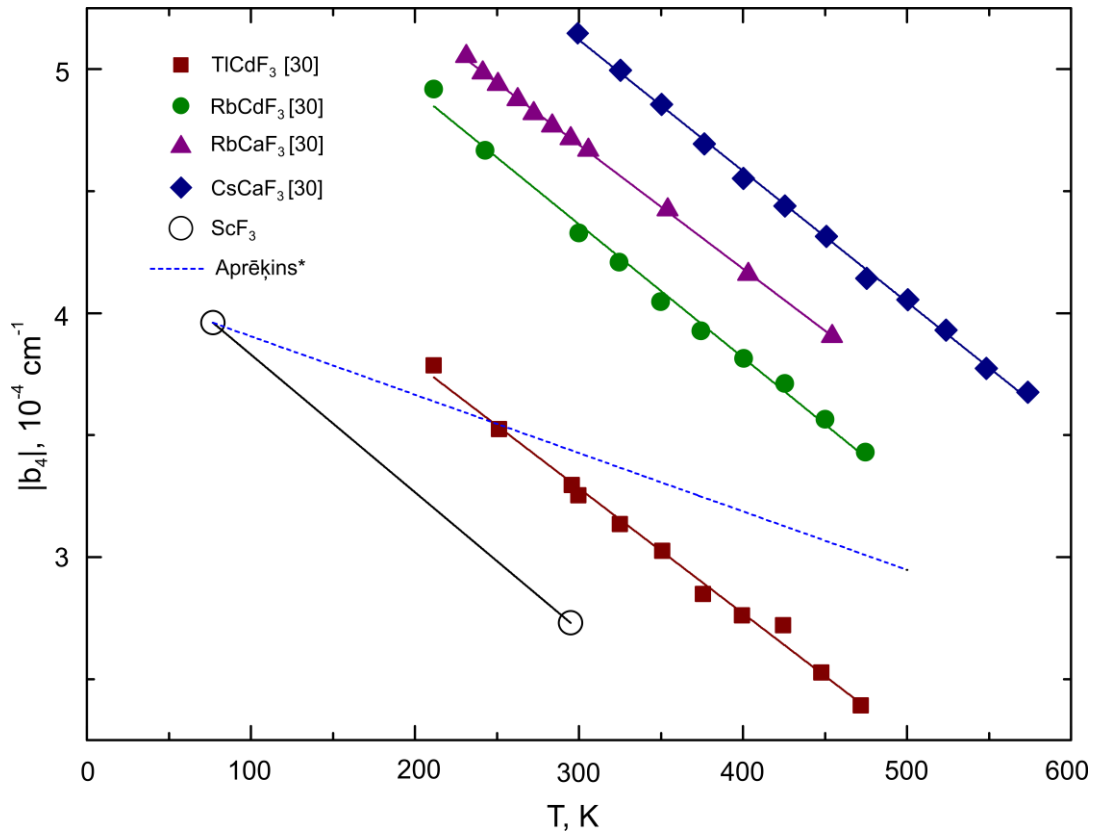
Ceturtās kārtas parametru vērtības samērā labi saskan ar [28], taču sestās kārtas SM parametri kubiskiem, seškārtkoordinētiem Gd^{3+} centriem fluoroperovskitos šeit novērtēti pirmo reizi. ScF_3 ZFS aprēķina rezultāti ar noteiktajiem parametriem, izmantojot sakarības (4.2), (4.3) un (4.4), parādīti tabulā 4.2. Aprēķinātās ZFS vērtības kvalitatīvi labi apraksta eksperimentāli noteiktās.

4.2. tabula. Ar SM noteiktās $\text{ScF}_3:\text{Gd}^{3+}$ ZFS vērtības un salīdzinājums ar eksperimentu.

ZFS parametrs	Eksperimentāli	SM
$b_4, 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$	$-2,73 \pm 0,02$	$-2,24 \pm 0,29$
$b_6, 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$	$0,67 \pm 0,01$	$0,61 \pm 0,09$

4.1.5. Parametru temperatūras atkarība

Tabulā 4.1 redzams, ka ZFS parametra $|b_4|$ ScF_3 vērtības 295 K un 77 K mainās līdzīgi, kā fluorīdos, kas izplešas pozitīvi. Uzskatāmāk tas ir parādīts attēlā 4.6 – $|b_4|$ vērtības atkarībā no temperatūras šajos materiālos var samērā labi aprakstīt ar taisni un, neskatoties uz ScF_3 NTE koeficientu, temperatūras atkarība visos kristālos ir līdzīga. Tātad – tikai kristāla termiskās izplešanās efekti nevar izskaidrot eksperimentāli novēroto ZFS temperatūras atkarību.



4.6. att. Gd^{3+} ZFS parametra $|b_4|$ temperatūras atkarība ScF_3 un citos kubiskos fluorīdos. [30]

*Aprēķins ar modeli (4.5), pieņemot ScF_3 makroskopiskās β un K vērtības.

Apjomīgā pētījumā [30] ir mēģināts izdalīt termiskās izplešanās un spina-fononu mijiedarbības efektus un novērtēts, ka pēdējie nosaka 68 % no b_4 temperatūras atkarības. Ja termiskās izplešanās efekti nosaka atlikušos 32 % un ScF_3 ir NTE koeficients, būtu sagaidāms cits $|b_4|(T)$ taisnes slīpuma koeficients salīdzinājumā ar fluorīdiem, kas izplešas pozitīvi.

Kvantitatīvam aprēķinam tiks izmantots termodinamiskais modelis no [30]:

$$\left(\frac{\partial b_4}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial b_4}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\beta}{K}\right) \left(\frac{\partial b_4}{\partial p}\right)_T \quad (4.5)$$

kur β un K ir attiecīgi tilpuma termiskās izplešanās un saspiežamības koeficienti. [30] izdarītais pieņēmums, ka β/K attiecība ap paramagnētisko centru sakrīt ar atbilstošā kristāla makroskopisko vērtību attiecību, ScF_3 nav spēkā, jo kristāla NTE β vērtība paredzētu citu taisnes slīpuma koeficientu (redzama kā aprēķinu līkne attēlā 4.6).

Izteiksmi (4.5) var izmantot, lai prognozētu Gd^{3+} lokālās struktūras izplešanās koeficientu β . $(\partial b_4/\partial T)_p$ tiek nolasīts, kā taisnes slīpuma koeficients attēlā 4.6 ar skaitlisko vērtību $-56,4 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^{-1} \text{ K}^{-1}$. ScF_3 tilpuma saspiežamības koeficienta vērtība $K = -17,6 \cdot 10^{-6} \text{ MPa}^{-1}$ ņemta no [65]. $b_4(p)$ atkarība visos [30] pētītajos kristālos ir līdzīga, tāpēc šeit tiek pieņemta vidējā vērtība $(\partial b_4/\partial p)_T = 7,0 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^{-1} \text{ MPa}^{-1}$. Pieņemot, ka fononu ieguldījums veido 68 %, $(\partial b_4/\partial T)_V = -38,2 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

Ievietojot šīs vērtības (4.5), var izrēķināt, ka $\beta = 46 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, kas ir pretrunā ar ScF_3 kristalogrāfisko vērtību istabas temperatūrā $\beta = -23 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. [65] Tas nozīmē, ka EPR eksperimentos tiek pētīta Gd^{3+} lokālā struktūra, kuras temperatūras atkarība atšķiras no makroskopiskās ScF_3 NTE.

Atomu perpendikulāro svārstību $\Delta u_{\perp}$ dēļ vidējais attālums starp atomiem R_v vienmēr ir lielāks nekā ar difrakcijas metodi noteiktā režģa konstante R :

$$R_v = R + \frac{\langle \Delta u_{\perp}^2 \rangle}{2R} \quad (4.6)$$

EXAFS (extended x-ray absorption fine structure) pētījumi ir parādījuši, ka kristālos ar NTE koeficientu, vidējais attālums starp atomiem R_v vienmēr izplešas pozitīvi ar temperatūru. [85] Ir noskaidrots, ka atomu attālumi ScF_3 pirmajā koordinācijas sfērā arī mainās pozitīvi ar temperatūru. [69]

Tātad šeit ir iegūti Gd^{3+} lokālās struktūras ZFS parametri, kuru temperatūras atkarība labi korelē ar EXAFS metodēm noteiktiem vidējiem attālumiem starp atomiem. No tā izriet svarīgs un vispārīgs secinājums, ka EPR spektru parametru korektai interpretācijai būtu jāņem vērā nevis kristalogrāfiskie attālumi, kas noteikti ar XRD metodēm, bet gan reālie atomu attālumi, kas ņem vērā to svārstības perpendikulāri saitēm.

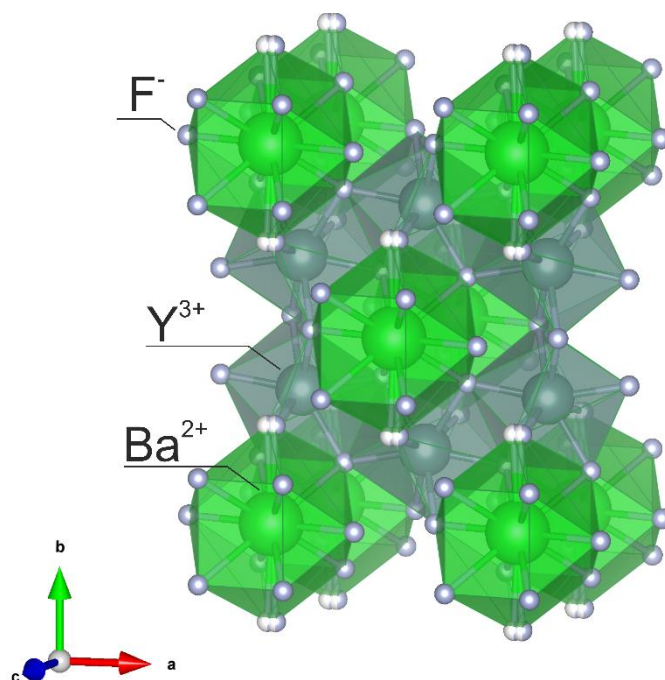
4.1.6. Kopsavilkums

- Ir noteikti kubiska $\text{ScF}_3:\text{Gd}^{3+}$ centra $g = 1,992 \pm 0,001$ un ZFS parametri
 - $b_4 = (-2,73 \pm 0,02) \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ un $b_6 = (0,67 \pm 0,01) \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ (295 K);
 - $b_4 = (-3,96 \pm 0,02) \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ un $b_6 = (0,78 \pm 0,01) \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ (77 K).
- $\text{ScF}_3:\text{Gd}^{3+}$ centra EPR spektru superpozīcijas modeļa analīze paredz novērotās mazākās ZFS parametru vērtības, salīdzinot ar citiem kubiskiem Gd^{3+} centriem fluoro-perovskitos.
- Neskatoties uz NTE koeficientu, Gd^{3+} ZFS parametru $|b_4|$ un $|b_6|$ parametru temperatūras atkarība ScF_3 ir līdzīga ar citiem kubiskiem fluoro-perovskitiem, kas izplešas pozitīvi ar temperatūru.
- Noteiktie EPR parametri korelē ar vidējo attālumu starp atomiem, kas ņem vērā fluoru svārstības perpendikulāri Sc-F saitei, nevis kristalogrāfisko režģa konstanti.
- Rezultāti ir publicēti:
 - A. Antuzevics, U. Rogulis, A. Fedotovs, Dz. Berzins, V. N. Voronov, J. Purans; *Phys. Scr.*, **90**, 115801, 2015.

4.2. Bārija itrija fluorīds

4.2.1. Ievads

Bārija itrija fluorīds (BaY_2F_8) ir sarežģītas struktūras kristāls (att. 4.7) ar monoklīnu $C2/m$ telpas grupas simetriju. Režģa parametri ir $a = 6,972 \text{ \AA}$; $b = 10,505 \text{ \AA}$; $c = 4,260 \text{ \AA}$; $\alpha = \beta = 90^\circ$ un $\gamma = 99,45^\circ$. b ir kristāla galvenā simetrijas ass, kura ar ac plakni veido 90° leņķi. Katrs Y^{3+} jons koordinējas ar 8 F^- joniem. [86]



4.7. att. BaY_2F_8 struktūra.

Pateicoties virknei īpašību – caurspīdībai plašā elektromagnētiskā starojuma diapazonā, zema fononu enerģijai un labām mehāniskajām īpašībām – BaY_2F_8 ir daudzsoļoša matrica retzemju aktivatoriem. Mazās koncentrācijās trīsvērtīgie aktivatori aizvieto Y^{3+} jonus kristālrežģī. Tā kā retzemju un Y^{3+} ($R = 1,015 \text{ \AA}$ [84]) jonu rādus vērtības ir tuvas, režģa kropļojumi šādas substitūcijas rezultātā ir minimāli. Pie lielākām aktivatoru koncentrācijām aizvietoti var tikt arī Ba^{2+} joni. [86,87]

Ar reto zemju elementiem aktivēti BaY_2F_8 paraugi līdz šim pētīti kā lāzeru aktīvās vides materiāli [88–90], efektīvi infrasarkanā starojuma augšupārveidotāji lietojumam saules šūnās [91–93] un scintilatoru materiāli [94].

Kristāla struktūras sarežģītības dēļ retzemju jonu lokālā struktūra ar magnētiskās rezonanses spektroskopijas metodēm ir pētīta maz – raksturota vienīgi iterbija jonu iebūvēšanās BaY_2F_8 . [95] Izolēti Yb^{3+} joni ir aprakstāmi ar $S = 1/2$ sistēmu, kuras EPR spektru leņķisko atkarību skaidrojumam pietiek ar elektrona Zēmana mijiedarbību un SH parametriem $g_{\parallel} = 4,91$ un $g_{\perp} = 5,09$. Pie lielām aktivēšanas koncentrācijām novēro Yb^{3+} - Yb^{3+} pāru EPR līnijas. Šādām sistēmām $S = 1$, līdz ar to SH jāietver arī ZFS mijiedarbības loceklis.

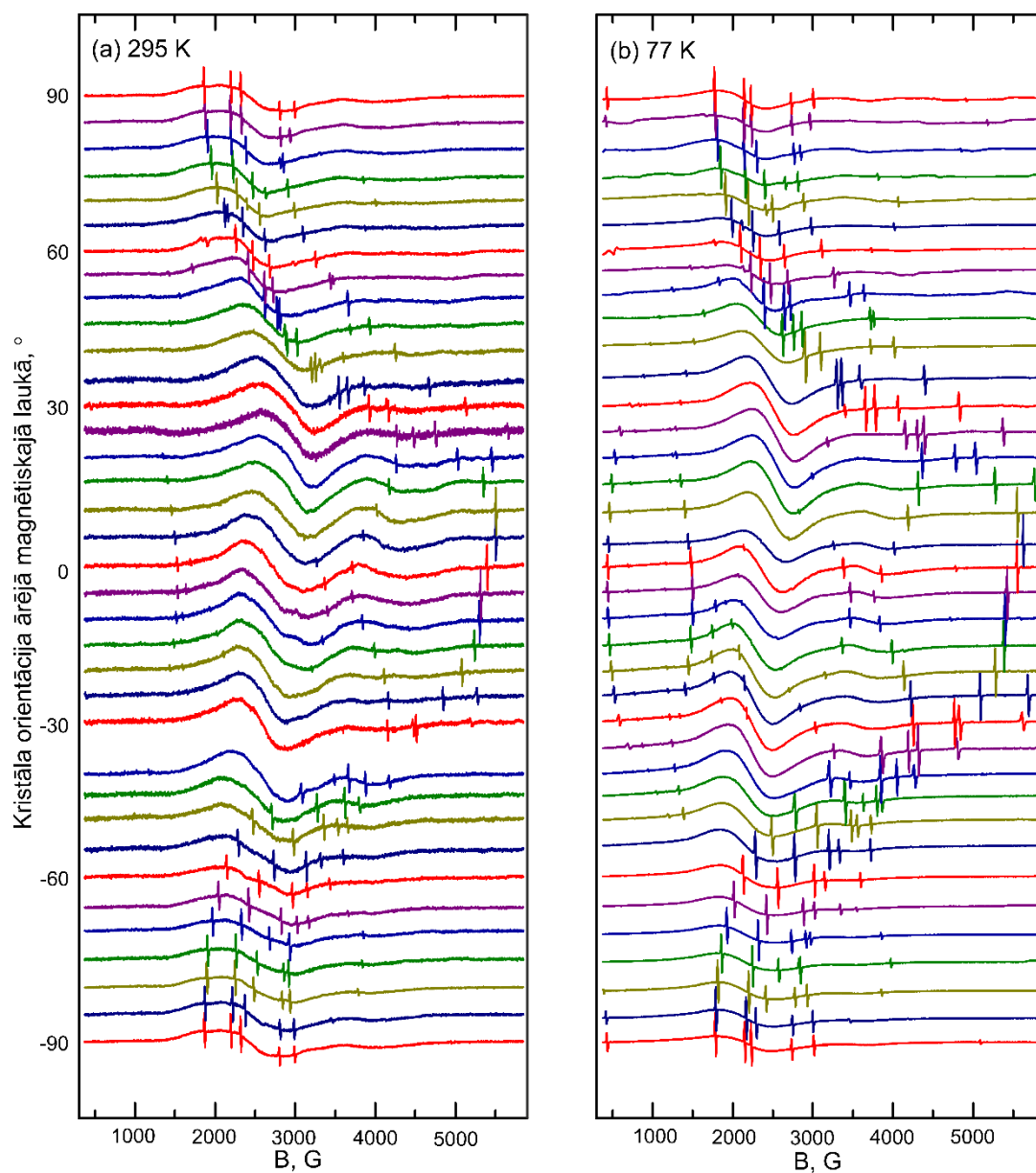
Šī darba mērķis ir raksturot līdz šim neaprakstītu Gd^{3+} centru veidošanos BaY_2F_8 kristālā.

4.2.2. Eksperimentālie rezultāti

Darbā pētītajam neaktivētajam BaY_2F_8 paraugam elementu analīze ar XRF metodi pieļāva neuzrādīt, kas nozīmē, ka pieļāva koncentrācija nepārsniedz dažus desmitus ppm.

Pēc fotoluminiscences spektru pētījumiem konstatēti Dy^{3+} , Pr^{3+} un Er^{3+} pieļāumi monokristālā. Tas ir ticami, jo parauga izgatavošanas vietā pamatā tiek sintezēti BaY_2F_8 paraugi ar reto zemju aktivatoriem.

EPR spektru mērījumos istabas temperatūrā konstatētas vairākas līnijas plašā magnētiskā lauka diapazonā. Monokristāls noorientēts ar XRD kristāla b ass virzienā un tam uzņemtas EPR spektru lēņķiskās atkarības istabas un 77 K temperatūrās. Iegūtie rezultāti parādīti attēlā 4.8.



4.8. att. EPR spektru lēņķiskās atkarības BaY_2F_8 (a) 295 K; (b) 77 K.

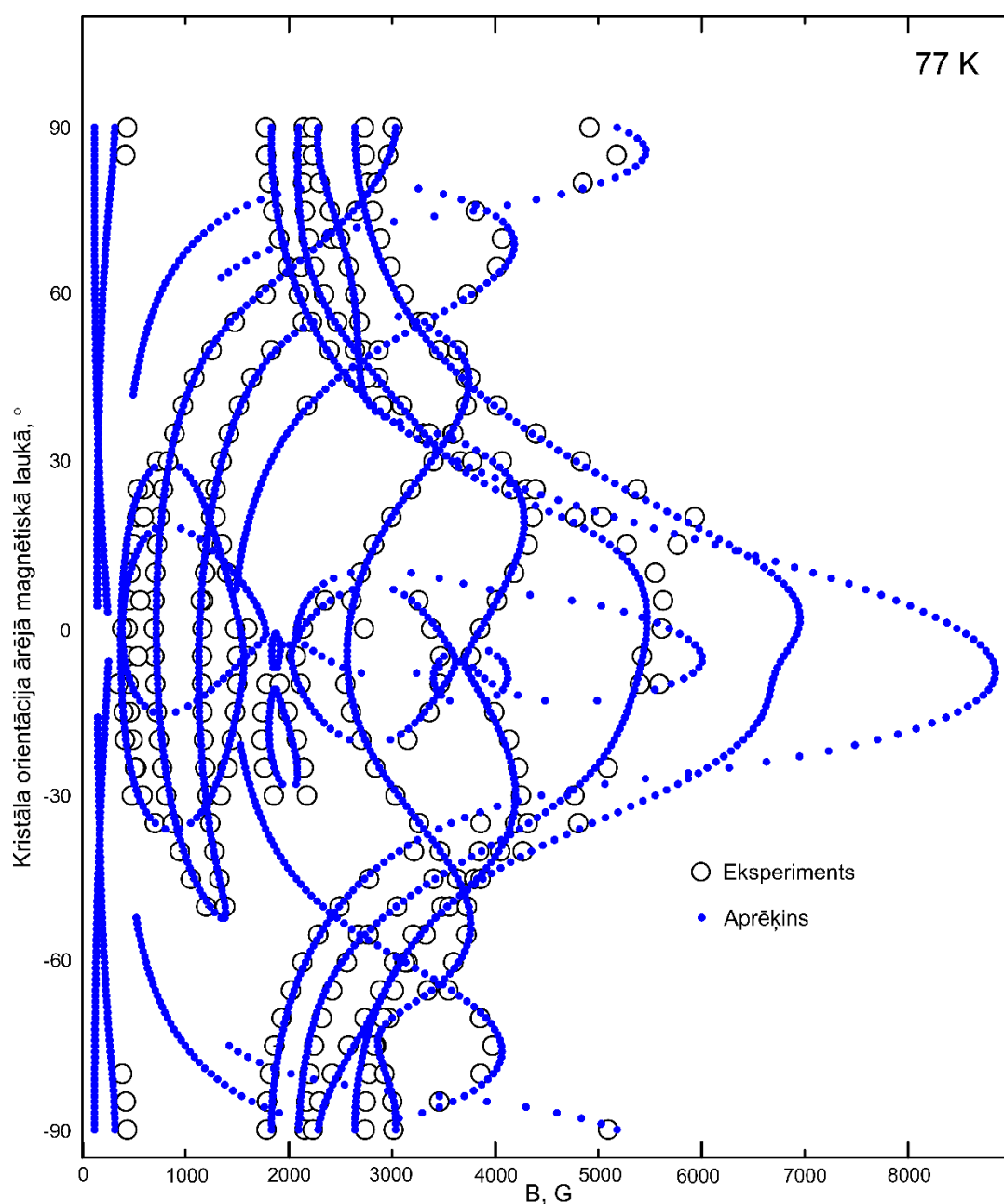
Novērotais līniju skaits plašā magnētiskā lauka diapazonā un to leņķiskā atkarība liecina par liela S sistēmu zemas simetrijas kristāliskajā laukā. Iegūtie rezultāti ir līdzīgi monoklīnam $\text{ThS}_2:\text{Gd}^{3+}$ centram [37], kas parādīts attēlā 2.11.

4.2.3. Datormodelēšanas rezultāti

Balstoties uz eksperimentālajiem EPR spektriem attēlā 4.8 un literatūras datiem [37] spektru modelēšanai tika izvēlēta $S = 7/2$ sistēma. Tā kā zemas simetrijas kristālos paramagnētisko centru asis bieži nav vērsta kristalogrāfisko asu virzienā, variējamie SH ZFS parametri netika nofiksēti simetriju un rezultējošais SH aprēķinos:

$$\hat{H} = g\mu_B \hat{S}\vec{B} + \sum_k \sum_q f_k b_k^q \hat{O}_k^q \quad (4.7)$$

Labākās sakritības aprēķins parādīts attēlā 4.9.



4.9. att. EPR spektru rezonansu karte un aprēķinu līknes BaY_2F_8 77 K.

Atsevišķās orientācijās attēlā 4.9 gan eksperimentālās, gan arī aprēķinu rezonanses “apraujas”. Šajās orientācijās pāreju varbūtība ir tik maza, ka spektru signāla/trokšņu attiecība neļauj tās izšķirt, bet aprēķinos netiek sasniegta norādītā sliekšņa vērtība.

Grūtības spektru interpretācija sagādāja paramagnētiskā centra nezināmais asu virziens kristālā. Monoklīnos kristālos SH tenzoru z asi parasti nosaka pēc leņķisko atkarību maksimālās sašķelšanās pozīcijas, taču spektrometra magnētu tehnisko robežu dēļ magnētisko lauku nevarēja izvērst vairāk par 5800 G.

Iegūtie rezultāti liecina, ka novērots ir zemas simetrijas Gd^{3+} centra EPR BaY_2F_8 kristālā. Veikts arī ZFS parametru novērtējums, taču SH parametru precīzai noteikšanai būtu nepieciešams veikt labākus X-joslas EPR mērījumus vairākās orientācijās ar iekārtu, kas nodrošina magnētiskā lauka izvērsi vismaz 10000 G intervālā.

4.2.4. Kopsavilkums

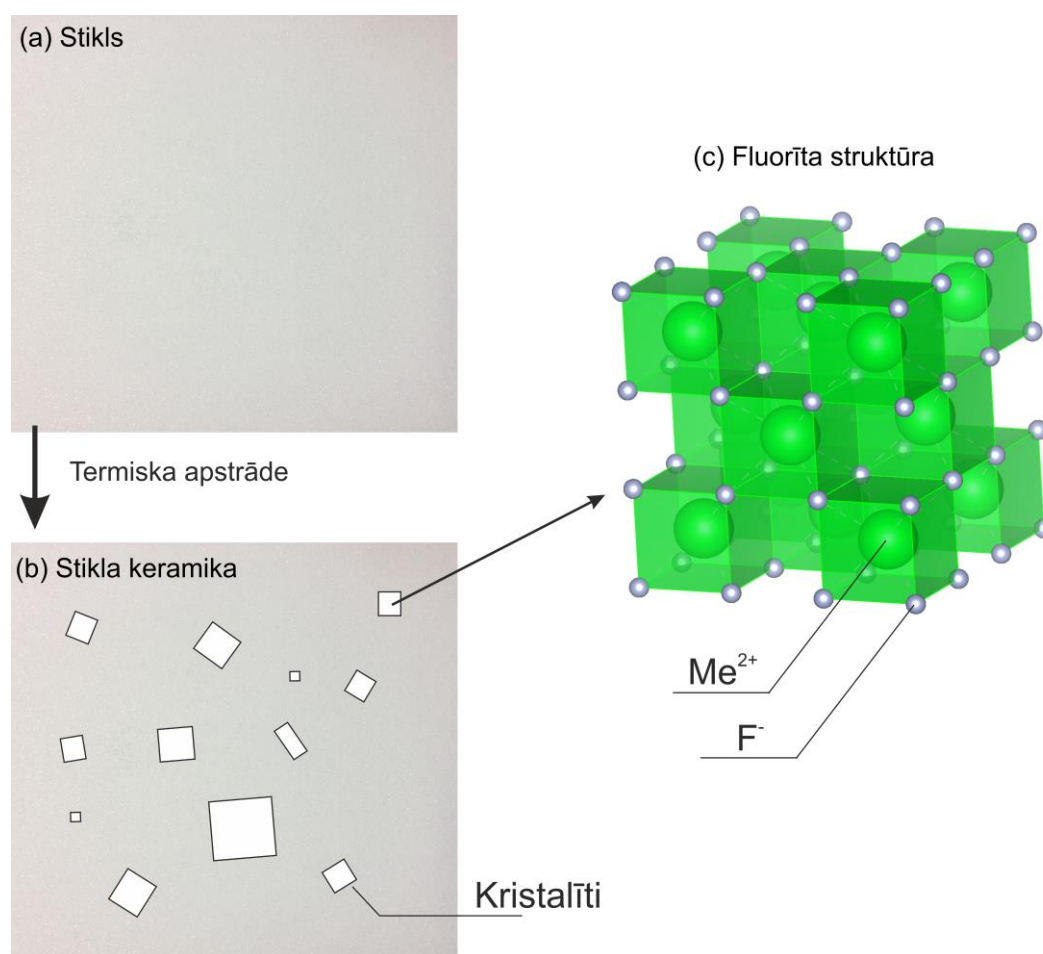
- Detektēto $BaY_2F_8:Gd^{3+}$ EPR signālu var aprakstīt ar vienu zemas simetrijas spina-Hamiltoniāna parametru komplektu.
- Novērtēts, ka $g = 1,99$ un dominējošie ZFS parametri ir $|b_2^0| > 850 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$; $|b_2^2| > 400 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$; $|b_2^1| > 300 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ un $|b_4^3| > 200 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$.
- Iegūtie rezultāti ir iekļauti maģistra darbā:
 - Ludmila Rodionova: “Punktveida defektu īpašības bārija itrija fluorīda kristālā”; darba vadītāji: Uldis Rogulis, Andris Antuzevičs (2016).

4.3. Stikla keramikas ar gadolīniju

4.3.1. Ievads

Optiskos pielietojumos, piemēram, cietvielu lāzeros vai augstas efektivitātes luminoforos, vēlami ir augstas kvalitātes monokristāli, taču to audzēšana ir lēna un dārga. Polikristāliskus paraugus var sintezēt salīdzinoši lētāk un ar vienkāršākām metodēm, taču graudu robežas veicina pastiprinātu gaismas izkliedi kā arī pulveru termiskā un ķīmiskā noturība ir zemāka. Stikli ir labas matricas – tie ir caurspīdīgi, noturīgi un relatīvi vienkārši iegūstami, taču fotoluminiscences efektivitāte nav tik augsta kā, piemēram, monokristālos. Lai izveidotu materiālu ar labu caurspīdību un augstu efektivitāti, tajā pašā laikā nodrošinot labu mehānisko, termisko un ķīmisko noturību, kā arī saglabājot relatīvi vienkāršu un lētu izgatavošanas procedūru, tiek pētīti dažādi kompozītmateriāli. Ar šādām īpašībām daudzsološs materiāls ir stikla keramikas – stikla matrica, kas satur vienas vai vairāku kristālisko fāžu nanoizmēru daļiņas. [96,97]

Attēlā 4.10 parādīta stikla un stikla keramikas ilustrācija. Stiklus parasti iegūst kausējuma straujas atdzišanās rezultātā. Iegūto stiklu pakļaujot termiskai apstrādei, tajā var sākt veidoties kristāliskās fāzes. Pielāgojot stikla sastāvu un termiskās apstrādes apstākļus, var kontrolēt kristāliskās fāzes un to izmērus stikla matricā.



4.10. att. (a) Stikla; (b) stikla keramikas un (c) fluorīta kristālītu struktūras ilustrācija. [96]

Oksifluorīdu stiklu keramikas ir unikāla materiālu klase, jo kristāliskās fāzes pamatā veido fluoru joni, bet stikla tīklu galvenokārt veido skābeklis. Stikli, kuru nesakārtoto tīklu veido skābekļa atomi, ir inerti, noturīgi un tie var stabilizēt metastabīlas fluorīdu fāzes, kuras nomālos apstākļos pastāvēt nevarētu. Fluorīdu kristālītu optiskās īpašības, savukārt, ir līdzīgas atbilstošajiem monokristāliem – tos raksturo šaurs fononu spektrs un augsts luminiscences kvantu iznākums, tāpēc aktuāla problēma ir efektīva aktivatoru iebūvēšanās oksifluorīdu stiklu keramiku kristāliskajā fāzē. [96,97]

Lai detektētu lokālās struktūras maiņu ap aktivatoriem, stikla matricā var ievadīt paramagnētiskus jonus un izmantot EPR spektroskopijas metodes. Lai gan kristāliski materiāli un stikli ar EPR ir plaši pētīti, par stiklu keramiku kristāliskās fāzes EPR spektriem literatūrā ir maz informācijas.

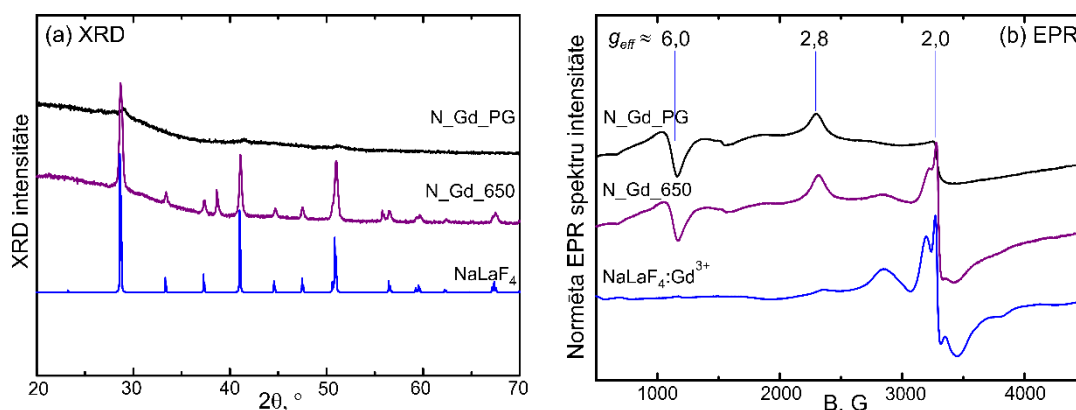
Detalizēti pētīti ir Mn^{2+} jonu iebūvēšanās CaF_2 , SrF_2 un BaF_2 kristālītus saturošās oksifluorīdu stikla keramikās. [98–101] Pēc sākotnējo stiklu termiskās apstrādes Mn^{2+} EPR spektros var novērot SHFS mijiedarbības parādīšanos, kas liecina, ka Mn^{2+} joni aizvieto Me^{2+} katjonus un koordinējas ar 8 fluoru joniem MeF_2 tipa kristālītus. InF_3 saturošās stikla keramikās līdz šim ir pētīti Mn^{2+} , Cu^{2+} un Gd^{3+} EPR spektri. [102]

Liela daļa stikla keramiku potenciālo pielietojumu ir saistīti ar retzemju jonu luminiscenci, tāpēc svarīgi ir tieši trīsvērtīgu defektu lokālās struktūras pētījumi šajās sistēmās. Retzemju jonus ar EPR metodi pētīt ir problemātiski – daļai jonu pamatstāvoklis ir diamagnētisks (principā nevar pētīt ar EPR) vai arī spina-režģa relaksācijas laiks ir tik īss, ka nepieciešamas šķidrā hēlija temperatūras, lai izšķirtu spektrus. Gadolīnijs ir vienīgais trīsvērtīgais retzemju jons, kura EPR spektrus var detektēt istabas temperatūrā.

Šī pētījuma mērķis ir sistemātiska aktivatoru iebūvēšanās raksturošana oksifluorīdu stiklu keramiku kristāliskajā fluorīta (CaF_2 , SrF_2 , BaF_2) fāzē, izmantojot Gd^{3+} aktivatorus un EPR spektroskopijas metodes.

4.3.2. Stikla keramikas ar $NaLaF_4$ kristalītiem

Aktivatoru iebūvēšanās stiklu keramiku kristāliskajā fāzē sākumā tiks ilustrēta uz N_Gd ($63SiO_2-7Al_2O_3-16Na_2CO_3-9NaF-5LaF_3-0,1GdF_3$) oksifluorīdu sastāva. 4.11 attēlā parādīti N_Gd sastāva sākotnējā stikla un stikla keramiku, kas iegūtas pēc 1 h ilgas karsēšanas $650\ ^\circ C$, XRD un EPR rezultāti. Apakšējā XRD līkne atbilst $NaLaF_4$ difraktogrammai, bet EPR spektrs – polikristāliskam $NaLaF_4:Gd^{3+}$ paraugam.



4.11. att. (a) XRD un (b) EPR mērījumi N_Gd sastāva paraugiem un $NaLaF_4:Gd^{3+}$.

N_Gd_PG XRD spektrā ir gludas līnijas bez asiem maksimumiem, kas liecina par parauga struktūras nesakārtotību. Vāji izteiktie maksimumi pie $2\theta \approx 29^\circ$, 41° un 51° ir saistīti kādas kristāliskās fāzes klātbūtni stikla matricā – tātad paraugs ir nedaudz paškristalizējies un to par stiklu var saukt tikai nosacīti. N_Gd_PG EPR mērījumos redzams tipisks $4f^7$ elektronu konfigurācijas spektrs nesakārtotā vidē (var salīdzināt ar attēlu 2.12). Gd^{3+} joniem raksturīgas rezonanses pie $g_{eff} = 6,0, 2,8$ un $2,0$ neatkarīgi no stikla sastāva. [38–52] Minēto singularitāšu modelēšanai jāizmanto plašs ZFS parametru b_2^0 un b_2^2 vērtību sadalījums un sekojošs SH [51,52]:

$$\hat{H} = g\mu_B\hat{S}\vec{B} + \frac{1}{3}(b_2^0\hat{O}_2^0 + b_2^2\hat{O}_2^2) \quad (4.8)$$

N_Gd_PG termiskas apstrādes 650°C rezultātā paraugā veidojas kristāliskās fāzes, kas XRD spektros rada intensīvus maksimumus. Maksimumu pozīcijas un savstarpējās intensitātes labi atbilst NaLaF₄ rentgendifraktogrammai. No tā var secināt, ka ir iegūta oksifluorīdu stikla keramika ar NaLaF₄ kristalītiem.

Aktuāla problēma stikla keramiku izstrādes procesā ir nodrošināt aktivatoru iebūvēšanos kristlītos. XRD ainas labi raksturo struktūru kopumā – var identificēt kristāliskās fāzes un novērtēt to izmērus, taču tās nesniedz informāciju par aktivatoru lokālo struktūru. Kā redzams no attēla 4.11.b N_Gd_650 spektra, EPR metode ir piemērota, lai detektētu kristāliskā lauka izmaiņu ap Gd^{3+} joniem. Nesakārtotās vides Gd^{3+} U-tipa EPR spektru pārklāj intensīvs signāls ar maksimumu pie $g_{eff} \approx 2$ un sīkāku struktūru. Jāuzsver, ka atšķirībā no monokristālu šaurajām rezonansēm stiklu keramiku paraugos visu orientāciju EPR signālu vidējošanās noved pie platām līnijām, kuru interpretācija ir neviennozīmīga. N_Gd_650 jaunās struktūras un polikristāliskā NaLaF₄: Gd^{3+} EPR spektru diapazons un maksimumu pozīcijas labi atbilst un var diezgan droši apgalvot, ka liela daļa Gd^{3+} iebūvējas N_Gd_650 NaLaF₄ kristāliskajā fāzē.

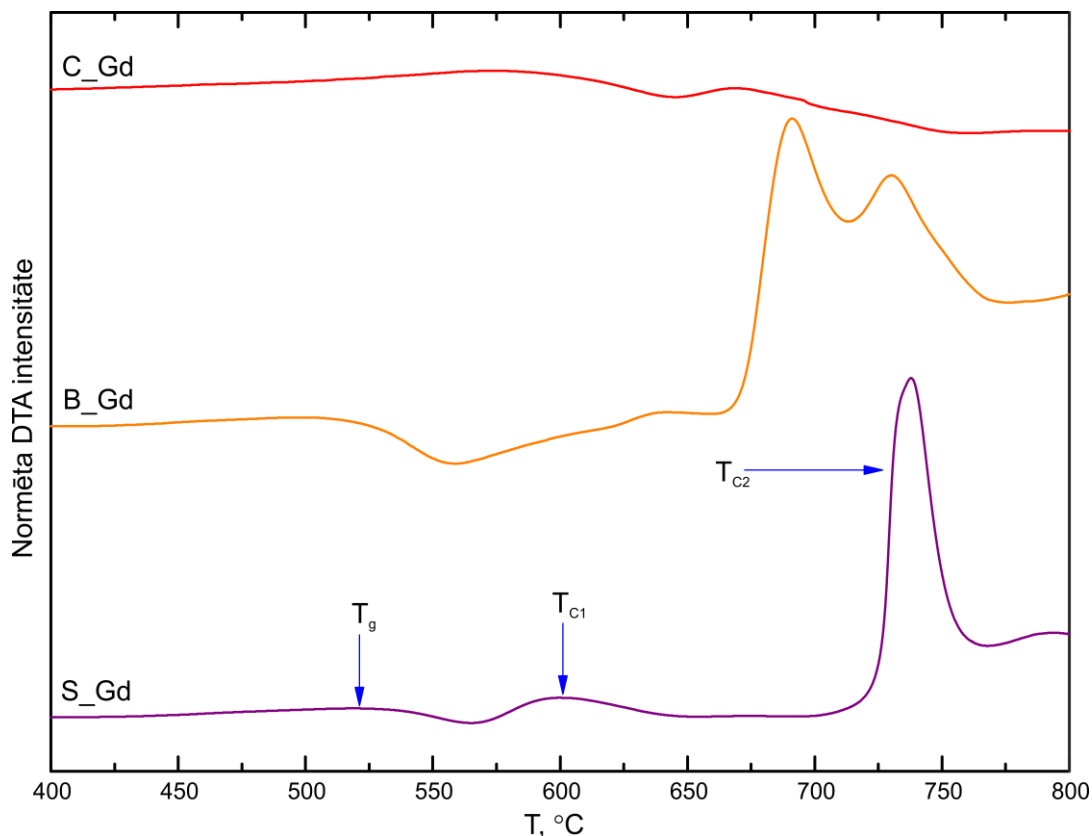
N_Gd sastāvs tika izmantots kā piemērs, lai ilustrētu stiklu keramiku zondēšanas principu ar Gd^{3+} aktivatoriem. Turpmākajās sadaļās būs oksifluorīdu stiklu keramiku pētījumi ar fluorīta tipa kristalītiem.

4.3.3. Stikla keramikas ar fluorīta tipa kristalītiem

Gd^{3+} aktivatoru iebūvēšanās fluorīta tipa kristāliskajās fāzēs (CaF₂, BaF₂, SrF₂) oksifluorīdu stikla keramikās pētīta C_Gd (46SiO₂-20Al₂O₃-8CaCO₃-26CaF₂-0,1Gd₂O₃), B_Gd (40SiO₂-25Al₂O₃-15Na₂CO₃-20BaF₂-0,1GdF₃) un S_Gd (40SiO₂-25Al₂O₃-15Na₂CO₃-20SrF₂-0,1GdF₃) sastāvos. Sākotnējie stiklu paraugi bija bezkrāsaini un vizuāli caurspīdīgi. Lai noteiktu kristalizēšanās procesu temperatūras, visiem sastāviem veikti DTA mērījumi, kas ir parādīti 4.12 attēlā. Atbilstošās temperatūras novērtētas tabulā 4.3.

T_g ir parauga stiklošanās temperatūra, kas raksturo pāreju cieta viela → šķidrums (vai otrādi). Pie šīs temperatūras (ja iet no zemākas un augstāku) atomi var sākt brīvi kustēties un materiāls paliek plastisks. Ar T_{C1} šeit ir apzīmēta temperatūra, pie kuras primārajai fluorīta tipa fāzei ir kristalizēšanās maksimums. B_Gd paraugā T_{C1} nav tik izteikts kā pārējos sastāvos – tātad BaF₂ kristalīti veidosies un augs relatīvi sliktāk. Šāda tendence oksifluorīdu stiklu keramikās novērota arī iepriekš un tā tika skaidrota ar lielajām Ba-O un Ba-F saišu disociācijas enerģijām. [103] Pie T_{C2} visiem paraugiem ir eksotermiski maksimumi, kas raksturo intensīvu sekundāro kristālisko fāžu (silikātu savienojumu) veidošanos un pašas

stikla matricas kristalizēšanos. Karsējot virs šīs temperatūras, paraugi paliek pilnīgi necaurspīdīgi un praktiskiem pielietojumiem vairs nav aktuāli. T_{C1} un T_{C2} ir atdalīti viens no otra – tātad pastāv noteikts temperatūru diapazons, kurā stikla matricā kristalizējas tikai vēlamā fluorīta tipa fāze, bet citas fāzes neveidojas. Šajā temperatūru intervālā karsēto paraugu EPR spektru izmaiņas būs saistītas ar Gd^{3+} jonu iebūvēšanos attiecīgajā fluorīdā.

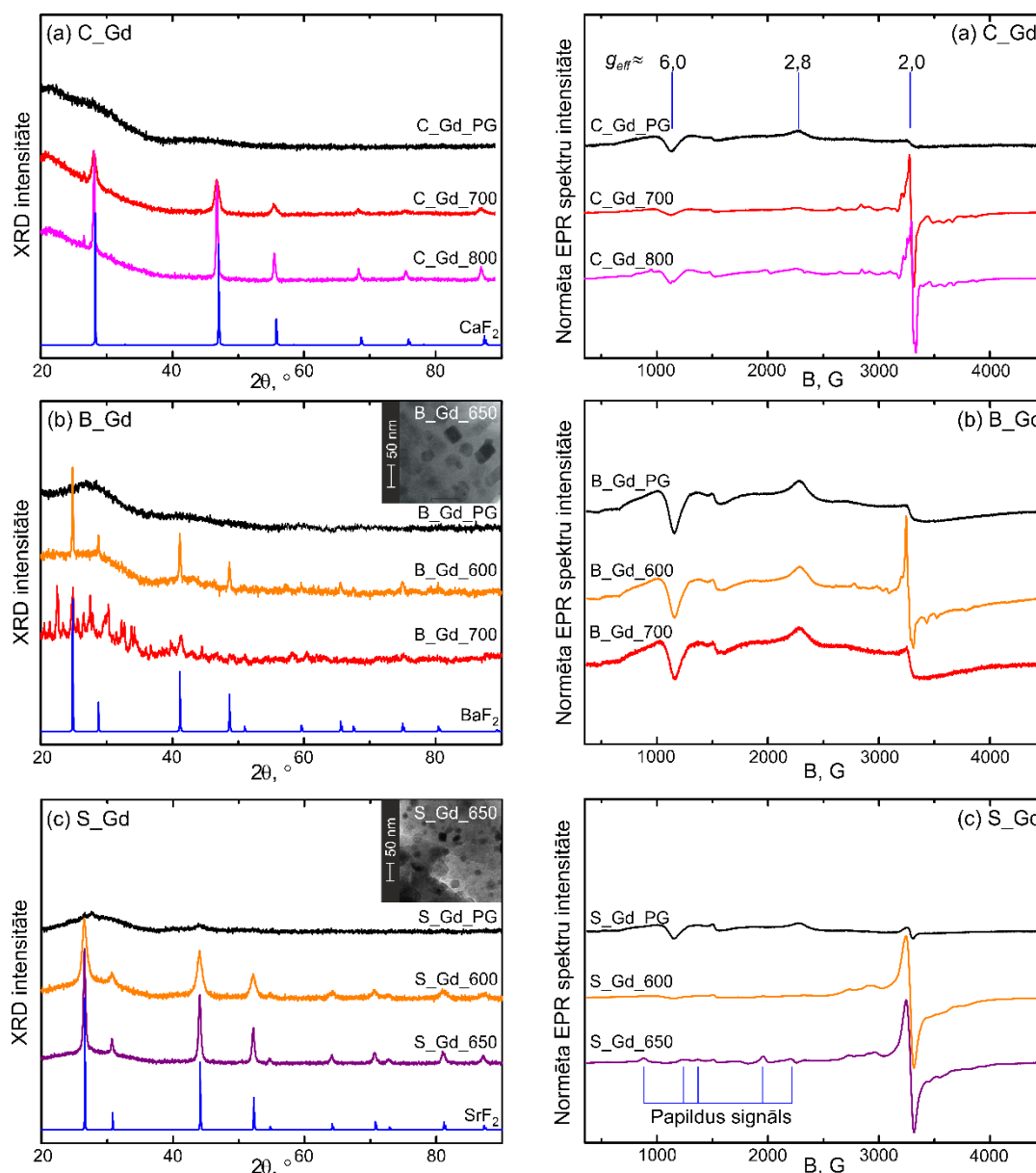


4.12. att. DTA līknes pētītajiem oksifluorīdu sastāviem.

4.3. tabula. Noteiktās temperatūras no 4.12 attēla.

Sastāvs	$T_g \pm 10 \text{ }^{\circ}\text{C}$	$T_{C1} \pm 10 \text{ }^{\circ}\text{C}$	$T_{C2} \pm 10 \text{ }^{\circ}\text{C}$
C_Gd	570	660	870
B_Gd	507	594	691
S_Gd	520	600	735

Paraugi tika termiski apstrādāti izvēlētās temperatūrās un tiem tika veikti sistemātiski XRD un EPR mērījumi. Atsevišķiem paraugiem uzņemtas arī TEM bildes. Rezultātu kopsavilkums parādīts attēlā 4.13 – kreisajā pusē XRD difraktogrammas, bet labajā pusē – atbilstošo paraugu EPR spektri. Mērījumi grupēti pa sastāviem – ejot no augšas uz leju – C_Gd, B_Gd un S_Gd. Katram sastāvam attēlā parādīti 3 paraugu eksperimentālie rezultāti – augšējais ir sākotnējā stikla (PG) un pārējie divi – stikla keramikas, kas iegūtas norādītajās temperatūrās (parauga nosaukuma pēdējais skaitlis). XRD spektros pēdējā līkne ir aprēķinātā difraktogramma atbilstošajai polikristāliskai fluorīta fāzei, datus ņemot no [55–57] datubāzes. 4.4 tabulā apkopots vidējais kristalītu izmēru novērtējums primārajai fāzei.



4.13. att. XRD un EPR spektri (a) C_Gd, (b) B_Gd un (c) S_Gd oksifluorīdu sastāviem ar Gd^{3+} aktivatoriem. Atsevišķiem paraugiem ievietotas TEM bildes.

C_Gd sastāvs sākotnēji iegūts XRD-amorfs, par ko liecina arī C_Gd_PG parauga Gd^{3+} U-tipa EPR spektrs. Pēc paraugu termiskas apstrādes virs T_{C1} , XRD uzrāda CaF_2 kristāliskās fāzes klātbūtni matricā. Maksimumi ir šaurāki pie augstākām termiskās apstrādes temperatūrām, kas nozīmē, ka kristālitu vidējais izmērs ir lielāks. EPR spektros parādās intensīvs signāls ar $g_{eff} \approx 2$ ar izteiktu sīkstruktūru. Diezgan droši var apgalvot, ka jaunais signāls nāk no Gd^{3+} , kas iebūvējušies stikla keramiku CaF_2 fāzē.

Gan XRD, gan EPR rezultāti liecina, ka B_Gd paraugs arī ir sākotnēji amorfs. Karsēšanas rezultātā virs T_{C1} XRD novēro BaF_2 kristāliskās fāzes parādīšanos, taču pie augstākām temperatūrām šie maksimumi vairs nav novērojami. XRD spektru analīze liecina, ka šajās temperatūrās sarežģītu $BaAl_2Si_2O_8$ struktūru veidošanās matricā nomāc BaF_2 kristālitu veidošanos un augšanu. B_Gd_650 pētījumi ar TEM uzrāda, ka BaF_2 kristālitu nav izveidojušies homogēni – matricā ir reģioni ar mazāka izmēra daļiņām, kā arī var novērot lielākus kristālitu aglomerātus. 4.13 attēlā ielikts izvēlēts TEM uzņēmums, kurā kristālitu

vidējais izmērs aptuveni atbilst novērtējumam no XRD datiem. Termiski apstrādāto paraugu EPR spektros var novērot Gd^{3+} kristāliskās fāzes signālu, taču tā intensitāte ir relatīvi mazāka attiecībā pret stikla U-veida signālu (salīdzinot ar pārējiem sastāviem). Tas liecina, ka šī sastāvā fluorīta struktūrā (BaF_2) Gd^{3+} jonu ir mazāk. Tas var būt saistīts gan ar to, ka sastāva kristalizēšanās ir nevienmērīga, gan arī ar to, ka Gd^{3+} joniem iebūvēties BaF_2 kristālos ir grūtāk. Augstās temperatūrās iegūtās stikla keramikās, kurās XRD neredz BaF_2 fāzi, EPR spektros redz tikai nesakārtotās vides Gd^{3+} EPR spektru.

S_Gd_PG paraugs jau sākotnēji satur nelielus kristālu “aizmetņus” un EPR spektrā uz U-tipa signāla pie $g_{eff} \approx 2$ var redzēt papildus Gausa profila rezonanses līniju. Atšķirībā no B_Gd sastāva, šajā sastāvā SrF_2 kristālu veidošanās notiek homogēni, turklāt tie mazos izmēros ir bagāti sadalījušies pa stikla matricu. To apstiprina tipisks TEM uzņēmums, kas iekļauts 4.13 attēlā. Sīkie SrF_2 kristāli mazāk izklīdē gaismu uz graudu robežām, tādēļ paraugs ir caurspīdīgāks. Termiski apstrādāto paraugu intensīvā EPR signāla līniju platums ir lielāks nekā C_Gd un B_Gd sastāvos. Interesanti, ka 650 °C karsētajā paraugā parādās vēl viens papildus signāls pie mazākām magnētiskā lauka vērtībām (attēlā iezīmēts), kā arī mainās centrālā signāla forma salīdzinot ar S_Gd_600, lai gan citu kristālo fāžu XRD novērot nevar. Tas liecina, ka Gd^{3+} joni SrF_2 kristālos saturošās oksifluorīdu stikla keramikās var veidot dažādus paramagnētiskus centrus.

4.4. tabula. Fluorīta struktūras kristālu novērtējums nm stikla keramikās no XRD datiem.

Paraugs	C_Gd	B_Gd	S_Gd
600		69 ± 3	10 ± 1
650	7 ± 1	52 ± 5	28 ± 1
700	14 ± 1		84 ± 15
800	51 ± 3		106 ± 30

4.3.4. EPR spektru modelēšana

Tā kā jauno EPR spektru struktūru parādīšanās stikla keramikās korelē ar CaF_2 , BaF_2 vai SrF_2 kristāliskās fāzes veidošanos stikla matricā, būtu vērts iedziļināties, kādus centrus Gd^{3+} var veidot atbilstošajos monokristālos. Kā jau minēts literatūras apskatā, ja Gd^{3+} aizvieto divvērtīgo katjonu MeF_2 struktūras kristālā, tam ir nepieciešama papildus lādiņa kompensācija. Ja kompensēšana notiek tālu aiz pirmās koordinācijas sfēras, Gd^{3+} simetrija paliek kubiska. Vispārīgā gadījumā lādiņa kompensators (parasti F^- jons) Gd^{3+} tuvākajā apkārtnē pazemina lokālās struktūras simetriju. Novērotie Gd^{3+} centri CaF_2 , BaF_2 un SrF_2 monokristālos ir apkopoti tabulā 4.5.

Kā minēts iepriekš, šajos kristālos ir novēroti kubisku, tetragonālu un trigonālu Gd^{3+} centru EPR spektri. Trigonālie T1 un T2 centri var veidoties pēc kristālu apstrādes ar ūdens tvaikiem paaugstinātā spiedienā [35], bet “jaunais” trigonālais signāls ir radiācijas radīts defekts [34], tāpēc maz ticams, ka stikla keramikās novēroti šie centri. Kā labs sākuma tuvinājums varētu būt šeit novēroto spektru modelēšana ar kubisko, tetragonālo vai “vājo” trigonālo SH parametru vērtībām atbilstošajos monokristālos.

4.5. tabula. Novērotie Gd^{3+} centri fluorītu struktūras monokristālos.

Gd^{3+} centrs	CaF ₂	BaF ₂	SrF ₂
Kubisks	[31]	[31]	[31]
Tetragonāls	[32]	-	[32]
Trigonāls “vājš”	-	[33]	[33]
Trigonāls T1	[35]	[35]	[35]
Trigonāls T2	[35]	[35]	[35]
Trigonāls “jaunais”	[34]	-	[34]

Fluorītu struktūras monokristālos Gd^{3+} 6. kārtas ZFS parametri ir par vairākām kārtām mazāki nekā 4. kārtas un stiklu keramiku EPR spektru modelēšanā netiks ņemti vērā. Spektru modelēšanā izmantoti sekojoši SH [7]:

- kubiskā simetrijā:

$$\hat{H} = g\mu_B\hat{S}\hat{B} + \frac{b_4}{60}(\hat{O}_4^0 + 5\hat{O}_4^4) \quad (4.9)$$

- tetragonālā simetrijā:

$$\hat{H} = g\mu_B\hat{S}\hat{B} + \frac{1}{3}b_2^0\hat{O}_2^0 + \frac{1}{60}(b_4^0\hat{O}_4^0 + b_4^4\hat{O}_4^4) \quad (4.10)$$

- trigonālā simetrijā:

$$\hat{H} = g\mu_B\hat{S}\hat{B} + \frac{1}{3}b_2^0\hat{O}_2^0 + \frac{1}{60}(b_4^0\hat{O}_4^0 + b_4^3\hat{O}_4^3) \quad (4.11)$$

4.13 attēla EPR spektriem veikta apstrāde, lai no pilnā spektra izdalītu stikla fāzes U-tipa spektru. Iespēju robežās eksperimentālie EPR spektri tika normēti, “pielāgoti” un atņemti, lai iegūtu Gd^{3+} kristāliskās fāzes signālu:

- “C_Gd_700S” = “C_Gd_700” - “C_Gd_PG”;
- “B_Gd_600S” = “B_Gd_600” - “B_Gd_PG”;
- “S_Gd_650S” = “S_Gd_650” - “S_Gd_PG”.

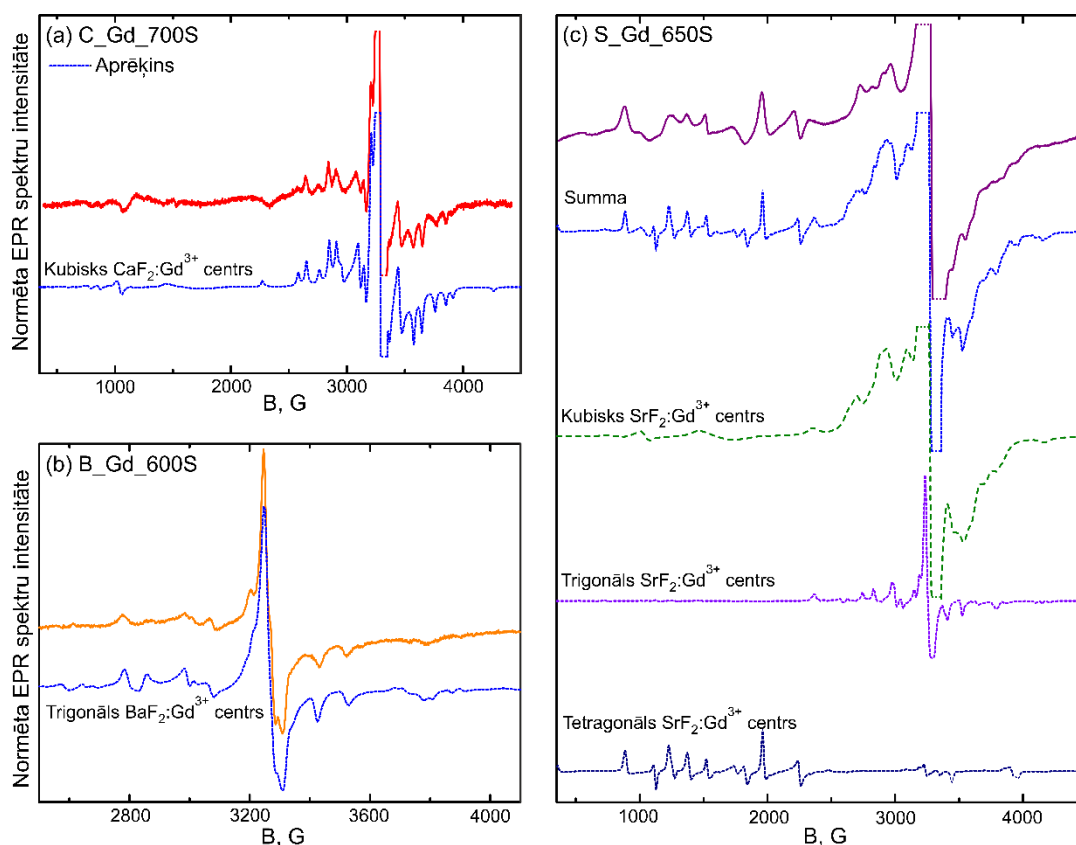
Kā modelēšanas sākuma nosacījumi tika ņemti tabulā 4.5 apkopoto centru EPR parametri. Pēc tam, variējot SH parametrus un līniju platumus ar EasySpin [16], aprēķina spektrs tika tuvināts eksperimentāli novērotajam. Labākās sakritības aprēķini pētītajiem paraugiem apkopoti 4.14 attēlā. Noteiktās SH parametru vērtības un salīdzinājums ar Gd^{3+} centru vērtībām atbilstošajos monokristālos ir parādītās tabulās 4.6-4.10.

4.6. tabula. Kubiska Gd^{3+} centra SH parametri stikla keramikā ar CaF₂ kristaliem.

	g	$b_4, 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$
C_Gd (šeit)	$1,998 \pm 0,005$	$46,8 \pm 2,0$
CaF ₂ [31]	$1,992 \pm 0,001$	$46,6 \pm 0,3$

4.7. tabula. “Vājā” trigonālā Gd^{3+} centra SH parametri stikla keramikā ar BaF₂ kristaliem.

	g	$b_2^0, 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$	$b_4^0, 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$	$b_4^3, 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$
B_Gd (šeit)	$1,990 \pm 0,005$	-146 ± 7	$24,0 \pm 1,2$	-718 ± 36
BaF ₂ [33]	$1,992 \pm 0,001$	-151 ± 1	$25,8 \pm 0,1$	-728 ± 1



4.14. att. Stiklu keramiku (a) CaF_2 , (b) BaF_2 un (c) SrF_2 kristāliskās fāzes Gd^{3+} EPR spektru modelēšanas rezultāti.

4.8. tabula. Kubiskā Gd^{3+} centra SH parametri stikla keramikā ar SrF_2 kristaliņiem.

	g	$b_4, 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$
S_Gd (šeit)	$1,998 \pm 0,005$	$41,9 \pm 2,1$
SrF_2 [31]	$1,992 \pm 0,001$	$41,0 \pm 0,5$

4.9. tabula. Tetragonālā Gd^{3+} centra SH parametri stikla keramikā ar SrF_2 kristaliņiem.

	g	$b_2^0, 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$	$b_4^0, 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$	$b_4^4, 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$
S_Gd (šeit)	$1,998 \pm 0,005$	-1187 ± 59	$-20,1 \pm 1,0$	-152 ± 8
SrF_2 [32]	$1,992 \pm 0,001$	-1222 ± 1	$-20,9 \pm 0,4$	-144 ± 3

4.10. tabula. “Vājā” trigonālā Gd^{3+} centra SH parametri stikla keramikā ar SrF_2 kristaliņiem.

	g	$b_2^0, 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$	$b_4^0, 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$	$b_4^3, 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$
S_Gd (šeit)	$1,976 \pm 0,005$	-138 ± 14	$25,4 \pm 2,5$	-761 ± 76
SrF_2 [33]	$1,992 \pm 0,001$	-151 ± 1	$28,8 \pm 0,1$	-817 ± 2

SH parametru vērtībām Gd^{3+} centriem stiklu keramikās nenoteiktība ir krietni lielāka nekā literatūrā tabulētajām vērtībām, jo šeit tiek parametrizēts visu orientāciju vidējais spektrs ar platām līnijām, bet monokristālu EPR spektru leņķisko atkarību rūpīga analīze ļauj SH parametrus aprēķināt ļoti precīzi. Neskatoties uz to, iegūtās parametru vērtības kļūdas robežās labi atbilst iepriekš novērotiem Gd^{3+} centriem, un spektru modeļi ar šiem parametriem (attēlā 4.14) labi apraksta eksperimentālo signālu. Tas nozīmē, ka oksifluorīdu

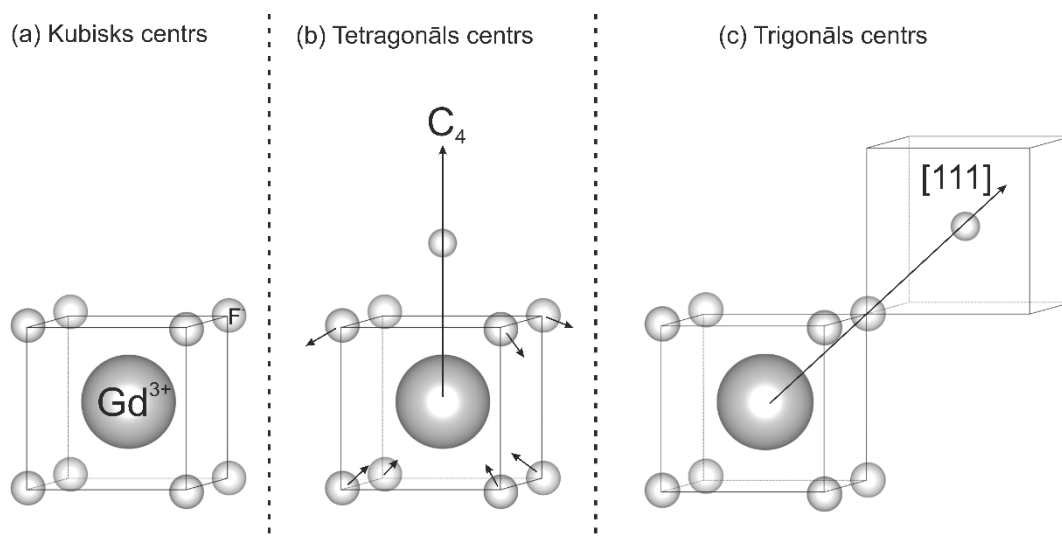
stikla keramikās ar fluorīta tipa kristalītiem EPR signāls nāk no izolētiem Gd^{3+} jonu centriem, kādi ir iepriekš novēroti monokristālos.

C_Gd sastāvā visu CaF_2 kristāliskās fāzes EPR signālu var aprakstīt ar kubisku $CaF_2:Gd^{3+}$ centru. Ar šādu modeli tiek precīzi aprakstītas gan intensīvās rezonanses 2500-4000 G intervālā, gan laba sakritība ir ar t.s. aizliegtajām līnijām 700-1100 G diapazonā. Oksifluorīdu stikla keramikās ar CaF_2 Gd^{3+} aizstāj Ca^{2+} katjonus kristalītos, saglabājot kubisku kristāliskā lauka simetriju, un lādiņa kompensācija notiek ārpus Gd^{3+} jonu tuvākās apkārtnes.

B_Gd sastāva kristāliskās fāzes EPR spektrs ir šaurākā magnētiskā lauka diapazonā un aizliegtās līnijas netiek novērotas, kas liecina par mazākām ZFS parametru vērtībām salīdzinājumā ar kubisko centru. Centrālajai līnijai pie 3220 G ir nesimetriska forma, kuras sekmīgai modelēšanai ir nepieciešams trigonālas simetrijas (4.11) modelis. Oksifluorīdu stikla keramikās ar BaF_2 Gd^{3+} aizstāj Ba^{2+} joni, izjaucot kubisko kristāliskā lauka simetriju, ko var skaidrot ar lādiņa kompensatora novietošanos $[111]$ virzienā kristalītā.

S_Gd sastāvā EPR spektru veido vairāku signālu superpozīcija. Centrālais signāls pamatā nāk no kubiska $SrF_2:Gd^{3+}$ centra līdzīgi kā stikla keramikās ar CaF_2 kristalītiem. Kubiskā signāla formas maiņu pie paraugu karsēšanas augstākās temperatūrās var izskaidrot ar vāja trigonālā Gd^{3+} signāla parādīšanos EPR spektrā. Papildus līniju modelēšanai 900-2200 G nepieciešama liela vērtība 2. kārtas ZFS parametram b_2^0 , kas labi atbilst tetragonālam $SrF_2:Gd^{3+}$ centram.

Dažādo simetriju Gd^{3+} centri ilustrēti attēlā 4.15. Rodas jautājums, kāpēc dažās stikla keramikās veidojas tikai kubiski Gd^{3+} centri, bet, piemēram, BaF_2 saturošos paraugos – tikai trigonālas simetrijas centri, lai gan kubiskas simetrijas Gd^{3+} centri ir novēroti gan CaF_2 , gan SrF_2 , gan BaF_2 monokristālos.



4.15. att. Gd^{3+} centri MeF_2 struktūras kristālos. [31–33]

Tabulā 4.11 apkopoti Gd^{3+} un Me^{2+} jonu rādiusi. Gd^{3+} un Ca^{2+} jonu rādiusi ir ļoti tuvi un stiklu keramikās ar CaF_2 kristalītiem novēro tikai kubiskus Gd^{3+} centrus. Gd^{3+} un Ba^{2+} joniem, savukārt, rādīsu atšķirība ir liela un stiklu keramiku ar BaF_2 var novērot tikai zemākas simetrijas EPR signālus. Intuitīvi pašsaprotami šķiet, ka, ja piejaukums aizvieto jonu kristālrežģī ar būtiski atšķirīgu izmēru, gaidāmi lieli režģa kropļojumi un simetrijas pazemināšanās defekta vietā. Pie līdzīgiem jonu izmēriem var sagaidīt mazāku piejaukuma

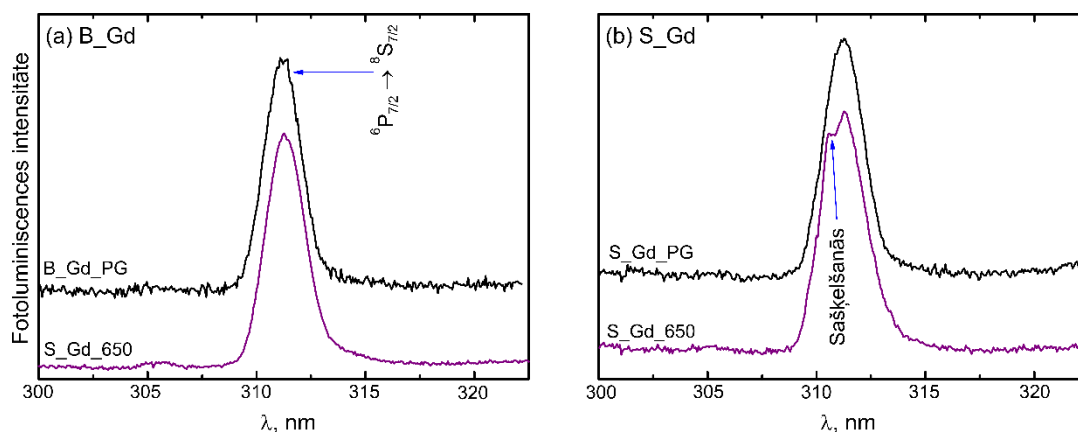
ietekmi uz kristālisko lauku, līdz ar to sākotnējā simetrija var arī saglabāties. Šāds vienkāršs modelis labi korelē ar novērotajiem Gd^{3+} centriem stikla keramikās.

4.11. tabula. Gd^{3+} un Me^{2+} jonu kristāla jonu rādiusu vērtības. [84]

Jons	Rādiuss, pm
Gd^{3+}	108
Ca^{2+}	114
Sr^{2+}	132
Ba^{2+}	149

4.3.5. Stikla keramiku optiskās īpašības

B_Gd un S_Gd sastāvos veikti Gd^{3+} jonu optisko īpašību pētījumi. Fotoluminiscences mērījumi ar 273 nm Xe lampas ierosmi parādīti attēlā 4.16.



4.16. att. (a) B_Gd un (b) S_Gd sākotnējo stiklu un keramiku, kas iegūtas pēc karsēšanas 650 °C temperatūrā fotoluminiscence ar 273 nm Xe lampas ierosmi.

Visos paraugos ir redzama 311,2 nm līnija, kas ir Gd^{3+} jona uzspiestā elektriskā dipola pāreja ${}^6\text{P}_{7/2} \rightarrow {}^8\text{S}_{7/2}$. [38–40] Paraugā ar SrF_2 pēc sākotnējā stikla termiskas novērojama spektra formas neliela izmaiņa. Kā var redzēt no 4.13 attēla TEM uzņēmuma, šis paraugs satur daudzus maza izmēra kristālitus un EPR spektros dominē augstas simetrijas $\text{SrF}_2:\text{Gd}^{3+}$ centri, līdz ar to sašķelšanās efektu varētu skaidrot ar kubisko Gd^{3+} centru luminiscenci, kā rezultātā 311,2 nm līnijas pārbīdās uz nedaudz īsākiem viļņa garumiem.

Jāuzsver, ka Gd^{3+} šajā pētījumā tika izmantota kā paramagnētiska zonde, lai raksturotu trīsvērtīgu retzemju jonu iebūvēšanos oksifluorīdu stikla keramiku kristāliskajā fāzē. Iegūtos rezultātus varētu izmantot, lai interpretētu optiski “aktīvāku” jonu luminiscences spektrus, kuriem lokālās struktūras izpēti ar EPR spektroskopiju nav iespējama.

4.3.6. Kopsavilkums

- ZFS parādīšanās ar Gd^{3+} aktivētu stikla keramiku (SK) EPR spektros liecina par retzemju jonu iebūvēšanos materiāla kristāliskajā fāzē.
- Stikla keramiku kristāliskās fāzes EPR signālu labi apraksta SH parametri, kādi ir noteikti Gd^{3+} centriem atbilstošajos monokristālos.

- Eksperimentāli novēroti:
 - SK ar CaF_2 kristalītiem - kubiski Gd^{3+} centri;
 - SK ar BaF_2 kristalītiem - trigonāli Gd^{3+} centri;
 - SK ar SrF_2 kristalītiem:
 - pēc termiskas apstrādes pie $600\text{ }^\circ\text{C}$ – tikai kubiski Gd^{3+} centri;
 - pēc termiskas apstrādes pie $> 650\text{ }^\circ\text{C}$ – kubiski, tetragonāli un trigonāli Gd^{3+} centri.
- Pie līdzīgām Gd^{3+} un aizvietotā katjona rādiusu vērtībām stikla keramikās pamatā veidojas augstākas simetrijas centri, bet, ja jonu rādiusu atšķirība ir liela – novēro tikai zemas simetrijas Gd^{3+} centru EPR.
- Ir novērota neliela fotoluminiscences spektra formas izmaiņa ${}^6\text{P}_{7/2} \rightarrow {}^8\text{S}_{7/2}$ pārejai stikla keramikā ar SrF_2 kristalītiem un kubiskiem Gd^{3+} centriem.
- Rezultāti ir publicēti:
 - A. Fedotovs, A. Antuzevics, U. Rogulis, M. Kemere, R. Ignatans; *J. Non-Cryst. Solids*, **429**, 118-121, 2015.
 - A. Antuzevics, M. Kemere, R. Ignatans; *J. Non-Cryst. Solids*, **449**, 29-33, 2016.
 - A. Antuzevics, U. Rogulis, A. Fedotovs, A. Popov; *Low. Temp. Phys.* (pieņemts).
- Iegūtie rezultāti ir iekļauti bakalaura darbā:
 - Edvīns Ļetko: “Gadolīnijs kā paramagnētiska zonde nanokristāliskās fāzes detektēšanai oksifluorīdu stikla keramikās”; darba vadītāji: A. Fedotovs, A. Antuzevičs (2015).

4.4. Stikla keramikas ar eiropiju

4.4.1. Ievads

Stiklu keramikas tiek aktīvi pētītas kā pamatmateriāls pielietojumam baltu gaismu emitējošās diodēs (WLED – white light emitting diode). [104–110] Pašreizējā komerciālajā realizācijā WLED balto gaismu panāk ar zila (InGaN 450–470 nm diode) ierosmes avota un zaļi/sarkani spīdoša luminofora kombināciju. Plaši pielietotajam Ce:YAG ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$) pārklājumam ir problēmas ar termisko noturību un pēc darbības paaugstinātas temperatūras apstākļos tas zaudē optisko veiktspēju. [110] Stikla keramiku augstā termiskā, ķīmiskā un mehāniskā stabilitāte padara tās par perspektīvu alternatīvu. [96]

Eiropijs ir viens no biežāk izmantotajiem reto zemju aktivatoriem optiski aktīvu materiālu izveidē. Eiropijam ir divi stabili valences stāvokļi, kuru optiskās īpašības nosaka $4f-4f$ (Eu^{3+}) vai $5d-4f$ (Eu^{2+}) pārejas. Zināšanas, kā stikla keramiku sastāvs ietekmē eiropija valenci un lokālo struktūru, var palīdzēt radīt materiālu ar nepieciešamajām optiskajām īpašībām.

Eu^{3+} jonu optiskās pārejas $4f$ apakščaulas ietvaros ir ekranētas no apkārtesošā kristāliskā lauka, tādēļ fotoluminiscences līniju pozīcijas ir maz atkarīgas no matricas izvēles. No otras puses, elektriskā ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$) un magnētiskā ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$) dipolu pāreju izvēles likumi ir atkarīgi no kristāliskā lauka simetrijas ap Eu^{3+} joniem. Elektriskā dipola pāreja kļūst aizliegta centrosimetriskā (augstā) simetrijā. [111] Ir pieņemts raksturot materiālus ar minēto pāreju intensitāšu (S/O – sarkans/oranžs) attiecību. Stikla keramikās tas izpaužas kā Eu^{3+} fotoluminiscences pārbīdīšanās uz oranžā spektra daļu, parādoties augstākas simetrijas kristāliskajam laukam kristālītos, salīdzinot ar sākotnējo amorfo stiklu. S/O attiecības izmaiņa Eu^{3+} luminiscencei līdz šim ir novērota stikla keramikās ar BaCl_2 [105], SrF_2 [112], LaF_3 [113], NaLuF_4 [114] u.c. kristāliskajām fāzēm.

Atšķirībā no relatīvi fiksētās Eu^{3+} luminiscences, platās joslas novietojums spektrā no Eu^{2+} $5d-4f$ pārejām ir ļoti jutīgs pret apkārtesošo kristālisko lauku. Izvēloties piemērotu pamatmateriālu, luminiscences maksimuma pozīciju var mainīt no zila SrF_2 [115] uz zaļu SrAl_2O_4 [116] un līdz pat sarkanam SrS [117]. Eu^{2+} pamatstāvoklis ir paramagnētisks ($4f^7$ ārējo elektronu konfigurācija tāpat kā Gd^{3+}), līdz ar to papildus informāciju par jona lokālo struktūru var iegūtu no EPR spektroskopijas metodēm. Plaši pētīts ir Eu^{2+} EPR dažādu sastāvu stiklos [46,48–50], taču par Eu^{2+} jonu iebūvēšanos stikla keramiku kristāliskajā fāzē informācijas literatūrā ir maz.

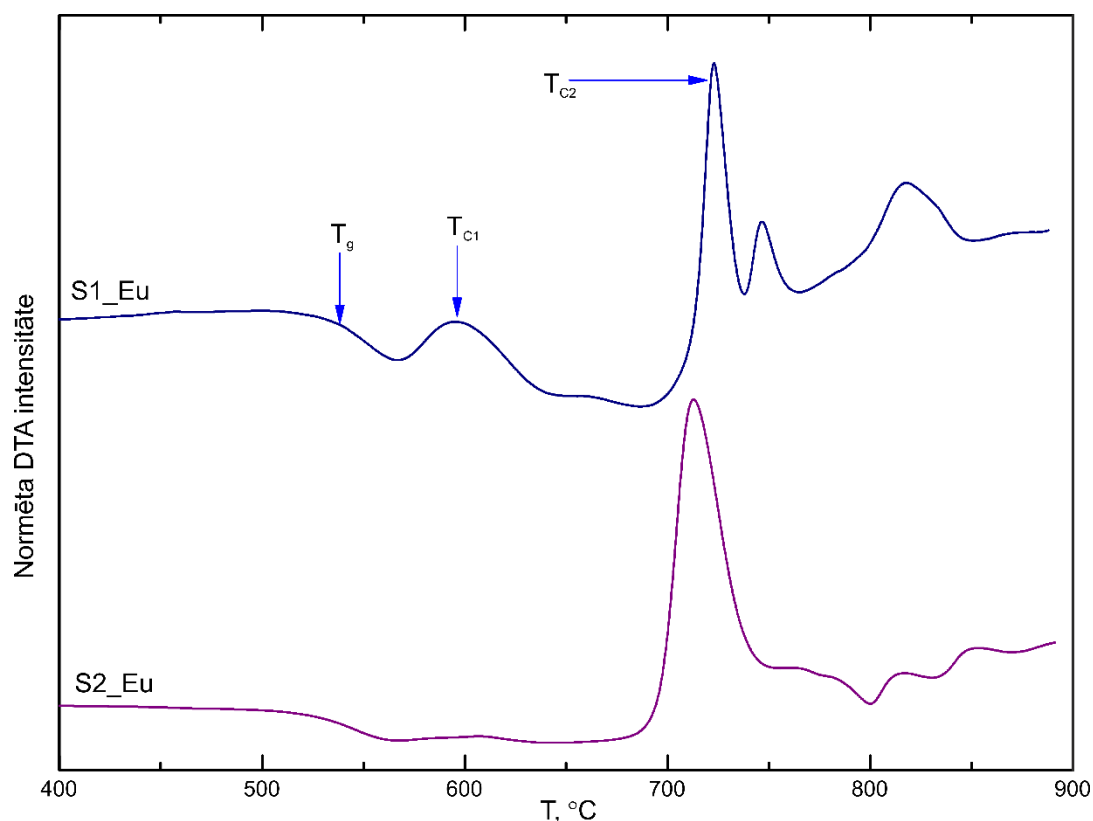
Līdzšinējie pētījumi telurītu stiklu keramikās ar SrF_2 ir parādījuši, ka eiropijs iebūvējas kristālītos $3+$ stāvoklī [112], taču oksifluorīdu stiklu keramiku termiskā apstrāde un SrF_2 kristalizēšana veicina eiropija reducēšanos uz $2+$. [118] Paraugus izgatavojot reducējošā atmosfērā, jau sākotnējā stiklā var sagaidīt Eu^{2+} zilo luminiscenci. [119] Eiropija reducēšanās ir pētīta sistēmās, kas satur CaF_2 un BaF_2 . [50,120,121] Šos pētījumus būtu vērts papildināt ar EPR spektriem, lai noskaidrotu, vai eiropija reducēšanās notiek stiklu keramiku amorfajā vai kristāliskajā fāzē.

Šī pētījuma mērķis ir eiropija jonu valences, struktūras un optisko īpašību raksturošana divos SrF_2 saturošos oksifluorīdu sastāvos ar EPR un optiskās spektroskopijas metodēm.

4.4.2. Paraugu raksturošana

Eiropija jonu īpašības pētītas S1_Eu ($40\text{SiO}_2\text{-}25\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}15\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-}19\text{SrF}_2\text{-}1\text{EuF}_3$) un S2_Eu ($50\text{SiO}_2\text{-}20\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}10\text{NaF-}19\text{SrF}_2\text{-}1\text{EuF}_3$) oksifluorīdu sastāvos. S2 satur vairāk fluorīdu, tāpēc paraugam ir sagaidāma lielāka paškristalizēšanās.

4.17 attēlā parādītas sākotnēju paraugu DTA līknes. Paraugu stiklošanās (T_g), SrF_2 kristalizēšanās (T_{C1}) un silikātu veidošanās (T_{C2}) temperatūras apkopotas tabulā 4.12.

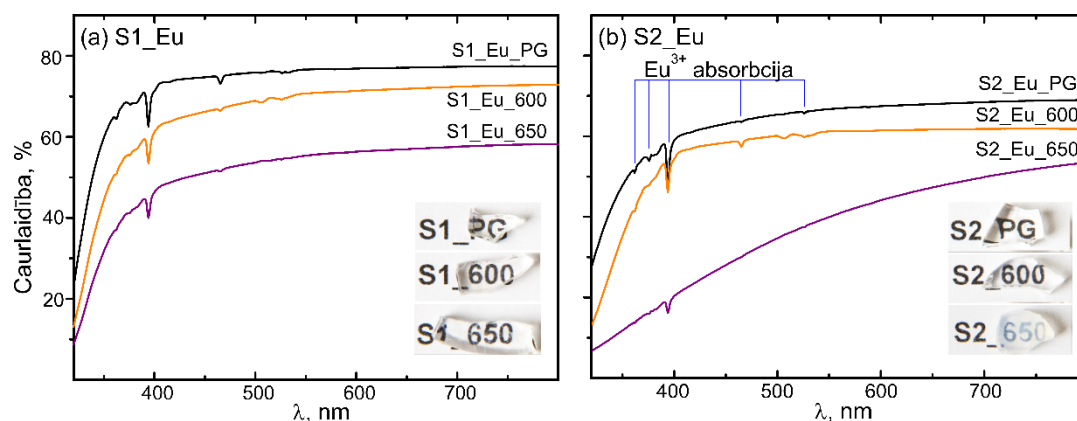


4.17. att. DTA līknes pētītajiem oksifluorīdu sastāviem.

4.12. tabula. Noteiktās temperatūras no 4.17 attēla.

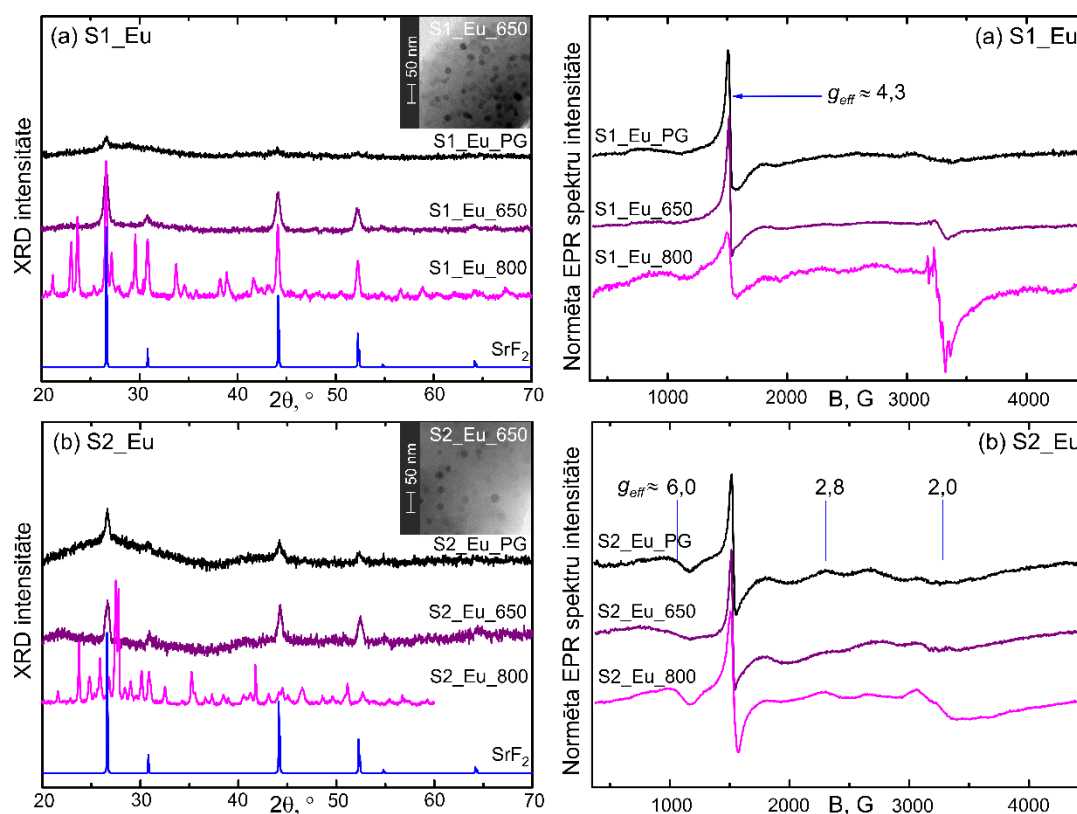
Sastāvs	$T_g \pm 10\text{ }^\circ\text{C}$	$T_{C1} \pm 10\text{ }^\circ\text{C}$	$T_{C2} \pm 10\text{ }^\circ\text{C}$
S1_Eu	530	595	720
S2_Eu	530	598	710

Vizuāli paraugi raksturojami kā caurspīdīgi un bezkrāsaini. Paraugu forogrāfijas kopā ar caurlaidības mērījumiem parādītas attēlā 4.18. S1 sastāva caurlaidība sasniedz gandrīz 80 %. Sagaidāms, ka, paraugus īpaši sagatavojot, piemēram, veicot virsmas pulēšanu, caurlaidība būtu vēl augstāka. Stiklu keramiku paraugi, kas iegūti termiskā apstrādē virs T_{C1} , saglabā caurspīdību, vienīgi S2_650 paraugam novērojama “sadulķošanās”. Tas varētu būt skaidrojams ar to, ka tajā esošo SrF_2 kristālu izmērs jau veicina gaismas izkliedes efektus. Nav izslēgts, ka šajā temperatūrā veidojas arī citas kristāliskās fāzes. Pēc termiskas apstrādes virs $650\text{ }^\circ\text{C}$ abi sastāvi strauji zaudē caurspīdību un paliek balti. Visos paraugos redzami iekritumi pie viļņa garumiem, kuros starojums var ierosināt Eu^{3+} optiskās pārejas. Tātad - abos sastāvos ir eiropijs $3+$ valences stāvoklī.



4.18. att. (a) S1_Eu un (b) S2_Eu sastāvu paraugu caurlaidības līknes un fotogrāfijas.

4.4.3. Paraugu XRD un EPR analīze



4.19. att. XRD un EPR spektri (a) S1_Eu un (b) S2_Eu oksifluorīdu sastāvos ar eiropija aktivatoriem. 650 °C karsētajiem paraugiem ievietotas TEM bildes.

Paraugu XRD un EPR mērījumu rezultāti apkopoti 4.19 attēlā. Abos sastāvos vērojama matricas paškristalizēšanās un S2 sastāvā sākotnējo SrF_2 kristālītu izmērs jau sasniedz 10 nm. Pēc 650 °C karsēšanas XRD abos paraugos redz tikai SrF_2 kristālisko fāzi, turklāt to vidējais izmērs ir līdzīgs. (SrF_2 kristālītu izmēru novērtējums no XRD apkopots tabulā 4.13) Tipiskas paraugu TEM bildes apstiprina kristālītu izmēru un sadalījuma labu homogenitāti, kā arī parāda, ka kristalizēšanās termiskas apstrādes rezultātā izteiktāka S1 sastāvā. Pēc karsēšanas virs T_{C2} novēro sekundāru kristālisko fāžu parādīšanos – S1_Eu_800 parauga papildus maksimumi labi sakrīt ar nefelīna (NaAlSiO_4) difraktogrammu. S2 sastāvā

stronciju saturošu savienojumu veidošanās matricā pēc parauga apstrādes virs 700 °C nomāc primārās SrF₂ fāzes veidošanos. S2_Eu_800 maksimumu pozīcijas labi sakrīt ar stroncija laukšpata kristālisko fāzi.

4.13. tabula. SrF₂ kristālītu novērtējums nm stikla keramikās no XRD datiem.

Paraugs	S1_Eu	S2_Eu
PG		10 ± 1
600	7 ± 1	15 ± 1
650	21 ± 1	23 ± 2
700	60 ± 4	
800	117 ± 18	

Visu paraugu EPR spektros redz rezonansi pie $g_{eff} \approx 4,3$. Šī līnija bija arī visos stikla keramiku paraugos ar gadolīnu (attēlā 4.13), taču šeit tā ir krietni intensīvāka. Stiklos šī rezonanse tiek novērota bieži un tā tiek saistīta ar Fe³⁺ piejaukuma jonu klātbūtni stiklā. [122] Salīdzinot attēlus 4.13 un 4.19, var redzēt, ka EPR signāls no stikla keramikām ar eiropiju ir daudzkārt vājāks par Gd³⁺ signāla intensitāti.

S1_Eu_PG sastāvs nesatur citus vērā ņemamus signālus bez $g_{eff} \approx 4,3$, kas liecina, ka pamatā viss eiropijs ir 3+ stāvoklī. Karsētajos S1_Eu paraugos pie $g_{eff} \approx 2$ parādās papildus signāls ar īpaši izteiktu struktūru pēc 800 °C termiskās apstrādes, tātad temperatūras ietekmē paraugos notiek ne tikai kristālītu veidošanās, bet arī Eu³⁺ → Eu²⁺ reducēšanās.

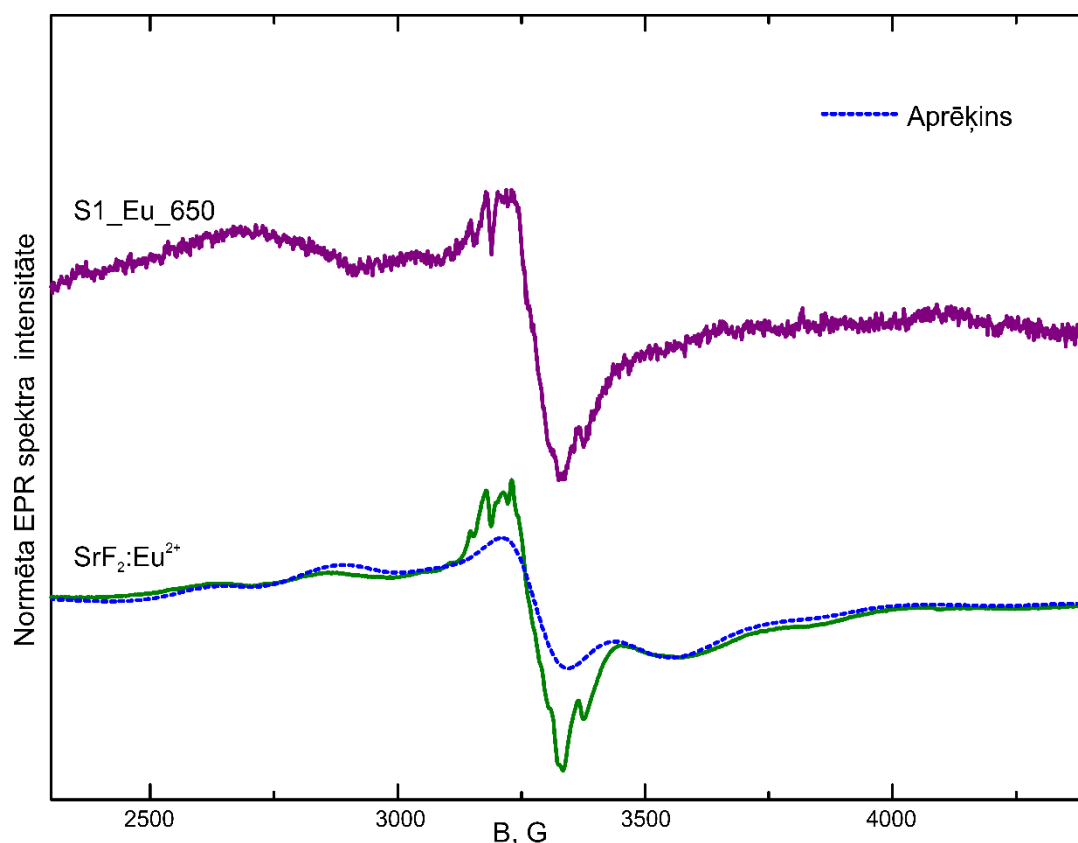
Stikla keramikās ar gadolīnu iepriekšējā nodaļā kristāliskās fāzes signāls bija saistīts ar identificējamiem Gd³⁺ centriem atbilstošajos CaF₂, BaF₂ vai SrF₂ monokristālos, tāpēc pamatoti var uzskatīt, ka papildus EPR struktūra S1_Eu_650 ir saistīta ar Eu²⁺ centriem SrF₂ kristāliskajā fāzē. Šim nolūkam tika sintezēts polikristālais SrF₂:Eu²⁺ paraugs. EPR spektri SrF₂:Eu²⁺ un S1_Eu_650 salīdzināti attēlā 4.20.

Eu²⁺ izomorfī aizstāj Sr²⁺ jonus kristālrežģī, neprasot papildus lādiņa kompensāciju. Jonu rādiusi Eu²⁺ (131 pm) un Sr²⁺ (132 pm) [84] ir ļoti tuvi, tāpēc režģa kropļojumi ir tik nelieli, ka kristāliskā lauka simetrija saglabājas kubiska. Tātad EPR signālu dod kubisks SrF₂:Eu²⁺ centrs. Eiropija paramagnētisku centru gadījumā $S = 7/2$ kubiskās simetrijas SH (4.9) jāpapildina ar HFS mijiedarbības locekļiem ar izotopiem ¹⁵¹Eu un ¹⁵³Eu:

$$\hat{H} = g\mu_B\hat{S}\hat{B} + \frac{b_4}{60}(\hat{O}_4^0 + 5\hat{O}_4^4) + A_I\hat{S}\hat{I} \quad (4.12)$$

Izmantojot SH (4.12) un SrF₂:Eu²⁺ parametru vērtības no [36] attēlā 4.20 ar aprēķina līkni parādīts sagaidāmais Eu²⁺ EPR signāls polikristāliskā materiālā. Līnijas ir ievērojami platākas, salīdzinot ar Gd³⁺ spektriem, HFS vidējošanās dēļ.

Atgriežoties pie S1_Eu_650 un SrF₂:Eu²⁺ eksperimentālajiem signāliem, acīmredzams, ka jaunā struktūra stikla keramikās saistīta ar Eu²⁺ centriem SrF₂ kristāliskajā fāzē, taču sagaidāmais kubiskā centra signāls (aprēķina līkne) apraksta tikai platās spektru apliecības. Jāuzsver, ka EPR signāla intensitāte stikla keramikā ir par 3 kārtām mazāka nekā polikristālā, tāpēc Eu³⁺ → Eu²⁺ reducēšanās pēc 650 °C karsēšanas ir relatīvi neefektīva. Šauro līniju signāla izskaidrošanai 3100-3400 G intervālā jāmeklē cita modelis.

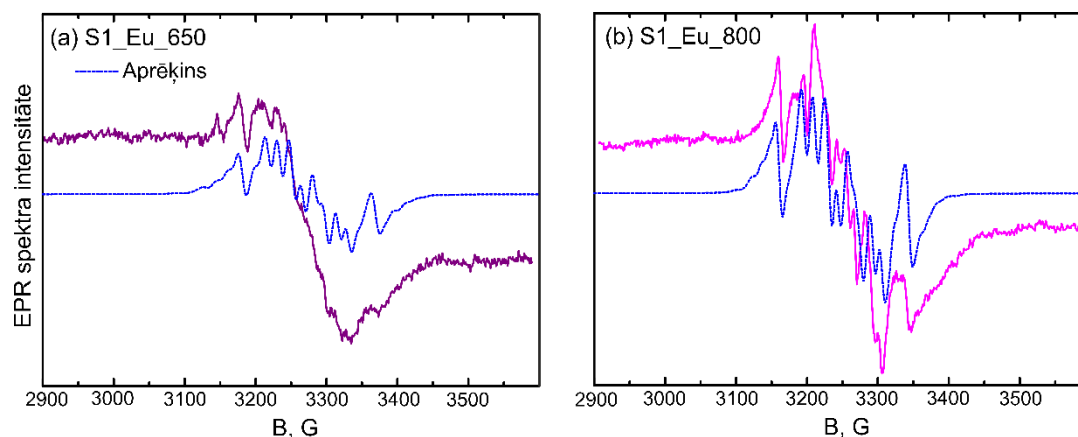


4.20. att. EPR signālu salīdzinājums S1_Eu_650 stikla keramikā un polikristāliskā SrF₂:Eu²⁺. Aprēķins ar SH (4.12) un monokristāla SrF₂:Eu²⁺ EPR parametriem no [36].

Līdzīgi šauru līniju signāli ir novēroti ar eiropiju aktivētos sulfīdos. [117] EPR spektru modelēšanai tik šaurā lauka diapazonā kā S1_Eu_650 un S1_Eu_800, jāizmanto ievērojami mazākas ZFS parametru vērtības. Signālu modelēšanai izvēlēts sekojošs SH:

$$\hat{H} = g\mu_B\hat{S}\vec{B} + \frac{1}{3}b_2^0\hat{O}_2^0 + A_i\hat{S}\hat{I} \quad (4.13)$$

Labākās sakritības modelēšanas rezultāti ar eksperimentu ir parādīti 4.21 attēlā. SH parametru vērtības apkopotas 4.14 tabulā.



4.21. att. (a) S1_Eu_650 un (b) S1_Eu_800 EPR spektru modelēšana ar SH (4.13) un parametriem no tabulas 4.14.

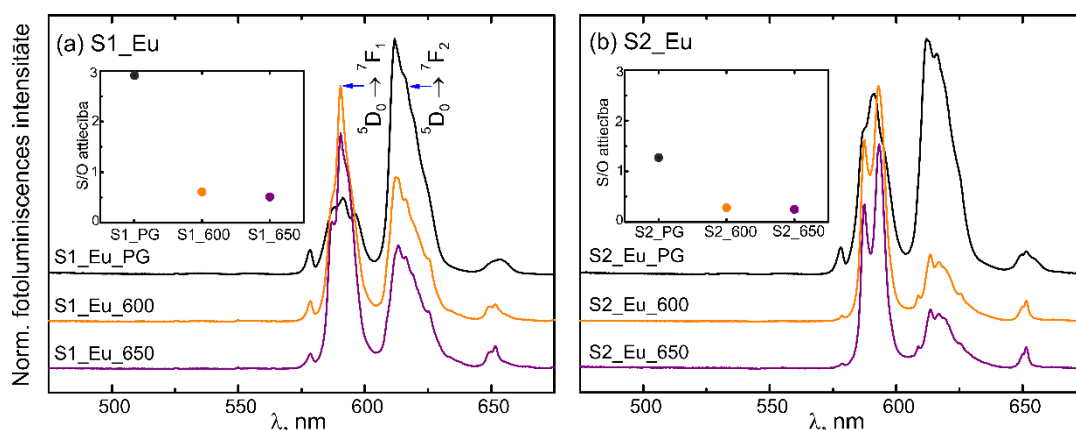
4.14. tabula. Noteiktās SH (4.13) parametru vērtības 4.21. attēla signālu modelēšanā.

Paraugs	S1_Eu_650	S1_Eu_800
g	$1,978 \pm 0,002$	$1,992 \pm 0,002$
$b_2^0, 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$	15 ± 5	10 ± 5
$A_{151\text{Eu}}, 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$	-34 ± 1	-33 ± 1
$A_{153\text{Eu}}, 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$	-15 ± 1	-15 ± 1

Kā redzams tabulā 4.14, lielākais ieguldījums 200 G diapazona EPR signālā nāk no HFS mijiedarbības ar eiropija kodola izotopiem, ZFS ietekme ir minimāla. Iepriekšējie pētījumi ir parādījuši, ka lokālās simetrijas maiņa un ZFS samazināšanās ir saistīta ar Eu^{2+} jonu atrašanos un nanodaļiņu virsmām [123], taču 4.21 attēlā redzamo spektru interpretācijai nepieciešami tālāki pētījumi.

S2_Eu sastāvā sākotnējā parauga EPR spektrā attēlā 4.19 redzamas platas apliecējas, kurām var novērot singularitātes pie $g_{\text{eff}} = 6,0, 2,8$ un $2,0$ – tas ir, tā saucamo $S = 7/2$ S-stāvokļa jona nesakārtotās vides U-tipa spektru – tātad S2 sastāvs ir ne tikai paškristalizējies, bet arī pašreducējies. Lai gan S2_Eu_PG jau satur 10 nm lielus SrF_2 kristālitus, EPR signāls nāk no Eu^{2+} joniem stikla fāzē. Papildus izmaiņas pēc karsēšanas 650°C nenovēro; pēc apstrādes 800°C novēro platu apliecēju ap $g_{\text{eff}} \approx 2$, kas varētu būt saistīta ar Eu^{2+} joniem kādā silikātu fāzē. Interesanti, ka netiek novērots EPR signāls no Eu^{2+} joniem SrF_2 fāzē. Iespējams sākotnējā stikla matricā esošie Eu^{2+} joni koordinējas pamatā ar skābekli un saites ar fluoriem termiskas apstrādes rezultātā neveidojas. Mazākā parauga kristalizācijas pakāpe salīdzinot ar S1_Eu_650, kas redzama TEM bildēs attēlā 4.19, arī varētu skaidrot $\text{SrF}_2:\text{Eu}^{2+}$ EPR signāla trūkumu S2_Eu_650 paraugā.

4.4.4. Paraugu fotoluminiscence



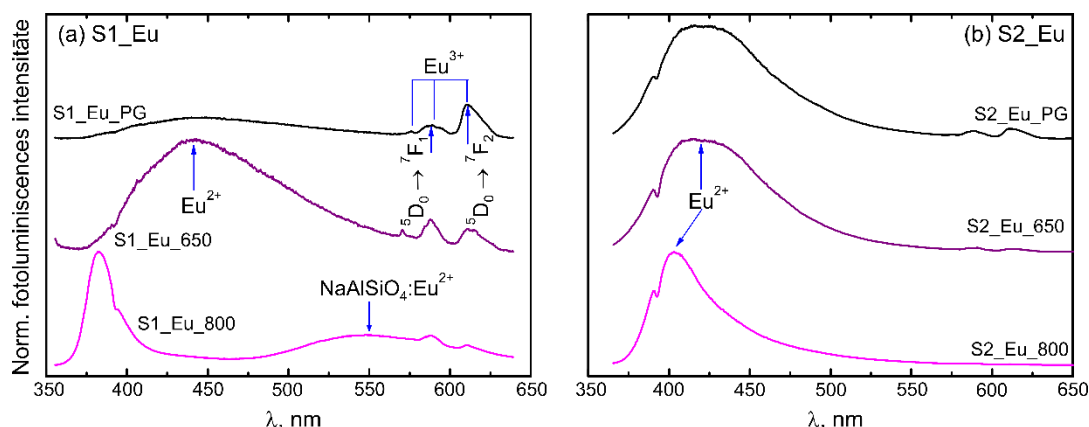
4.22. att. (a) S1_Eu un (b) S2_Eu paraugu fotoluminiscence ar 394 nm ierosmi.

Attēlā 4.22 parādīta Eu^{3+} raksturīga luminiscence, ierosinot paraugus ar 394 nm starojumu no ksenona lampas. Pēc paraugu termiskas apstrādes vairākkārt samazinās $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ un $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ (S/O) līniju intensitāšu attiecība, kas liecina par efektīvu Eu^{3+} jonu iebūvēšanos SrF_2 kristāliskajā fāzē. Elektriskā dipola pāreja $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ kļūst aizliegta centrosimetriskā apkārtnē, tāpēc augstas simetrijas kristāliskā laukā Eu^{3+} luminiscence tiek pabīdīta uz oranžo spektra daļu. [105,112–114,124–127] PG parauga mazākā S/O attiecība S2 sastāvā saistīta ar to, ka sākotnējais paraugs ir ievērojami paškristalizējies. Augstākās

termiskās apstrādes temperatūrās veidojas silikātu fāzes, kurās Eu^{3+} iebūvējas zemākā simetrijā un S/O attiecība kļūst lielāka.

Attēlā 4.23 parādīta fotoluminiscences mērījumi, paraugus ierosinot ar 350 nm lāzera starojumu. Šāds viļņa garums labi ierosina Eu^{2+} luminiscenci, kā rezultātā spektros veidojas platās joslas. Var redzēt, ka liela ietekme ir gan izvēlētajam sastāvam, gan arī termiskās apstrādes temperatūrai. S1_Eu_PG paraugā Eu^{2+} luminiscence praktiski nav novērojama, savukārt S2_Eu_PG paraugā ir intensīva zilā josla, kas liecina par eiropija būtisku pašreducēšanos jau sākotnējā paraugā. Tas labi saskan ar S2 sastāva EPR mērījumiem attēlā 4.19, kuros redzams signāls no Eu^{2+} joniem stikla fāzē. Pēc termiskas apstrādes 650 °C S1 sastāvā var novērot eiropija reducēšanos, taču šī josla vēl joprojām ir par kārtu vājāka nekā S2 sastāvā. Efektīvu $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{2+}$ reducēšanos abos sastāvos novēro pēc 800 °C karsēšanas, kad notiek dažādu silikātu kristālisko fāžu veidošanās. Balstoties uz veiktajiem XRD un EPR mērījumiem, kā arī literatūras analīzi, luminiscences joslu izcelsmi varētu skaidrot ar:

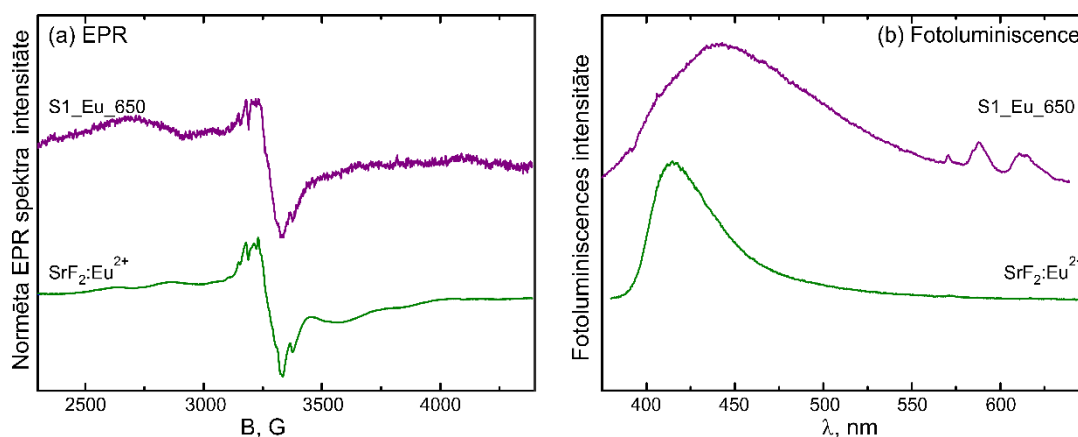
- S1_Eu_800 550 nm – $\text{NaAlSiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ centriem [128,129];
- S1_Eu_800 390 nm – Eu^{2+} joniem sodalīta tipa struktūrā;
- S2_Eu_PG un S2_Eu_650 420 nm – Eu^{2+} joniem stikla keramiku amorfajā fāzē;
- S2_Eu_800 406 nm – Eu^{2+} joniem stroncija laukšpata fāzē [130,131].



4.23. att. (a) S1_Eu un (b) S2_Eu paraugu fotoluminiscence ar 350 nm ierosmī.

Tā kā S1_Eu_650 paraugā varēja redzēt vāju $\text{SrF}_2:\text{Eu}^{2+}$ EPR signālu (attēls 4.20), attēlā 4.24 šī parauga luminiscence tiek salīdzināt ar polikristālistu $\text{SrF}_2:\text{Eu}^{2+}$. Pulverī novērotā relatīvi šaurākā josla pulvera paraugā ar maksimumu pie 418 nm labi sakrīt ar citiem $\text{SrF}_2:\text{Eu}$ luminoforu pētījumiem. [115,132,133] Stikla keramikas parauga platā josla varētu būt superpozīcija no vairākiem ieguldījumiem, tajā skaitā no $\text{SrF}_2:\text{Eu}^{2+}$. Vēlreiz jāuzsver, ka S1_Eu_650 parauga Eu^{2+} fotoluminiscences, kā arī EPR signāla intensitāte ir par vairākām kārtām mazāka nekā polikristālā. No tā var secināt, ka 650 °C temperatūra nav pietiekoši augsta, lai notiktu efektīva $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{2+}$ reducēšanās un iebūvēšanās stikla keramiku SrF_2 kristāliskajā fāzē.

Eiropija jonu reducēšanās efektivitāte oksifluorīdu stiklu keramikās ievērojamie palielinās pie augstākām termiskās apstrādes temperatūrām – to var redzēt gan no abu sastāvu 800 paraugu EPR spektriem attēlā 4.19, gan arī no luminiscences mērījumiem attēlā 4.23. Reducēšanās efektivitātes pieaugums pie paaugstinātām temperatūrām līdz šim ir novērots un skaidrots arī ģeoloģiskos savienojumos. [134]



4.24. att. S1_Eu_650 stikla keramikas un polikristāliska SrF₂:Eu²⁺ (a) EPR un (b) fotoluminiscences (ar 350 nm ierosmi) spektri

Atšķirības S1 un S2 paraugu optiskajās īpašībās, protams, nosaka to ķīmiskais sastāvs. S2_Eu sastāvs satur vairāk fluoru jonu, kas veicina fāzu atdalīšanos un strauju parauga kristalizēšanos stikla liešanas laikā. Līdzšinējie pētījumi arī parāda, ka $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{2+}$ konversiju (pašreducēšanos) parauga izgatavošanas brīdī arī sekmē palielināts fluorīdu daudzums sastāvā. [50] Eiropija reducēšanos stiklos pamatā nosaka jonu lokālās apkārtnes elektronegativitāte. Kvantitatīviem novērtējumiem var izmantot optiskā bāziskuma modeli (the optical basicity model), kurā tiek rēķināts elektronu blīvums uz skābekļa atkarībā no stikla sastāva izvēles. Zem noteiktas kritiskās optiskā bāziskuma vērtības eiropija jonam stikla tīklā ir izdevīgāk atrasties 2+ valencē. [50,135] S2 sastāva palielinātais fluorīdu daudzums sekmē parauga paškristalizēšanos un samazina sastāva optisko bāziskumu, veicinot $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{2+}$ reducēšanos. Lai gan S2_Eu_PG satur SrF₂ kristālitus, EPR signāls un atbilstošā zilā luminiscence nāk no Eu^{2+} joniem amorfajā fāzē.

Stikla keramikās $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{2+}$ fenomena skaidrošanai izmanto arī lādiņa kompensēšanās modeli (the charge compensation model), kurā eiropija reducēšanās, aizvietojot divvērtīgu katjonu paraugu kristāliskajā fāzē, ir nepieciešama, lai nodrošinātu sistēmas lādiņa neitralitāti. [120] Kā redzams šajā pētījumā, ir nepieciešama salīdzinoši augsta paraugu termiskās apstrādes temperatūra, lai reducēšanās būtu efektīva.

4.4.5. Kopsavilkums

- Fotoluminiscences spektri liecina par efektīvu Eu^{3+} jonu iebūvēšanos oksifluorīdu stiklu keramiku SrF₂ kristāliskajā fāzē.
- Lai gan stikla keramikās detektēts vājš SrF₂:Eu²⁺ EPR signāls, kā arī novēroti līdz šim neaprašīti Eu^{2+} centru EPR spektri ar mazām ZFS parametru vērtībām, efektīvai $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{2+}$ reducēšanai nepieciešamas augstas termiskās apstrādes temperatūras, pie kurām karsētie paraugi ir necaurspīdīgi un satur sarežģītus silikātu savienojumus.
- Pašreducētu un paškristalizētu stikla keramiku zilā luminiscence tiek novērota no Eu^{2+} joniem stikla fāzē.
- Rezultāti ir publicēti:

– A. Antuzevics, M. Kemere, G. Krieke, R. Ignatans; *Opt. Mater.* 72 (2017)

5. NOSLĒGUMA DAĻA

5.1. Secinājumi

Pēc S-stāvokļa retzemju jonu (Gd^{3+} un Eu^{2+}) EPR spektru sīkstruktūras ir izdevies gūt informāciju par aktivatoru lokālo struktūru dažādos materiālos. Informatīvas ir gan Gd^{3+} jonu leņķiskās atkarības fluorīdu monokristālos, gan arī papildus signāls, kas parādās stikla keramiku EPR spektros, S-stāvokļa joniem iebūvējoties kristāliskajā fāzē.

ScF_3 – kristālā ar negatīvu termiskās izplešanās koeficientu – noteikti EPR spektru parametri divās temperatūrās. Noteiktā parametru temperatūras atkarība korelē ar kubisku Gd^{3+} centru parametriem līdzīgas struktūras fluorīdos, kuru režģu konstante palielinās, pieaugot temperatūrai. Tas nozīmē, ka EPR spektri ir atkarīgi no aktivatora lokālās struktūras, kuras temperatūras atkarība atšķiras no kristāla makroskopiskās termiskās izplešanās.

Monoklīnas simetrijas BaY_2F_8 kristālā novērots Gd^{3+} centrs ar zemu simetriju. Visas eksperimentāli novērotās leņķisko atkarību rezonanses var aprakstīt ar vienu spina-Hamiltoniāna parametru komplektu, kas liecina, ka trīsvērtīgiem piejaukumiem mazās koncentrācijās ir viena pozīcija kristāla struktūrā.

Gadolīnijs ir piemērota paramagnētiskā zonde, lai ar EPR metodi monitorētu aktivatoru iebūvēšanos stikla keramiku kristāliskajā fāzē – stikla nesakārtotās vides “U-tipa” EPR spektru šādā gadījumā pārklāj atbilstošajam polikristālam raksturīgs Gd^{3+} centra signāls. Trīsvērtīgam jonam aizvietojot divvērtīgu katjonu stikla keramikās ar MeF_2 kristalītiem ($Me = Ca, Ba, Sr$), sagaidāma lādiņa kompensatora radīta lokālās simetrijas pazemināšanās ap aktivatoru. Gadījumos, kad gadolīnijs aizstāj līdzīga izmēra Ca^{2+} un Sr^{2+} jonus, oksifluorīdu stikla keramikās ir novēroti kubiskas simetrijas Gd^{3+} centri. Lielas jonu rādiusu atšķirības dēļ, kāda ir Gd^{3+} un Ba^{2+} , stikla keramikās ar BaF_2 novēroti tikai trigonālas simetrijas centri.

Oksifluorīdu sastāvos ar eiropiju, EPR spektroskopija ļauj monitorēt arī jonu valenci – Eu^{3+} EPR signālu nedod, bet Eu^{2+} jonu S-stāvokļa konfigurācijas spektros parādās līdzīgas ainas kā Gd^{3+} centriem. EPR dati kombinācijā ar fotoluminiscences mērījumiem ļauj sasaistīt jonu optiskās īpašības ar to lokālo struktūru. Novērotā pašreducētu stikla keramiku zilā luminiscence nāk no Eu^{2+} centriem amorfajā fāzē. Stiklu termiska apstrāde augstās temperatūrās veicina $Eu^{3+} \rightarrow Eu^{2+}$ reducēšanos un iebūvēšanos kristāliskajās fāzēs, ko var noteikt no raksturīgiem EPR signāliem un papildus luminiscences joslām.

5.2. Tēzes

- Gd^{3+} EPR spektru sīkstruktūras parametra $|b_4|$ temperatūras atkarība ScF_3 kristālā ar negatīvu termiskās izplešanās koeficientu mainās līdzīgi kubiskiem fluorīdiem, kas izplešas pozitīvi, liecinot par EPR parametru korelāciju ar lokālajiem atomu attālumiem nevis kristalogrāfisko režģa konstanti.
- Gd^{3+} joni iebūvējas oksifluorīdu stikla keramiku MeF_2 ($\text{Me} = \text{Ca}, \text{Ba}, \text{Sr}$) kristāliskajā fāzē, veidojot centrus, kurus var aprakstīt ar EPR spektru parametriem, kādi ir novērojami atbilstošajos monokristālos.
- Gadolīnijam aizvietojot līdzīga izmēra katjonus stikla keramikās ar CaF_2 un SrF_2 kristāliem, novēro pamatā kubiskus Gd^{3+} centrus, bet lielās Ba^{2+} un Gd^{3+} jonu rādusu nesakritības dēļ stikla keramikās var novērot trigonālas simetrijas $\text{BaF}_2:\text{Gd}^{3+}$ centrus.
- Eiropija joni galvenokārt iebūvējas oksifluorīdu stikla keramiku SrF_2 kristāliskajā fāzē Eu^{3+} , jo reducēšanās uz Eu^{2+} termiskas apstrādes rezultātā nav efektīva. Palielinot fluorīdu daudzumu sastāvā, var iegūt pašreducētas stikla keramikas, kuru zilā luminiscence pamatā nāk no Eu^{2+} joniem amorfajā fāzē.

5.3. Nobeigums

Darbā izmantotā pieeja – materiālu pētīšana, izmantojot paramagnētiskus aktivatorus un EPR spektroskopijas metodes – ir devusi augstvērtīgus rezultātus ar zinātnisku novitāti. Viens no galvenajiem ierobežojošajiem faktoriem darba izstrādē bija mērījumos izmantotā EPR spektrometra tehniskās iespējas, kas no retzemju joniem ļāva detektēt tikai Gd^{3+} un Eu^{2+} centru signālus. No otras puses, tas ļāva pētījumu fokusēt uz šaurāku problēmu – S-stāvokļa retzemju joniem un to struktūru fluorīdu kristālos un oksifluorīdu stiklu keramikās.

Negaidīti rezultāti bija ScF_3 pētījumos, jo, neskatoties un kristāla negatīvo termiskās izplešanās koeficientu, EPR spektru parametru temperatūras atkarība neatšķīrās no kristāliem ar pozitīvu termiskās izplešanās koeficientu. Tas noveda pie fundamentāla secinājuma par EPR spektru parametru korelāciju ar lokālajiem attālumiem, kas ņem vērā arī atomu svārstības ap līdzsvara stāvokli, nevis kristāla režģa konstanti. No vienas puses secinājums šķiet acīmredzams, jo EPR detektē lokālo apkārtni ap paramagnētisko centru, taču daudzos līdz šim izmantotos empīriskos un teorētiskos modeļos EPR spektru parametri tiek rēķināti ar kristalogrāfiski noteiktiem attālumiem. Iesākto pētījumu vajadzētu noteikti turpināt, veicot mērījumus citās temperatūrās un vajadzētu arī apskatīt citus kristālus, kam piemīt negatīva termiskā izplešanās.

Pirmoreiz novērota un kvalitatīvi raksturota ar gadolīnija jonu iebūvēšanās BaY_2F_8 kristālā. Precīzākai EPR spektru parametru noteikšanai un defekta modeļa izveidošanai vajadzētu uzņemt leņķisko atkarību pilnā magnētiskā lauka diapazonā, lai novērotu vislielākās sašķelšanās pozīciju un orientētu paramagnētiskā centra asis attiecība pret kristāla koordinātu sistēmu.

Sistemātiskā Gd^{3+} jonu lokālās struktūras izpēte oksifluorīdu stiklu keramikās ar MeF_2 ($Me = Ca, Ba, Sr$) kristalītiem ir ļāvusi identificēt dažādās kristāliskā lauka simetrijas, kādas ir iespējamās ap trīsvērtīgiem aktivatoriem keramiku kristāliskajā fāzē. Iegūto rezultātu vispārināšanai uz citu trīsvērtīgu aktivatoru iebūvēšanos jābūt piesardzīgiem – jāturpina arī citu paramagnētisku jonu izpēte šajās sistēmās.

Eiropija jonu optisko īpašību raksturojumu oksifluorīdu sistēmās vienmēr ir vērts papildināt ar EPR spektroskopijas mērījumiem, jo tie sniedz papildus informāciju par Eu^{2+} lokālo struktūru. Līdz galam darbā nav izdevies interpretēt divus Eu^{2+} EPR signālus, kas nāk no stikla keramikām ar SrF_2 . Centru pilnīgai raksturošanai jāsintezē papildus paraugi un jāpēta, kādi apstākļi sekmē to veidošanos.

5.4. Autora publicitāte

5.4.1. Publikācijas par darba tēmu

- A. Antuzevics, U. Rogulis, A. Fedotovs, Dz. Berzins, V. N. Voronov, J. Purans, EPR study of Gd^{3+} local structure in ScF_3 crystal with negative thermal expansion coefficient, *Phys. Scr.* 90 (2015) 115801 doi: 10.1088/0031-8949/90/11/115801
- A. Fedotovs, A. Antuzevics, U. Rogulis, M. Kemere, R. Ignatans, Electron paramagnetic resonance and magnetic circular dichroism of Gd^{3+} ions in oxyfluoride glass-ceramics containing CaF_2 nanocrystals, *J. Non-Cryst. Solids* 429 (2015) 118-121, doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2015.08.036
- A. Antuzevics, M. Kemere, R. Ignatans, Local structure of gadolinium in oxyfluoride glass matrices containing SrF_2 and BaF_2 crystallites, *J. Non-Cryst. Solids* 449 (2016) doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2016.07.015
- A. Antuzevics, M. Kemere, G. Krieke, R. Ignatans, Electron paramagnetic resonance and photoluminescence investigation of europium local structure in oxyfluoride glass ceramics containing SrF_2 nanocrystals, *Opt. Mater.* 72 (2017) doi: 10.1016/j.optmat.2017.07.024
- A. Antuzevics, U. Rogulis, A. Fedotovs, A. Popov, Crystalline phase detection in glass ceramics by EPR spectroscopy, *Low Temp. Phys.* (pieņemts publicēšanai)

5.4.2. Citas publikācijas

- A. Antuzevics, U. Rogulis, A. Fedotovs, EPR spectrum angular dependences in $LiYF_4$ crystal, *Latv. J. Phys. Tech. Sci.* 6 (2012) 115801 doi: 10.2478/v10047-012-0034-0
- A. N. Trukhin, A. Antuzevics, K. Golant, D. L. Griscom, Luminescence of phosphorus doped silica glass, *J. Non-Cryst. Solids* 462 (2017) 10-16 doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2017.02.002
- P. Lesnichenoks, L. Grinberga, L. Jekabsons, A. Antuzevics, A. Berzina, M. Knite, G. Taurins, S. Varnagiris, J. Kleperis, Nanostructured carbon materials for hydrogen energetics, *Adv. Mater. Lett.* 8 (2017) 518-523 doi: 10.5185/amlett.2016.7088
- U. Rogulis, A. Fedotovs, A. Antuzevics, Dz. Berzins, Ya. Zhydashkevskyy, D. Sugak, Optical detection of paramagnetic centres in activated oxyfluoride glass-ceramics, *Acta. Phys. Pol. A* (pieņemts publicēšanai)

5.4.3. Dalība konferencēs

Vietējās konferences:

- A. Antuzevičs, U. Rogulis, J. Purāns, A. Fedotovs, Dz. Bērziņš, ScF_3 EPR spektri, LU CFI 30. zinātniskā konference (2014)
- A. Antuzevičs, U. Rogulis, J. Purāns, Gd^{3+} centrs un radiācijas defekti ScF_3 , LU CFI 31. zinātniskā konference (2015)

- A. Fedotovs, A. Antuzevičs, M. Ķemere, Dz. Bērziņš, Paramagnētiskās zondes oksifluorīdu stikla keramiku struktūras pētījumiem, LU CFI 31. zinātniskā konference (2015).
- A. Antuzevičs, M. Ķemere, E. Elsts, R. Ignatāns, Gd^{3+} lokālā struktūra CaF_2 , SrF_2 , BaF_2 un $NaLaF_4$ kristālitus saturošās stikla matricās, LU CFI 32. zinātniskā konference (2016).
- A. Antuzevičs, A. Fedotovs, Dz. Bērziņš, U. Rogulis, R. Ignatāns, S. Baldochi. Magnētiskās rezonanses spektroskopijas pētījumi BaY_2F_8 kristālā, LU CFI 32. zinātniskā konference (2016).
- A. Antuzevičs, M. Ķemere, R. Ignatāns, S-stāvokļa jonu struktūra un īpašības stiklu keramikās, LU CFI 33. zinātniskā konference (2017)
- A. Antuzevičs, A. Fedotovs, Dz. Bērziņš, U. Rogulis, R. Ignatāns, S. Baldochi, Gd^{3+} un V_K centrs BaY_2F_8 kristālā, LU CFI 33. zinātniskā konference (2017)
- G. Priedītis, M. Ķemere, A. Antuzevičs, U. Rogulis, Ar eiropiju un gadolīniju aktivētu oksifluorīdu stikla keramiku fotoluminiscence, LU CFI 33. zinātniskā konference (2017)
- E. Elsts, A. Antuzevičs, U. Rogulis, S. Ubizskii, D. Sugak, J. Zhydachevskii, A. I. Popovs, Defektu centri $YAlO_3$, LU CFI 33. zinātniskā konference (2017)
- U. Rogulis, A. Fedotovs, A. Antuzevičs, Dz. Bērziņš, Paramagnētisku centru optiskā detekcija aktivētās oksifluorīdu stikla keramikās, LU CFI 33. zinātniskā konference (2017)

Starptautiskās konferences:

- A. Antuzevics, U. Rogulis, A. Fedotovs, Dz. Berzins, J. Purans, Electron paramagnetic resonance study of point defects in ScF_3 , Inter-Academia 2014, Riga, Latvia (2014)
- A. Antuzevics, U. Rogulis, J. Purans, A. Fedotovs, Dz. Berzins, EPR spectra of ScF_3 , RCBJSF-2014-FM&NT, Riga, Latvia (2014)
- A. Antuzevics, U. Rogulis, J. Purans, EPR investigation of Gd^{3+} local structure in ScF_3 , Developments in Optics and Communications, Riga, Latvia (2015)
- A. Antuzevics, A. Fedotovs, U. Rogulis, M. Kemere, Paramagnetic probes for nano-crystalline phase detection in oxyfluoride glass ceramics, EuroNanoForum 2015, Riga, Latvia (2015)
- A. Antuzevics, A. Fedotovs, U. Rogulis, M. Kemere, EPR study of oxyfluoride glass ceramics containing Gd^{3+} ions, LUMDETR 2015, Tartu, Estonia (2015)
- A. Antuzevics, M. Kemere, R. Ignatans, Electron paramagnetic resonance study of Gd^{3+} ions in oxyfluoride glass ceramics, Open Readings 2016, Vilnius, Lithuania (2016)
- A. Antuzevics, M. Kemere, R. Ignatans, Structure of Gd^{3+} ions in oxyfluoride glass ceramics containing fluorite crystallites, Developments in Optics and Communications, Riga, Latvia (2016)

- A. Antuzevics, M. Kemere, R. Ignatans, Combined white light emission of europium ions in glass ceramics, Developments in Optics and Communications, Riga, Latvia (2017)
- A. Antuzevics, M. Kemere, R. Ignatans, EPR and photoluminescence investigations of europium local structure in glass ceramics, Functional materials and Nanotechnologies 2017, Tartu, Estonia (2017)

Literatūra

- [1] P. Zeeman, Doublets and triplets in the spectrum produced by external magnetic forces, *Phil. Mag.* 44 (1897) 55–60. doi:10.1080/14786449708621028.
- [2] W. Gerlach, O. Stern, Der experimentelle Nachweis des magnetischen Moments des Silberatoms, *Zeitschrift Fur Phys.* 8 (1922) 110–111. doi:10.1007/BF01329580.
- [3] G.E. Uhlenbeck, S. Goudsmit, Ersetzung der Hypothese vom unmechanischen Zwang durch eine Forderung bezüglich des inneren Verhaltens jedes einzelnen Elektrons, *Naturwissenschaften.* 13 (1925) 953–954. doi:10.1007/BF01558878.
- [4] I. Rabi, J. Zacharias, S. Millman, P. Kusch, A New Method of Measuring Nuclear magnetic Moment, *Phys. Rev.* 53 (1938) 318. doi:10.1103/PhysRev.53.318.
- [5] E. Zavoisky, Spin-magnetic resonance in paramagnetics, *Fiz. Zhurnal.* 9 (1945) 211–245.
- [6] E. Zavoisky, Paramagnetic Absorption in Perpendicular and Parallel Fields for Salts, Solutions and Metals, Kazan State University, 1944.
- [7] S.A. Al'tshulter, B.M. Kozyrev, Electron Paramagnetic Resonance in Compounds of Transition Elements, Wiley, 1974.
- [8] A. Abragam, B. Bleaney, Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions, Clarendon Press, 1970. doi:10.1017/CBO9781107415324.004.
- [9] J.A. Weil, J.R. Bolton, Electron Paramagnetic Resonance, Wiley, 2007.
- [10] V.I. Chizhik, Y.S. Chernyshev, A. V. Donets, V. V. Frolov, A. V. Komolkin, M.G. Shelyapina, Magnetic resonance and its applications, Springer, 2014. doi:10.1007/978-3-319-05299-1.
- [11] G.R. Eaton, S.S. Eaton, D.P. Barr, R.T. Weber, Quantitative EPR, Springer, 2010.
- [12] S.K. Misra, Multifrequency Electron Paramagnetic Resonance: Theory and Applications, Wiley, 2011. doi:10.1002/9783527633531.
- [13] M. Brustolon, E. Giamello, Electron Paramagnetic Resonance: A Practitioner's Toolkit, Wiley, 2008. doi:10.1002/9780470432235.
- [14] C. Rudowicz, M. Karbowiak, Disentangling intricate web of interrelated notions at the interface between the physical (crystal field) Hamiltonians and the effective (spin) Hamiltonians, *Coord. Chem. Rev.* 287 (2015) 28–63. doi:10.1016/j.ccr.2014.12.006.
- [15] F.J. Owens, Paramagnetic resonance of divalent manganese in thallos azide, *J. Chem. Phys.* 57 (1972) 118–126.
- [16] S. Stoll, A. Schweiger, EasySpin, a comprehensive software package for spectral simulation and analysis in EPR, *J. Magn. Reson.* 178 (2006) 42–55.
- [17] V. Grachev, Visual-EPR, (n.d.). www.visual-epr.com.
- [18] G.R. Hanson, K.E. Gates, C.J. Noble, M. Griffin, A. Mitchell, S. Benson, XSophe-Sophe-XeprView. A computer simulation software suite (v. 1.1.3) for the analysis of continuous wave EPR spectra, *J. Inorg. Biochem.* 98 (2004) 903–916.

- doi:10.1016/j.jinorgbio.2004.02.003.
- [19] S. Stoll, CW-EPR Spectral Simulations: Solid State, *Methods Enzymol.* 563 (2015) 121–142. doi:10.1016/bs.mie.2015.06.003.
 - [20] S.K. Misra, S. Moncrieff, S. Diehl, Multifrequency Transition Ion Data Tabulation, in: *Multifrequency Electron Paramagn. Reson.*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2014: pp. 139–286. doi:10.1002/9783527672431.ch4.
 - [21] H.A. Buckmaster, Y.H. Shing, A survey of the EPR spectra of Gd^{3+} in single crystals, *Phys. Status Solidi.* 12 (1972) 325–361. doi:10.1002/pssa.2210120202.
 - [22] W. Pastusiak, J. Kuriata, Dynamic relativistic crystal field contributions to the values of the fourth-order spin-Hamiltonian parameter for Gd^{3+} in cubic and octahedral coordination, *Phys. B Condens. Matter.* 270 (1999) 6–10. doi:10.1016/S0921-4526(99)00171-4.
 - [23] W. Pastusiak, J. Kuriata, On the Microscopic Interpretation of the Fourth-Order Spin-Hamiltonian Parameters for Gd^{3+} in Fluoroperovskites, *Phys. Status Solidi.* K29 (1995) 29–32.
 - [24] R. Chatterjee, H.A. Buckmaster, A relativistic effective Hamiltonian for S-state ions, *J. Phys Condens. Matter.* 3 (1991) 7079–7084. doi:10.1088/0953-8984/3/36/015.
 - [25] Y. Vaills, J.Y. Buzare, EPR studies of Gd^{3+} centres in the cubic phase of CsCaCl_3 and CsPbCl_3 , *J. Phys. Chem. Solids.* 48 (1987) 363–370. doi:10.1016/0022-3697(87)90095-3.
 - [26] M. Arakawa, H. Ebisu, H. Takeuchi, Electron paramagnetic resonance study of Gd^{3+} centres in cubic and hexagonal perovskite RbZnF_3 crystals, *J. Physics-Condensed Matter.* 9 (1997) 5193–5204. doi:10.1088/0953-8984/9/24/016.
 - [27] M. Arakawa, H. Ebisu, T. Yosida, K. Horai, Electron Paramagnetic Resonance Studies of Gd^{3+} in KZnF_3 and KCdF_3 , *J. Phys. Soc. Japan.* 46 (1979) 1483–1487.
 - [28] J.Y. Buzare, M. Fayet-Bonnel, J.C. Fayet, EPR investigations of the superhyperfine interaction and of the zero-field splittings for cubic and tetragonal Gd^{3+} centres at sixfold coordinated sites in AMF_3 crystals, *J. Phys. C Solid State Phys.* 14 (1981).
 - [29] M. Arakawa, H. Aoki, H. Takeuchi, T. Yosida, K. Horai, Electron Paramagnetic Resonance of Gd^{3+} Centres in Several Perovskite Fluorides, *J. Phys. Soc. Japan.* 51 (1982) 2459–2463.
 - [30] T. Rewaj, M. Krupski, J. Kuriata, J.Y. Buzare, Temperature and hydrostatic pressure dependences of the b_4^0 spin-Hamiltonian parameter for Gd^{3+} in fluoroperovskite single crystals, *J. Phys. Condens. Matter.* 4 (1992) 9909–9918.
 - [31] J. Sierro, Paramagnetic resonance of Gd^{3+} in SrF_2 and BaF_2 , *Phys. Lett.* 4 (1963) 178–180. doi:10.1093/jicru/ndp028.
 - [32] W.-Q. Yang, Y. Zhang, Y. Lin, W.-C. Zheng, Spin-Hamiltonian parameters for the tetragonal centers in CaF_2 and SrF_2 crystals, *J. Magn. Reson.* 227 (2013) 62–65. doi:10.1016/j.jmr.2012.12.003.
 - [33] C. Yang, S. Lee, A.J. Bevolo, Investigations of the weak trigonal Gd^{3+} ESR center in alkaline-earth fluoride crystals, *Phys. Rev. B.* 13 (1976) 2762–2767.

- [34] S. Lee, C. Yang, A.J. Bevolo, Investigations of the new trigonal Gd^{3+} ESR center produced in irradiated alkaline-earth fluoride crystals, *Phys. Rev. B.* 10 (1974) 4515–4522.
- [35] C. Yang, S. Lee, A.J. Bevolo, Investigations of two trigonal (T_1 and T_2) Gd^{3+} ESR centers in treated alkaline-earth-fluoride crystals, *Phys. Rev. B.* 12 (1975) 4687–4694.
- [36] R.S. Title, The cubic field splitting of the Eu^{++} EPR spectrum in the alkaline earth fluorides, *Phys. Lett.* 6 (1963) 13–14.
- [37] G. Amoretti, D.C. Giori, V. Varacca, EPR of Gd^{3+} in a Single Crystal of Thorium disulfide (ThS_2), *Z. Naturforsch.* 36a (1981) 1163–1168.
- [38] M. Mohapatra, B. Rajeswari, N.S. Hon, R.M. Kadam, M.S. Keskar, V. Natarajan, An electron spin resonance and photoluminescence investigation of the effect of annealing temperature on Gd-doped $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ nano-ceramics, *Ceram. Int.* 41 (2015) 8761–8767. doi:10.1016/j.ceramint.2015.03.099.
- [39] M. Mohapatra, R.K. Mishra, C.P. Kaushik, S. V. Godbole, Photoluminescence investigations of rare earth (Eu and Gd) incorporated nuclear waste glass, *Phys. B Condens. Matter.* 405 (2010) 4790–4795. doi:10.1016/j.physb.2010.09.003.
- [40] C. Tang, S. Liu, L. Liu, D.P. Chen, Luminescence properties of Gd^{3+} -doped borosilicate scintillating glass, *J. Lumin.* 160 (2015) 317–320. doi:10.1016/j.jlumin.2014.12.033.
- [41] A. Murali, R.P. Sreekanth Chakradhar, J. Lakshmana Rao, EPR studies of Gd^{3+} ions in lithium tetra boro-tellurite and lithium lead tetra boro-tellurite glasses, *Phys. B Condens. Matter.* 364 (2005) 142–149. doi:10.1016/j.physb.2005.04.002.
- [42] M. Bosca, L. Pop, L. Bolundut, N. Tothazan, G. Borodi, I. Vida-Simiti, et al., Effects of Gd^{3+} : Ag co-doping on structural and magnetic properties of lead tellurite glass ceramics, *Ceram. Int.* 42 (2016) 1169–1176. doi:10.1016/j.ceramint.2015.09.047.
- [43] P. Pascuta, E. Culea, Effect of gadolinium ions on the structure and magnetic properties of zinc-borate glasses and glass ceramics, *J. Mater. Sci.* 47 (2012) 2345–2351. doi:10.1007/s10853-011-6051-1.
- [44] S. Simon, A.D. Udvar, Effect of Gadolinium on the Structure and Magnetic Properties of Glass and Glass-Ceramic Sillenites, *J. Am. Ceram. Soc.* 93 (2010) 2760–2763. doi:10.1111/j.1551-2916.2010.03783.x.
- [45] B. Sreedhar, C. Sumalatha, K. Kojima, EPR and optical absorption spectra of some paramagnetic ions in lithium fluoroborate glasses, *J. Non. Cryst. Solids.* 192–193 (1995) 203–206. doi:10.1016/0022-3093(95)00438-6.
- [46] D. Furniss, E.A. Harris, D.B. Hollis, EPR of Gd^{3+} and Eu^{2+} in fluorozirconate glasses, *J. Phys. C Solid State Phys.* 20 (1987) L147–L150. doi:10.1088/0022-3719/20/10/002.
- [47] S. Rada, V. Dan, M. Rada, E. Culea, Gadolinium-environment in borate-tellurate glass ceramics studied by FTIR and EPR spectroscopy, *J. Non. Cryst. Solids.* 356 (2010) 474–479. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2009.12.011.
- [48] S. Schweizer, G. Corradi, A. Edgar, J.-M. Spaeth, EPR of Eu^{2+} in BaBr_2 crystals and fluorobromozirconate glass ceramics, *J. Phys. Condens. Matter.* 13 (2001) 2331–2338. doi:10.1088/0953-8984/13/10/323.

- [49] H. Ebendorff-Heidepriem, D. Ehrhart, Electron spin resonance spectra of Eu^{2+} and Tb^{4+} ions in glasses, *J. Phys. Condens. Matter.* 11 (1999) 7627. doi:10.1088/0953-8984/11/39/317.
- [50] Z. Lin, H. Zeng, Y. Yang, X. Liang, G. Chen, L. Sun, The effect of fluorine anions on the luminescent properties of Eu-Doped oxyfluoride aluminosilicate glasses, *J. Am. Ceram. Soc.* 93 (2010) 3095–3098. doi:10.1111/j.1551-2916.2010.04067.x.
- [51] C.M. Brodbeck, L.E. Iton, The EPR spectra of Gd^{3+} and Eu^{2+} in glassy systems, *J. Chem. Phys.* 83 (1985) 4285. doi:10.1063/1.449041.
- [52] C. Legein, J.Y. Buzaré, G. Silly, C. Jacoboni, The local field distribution of Gd^{3+} in transition metal fluoride glasses investigated by electron paramagnetic resonance, *J. Phys. Condens. Matter.* 8 (1996) 4339–4350. doi:10.1088/0953-8984/8/23/023.
- [53] D. Goldfarb, Gd^{3+} spin labeling for distance measurements by pulse EPR spectroscopy, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16 (2014) 9685–99. doi:10.1039/c3cp53822b.
- [54] P. Caravan, J.J. Ellison, T.J. McMurry, R.B. Lauffer, Gadolinium(III) Chelates as MRI Contrast Agents: Structure, Dynamics, and Applications, *Chem. Rev.* 99 (1999) 2293–352. doi:10.1021/cr980440x.
- [55] S. Graulis, D. Chateigner, R.T. Downs, A.F.T. Yokochi, M. Quirós, L. Lutterotti, et al., Crystallography Open Database - An open-access collection of crystal structures, *J. Appl. Crystallogr.* 42 (2009) 726–729. doi:10.1107/S0021889809016690.
- [56] S. Graulis, A. Daškevič, A. Merkys, D. Chateigner, L. Lutterotti, M. Quirós, et al., Crystallography Open Database (COD): An open-access collection of crystal structures and platform for world-wide collaboration, *Nucleic Acids Res.* 40 (2012) 420–427. doi:10.1093/nar/gkr900.
- [57] R.T. Downs, M. Hall-Wallace, The American Mineralogist crystal structure database, *Am. Mineral.* 88 (2003) 247–250.
- [58] K. Momma, F. Izumi, VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data, *J. Appl. Crystallogr.* 44 (2011) 1272–1276. doi:10.1107/S0021889811038970.
- [59] K. Momma, F. Izumi, VESTA: A three-dimensional visualization system for electronic and structural analysis, *J. Appl. Crystallogr.* 41 (2008) 653–658. doi:10.1107/S0021889808012016.
- [60] K. Smits, A. Sarakovskis, L. Grigorjeva, D. Millers, J. Grabis, The role of Nb in intensity increase of Er ion upconversion luminescence in zirconia, *J. Appl. Phys.* 115 (2014) 1–9. doi:10.1063/1.4882262.
- [61] L. Grigorjeva, D. Millers, K. Smits, A. Zolotarjovs, Gas sensitive luminescence of ZnO coatings obtained by plasma electrolytic oxidation, *Sensors Actuators, A Phys.* 234 (2015) 290–293. doi:10.1016/j.sna.2015.09.018.
- [62] K.S. Aleksandrov, N. V. Voronov, A.N. Vtyurin, A.S. Krylov, M.S. Molokeev, a. S. Oreshonkov, et al., Structure and lattice dynamics of the high-pressure phase in the ScF_3 crystal, *Phys. Solid State.* 53 (2011) 564–569. doi:10.1134/S1063783411030036.
- [63] K.S. Aleksandrov, V.N. Voronov, A.N. Vtyurin, A.S. Krylov, M.S. Molokeev, M.S.

- Pavlovskii, et al., Pressure-induced phase transition in the cubic ScF_3 crystal, *Phys. Solid State*. 51 (2009) 810–816. doi:10.1134/S1063783409040295.
- [64] K.S. Aleksandrov, V.N. Voronov, A.N. Vtyurin, S. V. Goryainov, N.G. Zamkova, V.I. Zinenko, et al., Lattice dynamics and hydrostatic-pressure-induced phase transitions in ScF_3 , *J. Exp. Theor. Phys.* 94 (2002) 977–984. doi:10.1134/1.1484991.
- [65] B.K. Greve, K.L. Martin, P.L. Lee, P.J. Chupas, K.W. Chapman, A.P. Wilkinson, Pronounced Negative Thermal Expansion from a Simple Structure: Cubic ScF_3 , *J. Am. Chem. Soc.* 132 (2010) 15496–15498. doi:10.1021/ja106711v.
- [66] J.P. Attfield, Condensed-matter physics: A fresh twist on shrinking materials, *Nature*. 480 (2011) 465–466. doi:10.1038/480465a.
- [67] P. Zhgun, D. Bocharov, S. Piskunov, A. Kuzmin, J. Purans, Electronic structure of cubic ScF_3 from first-principles calculations, (2012). doi:10.1063/1.4959013.
- [68] C.W. Li, X. Tang, J.A. Munoz, J.B. Keith, S.J. Tracy, D.L. Abernathy, et al., Structural relationship between negative thermal expansion and quartic anharmonicity of cubic ScF_3 , *Phys. Rev. Lett.* 107 (2011) 1–5. doi:10.1103/PhysRevLett.107.195504.
- [69] S. Piskunov, P.A. Zguns, D. Bocharov, A. Kuzmin, J. Purans, A. Kalinko, et al., Interpretation of unexpected behavior of infrared absorption spectra of ScF_3 beyond the quasiharmonic approximation, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 93 (2016). doi:10.1103/PhysRevB.93.214101.
- [70] J. Chen, Q. Gao, A. Sanson, X. Jiang, Q. Huang, A. Carnera, et al., Tunable thermal expansion in framework materials through redox intercalation, *Nat. Commun.* 8 (2017) 14441. doi:10.1038/ncomms14441.
- [71] C.R. Morelock, M.R. Suchomel, A.P. Wilkinson, A cautionary tale on the use of GE-7031 varnish: Low-temperature thermal expansion studies of ScF_3 , *J. Appl. Crystallogr.* 46 (2013) 823–825. doi:10.1107/S0021889813005955.
- [72] S.U. Handunkanda, E.B. Curry, V. Voronov, A.H. Said, G.G. Guzman-Verri, R.T. Brierley, et al., Large isotropic negative thermal expansion above a structural quantum phase transition, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 92 (2015) 1–6. doi:10.1103/PhysRevB.92.134101.
- [73] C.R. Morelock, L.C. Gallington, A.P. Wilkinson, Evolution of Negative Thermal Expansion and Phase Transitions in $\text{Sc}_{1-x}\text{Ti}_x\text{F}_3$, *Chem. Mater.* 26 (2014) 1936–1940. doi:10.1021/cm5002048.
- [74] C.R. Morelock, B.K. Greve, L.C. Gallington, K.W. Chapman, A.P. Wilkinson, Negative thermal expansion and compressibility of $\text{Sc}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_3$ ($x \leq 0.25$), *J. Appl. Phys.* 114 (2013) 213501. doi:10.1063/1.4836855.
- [75] Hu, Lei, J. Chen, L. Fan, Y. Ren, Y. Rong, Z. Pan, et al., Zero Thermal Expansion and Ferromagnetism in Cubic $\text{Sc}_{1-x}\text{M}_x\text{F}_3$ ($\text{M} = \text{Ga}, \text{Fe}$) over a Wide Temperature Range, *J. Am. Chem. Soc.* 3 (2014) 18–21.
- [76] V.N. Voronov, E.A. Petrakovskaya, EPR investigation of local paramagnetic centers in perovskite-like crystals, *Phys. Solid State*. 55 (2013) 730–736. doi:10.1134/S1063783413040367.

- [77] L.S. Starostina, B.N. Grechushnikov, V.F. Koryagin, Paramagnetic Ions Gd^{3+} , Mn^{2+} in ScF_3 Crystal, *Fiz. Tverd. Tela.* 14 (1972) 3480–3483.
- [78] L.Q. Jiang, J.K. Guo, H.B. Liu, M. Zhu, X. Zhou, P. Wu, et al., Prediction of lattice constant in cubic perovskites, *J. Phys. Chem. Solids.* 67 (2006) 1531–1536. doi:10.1016/j.jpcs.2007.03.050.
- [79] D.J. Newman, Interpretation of Gd^{3+} spin-Hamiltonian parameters, *J. Phys. C Solid State Phys.* 8 (1975) 1862–1868. doi:10.1088/0022-3719/8/12/011.
- [80] D.J. Newman, E. Siegel, Superposition Model Analysis of Fe^{3+} and Mn^{2+} Spin-Hamiltonian Parameters, *J. Phys. C Solid State Phys.* 9 (1976) 4285–4292. doi:10.1088/0022-3719/9/23/013.
- [81] Z. Wen-Chen, W. Shao-Yi, R. Ping, Superposition model parameters $\bar{b}_2$ and t_2 for d^5 ion Cr^{3+} in sulfides, *Phys. B Condens. Matter.* 266 (1999) 162–164. doi:10.1016/S0921-4526(98)01448-3.
- [82] M. Açıkgöz, P. Gnutek, C. Rudowicz, Modeling zero-field splitting parameters for dopant Mn^{2+} and Fe^{3+} ions in anatase TiO_2 crystal using superposition model analysis, *Chem. Phys. Lett.* 524 (2012) 49–55. doi:10.1016/j.cplett.2011.12.042.
- [83] D.J. Newman, B. Ng, The superposition model of crystal fields, *Reports Prog. Phys.* 52 (1999) 699–762. doi:10.1088/0034-4885/52/6/002.
- [84] R.D. Shannon, Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides, *Acta Crystallogr. Sect. A.* 32 (1976) 751–767. doi:10.1107/S0567739476001551.
- [85] P. Fornasini, N. Abd el All, S.I. Ahmed, A. Sanson, M. Vaccari, Negative thermal expansion and local dynamics, *J. Phys. Conf. Ser.* 190 (2009) 12025. doi:10.1088/1742-6596/190/1/012025.
- [86] A.A. Kaminskii, A. V. Butashin, J. Hulliger, P. Egger, S.N. Bagayev, H.J. Eichler, et al., New anisotropic rare earth fluorides BaR_2F_8 ($R=Y, Dy-Lu$): growth and characterization, *J. Alloys Compd.* 275–277 (1998) 442–446. doi:10.1016/S0925-8388(98)00364-8.
- [87] S. Bigotta, A. Di Lieto, D. Parisi, A. Toncelli, M. Tonelli, Single fluoride crystals as materials for laser cooling applications, 6461 (2007) 64610E. doi:10.1117/12.701989.
- [88] A.A. Kaminskii, O. Lux, J. Hanuza, H. Rhee, H.J. Eichler, J. Zhang, et al., Monoclinic β - BaY_2F_8 —a novel crystal simultaneously active for SRS and Ln^{3+} -ion lasing, *Laser Phys.* 25 (2015) 15801. doi:10.1088/1054-660X/25/1/015801.
- [89] W. Liu, C. Li, J. Xu, Y. Zhou, H. Xie, M. Gao, et al., Growth and spectral properties of $Tm:BaY_2F_8$ crystals with different Tm^{3+} concentration, *Russ. J. Phys. Chem. A.* 90 (2016) 252–256. doi:10.1134/S0036024416010076.
- [90] D. Pabœuf, O. Mhibik, F. Bretenaker, P. Goldner, D. Parisi, M. Tonelli, Diode-pumped $Pr:BaY_2F_8$ continuous-wave orange laser., *Opt. Lett.* 36 (2011) 280–282. doi:10.1364/OL.36.000280.
- [91] A. Boccolini, R. Faoro, E. Favilla, S. Veronesi, M. Tonelli, BaY_2F_8 doped with Er^{3+} : An upconverter material for photovoltaic application, *J. Appl. Phys.* 114 (2013).

- doi:10.1063/1.4817171.
- [92] A. Boccolini, E. Favilla, M. Tonelli, B.S. Richards, R.R. Thomson, Highly efficient upconversion in Er^{3+} doped BaY_2F_8 single crystals: dependence of quantum yield on excitation wavelength and thickness, *Opt. Express*. 23 (2015) A903. doi:10.1364/OE.23.00A903.
 - [93] S. Fischer, E. Favilla, M. Tonelli, J.C. Goldschmidt, Record efficient upconverter solar cell devices with optimized bifacial silicon solar cells and monocrystalline BaY_2F_8 :30% Er^{3+} upconverter, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. 136 (2015) 127–134. doi:10.1016/j.solmat.2014.12.023.
 - [94] J. Pejchal, M. Nikl, K. Fukuda, N. Kawaguchi, T. Yanagida, Y. Yokota, et al., Doubly doped BaY_2F_8 :Er,Nd VUV scintillator, *Radiat. Meas.* 45 (2010) 265–267. doi:10.1016/j.radmeas.2009.10.017.
 - [95] S.M. Kaczmarek, G. Leniec, J. Typek, G. Boulon, A. Bensalah, Optical and EPR study of BaY_2F_8 single crystals doped with Yb, *J. Lumin.* 129 (2009) 1568–1574. doi:10.1016/j.jlumin.2009.04.063.
 - [96] P.P. Fedorov, A.A. Luginina, A.I. Popov, Transparent oxyfluoride glass ceramics, *J. Fluor. Chem.* 172 (2015) 22–50. doi:10.1016/j.jfluchem.2015.01.009.
 - [97] A.J. Stevenson, H. Serier-Brault, P. Gredin, M. Mortier, Fluoride materials for optical applications: Single crystals, ceramics, glasses, and glass-ceramics, *J. Fluor. Chem.* 132 (2011) 1165–1173. doi:10.1016/j.jfluchem.2011.07.017.
 - [98] A. Fedotovs, D. Berzins, A. Sarakovskis, U. Rogulis, G. Doke, EPR studies of the oxyfluoride glass ceramics using Mn^{2+} as a paramagnetic probe, *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* 15 (2010) 12068. doi:10.1088/1757-899X/15/1/012068.
 - [99] A. Fedotovs, D. Berzins, O. Kiselova, A. Sarakovskis, Characteristics of the Mn^{2+} EPR spectra in the oxyfluoride glass ceramics containing SrF_2 nanocrystals, *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* 38 (2012) 12047. doi:10.1088/1757-899X/38/1/012047.
 - [100] A. Fedotovs, D. Berzins, O. Kiselova, A. Sarakovskis, U. Rogulis, Analysis of Mn^{2+} EPR spectral shapes for studies of the oxyfluoride glass ceramics, *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* 23 (2011) 12018. doi:10.1088/1757-899X/23/1/012018.
 - [101] D. Berzins, A. Fedotovs, O. Kiselova, A. Sarakovskis, EPR spectra of the Mn^{2+} ion in the oxyfluoride glass ceramics containing BaF_2 nanocrystalline phase, *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* 38 (2012) 12046. doi:10.1088/1757-899X/38/1/012046.
 - [102] R.W.A. Franco, J.F. Lima, C.J. Magon, J.P. Donoso, Y. Messaddeq, Magnetic resonance study of the crystallization behavior of InF_3 -based glasses doped with Cu^{2+} , Mn^{2+} and Gd^{3+} , *J. Non. Cryst. Solids*. 352 (2006) 3414–3422. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2006.02.107.
 - [103] Y.M. Sung, Crystallization kinetics of fluoride nanocrystals in oxyfluoride glasses, *J. Non. Cryst. Solids*. 358 (2012) 36–39. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2011.08.016.
 - [104] S. Ouyang, W. Zhang, Z. Zhang, Y. Zhang, Near-Green-Emitting Tb^{3+} -Doped Transparent Glass Ceramics Containing Ba_2LaF_7 Nanocrystals for Application in White Light-Emitting Diodes, *J. Appl. Spectrosc.* 83 (2016) 277–282. doi:10.1007/s10812-

- 016-0281-6.
- [105] H. Jin, Z. Mo, X. Zhang, L. Yuan, M. Yan, L. Li, Luminescent properties of Eu^{3+} -doped glass ceramics containing BaCl_2 nanocrystals under NUV excitation for White LED, *J. Lumin.* 175 (2016) 187–192. doi:10.1016/j.jlumin.2016.03.002.
 - [106] M. Kemere, J. Sperga, U. Rogulis, G. Kriek, J. Grube, Luminescence properties of Eu , RE^{3+} ($\text{RE} = \text{Dy}, \text{Sm}, \text{Tb}$) co-doped oxyfluoride glasses and glass–ceramics, *J. Lumin.* 181 (2017) 25–30. doi:10.1016/j.jlumin.2016.08.062.
 - [107] C.R. Li, S.F. Li, Y.Y. Guo, X.Y. Zhou, J.C. Sun, Y. Song, et al., White light emission of Dy^{3+} -doped and $\text{Dy}^{3+}:\text{Yb}^{3+}$ -codoped oxyfluoride glass ceramics under 388-nm excitation, 340 (2015). doi:10.1080/09500340.2015.1061060.
 - [108] L.Q. Yao, G.H. Chen, H.J. Zhong, S.C. Cui, F. Li, J.Y. Gan, Enhanced Luminescent Properties in $\text{Tm}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$ Transparent Phosphate Glass Ceramic, in: MATEC Web Conf., 2016.
 - [109] Z. Zhang, Y. Zhang, Z. Feng, W. Cheng, H. Xia, X. Zhang, Luminescent properties of $\text{Ce}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ co-doped glass ceramics containing YPO_4 nanocrystals for W-LEDs, *J. Rare Earths.* 34 (2016) 464–469. doi:10.1016/S1002-0721(16)60050-9.
 - [110] D. Chen, W. Xiang, X. Liang, J. Zhong, H. Yu, M. Ding, et al., Advances in transparent glass–ceramic phosphors for white light-emitting diodes—A review, *J. Eur. Ceram. Soc.* 35 (2015) 859–869. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2014.10.002.
 - [111] K. Binnemans, Interpretation of europium(III) spectra, *Coord. Chem. Rev.* 295 (2015) 1–45. doi:10.1016/j.ccr.2015.02.015.
 - [112] M. Walas, T. Lewandowski, A. Synak, M. Lapinski, W. Sadowski, B. Koscielska, Eu^{3+} doped tellurite glass ceramics containing SrF_2 nanocrystals: Preparation, structure and luminescence properties, *J. Alloys Compd.* 696 (2017) 619–626. doi:10.1016/j.jallcom.2016.11.301.
 - [113] D. Chen, Y. Yu, P. Huang, H. Lin, Z. Shan, Y. Wang, Color-tunable luminescence of Eu^{3+} in LaF_3 embedded nanocomposite for light emitting diode, *Acta Mater.* 58 (2010) 3035–3041. doi:10.1016/j.actamat.2010.01.035.
 - [114] D. Chen, Y. Zhou, Z. Wan, P. Huang, H. Yu, H. Lu, et al., Enhanced upconversion luminescence in phase-separation-controlled crystallization glass ceramics containing $\text{Yb}/\text{Er}(\text{Tm}): \text{NaLuF}_4$ nanocrystals, *J. Eur. Ceram. Soc.* 35 (2015) 2129–2137. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2015.01.021.
 - [115] M.Y.A. Yagoub, H.C. Swart, L.L. Noto, J.H. O’Connell, M.E. Lee, E. Coetsee, The effects of Eu-concentrations on the luminescent properties of $\text{SrF}_2:\text{Eu}$ nanophosphor, *J. Lumin.* 156 (2014) 150–156. doi:10.1016/j.jlumin.2014.08.014.
 - [116] V. Liepina, D. Millers, K. Smits, Tunneling luminescence in long lasting afterglow of $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}, \text{Dy}$, *J. Lumin.* 185 (2017) 151–154. doi:10.1016/j.jlumin.2017.01.011.
 - [117] P.F. Smet, J.E. Van Haecke, F. Loncke, H. Vrielinck, F. Callens, D. Poelman, Anomalous photoluminescence in $\text{BaS}:\text{Eu}$, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 74 (2006) 1–9. doi:10.1103/PhysRevB.74.035207.
 - [118] Q. Luo, X. Qiao, X. Fan, S. Liu, H. Yang, X. Zhang, Reduction and luminescence of

- europium ions in glass ceramics containing SrF₂ nanocrystals, *J. Non. Cryst. Solids*. 354 (2008) 4691–4694. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2008.07.019.
- [119] Q. Luo, X. Qiao, X. Fan, X. Zhang, Luminescence properties of Eu²⁺-doped glass ceramics containing SrF₂ nanocrystals, *J. Am. Ceram. Soc.* 93 (2010) 2684–2688. doi:10.1111/j.1551-2916.2010.03756.x.
- [120] C. Zhu, D. Wu, Y. Zhang, M. Zhang, Y. Yue, Composition dependence of the optical and structural properties of Eu-doped oxyfluoride glasses, *J. Alloys Compd.* 632 (2015) 291–295. doi:10.1016/j.jallcom.2015.01.207.
- [121] K. Biswas, A.D. Sontakke, R. Sen, K. Annapurna, Luminescence properties of dual valence Eu doped nano-crystalline BaF₂ embedded glass-ceramics and observation of Eu²⁺ → Eu³⁺ energy transfer., *J. Fluoresc.* 22 (2012) 745–52. doi:10.1007/s10895-011-1010-4.
- [122] C.M. Brodbeck, R.R. Bukrey, Model calculations for the coordination of Fe³⁺ and Mn²⁺ ions in oxide glasses, *Phys. Rev. B*. 24 (1981) 2334–2342.
- [123] V.M. Maevskii, E. V Mozdor, A.B. Roitsin, EPR of Mn²⁺ and Eu²⁺ Ions in the Bulk and on the Surface of A₁B_{VII} Type Single- and Microcrystals, *Appl. Magn. Reson.* 18 (2000) 549–558.
- [124] T.T. Van Tran, T.M.D. Cao, Q.V. Lam, V.H. Le, Emission of Eu³⁺ in SiO₂-ZnO glass and SiO₂-SnO₂ glass-ceramic: Correlation between structure and optical properties of Eu³⁺ ions, *J. Non. Cryst. Solids*. 459 (2017) 57–62. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2016.12.040.
- [125] K. Smits, D. Millers, A. Zolotarjovs, R. Drunka, M. Vanks, Luminescence of Eu ion in alumina prepared by plasma electrolytic oxidation, *Appl. Surf. Sci.* 337 (2015) 166–171. doi:10.1016/j.apsusc.2015.02.085.
- [126] J. Papan, D. Jovanovic, K. Vukovic, K. Smits, V. Dordevic, M. Dramicanin, Europium(III)-doped A₂Hf₂O₇ (A = Y, Gd, Lu) nanoparticles: Influence of annealing temperature, europium(III) concentration and host cation on the luminescent properties, *Opt. Mater.* 61 (2016) 68–76. doi:10.1016/j.optmat.2016.04.007.
- [127] K. Smits, L. Grigorjeva, D. Millers, A. Sarakovskis, A. Opalinska, J.D. Fidelus, et al., Europium doped zirconia luminescence, *Opt. Mater.* 32 (2010) 827–831. doi:10.1016/j.optmat.2010.03.002.
- [128] D.S. Jo, Y. Luo, K. Senthil, K. Toda, B.S. Kim, T. Masaki, et al., Synthesis and photoluminescence properties of new NaAlSiO₄:Eu²⁺ phosphors for near-UV white LED applications, *Opt. Mater.* 34 (2012) 696–699. doi:10.1016/j.optmat.2011.10.004.
- [129] Y. Guo, X. Yu, J. Liu, X. Yang, Photoluminescence of Eu²⁺-activated Na_{1-x}Al_{1-x}Si_{1+x}O₄ upon UV excitation, *J. Rare Earths*. 28 (2010) 34–36. doi:10.1016/S1002-0721(09)60045-4.
- [130] J. Chen, Y. Liu, H. Liu, H. Ding, M. Fang, Z. Huang, Tunable SrAl₂Si₂O₈: Eu phosphor prepared in air via valence state-controlled means, *Opt. Mater.* 42 (2015) 80–86. doi:10.1016/j.optmat.2014.12.023.
- [131] Z. Wang, Y. Wang, P. Zhang, X. Fan, G. Qian, Tunable afterglow color in Eu²⁺ and

- Dy³⁺ co-activated alkaline earth feldspar solid solutions phosphors, *J. Lumin.* 124 (2007) 140–142. doi:10.1016/j.jlumin.2006.02.015.
- [132] M.Y.A. Yagoub, H.C. Swart, P. Bergman, E. Coetsee, Enhanced Pr³⁺ photoluminescence by energy transfer in SrF₂: Eu²⁺, Pr³⁺ phosphor, 25204 (2016). doi:10.1063/1.4941833.
- [133] N.S. Ugemuge, A.M. Muke, A.A. Muley, C.S. Gayner, S. V Moharil, Synthesis of SrF₂:Eu²⁺ up conversion phosphors, *Int. J. Knowld.* 3 (2012) 67–68.
- [134] M. Bau, Rare-Earth Element Mobility During Hydrothermal and Metamorphic Fluid Rock Interaction and the Significance of the Oxidation-State of Europium, *Chem. Geol.* 93 (1991) 219–230. doi:10.1016/0009-2541(91)90115-8.
- [135] R.R. Reddy, Y. Nazeer Ahammed, K. Rama Gopal, P. Abdul Azeem, T.V.R. Rao, Correlation between optical basicity, electronegativity and electronic polarizability for some oxides and oxysalts, *Opt. Mater.* 12 (1999) 425–428. doi:10.1016/S0925-3467(98)00083-4.

Pateicības

Vēlos izteikt sirsnīgu pateicību savam darba vadītājam prof. Uldim Rogulim par iespēju uzsākt un veidot zinātnisko karjeru Magnētiskās rezonanses spektroskopijas laboratorijā, kā arī par ieguldīto laiku, daloties zināšanās, pieredzē un vērtīgos padomos. Paldies par īpaši veiksmīgu sadarbību Meldrai Ķemerei, Gunai Krieķei, Reinim Ignatānam un Krišjānim Šmitam kopīgu pētījumu veikšanā un Andrim Fedotovam par izpalīdzīgu roku tehnisku nelaimju risināšanā un draudzīgu sarunu grūtākos brīžos. Lielu ieguldījumu darba tapšanā deva Dr.habil.phys. Jura Purāna ieteikumi un motivēšana izprast rezultātu dziļāku būtību.

Vislielākais paldies mīļajiem vecākiem par nebeidzamo atbalstu studijās un visās citās dzīves gaitās, kā arī, protams, Ilzei un Ričardam...

Šī darba tapšanā nozīmīgs bija finansiāls atbalsts no Latvijas Univesitātes Cietvielu fizikas institūta Studentu un Jauno Zinātnieku projektiem Nr. SJZ2015/1 un SJZ/2016/3, ERAF projekta Nr.2014/0047/2DP/2.1.1.1.0/14/APIA/VIAA/007 un Valsts pētījumu programmas IMIS-2.